



HAL
open science

Etude de la durabilité de matériaux alcali-activés

Moussa Ka

► **To cite this version:**

Moussa Ka. Etude de la durabilité de matériaux alcali-activés. Construction durable. Université de Rennes 1 (UR1), 2020. Français. ⟨NNT : ⟩. ⟨tel-05574753⟩

HAL Id: tel-05574753

<https://hal.science/tel-05574753v1>

Submitted on 31 Mar 2026

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.



Copyright - All rights reserved

THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE DE RENNES 1
COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

ECOLE DOCTORALE N° 602
Sciences pour l'Ingénieur
Spécialité : *Génie Civil*

Par

Moussa KA

Etude de la durabilité de matériaux alcali-activés

Thèse présentée et soutenue à l'Université de Rennes 1, le 16 Juillet 2020
Unité de recherche : Laboratoire de Génie Civil et de Génie Mécanique
Thèse N° :

Rapporteurs avant soutenance :

Catherine DAVY
Josée DUCHESNE

Professeur, Ecole Centrale de Lille
Professeur, Université Laval de Québec, Canada

Composition du Jury :

Examineurs : Luc COURARD
Rachida IDIR
Amor BEN FRAJ

Professeur, Université de Liège, Belgique
Chargée de Recherche, CEREMA Ile-de-France
Chargé de Recherche, CEREMA Ile-de-France

Dir. de thèse : Christophe LANOS
Co-encadrant : Laurent MOLEZ

Professeur, Université de Rennes
Maitre de Conférences, INSA Rennes

Invité

David HOFFMANN

Directeur Général et Scientifique, Hoffmann Green Cement Technologies

Titre : Etude de la durabilité de matériaux alcali-activés

Mots clés : Laitier, Métakaolin, Propriétés, Durabilité

Résumé : Les matériaux alcali-activés (AAM) sont souvent considérés par la communauté scientifique internationale comme une possible alternative à l'utilisation du ciment Portland (OPC) dans les matériaux de construction. Les principaux objectifs de cette thèse sont d'évaluer les propriétés physico-chimiques et mécaniques, ainsi que la durabilité de différents mortiers alcali-activés à base de laitiers de hauts fourneaux, de métakaolins et de leurs mélanges. L'étude des propriétés telles que le temps de prise, la porosité et l'absorption capillaire a permis de caractériser la structure porale des différents mortiers et ainsi souligner les différences de morphologie obtenues avec l'OPC et les AAM. L'incidence sur les performances de la nature de l'activateur alcalin associé au laitier est évaluée. L'intérêt de l'introduction de différents adjuvants susceptibles de modifier la prise, la porosité, l'absorption capillaire, la sorptivité,... ou d'ajouts intervenant comme régulateur de retrait (ajout de gypse) est discuté.

L'analyse du retrait chimique et endogène indique une réponse bien spécifique pour le laitier activé et une forte interaction entre retrait endogène et retrait de dessiccation dans le cas des AAM à base de métakaolin. Dans tous les cas, les conditions de cure sont déterminantes. L'analyse de la durabilité des AAM repose sur des tests de carbonatation accélérée, de gel dégel et d'attaques acides et sulfatiques. La carbonatation rapide des AAM engendre une réduction limitée du pH. Les mortiers AAM sont plus sensibles au gel-dégel dans l'eau qu'au gel dans l'air et dégel dans l'eau. L'étude à l'attaque acide révèle différents mécanismes de dégradations des AAM en lien avec leur composition. Les AAM apparaissent plus résistants que l'OPC. Les résultats obtenus sur les AAM avec ajout de gypse ont permis également de conclure que la réaction sulfatique interne n'est pas préjudiciable dans une matrice AAM contenant une quantité de gypse limitée.

Title : Study of the durability of alkali-activated materials

Keywords : Slag, Metakaolin, Properties, Durability

Abstract : Alkali-activated materials (AAM) are often considered by the international scientific community as a possible alternative to the use of Portland cement (OPC) in construction materials. The main objectives of this thesis are to evaluate the physico-chemical and mechanical properties, as well as the durability of different alkali-activated mortars based on blast furnace slag, metakaolins and their mixtures. The study of properties such as setting time, porosity and capillary absorption made it possible to characterize the porous structure of the different mortars and thus underline the differences in morphology obtained with OPC and AAM. The impact on the performances of the nature of the alkaline activator associated with the slag is evaluated. The interest of the introduction of various admixtures which modify the setting, the porosity, the capillary absorption, the sorptivity,... or of additions acting as regulator of shrinkage (addition of gypsum) is discussed.

The analysis of chemical and autogenous shrinkage indicates a very specific response for activated slag and a strong interaction between autogenous shrinkage and desiccation shrinkage in the case of metakaolin-based AAM. In all cases, the cure conditions are decisive. The analysis of the durability of AAM is based on tests of accelerated carbonation, freeze-thaw and acid and sulfate attacks. Rapid carbonation of AAM results in limited pH reduction. AAM mortars are more sensitive to freeze-thaw in water than to freeze in air and thaw in water. Acid attack study reveals different mechanisms of degradations of AAM linked to their composition. AAM appear to be more resistant than OPC. The results obtained on AAM with added gypsum also made it possible to conclude that the internal sulfate reaction is not detrimental in an AAM matrix containing a limited amount of gypsum.

Remerciements

Les travaux présentés dans ce manuscrit sont l'aboutissement de trois années de recherche effectuées en grande majorité au sein du Laboratoire Génie Civil et Génie Mécanique (LGCGM) de l'Université de Rennes 1, en collaboration avec la société Hoffmann Green Cement Technologies située en Vendée. Je tiens à adresser mes remerciements à Monsieur Hugues Somja, Professeur à l'INSA de Rennes et Directeur du LGCGM, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

Je tiens dans un premier temps à remercier Monsieur Luc Courard, Professeur à l'Université de Liège en Belgique, pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Je souhaite également exprimer ma gratitude et mes remerciements les plus sincères à Josée Duchesne Professeur à l'université Laval de Québec au Canada et Catherine Davy Professeur à l'école Centrale de Lille qui m'ont fait l'honneur de rapporter ce travail. Leurs commentaires, critiques et nombreuses questions sont autant d'encouragements pour poursuivre ce travail.

Mes remerciements vont aussi à Rachida IDIR et à Amor BEN FRAJ, Chargés de Recherches au CEREMA Ile-de-France, qui ont bien voulu examiner ce travail et faire partie du jury. Un grand merci particulièrement à Amor BEN FRAJ pour ses conseils bienveillants et aides précieuses qu'il n'a cessé de me prodiguer tout au long de mes travaux.

Qu'il me soit permis de témoigner ma grande reconnaissance à Monsieur Christophe LANOS, Professeur à l'Université de Rennes, pour avoir assuré la direction de cette thèse. Je souhaite lui exprimer ma profonde gratitude pour m'avoir encadré durant cette thèse. Ses qualités humaines m'ont apporté une aide inestimable. Son assistance, ses précieux conseils et directives, sa confiance, sa patience et son humanité m'ont apporté une autonomie de travail très appréciable, tout en maintenant un esprit d'équipe qui nous a permis d'aller si loin. Merci de m'avoir fait découvrir durant ces trois ans ce sujet passionnant que sont les matériaux alcali activés. Sans vouloir en faire trop, tu as été au top !

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur Laurent MOLEZ, Maître de conférences à l'INSA de Rennes, qui a co-dirigé mes recherches, pour ses conseils toujours pertinents et constructifs, ses compétences, son soutien et ses encouragements constants qui ont rendu ce travail possible, sans oublier les efforts qu'il a fournis pour les démarches nécessaires à ma mobilité de recherche à l'Université de Laval au Québec.

Je ne saurais remercier assez mes encadrants industriels, Monsieur David HOFFMANN et Monsieur Julien BLANCHARD qui m'ont confié ce travail de recherche. Je souhaite leur exprimer ma profonde gratitude.

Un grand merci à Josée Duchesne et Benoit Bissonnette, Professeurs à l'Université Laval de Québec au Canada, de m'avoir accueilli pendant 3 mois de mobilité de recherche au sein du Centre de Recherche sur les Infrastructures en Béton (CRIB). Je leur remercie de m'avoir fait confiance pour le travail, de m'avoir conseillé et soutenu, d'avoir été disponible tout au long de mon séjour à Québec.

Je souhaiterais aussi exprimer ma gratitude à l'ensemble des personnes que j'ai pu côtoyer au LGCGM et qui ont, toutes à leur échelle, participé au bon déroulement de cette thèse, tant du côté

administratif que technique. Un grand merci à Patrice Estellé qui ne cessait de me mettre la pression pour la rédaction. Merci à Annabelle et à Habib pour leurs précieux conseils. Merci à Guy et à Patrice Le Pogam pour leur aide et leurs longues discussions. Mention spéciale pour Tony Hautecœur, une personne à cœur ouvert et très aimable sans qui mon travail de recherche n'aurait pas été possible. Je souhaite remercier aussi le laboratoire Chimie du Solide et Matériaux de l'INSA de Rennes qui m'a permis d'utiliser quelques-uns de leurs appareillages et en particulier, Stéphane Freslon d'avoir pris le temps de répondre à mes questions.

Je remercie aussi évidemment tous mes collègues thésards, post-doc et ingénieurs : Matei, Nicolas, Corentin, Samah, Nourhan, Ahmadou-Tidiane, Prince-Momar, Damien et Simon. Merci pour les soirées partagées en ville. Je vous souhaite bonheur et réussite pour la suite !

Je tiens à remercier Samy-Joseph, Jonathan et Bruce, doctorants au CRIB de Laval, pour leur accueil chaleureux au sein du laboratoire. Merci pour les sorties en ville et de m'avoir fait découvrir ce bel paysage de Québec. Merci particulièrement à Samy-Joseph d'avoir pris du temps pour me former, me conseiller et répondre à mes questions.

Je ne saurais trouver les mots pour dire à quel point je suis reconnaissant du soutien inconditionnel de ma famille. Mes parents, sachant donner une superbe éducation dans tous les domaines à leurs enfants, et qui ont toujours su me motiver et me pousser à donner le meilleur de moi-même. Sans leur éducation, leur amour et leur soutien je n'arriverais pas.

Un immense merci à mes 4 frères et à ma sœur pour leur soutien sans cesse. Je sais que c'est en grande partie grâce à vous que je suis arrivé jusque-là, MERCI.

Je ne peux oublier mon cousin Sada-Mamadou Ba, Socio-anthropologue. Merci pour tes précieux conseils, encouragements, soutiens et de m'avoir suivi de près tout au long de mon parcours scolaire et universitaire.

Table des matières

Introduction générale	15
Chapitre 1. Eléments de bibliographie	18
1.1 Les matériaux alcali activés (AAM)	19
1.1.1 Historique.....	19
1.1.2 Pourquoi les matériaux alcali activés ?	21
1.1.3 Chimie des matériaux alcali activés	24
1.1.3.1 Classification.....	24
1.1.3.2 Mécanismes réactionnels et produits d'hydratation	26
1.1.3.3 Types d'activateurs	29
1.2 Revue de durabilité des matériaux alcali activés	30
1.2.1 Porosité et capillarité	30
1.2.1.1 Notions de porosité dans les matériaux cimentaires	30
1.2.1.2 Absorption d'eau et sorptivité dans les matériaux cimentaires.....	31
1.2.1.3 Porosité à l'eau des matériaux alcali activés	33
1.2.1.4 Absorption d'eau et sorptivité des matériaux alcali activés.....	36
1.2.2 Retrait.....	39
1.2.2.1 Notions de retrait endogène.....	39
1.2.2.2 Notions de retrait de séchage	39
1.2.2.3 Retrait endogène et de séchage dans les matériaux cimentaires	40
1.2.2.4 Retrait endogène et de séchage dans les matériaux alcali activés.....	43
1.2.3 Gel/dégel	48
1.2.3.1 Gel-dégel des matériaux cimentaires	48
1.2.3.1.1 Endommagement causé par le gel	48
1.2.3.1.2 Paramètres influençant la dégradation au gel	50
1.2.3.2 Gel-dégel des matériaux alcali-activés.....	50
1.2.4 Carbonatation	55
1.2.4.1 Carbonatation des matériaux cimentaires.....	56
1.2.4.1.1 Conséquences de la carbonatation sur les matériaux cimentaires	59

1.2.4.1.2. Carbonatation des matériaux cimentaires : méthodes d'essais et normes	60
1.2.4.2 Carbonatation des matériaux alcali activés	61
1.2.4.2.1 Méthodes d'essais et produits de réaction	61
1.2.4.2.2 Evolution des propriétés mécaniques et profondeur de carbonatation ...	63
1.2.5 Résistance aux acides et aux sulfates	65
1.2.5.1 Origines et nature des sulfates et des acides.....	65
1.2.5.2 Processus d'attaque des matériaux cimentaires par les sulfates et les acides	66
1.2.5.3 Attaque des matériaux alcali activés par les sulfates et les acides.....	70

Chapitre 2 : Matériaux, techniques et méthodes.....77

2.1 Matériaux.....	77
2.1.1 Composants minéraux	77
2.1.1.1 Ciment Portland	77
2.1.1.2 Laitiers	77
2.1.1.3 Métakaolins.....	77
2.1.1.4 Addition ettringitique.....	78
2.1.1.5 Phosphogypse	78
2.1.1.6 Analyses et composition	78
2.1.2 Solutions d'activation et adjuvants chimiques	81
2.1.2.1 Silicate de sodium	81
2.1.2.2 Hydroxyde de sodium	82
2.1.2.3 Adjuvant réducteur d'eau	82
2.1.2.4 Sika Hydrofuge HW	82
2.1.2.5 Stéarate de Calcium	82
2.1.2.6 Autres	82
2.1.3 Eau de gâchage	82
2.1.4 Sable.....	82
2.2 Préparation des échantillons.....	83
2.2.1 Choix des différentes formulations	83
2.2.2 Programme expérimental.....	87
2.2.3 Malaxage et cure.....	88
2.2.3.1 Pâtes.....	88

2.2.3.2 Mortiers.....	88
2.3 Caractérisations physico-chimiques	90
2.3.1 Composition chimique par spectrométrie de Fluorescence X (SFX)	90
2.3.2 Caractérisation minéralogique par diffraction des rayons X (DRX).....	91
2.3.3 Analyse microstructurale au microscope électronique à balayage (MEB).....	91
2.3.4 Mesure du potentiel hydrogène (pH).....	92
2.4 Caractérisations physiques et mécaniques	93
2.4.1 Mesure de temps de prise	93
2.4.2 Distribution de la taille des particules par diffraction laser	93
2.4.3. Finesse Blaine.....	94
2.4.4. Masse volumique apparente sèche	95
2.4.5 Masse volumique réelle.....	96
2.4.6 Masse volumique absolue par la méthode du picnomètre.....	96
2.4.7 Porosité ouverte (accessible à l'eau)	97
2.4.8 Absorption capillaire	99
2.4.9 Résistance à la compression et à la flexion	102
2.4.10 Mesure de vitesse ultrasonore	103
2.4.11 Retraits.....	104
2.4.11.1. Retrait chimique.....	104
2.4.11.2 Retrait endogène au jeune âge	106
2.4.11.3 Retrait « endogène + dessiccation » des éprouvettes durcies.....	107
2.4.11.4 Retrait de séchage (dessiccation)	110
2.4.11.5 Retrait empêché.....	110
2.5 Essais de durabilité	111
2.5.1 Carbonatation accélérée.....	111
2.5.2 Résistance au gel/dégel	114
2.5.3 Réaction sulfatique interne.....	116
2.5.4 Attaque en milieux agressifs externes : attaque à l'acide sulfurique et au sulfate d'aluminium	117

Chapitre 3 : Propriétés physico-chimiques et mécaniques des matériaux alcali activés.....119

3.1 Temps de prise.....	119
3.1.1 Résultats.....	119

3.1.2 Discussions	119
3.1.3 Conclusions sur le temps de prise.....	120
3.2 Porosité et absorption capillaire	121
3.2.1 Résultats.....	121
3.2.1.1 Porosité ouverte (accessible à l'eau)	121
3.2.1.2 Masses volumiques	122
3.2.1.3 Absorption capillaire	123
3.2.1.4 Sorptivité	124
3.2.1.5 Remontée capillaire et porosité saturée en eau.....	125
3.2.2 Discussions	130
3.2.3 Conclusions	135
3.3 Résistance en compression et en flexion	136
3.3.1 Résultats.....	136
3.3.2 Discussions	139
3.3.3 Conclusions	140
3.4 Retraits.....	141
3.4.1 Résultats.....	141
3.4.1.1 Retrait chimique.....	141
3.4.1.2 Retrait endogène au jeune âge avec moule ondulé	143
3.4.1.3 Retrait « endogène + dessiccation » des éprouvettes durcies	146
3.4.1.3.1 Protocole 1 (retrait endogène + dessiccation).....	146
3.4.1.3.2 Protocole 2 (retrait endogène + dessiccation).....	149
3.4.1.3.3 Protocole 3 (retrait endogène).....	151
3.4.1.4 Retrait de séchage (dessiccation).....	153
3.4.1.4.1 Stabilisation au gel de silice.....	154
3.4.1.4.2 Cycles de séchage/immersion	155
3.4.1.5 Retrait empêché.....	156
3.4.2 Discussions	157
3.4.3 Conclusions	163
Chapitre 4 : Durabilité des matériaux alcali activés	164
4.1 Carbonatation accélérée	164
4.1.1 Résultats.....	164

4.1.1.1	Profondeur de carbonatation accélérée	164
4.1.1.2	Suivi massique	168
4.1.1.3	Vitesse ultrasonore et module dynamique.....	169
4.1.1.4	Suivi pH.....	171
4.1.1.5	Etude de la morphologie des matériaux par Diffraction des Rayons X (DRX)	172
4.1.2	Discussions	175
4.1.3	Conclusions	177
4.2	Gel Dégel.....	178
4.2.1	Résultats.....	178
4.2.1.1	Gel et dégel dans l'eau	178
4.2.1.1.1	Apparence visuelle des échantillons	178
4.2.1.1.2	Variation de masse	179
4.2.1.1.3	Variation de longueur	180
4.2.1.1.4	Vitesse ultrasonore et module dynamique	181
4.2.1.1.5	Etude de la morphologie des mortiers par Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	182
4.2.1.2	Gel à l'air et dégel dans l'eau	188
4.2.1.2.1	Apparence visuelle des échantillons	188
4.2.1.2.2	Variation de masse	188
4.2.1.2.3	Variation de longueur.....	189
4.2.1.2.4	Vitesse ultrasonore et module dynamique	190
4.2.2	Discussions	192
4.2.3	Conclusions	195
4.3	Attaque sulfatique interne	196
4.3.1	Résultats.....	196
4.3.1.1	apparence visuelle des échantillons	196
4.3.1.2	Suivi de masse	197
4.3.1.3	Retrait/gonflement des échantillons	198
4.3.1.4	Vitesse ultrasonore et module dynamique.....	199
4.3.2	Discussions	200
4.3.3	Conclusions	203
4.4	Durabilité en milieux agressifs externes : attaque à l'acide sulfurique et au sulfate d'aluminium.....	204
4.4.1	Résultats.....	204

4.4.1.1 Attaque à l'acide sulfurique	204
4.4.1.1.1 Apparence visuelle des échantillons	204
4.4.1.1.2 Suivi de masse	206
4.4.1.1.3 Variation dimensionnelle	208
4.4.1.1.4 Variation de la vitesse ultrasonore.....	209
4.4.1.1.5 DRX	211
4.4.1.2 Attaque au sulfate d'aluminium.....	217
4.4.1.2.1 Apparence visuelle des échantillons	217
4.4.1.2.2 Suivi de masse	218
4.4.1.2.3 Variation dimensionnelle	219
4.4.1.2.4 Variation de la vitesse ultrasonore.....	220
4.4.1.2.5 DRX	221
4.4.2 Discussions	222
4.4.3 Conclusions	226
Conclusion générale et perspectives	228
Conclusion générale	228
Perspectives.....	235
Objectif scientifique.....	235
Objectif industriel	236
Références	236
Annexes	263

Liste des figures

Figure 1-1 : Distribution mondiale des publications (source : Scopus), mots clés « alcali-activé » et « géopolymère ».....	21
Figure 1-2 : Nombre de publications liées à la technologie activation alcaline au cours des 24 dernières années (source : Scopus), mots clés « alcali-activé » et « géopolymère »	22
Figure 1-3 : Schéma du procédé de fabrication du ciment Portland (Dreux et Festa, 1998)	22
Figure 1-4 : Schéma de classification des liants (Provis et van Deventer, 2013)	25
Figure 1-5 : Tétraèdres SiO_4 et AlO_4 (à gauche) et géopolymère poly (sialate-siloxo) résultant d'une géosynthèse (à droite) (Davidovits, 1994)	27
Figure 1-6 : Structure semi-schématique d'un polysialate au sodium (Barbosa et al., 2000)	27
Figure 1-7 : schéma des processus de géopolymérisation et d'activation alcaline (Provis et Bernal, 2014).....	28
Figure 1-8 : Description schématique d'un matériau poreux (Ollivier et Torrenti, 2008)	31
Figure 1-9 : Phases d'absorption pendant l'essai de sorptivité	32
Figure 1-10 : Influence de la cure sur l'absorption capillaire et la sorptivité des différents bétons élaborés (Goual et Rabehi, 2015).....	33
Figure 1-11 : Porosité connectée du PC et du AAM avec ou sans CaSt : (a) E/L = 0,35, (b) E/L = 0,45 (Li et al., 2019).....	35
Figure 1-12 : Porosité à 7 jours de mortiers à base de laitiers/cendres volantes (Gao et al., 2016)	35
Figure 1-13 : Sorptivité dans l'eau de l'OPC et des AAM avec ou sans CaSt à l'âge de 28 jours (Li et al., 2019).....	37
Figure 1-14 : Volume poreux cumulé de mortiers à base de laitier activé et de ciment Portland (Shi 1996).....	38
Figure 1-15 : Présentation schématique des phénomènes engendrés par les modifications dans le transport d'humidité (Ployaert, 2006)	39
Figure 1-16 : Changement de volume de la pâte fraîche et durcie causé par le retrait chimique et endogène (Kosmatka et al., 2011).....	41
Figure 1-17 : Relation entre le retrait endogène et le retrait chimique de la pâte de ciment à jeune âge (Hammer, 1999).....	41
Figure 1-18 : Schéma de la pression de disjonction (adsorption empêché) (Bazant, 1972) et (Bissonette, 2019)	42
Figure 1-19 : Retrait chimique de pâtes alcali activées à base de cendres volantes/laitiers (rapport E/L : 0,34, rapports de remplacement du laitier par les cendres volantes : 0,1 ; 0,2 et 0,3) (Lee et al., 2014).....	44
Figure 1-20 : Retrait endogène de mortiers alcali activés avec différents a) Na_2O et b) module de silice et de mortiers de ciment Portland avec E/C = 0.40 (Kumarappa et al., 2018)	45
Figure 1-21 : Retrait endogène (ASTM C1698) de pâtes AAM préparés avec différents teneurs de cendres volantes et dosages en eau ajoutés (Rodrigue et al., 2018).....	46
Figure 1-22 : Retrait endogène de mortiers géopolymères (S/B = 0.5) (Yang et al., 2017)	47
Figure 1-23 : (a) Géopolymère durci à 22°C/24h ; 80°C/24h montrant une fissure sur le côté de l'échantillon. (b) nombreuses fissures sur la face supérieure du géopolymère durci à 22°C/24h ; 70%HR, 40°C/6h (Perera et al., 2007)	47
Figure 1-24 : Eprouvettes géopolymères après 150 cycles de gel-dégel (Škvára et al., 2005)	52
Figure 1-25 : Variation du module d'élasticité dynamique (à gauche) et variation massique (à droite) de bétons AAS (Fu et al., 2011)	52
Figure 1-26 : Durabilité au gel/dégel de béton OPC et AAM (Rostami et Brendley, 2003)	53

Figure 1-27 : Bétons géopolymères à base de métakaolin sans AEA après 40 cycles de gel-dégel (Bucher et al., 2011)	55
Figure 1-28 : Forme possible du CO ₂ dissous en fonction du pH de la solution (Thiery, 2005)	57
Figure 1-29 : Processus de carbonatation de la Portlandite (Thiery, 2005).....	57
Figure 1-30 : Schéma de corrosion des armatures au cours du temps, (Tuutti (1982 ; Chaussadent, 2000)).....	58
Figure 1-31 : Exemples d'éléments corrodés par carbonatation (Chaussadent, 1999).....	59
Figure 1-32 : Exemple d'essai à la phénolphtaléine (Merah et Krobbba, 2017)	60
Figure 1-33 : Diagramme de phase en fonction de la température et de la concentration en CO ₂ du système Na ₂ CO ₃ - NaHCO ₃ – CO ₂ – H ₂ O dans l'air atmosphérique à la pression ambiante (Bernal et al., 2012).....	62
Figure 1-34 : Profondeurs de carbonatation d'un laitier activé et d'un ciment Portland : à gauche dans une solution (0.352-M) de NaHCO ₃ et à droite dans 20% CO ₂ et 70% HR (Bakharev et al., 2001)	64
Figure 1-35 : Origine intérieure et extérieure des sulfates (Kerbouche, 2009)	66
Figure 1-36 : Mécanisme d'attaque du béton par les sulfates	67
Figure 1-37 : Schéma des réactions conduisant aux minéraux sulfates expansifs (Usdowski, 1982)...	68
Figure 1-38 : Schéma des réactions chimiques entre les hydrates de la pâte de ciment et les ions sulfate de la solution de sulfate de sodium, (d'après Sarkar et al., 2010)	68
Figure 1-39 : Epaisseur dégradée dans un béton et sens des échanges ioniques (Beddoe et Dorner, 2005).....	69
Figure 1-40 : perte de masse des mortiers après une immersion de 120 jours dans une solution de H ₂ SO ₄ à 3% (Vanchai Sata et al., 2012).....	73
Figure 1-41 : Changement de masse du béton OPC et du béton AAM (Albitar et al., 2017).....	75
Figure 2-1 : Composition minéralogique des laitiers UKR, Ecocem et HF-80	80
Figure 2-2 : Composition minéralogique du ciment, des métakaolins et de l'addition ettringitique... ..	80
Figure 2-3 : Distribution granulométrique des composants utilisés mesurée par diffraction laser	81
Figure 2-4 : Malaxeur 5L a) et b) Moules 4 x 4 x 16 cm utilisés pour couler le mortier.....	89
Figure 2-5 : Conservation des éprouvettes alcali activés dans les salles humide (à gauche) et sèche (à droite).....	90
Figure 2-6 : a) Presse de pastillage et b) Analyseur FX Niton XL3t XFR (à droite).....	90
Figure 2-7 : Diffractomètre à rayons X.....	91
Figure 2-8 : Microscope Electronique à Balayage "Hitachi TM-1000"	92
Figure 2-9 : a) Agitation de la solution et b) pH-mètre PHM210 MeterLab	92
Figure 2-10 : Appareil de Vicat Controlab	93
Figure 2-11 : Diffractomètre laser CILAS.....	94
Figure 2-12 : Perméabilimètre Blaine	95
Figure 2-13 : Pied à coulisse électronique	96
Figure 2-14 : Mesure de la masse volumique absolue par picnomètre Le Chatelier.....	97
Figure 2-15 : Essai de porosité accessible à l'eau à l'aide d'un dessiccateur étanche.....	98
Figure 2-16 : Pesée hydrostatique des éprouvettes	98
Figure 2-17 : Essai de pénétration d'eau par capillarité	100
Figure 2-18 : Exemple de l'évolution de la masse du mortier U002 lors du début du test d'absorption capillaire	100
Figure 2-19 : Exemple de représentation schématique de la sorptivité de l'échantillon U001.....	101
Figure 2-20 : Cinétique d'absorption d'eau en fonction de la racine carrée du temps de l'échantillon U001	102
Figure 2-21 : a) Machine de flexion et b) machine de compression	103
Figure 2-22 : Mesure du temps de propagation par l'appareil PUNDIT	104

Figure 2-23 : Mesure du retrait chimique des pâtes.....	106
Figure 2-24 : a) Remplissage du moule ondulé et b) Mesure du retrait endogène.....	107
Figure 2-25 : Echantillons conservés dans des sacs étanches (Protocole 1).....	109
Figure 2-26 : Mesure de la perte de masse (à gauche) et du retrait (à droite) (protocole 1).....	109
Figure 2-27 : Echantillons scellés uniquement avec du papier d'aluminium (Protocole 2).....	109
Figure 2-28 : Mesure de la perte de masse (à gauche) et du retrait (à droite) (protocole 2).....	110
Figure 2-29 : Echantillons scellés avec du papier d'aluminium et introduits dans des sacs étanches (Protocole 3).....	110
Figure 2-30 : Moule positionné avant moulage (à gauche) et moules après coulage et conservés à la salle sèche (à droite)	111
Figure 2-31 : Eprouvettes cylindriques (à gauche), sciage des éprouvettes à l'aide d'une scie (à droite)	112
Figure 2-32 : Schéma et photographie du dispositif de carbonatation accélérée.....	112
Figure 2-33 : Découpage et fendage des éprouvettes	113
Figure 2-34 : Préparation de la solution du chou rouge	114
Figure 2-35 : a) Essai de gel et b) Préparation de l'éprouvette avec le thermocouple.....	115
Figure 2-36 : Température en surface (courbe bleue) et au cœur (courbe orange) de l'éprouvette de contrôle	115
Figure 2-37 : Variation de la température pendant les deux cycles de séchage et d'humidification.	117
Figure 2-38 : Immersion des éprouvettes dans les différentes solutions.....	118
Figure 3-1 : Porosité accessible à l'eau à 28 jours des différents mortiers.....	122
Figure 3-2 : Evolution de l'absorption capillaire des échantillons entre 15mn et 24h	124
Figure 3-3 : Sorptivité des échantillons entre 1h et 8h	125
Figure 3-4 : Courbes d'absorption capillaire et d'imbibition des différents mortiers.....	127
Figure 3-5 : Porosité saturée d'eau des mortiers.....	128
Figure 3-6 : Taux de porosité remplie d'eau des échantillons	129
Figure 3-7 : Evolution de la résistance en compression.....	137
Figure 3-8 : Evolution de la résistance en flexion	138
Figure 3-9 : Evolution de la résistance en compression en fonction de la résistance en flexion	138
Figure 3-10 : Comparaison entre la résistance en compression et la porosité des mortiers	139
Figure 3-11 : Retrait chimique de pâtes de ciment Portland (C001), de laitiers activés (L001, L002, ARGIO3, ARGIO7) et de géopolymères (GP2, GP3)	143
Figure 3-12 : Retrait endogène (à l'aide d'un moule ondulé) des mortiers de laitiers activés (L001, L002, ARGIO3, ARGIO7) et de géopolymères (GP2, GP3).....	146
Figure 3-13 : Perte de masse et retrait des différentes éprouvettes (protocole 1).....	148
Figure 3-14 : Retrait en fonction de la perte de masse des éprouvettes (protocole 1).....	149
Figure 3-15 : Perte de masse et retrait des différentes éprouvettes dans la salle humide (protocole 2)	150
Figure 3-16 : Retrait en fonction de la perte de masse des éprouvettes (protocole 2).....	151
Figure 3-17 : Perte de masse et retrait des éprouvettes placées aux salles sèche et humide (protocole 3).....	152
Figure 3-18 : Retrait en fonction de la perte de masse des éprouvettes (protocole 3).....	153
Figure 3-19 : Perte de masse et retrait des éprouvettes conservées dans la salle humide durant leur stabilisation au gel de silice.....	154
Figure 3-20 : Retrait et variation massique des éprouvettes conservées dans la salle sèche durant les cycles de séchage à 60°C et d'immersion à l'eau à 20°C.....	156
Figure 3-21 : Mesure des fissures dues au retrait empêché.....	157
Figure 4-1 : Faciès de rupture des éprouvettes avec la phénolphtaléine et le chou rouge.....	166

Figure 4-2 : Profondeur de carbonatation des mortiers exposés à 20% de CO ₂ à 20°C et 70% HR....	167
Figure 4-3 : Cinétique de carbonatation accélérée (Kc) des échantillons.....	168
Figure 4-4 : Suivi de masse des trois échantillons au cours de la carbonatation accélérée	169
Figure 4-5 : Suivi de la vitesse ultrasonore brute des mortiers au cours de la carbonatation accélérée	170
Figure 4-6 : Variation de la vitesse ultrasonore des mortiers au cours de la carbonatation accélérée	170
Figure 4-7 : Suivi du module dynamique des mortiers au cours de la carbonatation accélérée.....	171
Figure 4-8 : Evolution du pH en fonction du temps de carbonatation	172
Figure 4-9 : Diffractogrammes des échantillons U001, G001 et G002 après 28, 56 et 120jours de carbonatation accélérée.....	174
Figure 4-10 : Apparition d'efflorescences à 120 jours de carbonatation accélérée	174
Figure 4-11 : Aspect visuel des mortiers GP2, G002, G003, C001 et L001 au cours des cycles de gel et dégel dans l'eau.....	179
Figure 4-12 : Evolution massique des mortiers au cours des cycles de gel et dégel dans l'eau	180
Figure 4-13 : Evolution de longueur relative longitudinale au cours des cycles de gel et dégel dans l'eau	181
Figure 4-14 : Evolution des vitesses ultrasonores des mortiers au cours des cycles de gel et dégel dans l'eau	182
Figure 4-15 : Evolution du module dynamique des mortiers au cours des cycles de gel et dégel dans l'eau	182
Figure 4-16 : MEB du mortier GP2 à grossissement 100, 200 et 500 : à (gauche) mortier sain et à (droite) mortier dégradé	Erreur ! Signet non défini.
Figure 4-17 : MEB du mortier G002 à grossissement 100, 200 et 500 : à (gauche) mortier sain et à (droite) mortier dégradé	186
Figure 4-18 : MEB du mortier G003 à grossissement 100, 200, 500 et 800: à (gauche) mortier sain et à (droite) mortier dégradé	187
Figure 4-19 : Aspect visuel des mortiers C001, U001, U002, GP2 et G001 au cours des cycles de gel dans l'air et dégel dans l'eau	188
Figure 4-20 : Evolution massique des mortiers au cours des cycles de gel dans l'air et dégel dans l'eau	189
Figure 4-21 : Evolution de longueur relative longitudinale au cours des cycles de gel dans l'air et dégel dans l'eau	189
Figure 4-22 : Evolution des vitesses ultrasonores au cours des cycles de gel dans l'air et dégel dans l'eau	190
Figure 4-23 : Evolution du module dynamique des mortiers au cours des cycles de gel à l'air et dégel dans l'eau	191
Figure 4-24 : Masse d'eau absorbée en fonction du module dynamique des échantillons	192
Figure 4-25 : Observation visuelle de la surface des échantillons après 100 jours d'immersion	197
Figure 4-26 : Variation de la masse relative des mortiers pendant les 2 cycles de séchage/immersion	198
Figure 4-27 : Variation de la masse relative des mortiers au cours de l'immersion finale.....	198
Figure 4-28 : Déformations longitudinales des mortiers au cours de l'attaque sulfatique interne....	199
Figure 4-29 : Evolution relative de la vitesse ultrasonore des mortiers au cours de l'attaque sulfatique interne	200
Figure 4-30 : Evolution du module dynamique des mortiers au cours de l'attaque sulfatique interne	200

Figure 4-31 : Observation visuelle de l'état des échantillons immergés dans une solution d'acide sulfurique à 5% et à 10%	205
Figure 4-32 : Variation de masse brute des mortiers immergés dans l'eau et dans une solution d'acide sulfurique concentrée à 5% et à 10%	207
Figure 4-33 : Variation de masse des mortiers après déduction du gain de masse dû à l'absorption d'eau	208
Figure 4-34 : Variation de longueur des mortiers immergés dans l'eau et dans une solution d'acide sulfurique concentrée à 5% et à 10%	209
Figure 4-35 : Variation de la vitesse ultrasonore des mortiers immergés dans l'eau et dans les solutions d'acide sulfurique à 5% et à 10%	211
Figure 4-36 : Diagrammes de DRX des échantillons C001, U001 et U002 en contact avec l'acide sulfurique à 5% et à 10% à 168 jours	213
Figure 4-37 : Diagrammes de DRX du gel formé sur les échantillons G001, G002 et G003 en contact avec l'acide sulfurique (5%) à 7 jours	215
Figure 4-38 : Diagrammes de DRX des échantillons G001, G002 et G003 en contact avec l'acide sulfurique (5%) à 168 jours	217
Figure 4-39 : Observation visuelle de la surface des échantillons immergés dans des solutions de sulfate d'aluminium à 5% et à 10%	218
Figure 4-40 : Variation de masse des mortiers immergés dans l'eau et dans une solution de sulfate d'aluminium à 5% et à 10%	219
Figure 4-41 : Variation de masse des mortiers après déduction de la quantité d'eau absorbée dans la porosité	219
Figure 4-42 : Variation de longueur des mortiers immergés dans une solution de sulfate d'aluminium à 5% et à 10%	220
Figure 4-43 : Variation de la vitesse ultrasonore des mortiers immergés dans une solution de sulfate d'aluminium à 5% et à 10%	221
Figure 4-44 : Diagrammes de DRX du prélèvement de surface de l'échantillon C001 en contact avec le sulfate d'aluminium à 10% à 150 jours	222

Liste des tableaux

Tableau 1-1 : Produits des réactions d'activation alcaline et de géopolymérisation comparés au ciment Portland (Garcia-Lodeiro and Fernandez-Jiménez, 2015).....	29
Tableau 1-2 : Porosité totale des échantillons à l'âge de 28 jours (Li et al., 2019).....	34
Tableau 1-3 : Résumé des conditions de test gel/dégel utilisées dans plusieurs travaux.....	51
Tableau 1-4 : Résumé des méthodes d'essai de carbonatation accélérée (Bernal, 2014)	61
Tableau 1-5 : Composants du béton menacés par l'attaque acide	69
Tableau 1-6 : Résumé des conditions de test de résistance aux acides utilisées dans quelques travaux (d'après Aliquenes Granero 2018)	73
Tableau 1-7 : Résumé des conditions de test de résistance aux sulfates utilisées dans quelques travaux (d'après Aliquenes Granero, 2018)	75
Tableau 2-1 : Composition chimique des composants utilisés	79
Tableau 2-2 : Propriétés physiques des composants utilisés.....	79
Tableau 2-3 : Composition granulométrique du sable 0/2	83
Tableau 2-4 : Proportions de mélange des mortiers de ciment Portland et de laitiers activés conventionnels et industriels	85
Tableau 2-5 : Proportions de mélange des mortiers géopolymères (GP1, GP2 et GP3)	85
Tableau 2-6 : Proportions de mélange des mortiers de laitier/métakaolin	86
Tableau 2-7 : Proportions de mélange des mortiers de laitier/métakaolin avec inclusion de Phosphogypse	86
Tableau 2-8 : Formulations de pâtes géopolymères et laitiers activés pour le retrait chimique	87
Tableau 2-9 : Plan méthodologique de la thèse	86
Tableau 2-10 : Mode opératoire du malaxage de la pâte selon la norme EN 196-1	88
Tableau 2-11 : Mode opératoire du malaxage des mortiers selon la norme EN 196-1.....	88
Tableau 3-1 : Temps (mn) de début et de fin de prise des mortiers frais	119
Tableau 3-2 : Masses volumiques et porosités des différentes éprouvettes	123
Tableau 3-3 : Résultats de porosité ouverte, d'absorption capillaire, de hauteur d'imbibition, de sorptivité et de porosité saturée en eau des différents mortiers.....	130
Tableau 3-4 : Valeurs de retrait chimique de pâtes des échantillons à 72h	143
Tableau 3-5 : Valeurs de retrait endogène au jeune âge (72h) des mortiers.....	146
Tableau 3-6 : Valeurs de retrait des éprouvettes durcies des trois protocoles.....	153
Tableau 3-7 : Valeurs de mesure du retrait empêché des mortiers	157
Tableau 4-1 : Coefficients de carbonatation (Kc) obtenus des 3 échantillons entre 0 et 120 jours... 168	

Introduction générale

L'évolution du contexte environnemental mondial a poussé l'industrie de la construction à reconsidérer certaines des pratiques adoptées pour le choix des matériaux. Au cours des dernières décennies, le développement rapide de la construction urbaine en France génère une demande soutenue en ciment. Le recours au ciment Portland (OPC) reste systématique. Il est l'un des matériaux qui contribuent le plus au développement de la société. Cependant, il est caractérisé par un impact environnemental négatif. En effet, la production de l'OPC génère d'importantes émissions de gaz à effet de serre (GES). Il est bien connu qu'une tonne d'OPC émet environ 0,9 tonne de dioxyde de carbone (CO₂) liée d'une part à la décarbonatation du calcaire (0,5 tonne) et d'autre part, à l'utilisation de combustibles fossiles comme source d'énergie (0,4 tonne) (Gartner, 2004 ; Damtoft et al., 2008). Les émissions de CO₂ liées au ciment Portland ont été estimées à 7-10% du total des émissions mondiales de CO₂ (Ali et al., 2011).

L'industrie du ciment devra trouver des solutions pour réduire les émissions de GES associées à la production de matériaux de construction afin de répondre aux exigences environnementales définies par le Protocole de Kyoto dans le but de contrôler et minimiser les émissions dues à l'activité humaine. Par conséquent, les sociétés doivent trouver des alternatives à l'OPC. L'activation alcaline des aluminosilicates constitue une alternative possible pour répondre à ces enjeux techniques et environnementaux. Ceci passe par l'exploitation de coproduits d'autres industries (cendres volantes, laitiers de hauts fourneaux, etc.) et de matériaux à faible impact environnemental (métakaolin, pouzzolanes). Les termes "matériaux alcalis activés" sont appliqués à une classe de matériaux solides synthétisés par la réaction d'une poudre d'aluminosilicate avec une solution alcaline. Le terme "géopolymère", inventé dans les années 1970 par le scientifique et ingénieur français le Professeur Joseph Davidovits, représente une sous-partie de cette classe de matériaux, limitée à l'utilisation de poudre d'aluminosilicate à faible teneur en calcium, par exemple les cendres volantes de charbon ou le métakaolin. L'évolution des connaissances sur les matériaux alcalis activés (AAM), tend à montrer qu'ils pourraient potentiellement offrir une alternative efficace au ciment Portland ordinaire (OPC) dans des applications particulières. Les AAM ont commencé à émerger en tant que nouveau matériau pour le génie civil il y a plus de trois décennies, et ces dernières années ont vu une augmentation de la recherche par la communauté scientifique internationale ainsi que par les entreprises industrielles. Le nombre de thèses, articles et brevets atteste de l'intérêt croissant pour ces matériaux par les chercheurs ainsi que les industriels, ce qui permet de pronostiquer un marché prometteur pour les années à venir. Malgré leur relatif jeune âge, l'implantation de ces nouveaux matériaux se concrétise à présent à travers des applications diverses et innovantes.

Cependant, les bétons utilisés pour réaliser des ouvrages doivent présenter une durabilité suffisante. La durabilité est une caractéristique très importante, car c'est la garantie d'une sécurité et d'une durée de service accrues de ces ouvrages (Baron et Ollivier, 1992). Cette durabilité est également un facteur d'économie considérable sur le long terme. Cependant, elle peut être affectée par de nombreux phénomènes comme le simple endommagement mécanique ou l'attaque due à l'environnement de la construction, au climat. L'expérience des dernières décennies a montré que les bétons à base d'OPC voyaient leurs performances s'altérer lorsqu'ils étaient exposés à certaines situations de service, réduisant ainsi la durée de service de l'ouvrage : par exemple la corrosion au sein du béton armé, la présence d'ions sulfate, la présence d'acide, les environnements de gel, etc. De telles pathologies

peuvent entraîner des coûts élevés induits par la réparation des structures. Ceci a un impact négatif pour la société. La recherche sur les AAM montre au travers de quelques études que la durabilité des mortiers et bétons AAM peut être intéressante et parfois meilleure que celle des OPC. La question d'évaluer la durabilité des AAM et de comprendre les mécanismes mis en jeu apparaît ainsi comme un enjeu majeur.

Aujourd'hui, la majorité des normes existantes pour analyser la durabilité des bétons est basée sur la chimie des OPC. Or les différences de chimie entre les liants à base d'OPC et les liants AAM sont bien connues aujourd'hui. Par conséquent, il est nécessaire d'évaluer si les méthodes d'essai de durabilité existantes leur sont applicables.

L'actuelle norme européenne NF EN 197-1, qui régit les ciments, ne peut s'appliquer aux AAM, car elle impose une teneur minimale en clinker. Or les AAM n'en contiennent pas, ce qui fait qu'aujourd'hui, ces normes freinent l'apparition des AAM sur le marché. Il est donc impératif de poursuivre les recherches dans ce domaine afin de promouvoir la production industrielle des AAM d'où l'intérêt de ces travaux de thèse. Au-delà de la définition de compositions optimales, la finalité de ce travail est plutôt d'établir une base de données scientifiques permettant une meilleure compréhension de ces matériaux.

En attendant une prochaine mise à jour de la norme européenne NF EN 197-1, la société Hoffmann Green Cements Technologies (HGCT), spécialisée dans les liants alcali activés a financé cette étude. Ce nouveau cimentier Français situé en Vendée, avec son usine pilote de 50.000 tonnes, sans four ni cheminée, a déjà lancé une offre de ciments inédits sans clinker. Ses ciments sont au nombre de trois : H-P2A, H-Eva et H-UKR. Les ciments Hoffmann permettent de répondre aux trois marchés principaux du ciment : Béton préfabriqué, Béton Prêt à l'Emploi (BPE) et sacs de ciments.

Aujourd'hui, son principal ciment sans clinker est le H-UKR. Il est en totalité constitué de laitier moulu de hauts fourneaux. Il représente environ 60 % de la production. Ce ciment peut être comparé à un CEM I 52,5 R, en termes de performances, bien qu'il ne soit encadré par aucune norme à ce jour. Son composant principal est le laitier de hauts-fourneaux, un coproduit de l'industrie sidérurgique, obtenu lors de la fusion du minerai de fer. Au laitier de hauts-fourneaux, sont ajoutés des activateurs spécifiquement formulés par HGCT. H-UKR ne contient pas un gramme de clinker et présente une empreinte carbone divisée par 5 par rapport à un ciment traditionnel. Se présentant sous la forme d'une poudre stockable en silo et parfaitement compatible avec les process de fabrication existants, le ciment H-UKR est destiné au marché des bétons industriels, préfabriqués et prêts à l'emploi.

Le second ciment est le H-Eva qui est une technologie ettringitique par voie alcaline. A l'argile flashée, mélangée avec du gypse/désulfogypse, sont ajoutés des activateurs formulés par HGCT. Le désulfogypse est un gypse synthétique obtenu lors de la désulfuration des fumées des centrales électriques fonctionnant au charbon, en piégeant le soufre dans un bain de chaux. Le ciment H-Eva est idéal comme liant constituant les routes, mais aussi pour les mortiers, les enduits et les bétons de chantier. Il se présente sous la forme d'une poudre stockable en silo et parfaitement compatible avec les process de fabrication existants. Le H-Eva est le "32,5" de la gamme et devrait compter pour 30 % de la production de l'usine.

Le troisième et dernier ciment est le H-P2A (Haute Performance Activation Alcaline) qui est un ciment géopolymère innovant. C'est une véritable alternative au ciment Portland pour une utilisation en mortier colle. Il est formulé sur la base de co-produits issus d'autres industries, pour réduire son empreinte carbone tout en accroissant les performances mécaniques de ce produit. Des activateurs et suractivateurs formulés par HGCT sont ajoutés à l'argile flashée mélangée avec du silicate de sodium.

Le ciment H-P2A se présente sous la forme d'un bi-composant constitué d'une poudre active et d'une solution liquide.

Le programme de recherche est focalisé sur "l'étude de durabilité de mortiers AAM" reposant sur l'exploitation de formulations originales ayant conduit aux 3 types de produits commerciaux.

Les principaux objectifs de cette thèse sont donc d'évaluer les propriétés physico-chimiques et mécaniques, ainsi que la durabilité de mortiers AAM à base de laitiers de hauts fourneaux, de métakaolins et de laitier/métakaolin comme liant pour les matériaux de génie civil, dans le but de répondre aux questions suivantes :

- Les AAM à base de laitiers de hauts fourneaux, de métakaolins et de laitier/métakaolin pourraient-ils être une alternative efficace au ciment Portland ordinaire ? Et quelles seraient leurs caractéristiques et propriétés ?
- Quelle durabilité pour ces matériaux compte tenu de leur forte teneur alcaline ? Connaissant les problèmes de carbonatation, de gel/dégel et d'attaque au sulfate et à l'acide parfois rencontrés dans le béton de ciment Portland, comment ces pathologies peuvent affecter les AAM ?

Cette thèse s'articule autour de quatre chapitres :

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à la revue de la littérature et aborde différents aspects en opposant les propriétés évaluées sur des composites à base d'OPC et d'AAM : porosité et absorption capillaire, retrait chimique, endogène et séchage, gel-dégel, carbonatation et résistance aux acides et aux sulfates.

Le second chapitre présente les matières premières, la caractérisation physico-chimique, le choix des formulations, les méthodes expérimentales utilisées pour la production des échantillons, les cures et les techniques de caractérisation.

Le troisième chapitre présente et discute les résultats obtenus en terme de propriétés physico-chimiques et mécaniques des AAM. Ces propriétés sont les paramètres de premier ordre qui caractérisent le mortier. Ce sont des paramètres qu'il convient de déterminer en premier lieu car ils vont conditionner les propriétés du mortier. Ils peuvent être exploités comme les indicateurs de durabilité. Les mesures de la porosité, de l'absorption capillaire et du retrait sont particulièrement développées.

Le quatrième et dernier chapitre présente et discute les résultats obtenus lors de tests de durabilité réalisés sur plusieurs mélanges d'AAM à base de liants industriels et conventionnels. En se focalisant sur la dégradation par carbonatation accélérée, gel/dégel, attaque aux acides et aux sulfates, ainsi que par réaction sulfatique interne avec inclusion de phosphogypse, la performance de formulations choisies est comparée à celle d'un matériau cimentaire de référence. Différents indicateurs de performance sont étudiés. L'objectif est d'identifier les principaux mécanismes de dégradation présents et de permettre de désigner les compositions les plus adaptées au regard des conditions d'utilisation. Les résultats des tests de durabilité sont en grande partie liés aux propriétés des AAM étudiées au chapitre précédent. Ces travaux doivent également permettre une critique des normes, en donnant quelques recommandations qui contribueraient à adapter les normes au cas des AAM expérimentables.

Une conclusion générale et les perspectives terminent cette étude.

Les références bibliographiques sont rassemblées en fin du manuscrit.

Chapitre 1. Éléments de bibliographie

Cette partie du mémoire traite de différents sujets en lien avec les matériaux alcali-activés (AAM), à savoir leurs origines, leur chimie de réaction, l'intérêt de les utiliser pour produire des bétons durables, ce qui a été étudié concernant leur durabilité et les problèmes qui entravent leur utilisation à l'échelle industrielle.

1.1 Les matériaux alcali activés (AAM)

1.1.1 Historique

Les AAM seraient l'une des technologies antiques perdues et redécouvertes récemment. Bien que les AAM, tels que nous les comprenons de nos jours, n'aient été utilisés qu'au siècle dernier, on pense que les Égyptiens et les Romains auraient pu utiliser une technologie similaire dans leurs constructions, en utilisant des ciments alcalins. Certaines études voient dans les AAM la technologie utilisée pour la fabrication des blocs constitutifs de monuments de l'antiquité dont les pyramides Égyptiennes (Davidovits and Morris, 1988 ; Barsoum et al., 2006). Davidovits, (1987) et Davidovits and Davidovits, (2001) ont montré dans leurs études que les pyramides égyptiennes auraient été construites avec un béton coulé sur place. Ce béton aurait été préparé en mélangeant le calcaire marneux, kaolinitique et nummulitique de Giza avec de l'eau du Nil, de la chaux et le natron [$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$] disponible localement. La réaction de la chaux avec du natron produit de l'hydroxyde de sodium, responsable de la dissociation de l'espèce aluminosilicate du calcaire kaolinitique pour produire le liant géopolymérique. Ces hypothèses ont été et sont toujours débattues avec ferveur dans les milieux archéologiques (Campbell et Folk, 1991).

Aujourd'hui les constructions romaines, sont toujours en service après 2000 ans. Bien que certaines structures romaines aient été dégradées au cours des siècles, il en reste encore qui sont maintenues dans de bonnes conditions de service, comme le Panthéon de Rome. Le béton romain a été fabriqué en mélangeant de la chaux et de la cendre volcanique de la région de Pozzuoli. Le pH élevé de la réaction de la chaux a initié la réaction des cendres volcaniques. Les examens des bétons romains après 2000 ans ont révélé la présence de certains composés zéolitiques, tels que l'analcime ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$), qui est une espèce minérale du groupe des silicates, composée de sodium hydraté et d'aluminium. Les Romains ont en effet su valorisé un certain type de roche volcanique peu disponible de nos jours. Après la désintégration de l'Empire romain, il n'y avait aucune preuve de l'utilisation de ciments alcalins. La technologie du béton romain a donc été oubliée pendant des siècles.

Plus récemment l'utilisation des AAM était aussi répandue en ex-URSS. Des ouvrages réalisés avec du laitier à activation alcaline existent encore en Ukraine et en Russie (Bernal et al., 2011). Depuis lors, l'activation alcaline a fait l'objet de nombreuses études (Glukhovskiy et al., 1980 ; Shi et al., 2006). Cette technologie suscite de nos jours un grand intérêt car elle ouvre la porte à l'exploitation de produits secondaires silico-alumineux pour l'obtention de matériaux hautement résistants et durables à moindre coût.

Dès le début du 20^{ème} siècle, Khül (1908) a breveté un ciment composé d'un laitier basique de haut fourneau mélangé avec du sulfate de sodium, du carbonate de sodium ou des mélanges appropriés, avec ou sans oxydes ou hydroxydes alcalino-terreux ajoutés. C'est en 1940 que Purdon (Purdon, 1940) a développé les bases scientifiques des AAM. Dans ses recherches, l'auteur a étudié différents laitiers de haut fourneau mélangés avec de l'hydroxyde de sodium et des combinaisons d'hydroxyde de calcium et de différents sels. Il a aussi identifié les difficultés d'utilisation de cette technologie pour des applications prêtes à l'emploi et préfabriquées. Par exemple, la sensibilité des conditions d'activation et la manipulation de solutions caustiques concentrées entravent l'utilisation des AAM. Les travaux les

plus importants réalisés au cours de ces dernières années ont été rapportés par Roy (1999). Glukhowsky (1959) a notamment mentionné les bases théoriques et le développement des ciments alcalins. Cet auteur est le premier à avoir introduit plus tard le terme de ciments alcalins (Glukhowsky, 1965).

Quelques années plus tard, Davidovits (1979) a été le premier à introduire le terme ciment géopolymère, largement utilisé aujourd'hui pour désigner un groupe spécifique d'AAM à très faible teneur en calcium. Ce chimiste Français, responsable d'un laboratoire de recherche textile à Saint-Quentin a été confronté dans ses activités au danger d'inflammabilité lié au port des blouses en polyester. Le tragique incendie du collège Edouard- Pailleron à Paris en 1970 illustre le fait que les matériaux de type polyester représentent un danger invraisemblable. Il était alors impératif d'introduire sur le marché, des matériaux ininflammables. Davidovits se lance ainsi dans cette réflexion et crée sa propre société vers les années 1972. Il mène des recherches sur les matériaux plastiques inflammables et incombustibles. La solution est d'utiliser des éléments minéraux, telle la silice, mais à basse température. C'est ainsi qu'il découvre qu'il existe des réactions minérales tout à fait similaires à certaines réactions en chimie organique appelées polymères minéraux (Delate et Facy, 1995). En 1979, il utilise le terme géopolymère pour qualifier ces polymères minéraux (Delate et Facy, 1995). Pendant longtemps, les connaissances sur les géopolymères étaient assez limitées, un grand nombre d'informations étaient disponibles au sein de brevets (Davidovits, 1982).

En 1988, Davidovits a orienté ses recherches vers de nouvelles gammes de liants appelés ciments géopolymères, ce qui constitue une réelle alternative au ciment Portland (Yunsheng et Sun-Wei, 2006). Les premiers géopolymères ont été synthétisés à partir d'un mélange d'argile kaolinique, de quartz et d'hydroxyde de sodium ou de potassium à basse température (150°C), et ont conduit aux matériaux solides ayant des propriétés mécaniques élevées (Harjito et Rangan, 2005). Toutefois ces propriétés sont améliorées lorsque le kaolin est converti en metakaolin par calcination à 650-750°C pendant quelques heures. Les produits obtenus présentent des résistances au feu, des propriétés de dureté et de longévité exceptionnelle comme une roche naturelle (Cioffi et al., 2003).

Ainsi, c'est vers les années 1990 que les premières recherches sur les géopolymères ont été publiées (Palomo and Glasser, 1992 ; Rahier et al., 1997). C'est à partir de ces recherches qu'une base de connaissances autour de la chimie des géopolymères et de leurs processus réactionnels a été établie. Par la suite, la recherche sur les géopolymères s'est localisée dans quelques pays : l'Australie (Duxson et al., 2005), la nouvelle Zélande (Barbosa and Mackenzie, 2003), la France (Davidovits and Davidovits, 2002) et l'Espagne (Fernandez-Jiménez et al., 2005). En effet, ceci correspond à des besoins de plus en plus pressants de réduction d'émissions de CO₂ en particulier dans le secteur de la construction et répond à une demande de prise en compte des problématiques environnementales par les gouvernements. On compte environ 700 articles publiés (voir [figure 1.2](#)) sur la thématique des AAM principalement issus de recherches européennes, asiatiques, nord-américaines et australiennes ([figure 1.1](#)).

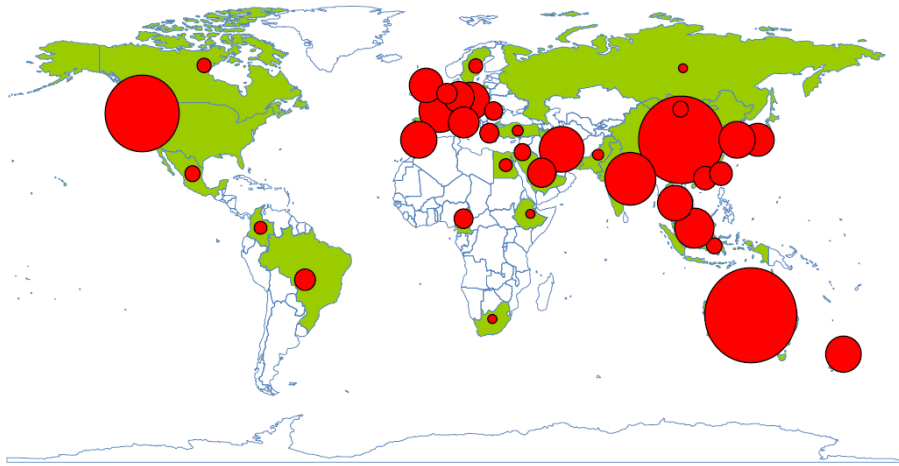


Figure 1-1 : Distribution mondiale des publications (source : Scopus), mots clés « alcali-activé » et « géopolymère »

1.1.2 Pourquoi les matériaux alcali activés ?

Aujourd'hui, le secteur de la construction est confronté à l'épuisement progressif des ressources naturelles et à la difficulté croissante d'y accéder, mais également aux grandes quantités de CO₂ émises pour la fabrication du ciment. La demande mondiale de ciment Portland ordinaire a augmenté pour atteindre environ 4,2 milliards de tonne/an en 2014 (USGS, 2017) et 0,7 à 1,1 tonne de CO₂ est émise pour chaque tonne de ciment produite. Environ 8% des émissions totales de CO₂ sont attribués à la production du ciment Portland (Zhang et al., 2014 ; Andrew, 2018). Le monde scientifique se penche depuis une vingtaine d'années sur des alternatives au ciment Portland traditionnel. En effet, en tant que grand consommateur de matières calcaires naturelles et grand producteur de CO₂, sa fabrication ne s'inscrit pas dans le concept du développement durable. A cause des trop nombreuses émissions de gaz à effet de serre (GES), le monde fait face aujourd'hui à un changement climatique notoire. Dans ce contexte, les matériaux géopolymères et alcali activés semblent constituer une alternative efficace au ciment OPC (Pacheco-Torgal et al., 2012) et parce que la plupart d'entre eux sont fabriqués avec des sous-produits industriels. C'est pourquoi, ces dernières années, leur développement a suscité l'intérêt de la communauté scientifique. Depuis plus de cinquante ans, on observe un intérêt croissant pour les matériaux AAM ; ce qui se traduit par de nombreux travaux de recherches. On observe une croissance très importante de publications sur la science des matériaux AAM, en particulier depuis les années 2000 (Figure 1.2).

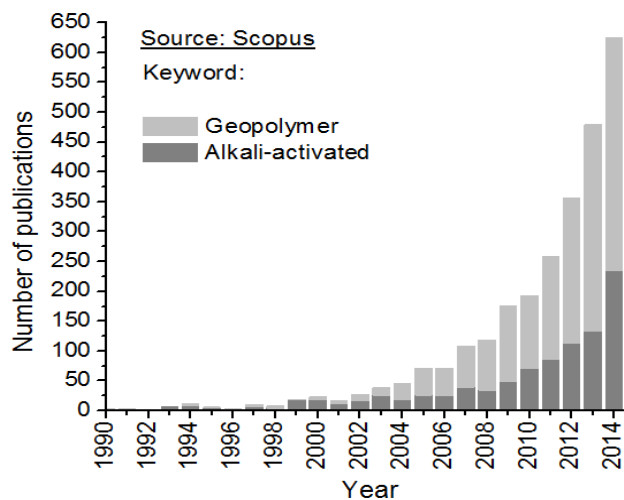


Figure 1-2 : Nombre de publications liées aux AAM au cours des 24 dernières années (source : Scopus), mots clés « alcali-activé » et « géopolymère »

Le composé de base des ciments Portland est un mélange de silicates et d'aluminates de calcium résultant de la combinaison de la chaux (CaO) avec la silice (SiO₂), l'alumine (Al₂O₃) et l'oxyde de fer (Fe₂O₃). La chaux est apportée par les roches calcaires, et l'alumine, la silice et l'oxyde de fer par les argiles (Dreux et Festa, 1998). La fabrication de ciment Portland comporte trois étapes : la préparation du cru, la cuisson, et le broyage et conditionnement.

La fabrication consiste à concasser et à homogénéiser le mélange de calcaire (80 %) et d'argile (20 %) extraits des carrières. Le produit obtenu est ensuite chauffé dans un four. Au début du chauffage, on provoque le départ d'eau de mouillage, puis celui de l'eau de constitution. Autour de 600 °C commence la décomposition du calcaire (CaCO₃) en gaz carbonique (CO₂) et en chaux (CaO) et les oxydes se combinent en début de fusion pour former les silicates et les aluminates hydrauliques :

- le silicate tricalcique, 3 CaO. SiO₂ noté C₃S ;
- le silicate bicalcique, 2 CaO. SiO₂ noté C₂S ;
- l'aluminate tricalcique, 3 CaO. Al₂O₃ noté C₃A ;
- l'alumino-ferrite tétracalcique, 4 CaO. Al₂O₃. Fe₂O₃ noté C₄AF

(Delisle et Alou, 1978 ; Dreux et Festa, 1998).

Le mélange est porté à haute température (1400-1500 °C) dans un four rotatif et le produit obtenu, après refroidissement rapide est le clinker qui est finalement broyé pour donner un ciment aux propriétés hydrauliques actives. Enfin, le gypse (CaSO₄. 2 H₂O), 3 à 5 %, indispensable à la régulation de la prise du ciment est ajouté au clinker et l'on obtient le ciment Portland (Delisle et Alou, 1978 ; Dupain et al., 2000). Le procédé de fabrication est représenté par la figure 1.3.

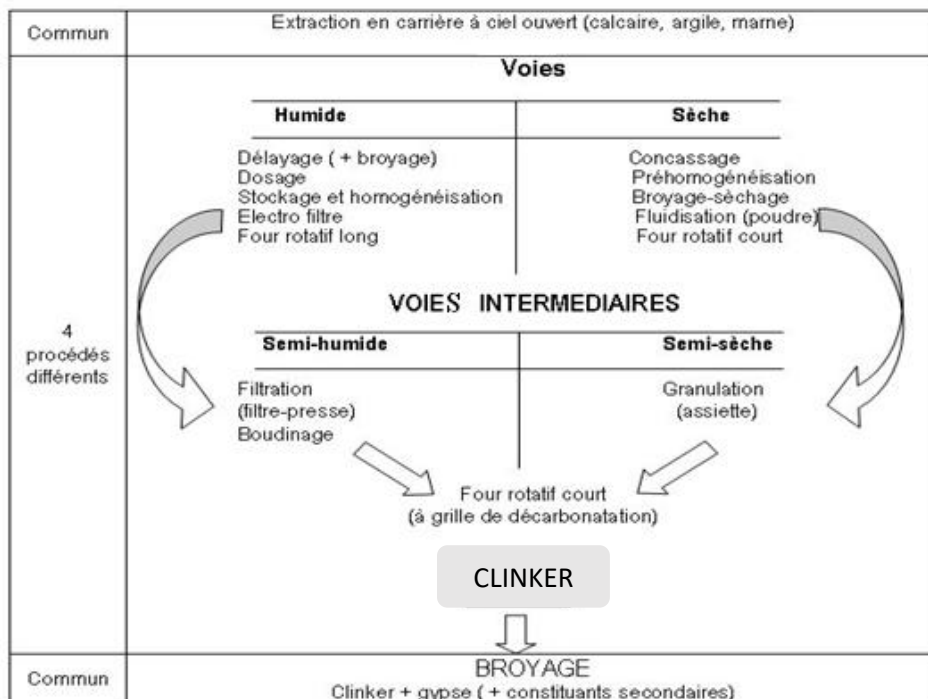


Figure 1-3 : Schéma du procédé de fabrication du ciment Portland (Dreux et Festa, 1998)

Selon Gartner (2004), les émissions de CO₂ résultant de la décomposition des composés carbonates sont d'environ 0,5 tonne de CO₂ par tonne de clinker et les émissions totales de CO₂ dues à la

consommation d'énergie dans les fours et broyeurs et les matières premières varient de 0,84 à 1,15 tonne par tonne de clinker. Cependant, depuis un certain temps, l'industrie du ciment a mis en place certaines alternatives pour essayer de réduire les fortes émissions de CO₂. Parmi ces alternatives, on retrouve : l'utilisation de matières premières ne contenant pas de carbonates, la réduction du ratio clinker/ciment ainsi que l'implantation de technologies de captage et de stockage de CO₂, etc. (Ali et al., 2011). Cependant pour cette dernière technologie, même si elle permet de réduire jusqu'à 20% les émissions de CO₂, ses coûts de mise en œuvre et d'exploitation restent importants. Pour les combustibles alternatifs, la société Aliapur (Aliapur, 2009) a montré que le pneu usagé possède un pouvoir calorifique élevé, très proche de celui du charbon et comparable à celui du coke de pétrole. Sinon, d'autres alternatives aux OPC sont proposées : les ciments d'aluminate de calcium, les ciments de sulfoaluminate de calcium et les ciments sursulfatés. La demande en ciment, surtout pour les pays en voie de développement, ne va cesser d'augmenter dans les prochaines années.

Les ciments géopolymères, quant à eux, ne nécessitent pas une importante consommation d'énergie. En effet, la réaction de polymérisation conduit à un matériau à faible émission de CO₂ et présentant de meilleures propriétés que le ciment Portland classique (Davidovits, 1994b). Pour les géopolymères, le traitement thermique des aluminosilicates naturels (kaolinite, halloysite) aux températures relativement basses (500-800 °C) fournit une matière première de qualité, ceci en consommant moins de 80% de l'énergie qu'on consomme lors de la production du ciment Portland (1400-1500 °C). Le kaolin, qui, après chauffage à environ 700 °C, devient du métakaolin, une poudre très réactive en milieu alcalin. D'après Davidovits (1994b), pour une production équivalente de CO₂, la chimie des géopolymères permettrait la production de 5 à 10 fois plus de ciment que la technologie Portland classique pour un investissement similaire et des dépenses énergétiques moindre. Par conséquent, le passage du ciment Portland aux géopolymères devrait réduire les émissions de CO₂ de l'industrie cimentière de 80 à 90% de leur valeur actuelle. D'après Turner et Collins (2013), la moitié des émissions de CO₂ des géopolymères est due à la production d'activateurs : le silicate de sodium et l'hydroxyde de sodium, qui sont les activateurs les plus utilisés.

Pour les matériaux alcali activés, l'un des principaux avantages de leur utilisation est la réduction des émissions de CO₂. Cette réduction a été estimée entre 55 et 80% (Duxson et Provis, 2007 ; Yang et al. 2013 ; Habert et al., 2011). Les émissions de gaz à effet de serre et le coût énergétique liés à la production des AAM sont plus faibles par rapport à ceux des bétons de ciment Portland, ce qui constitue un avantage écologique. Les matières premières utilisées principalement dans les AAM sont des déchets industriels tels que les cendres volantes (FA) et les laitiers de haut fourneau (BFS). D'autres déchets tels que la poudre de verre (Balaguer Pascual 2014 ; Cyr et al. 2012), les résidus de mines de tungstène (Pacheco-Torgal et al. 2008b ; Pacheco-Torgal et al. 2009), et autres (Provis et al. 2015) sont aussi utilisés dans les bétons AAM. Les principaux stocks de laitiers de hauts fourneaux disponibles sont localisés à Rogesa Dillingen (Allemagne) avec une capacité annuelle de 300.000 tonnes de laitier cristallisé et 900.000 tonnes de laitier granulé, et à Pont à Mousson (France) avec une fraîche production de 120.000 tonnes de laitier cristallisé produits par 2 ou 3 hauts fourneaux.

Par ailleurs, la valorisation de certains déchets dans la formulation des AAM s'avère bénéfique pour l'environnement : élimination des problèmes environnementaux liés à l'extraction de matières premières, ainsi qu'à la mise en décharge de volumes importants de déchets. Malgré leurs avantages environnementaux et le bon nombre de publications scientifiques sur le sujet, les ciments alcalins requièrent encore l'optimisation de nombreux paramètres avant d'envisager une potentielle

commercialisation. Cependant, après le protocole de Kyoto et l'accord de Paris visant à réduire les émissions de gaz à effet de serre, le développement des AAM semble être opportun.

Actuellement, les liants AAM sont en train de gagner des parts de marché dans diverses régions du monde, offrant ainsi la possibilité de produire des bétons de bonne performance et d'empreinte environnementale réduite par rapport aux technologies traditionnelles. Cependant, la rigueur technique, et donc la valeur pratique, d'une approche de la spécification de nouveaux ciments et bétons basée sur les performances dépendra inévitablement de la disponibilité de méthodes de test appropriées et fiables. Vis-à-vis de la durabilité les mécanismes de dégradation peuvent être complexes et dépendent de la chimie et de la microstructure du liant. Il convient d'adapter les méthodes aux AAM. Aujourd'hui, les principales contrariétés limitant l'utilisation des AAM par l'industrie de la construction sont liés à la réglementation et à l'insuffisance de données de durabilité sur ces matériaux. Toutes les constructions étant conçues pour une durée de vie de plusieurs décennies, il serait utile de disposer de données à long terme sur les performances de ces matériaux. La plupart des normes de construction interdisent l'utilisation de matériaux autres que les ciments à base de portland. L'actuelle norme européenne NF EN 197-1, qui régit les ciments, ne peut s'appliquer aux AAM, car elle impose une teneur minimale en clinker. Or les ciments géopolymères et alcali activés n'en contiennent pas. Ainsi, en attendant une prochaine mise à jour de la norme européenne, la société Hoffmann Green Cements Technologies (HGCT), spécialisée dans les liants alcali activés et qui a déjà commencé à mettre sur le marché ses premiers produits, a décidé de passer par une Evaluation Technique de Produits et Matériaux (ETPM) réalisée par le Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB), avant de basculer vers une Appréciation technique d'expérimentation (Atex). Néanmoins, la norme nord-américaine ASTM C1157 permettant l'utilisation de n'importe quel matériau, tout en atteignant le niveau de performance requis, existe et peut faire référence. Cette norme stipule qu'il n'y a aucune restriction sur la composition du ciment ou de ses constituants. La plupart des normes existantes pour analyser les propriétés mécaniques et de durabilité des bétons sont basées sur la chimie des OPC. Les différences de chimie entre les liants à base d'OPC et les liants AAM sont telles que l'utilisation de ces normes doit être envisagée avec méfiance. Pour faire face à ce problème, le comité technique RILEM 247-DTA visant à valider les normes d'essai de durabilité des matériaux alcali activés, contribue à l'élaboration de spécifications appropriées pour ces matériaux. Ce travail conduit à la réalisation de tests interlaboratoires essentiels à la validation des méthodes. Actuellement, plusieurs études traitant les performances des AAM peuvent être trouvées, mais elles seront analysées plus en détail dans la partie 2.2 (Revue de durabilité des matériaux géopolymères et alcali activés).

1.1.3 Chimie des matériaux alcali activés

Afin de comprendre les facteurs affectant les propriétés de durabilité des matériaux AAM il est important de connaître leur chimie. L'un des plus grands défis liés au développement des matériaux alcali activés est la mise en place d'une nomenclature. Certaines précisions sur les différentes terminologies utilisées pour décrire ces matériaux sont nécessaires.

1.1.3.1 Classification

La première conférence internationale qui s'est tenue en 1995 sur les géopolymères a connu lors de son ouverture par Davidovits un débat soutenu sur ce que l'on peut qualifier de « géopolymère ». A cette époque, il n'y avait pas d'accord sur les limites d'utilisation du mot géopolymères dans la communauté scientifique. Ce terme est réservé par les pionniers du domaine aux matériaux dont la phase liante est

formée d'un réseau tridimensionnel tétraédrique d'aluminium et silicium, amorphe et stable dans l'eau (Mackenzie, 2012). Le terme « ciment géopolymère » constitue une partie mineure des AAM, normalement applicable aux précurseurs à faible teneur en calcium où la phase de liaison est un aluminosilicate de sodium hautement coordonné. Ce terme est parfois utilisé par abus pour qualifier des matériaux ne remplissant pas ces conditions, spécifiquement les AAM à base de laitier ou de cendres volantes calciques, qui contiennent des C-S-H comme phase principale. Les liants AAM sont obtenus par la réaction de matériaux à haute teneur en alumine (Al) et en silice (Si) (précurseur d'aluminosilicate) avec un métal alcalin (sodium (Na) ou potassium (K)) dans un milieu aqueux. La [figure 1.4](#) présente une classification de base des AAM par rapport à d'autres liants à base de calcium. C'est un outil comparatif pour voir les différences en termes de teneurs en Ca, Al et métaux alcalins. Dans cette classification, on peut observer que les AAM ont une teneur en Ca bien inférieure à celle des OPC, avec une large gamme de teneur en Al. Cependant les géopolymères ne sont qu'une petite classe au sein des AAM (Shi et al., 2006), qui englobent d'autres types de matériaux (à base de sulfates, carbonates, ...). Aussi, les AAM ont une teneur en alcalins supérieure à celle des autres matériaux. On observe que parmi les AAM, le ciment géopolymère est associé à une plus grande teneur en alcalins.

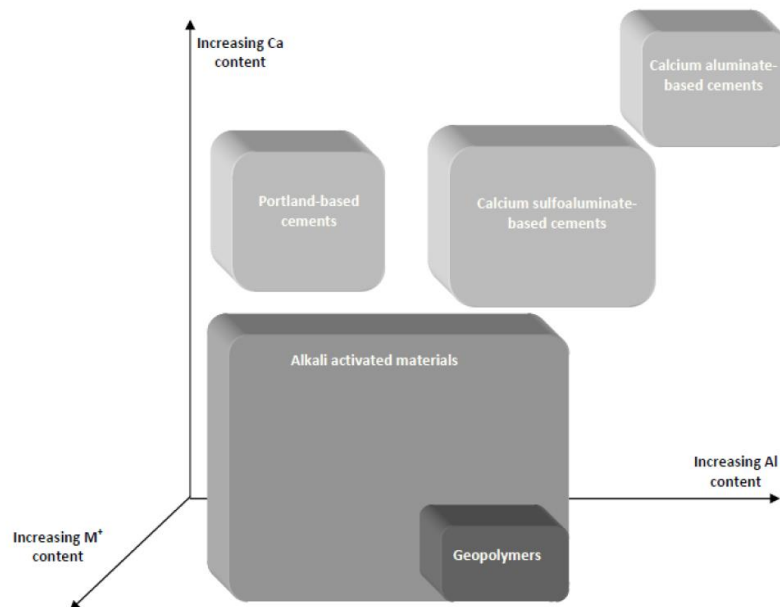


Figure 1-4 : Schéma de classification des liants (Provis et van Deventer, 2013)

D'après Aliques Granero (2018), les AAM peuvent être classés en fonction de leur composition, selon le système $Me_2O-MeO-Me_2O_3-SiO_2-H_2O$ (Me = cation divalent ; Me_2 = cation monovalent). Ils peuvent être également trivalents (Al notamment). Cependant, ce système est différent des matériaux à base de ciment Portland, basé sur la composition du système $MeO-Me_2O_3-SiO_2$. Glukhovskiy (1965) a été le premier scientifique à les séparer en deux systèmes : $Me_2O - CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ et $Me_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$. La teneur en calcium constitue leur principale différence : les matériaux à haute teneur en Ca forment le premier groupe et les matériaux à faible teneur en Ca le deuxième groupe. Ainsi, en fonction de la teneur en calcium du précurseur, les produits formés seront différents, même s'ils peuvent sans aucun doute se chevaucher.

De ce fait, les AAM peuvent être classés en deux catégories :

1. Catégorie 1 ($Me_2O - CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$) : ce système correspond aux matériaux à forte teneur en Ca, tels que les laitiers de haut fourneau. Le principal produit de réaction est un gel de silicate de

calcium hydraté, absorbant l'aluminium dans sa structure (C-A-S-H), avec les atomes Si en chaîne 1D (Richardson et al., 1994 ; Wang et Scrivener, 1995), des substitutions du silicium par l'aluminium et une intégration du magnésium avec le calcium (Myers et al., 2013).

2. Catégorie 2 ($\text{Me}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$) : ce système correspond aux matériaux à faible teneur en Ca tels que les cendres volantes de classe F. Le principal produit de réaction est un liant d'aluminosilicate alcalin hautement coordonné (Me-A-S-H).

Cette classification se réfère à des hydrates systématiquement amorphes, imparfaitement cristallisés, ce qui empêche de les caractériser par DRX (Diffraction de rayons X).

La limite entre les GP et les AAM est encore difficile à déterminer, mais elle est principalement basée sur le taux de calcium dans le mélange et le rôle qu'il y joue. Un critère habituel est de parler de liants à fort taux de calcium (et donc d'AAM) lorsque le rapport molaire $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al})$ est supérieur ou égal à 1 (Provis et Bernal., 2014).

1.1.3.2 Mécanismes réactionnels et produits d'hydratation

Les mécanismes de réaction et les produits d'hydratation des AAM dépendent de la chimie du précurseur d'aluminosilicate utilisé, en particulier de leur teneur en Ca, ainsi que de la nature de la source d'alcalins.

Pour les systèmes riches en calcium, les mécanismes de réaction et les produits d'hydratation sont basés sur le laitier de haut fourneau en tant que précurseur d'aluminosilicate. Le laitier de haut fourneau est un sous-produit du traitement du minerai de fer pour l'obtention de la fonte dans les usines sidérurgiques. C'est un mélange aluminosilicate très riche en calcium. Ainsi, cette nouvelle alternative au ciment Portland se base sur les propriétés d'hydraulicité latente du laitier. Grâce à l'utilisation d'une solution aqueuse d'activateurs alcalins, il est possible d'accélérer la vitesse d'hydratation du laitier. Dans ce processus, le cation alcalin joue principalement le rôle d'un catalyseur plutôt que de faire partie des produits d'hydratation (Krivenko, 1994). Le mécanisme de formation des AAM répond à des réactions compliquées développées ailleurs par Krizan et Zivanovic (2002). Pour Fernández-Jiménez et Puertas, (1997), les produits d'hydratation résultent d'une réaction complexe comprenant plusieurs étapes : la destruction de la structure du laitier suivie d'une cristallisation par polycondensation des produits de la réaction. Pour les produits formés, il y a accord dans la communauté scientifique de la présence majoritaire d'un gel aluminosilicate de calcium hydraté, C-A-S-H (Richardson et al., 1994 ; Wang et Scrivener, 1995). Melo Neto et al. (2008) mettent en évidence le fait que la quantité de C-A-S-H augmente lorsque la concentration en alcalins de la solution aqueuse d'activateurs alcalins augmente. Cependant, ce gel C-A-S-H de rapport C/S plus faible (0,9 - 1,2) (Fernandez-Jiménez et al., 2003) diffère des C-S-H présents dans le ciment Portland, leurs mécanismes réactionnels sont différents. Il arrive de retrouver la notation C- (N, K) -A-S-H signifiant une substitution partielle du calcium par le sodium ou le potassium.

Pour les géopolymères, les précurseurs classiques sont les cendres volantes et le métakaolin ; par conséquent, la plupart des théories sur les mécanismes de réaction et les produits sont basées sur ces précurseurs d'aluminosilicate. Les cendres volantes proviennent de la combustion du charbon dans les centrales thermiques pour la production de l'électricité. Les géopolymères sont constitués principalement de kaolinite $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ que l'on retrouve dans les argiles kaoliniques ou les aluminosilicates naturels. La kaolinite doit être calcinée à une température modérée de 650 à 900 °C afin de faire apparaître la coordination tétraédrique de l'aluminium, ce qui lui conférera une réactivité

maximum. On obtient alors l'aluminosilicate anhydre appelé métakaolin ($\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$). Les géopolymères sont des aluminosilicates désignés sous le terme poly(sialate). Sialate est une abréviation de silico-oxo-aluminate et le réseau des géopolymères encore appelé réseau sialate est constitué par des tétraèdres SiO_4 et AlO_4 alternativement liés entre eux par des atomes d'oxygène. Leur structure amorphe est une succession de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 (Figure 1.5 à gauche) (Davidovits, 1994) pouvant être apparentée à celle observée dans certaines zéolites (Van Jaarsveld et al., 1999). La position de l'aluminium en sites habituellement occupés par le silicium (Figure 1.5), provoque un déficit de charge compensé par les cations M^+ (Na^+ ou K^+) dont la présence est essentielle au maintien de la neutralité de la matrice (Figure 1.5 à droite). La charge négative dans la structure sialate est due à la substitution de l'ion Si^{4+} par l'ion Al^{3+} . La géopolymérisation est ainsi une réaction chimique, exothermique, entre un aluminosilicate et un activateur pour former des liaisons polymériques Si-O-Al.

La formule empirique des poly (sialates) est la suivante : $\text{M}_n [(\text{SiO}_2)_z \text{AlO}_2]_n \cdot w \text{H}_2\text{O}$ où M est le cation alcalin, n est le degré de polymérisation, z est le rapport molaire Si/Al et peut être 1, 2 ou 3, w désigne la quantité d'eau dans le matériau (Davidovits, 1991).

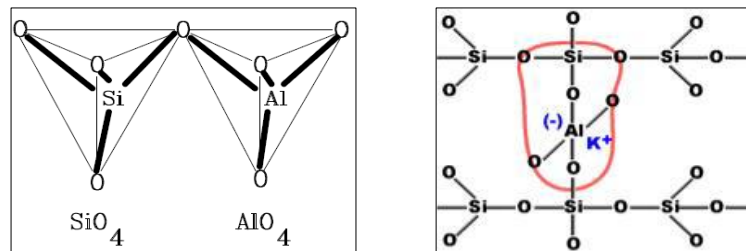


Figure 1-5 : Tétraèdres SiO_4 et AlO_4 (à gauche) et géopolymère poly (sialate-siloxo) résultant d'une géosynthèse (à droite) (Davidovits, 1994)

Barbosa et al. (2000) ont proposé un modèle (figure 1.6) basé sur celui de Davidovits (figure 1.5), qui situe l'eau et l'alcalin au sein du réseau.

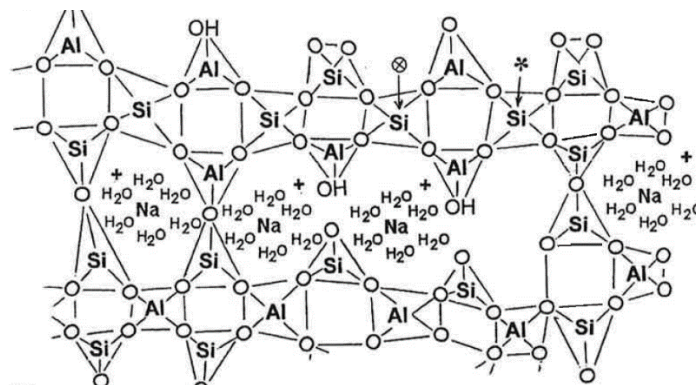


Figure 1-6 : Structure semi-schématique d'un polysialate au sodium (Barbosa et al., 2000)

Les différentes étapes de la géopolymérisation ont été résumées par Provis et al. (2009) comme suit :

- a) Dissolution de la source d'aluminosilicate pour former des précurseurs réactifs $\text{Si}(\text{OH})_4$ et $\text{Al}(\text{OH})_4^-$: suite à l'attaque alcaline, les aluminates et silicates du métakaolin sont libérés dans la solution. L'aluminium de coordinence V et VI est converti en Al (IV) et se dissout en premier

avant le silicium car ses liaisons sont les premières à être cassées (Weng et Sagoe-Crentsil, 2007).

- b) Restructuration et réarrangement des précurseurs d'aluminosilicate dans un état plus stable : à partir des espèces dissoutes et des silicates présents dans la solution d'activation se forment des oligomères aluminosilicates,
- c) Gélification/polycondensation : formation d'un gel par précipitation dès que la concentration en aluminates est suffisante pour déstabiliser la solution de silicates. En même temps, la dissolution se poursuit, provoquant ainsi une concurrence entre les deux processus,
- d) Le mélange se solidifie au bout de quelques temps, suite à l'accroissement de concentration en gel. La durée de la prise dépend de la température, de la composition et de la présence d'impuretés.

Les chimistes (Davidovits, Mackenzie, Rahier et autres) préfèrent parler de géopolymères ou de polymères inorganiques, afin d'insister sur la polymérisation et ses mécanismes réactionnels. Cependant, là où les premiers parlent de nucléation et de précipitation, les derniers parlent d'oligomères et de polycondensation, ce qui complique parfois les discussions.

Provis et Bernal (2014) ont résumé sur la [figure 1.7](#) les processus réactionnels des géopolymères (activation alcaline d'aluminosilicates à faible teneur en calcium) et des AAM (activation alcaline d'aluminosilicates calciques). Les différents produits de ces réactions sont rappelés dans le [tableau 1.1](#).

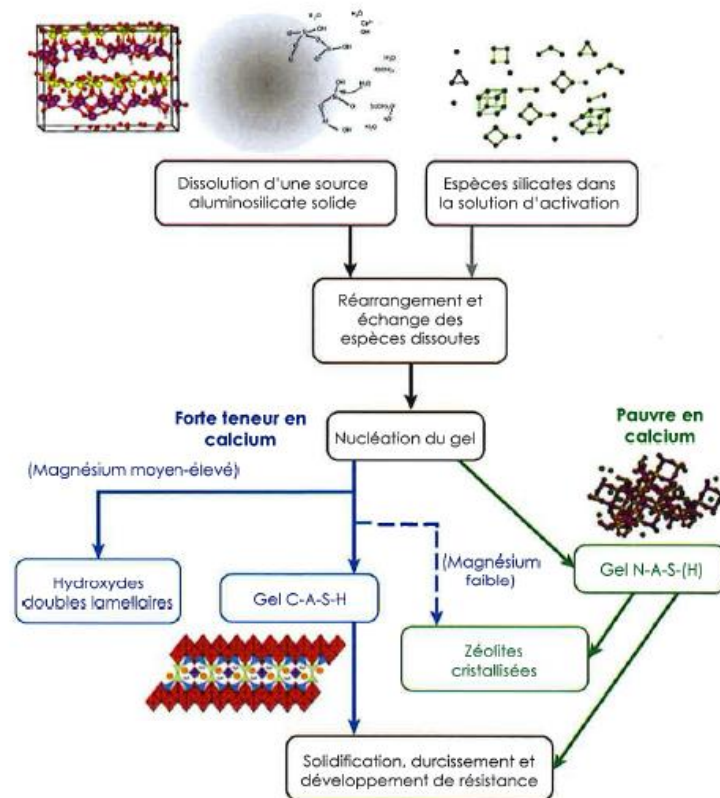


Figure 1-7 : schéma des processus de géopolymérisation et d'activation alcaline (Provis et Bernal., 2014)

Tableau 1-1 : Produits des réactions d'activation alcaline et de géopolymérisation comparés au ciment Portland (Garcia-Lodeiro and Fernandez-Jiménez, 2015)

Type du liant		Liant alcali activé		
		Ciment Portland	(Na, K) ₂ O-CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -H ₂ O	(Na, K) ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -H ₂ O
Produit réaction	Primaire	C-S-H	C-A-S-H	N-A-S-H
	Secondaire	Ca(OH) ₂ AFm AFt	Hydrotalcite C ₄ AH ₁₃ CASH ₈ C ₄ ACH ₁₁ C ₈ AC ₂ H ₂₄	Zeolites: hydroxysodalite, zeolite P, chabazite Na, zeolite Y, fausjasite
C = CaO, S = SiO ₂ , A = Al ₂ O ₃ , N = Na ₂ O, H = H ₂ O, c = CO ₂				

1.1.3.3 Types d'activateurs

Les solutions d'activation alcalines (activateurs) constituent le deuxième composant de la technologie GP/AAM. Ces solutions sont utilisées pour générer une basicité élevée dans le système, nécessaire à la dissolution des espèces ioniques des précurseurs d'aluminosilicate. La solution alcaline la plus utilisée pour la fabrication des matériaux GP et AAM est le mélange d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ou de potassium, de silicate de sodium ou de potassium. Provis et van Deventer (2013) ont montré que le carbonate de sodium, le sulfate de sodium et le gypse s'ajoutent aussi aux activateurs utilisés. D'après ces auteurs, les performances du produit final varient considérablement selon les activateurs utilisés et que ceux offrant les meilleurs résultats mécaniques et de durabilité, sont l'hydroxyde de sodium, le silicate de sodium et le carbonate de sodium. Davidovits (1991) a montré que la réaction est rapide lorsque la solution alcaline contient à la fois le silicate de sodium et/ou de potassium et la solution d'hydroxyde alcalin comparée à celle ne contenant que d'hydroxyde alcalin. Des travaux faits sur plusieurs matériaux révèlent que la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium produit une meilleure dissolution de l'aluminosilicate que celle d'hydroxyde de potassium (Harjito et Rangan, 2005). Les cations Na⁺ en milieu basique sont connus pour augmenter la dissolution de la phase amorphe en association des monomères de silicate alors que les cations K⁺ amplifient la croissance du gel par association avec de plus gros anions aluminosilicates (Cormick et Bell, 1989). D'autre part, lorsque les hydroxydes alcalins sont utilisés pour l'activation alcaline des cendres volantes ou du laitier, cela conduit à des problèmes d'efflorescence. La réaction est stoppée par le durcissement rapide du matériau et il en résulte une microstructure poreuse où la solution interstitielle est alcaline et très mobile (Shi, 1996).

Les silicates alcalins sont produits à partir de sels carbonates et de silice (sable), qui sont fondus à haute température avant d'être dissous à haute pression dans de l'eau, formant ainsi une solution visqueuse appelée aussi verre liquide. Dans la littérature, l'utilisation d'une solution de silicate de sodium fait l'objet de discussions en raison de ses émissions de CO₂ lors de la production. Toutefois, en raison de sa faible teneur dans les GP et AAM, les émissions de CO₂ associées à un béton GP ou AAM sont toujours inférieures à celles d'un béton OPC.

1.2 Revue de durabilité des matériaux alcali activés

Comme mentionné dans les parties précédentes, les normes et spécifications prescriptives existantes entravent la mise en œuvre des AAM à l'échelle industrielle. En toute rigueur un nouveau produit qui est mis sur le marché doit pouvoir répondre aux normes exigées par les autorités nationales et internationales. Pour les AAM, il est préférable de s'orienter vers des tests d'évaluation des performances plutôt que de s'appuyer sur les exigences normatives traditionnelles. Dans cette partie, une brève compilation des résultats de durabilité des matériaux GP et AAM est réalisée. Bien que les AAM conduisent à des produits d'hydratation proches de ceux du OPC, de nombreuses études ont montré des résultats discutables sur sa durabilité. Il est donc utile de juger, comprendre et optimiser les performances de durabilité à long terme des GP et AAM. La durabilité est une performance fondamentale. Cependant, une multitude de méthodes d'essai dérivées des normes existantes est apparue. Les conditions des tests sont souvent différentes ce qui rend difficile la comparaison des résultats.

1.2.1 Porosité et capillarité

La durabilité du béton est intimement liée à ses capacités d'échanges avec le milieu extérieur qui sont conditionnées par la nature des phases en présence mais aussi par les caractéristiques de sa structure poreuse. Si l'absorption d'eau d'un béton est faible, un grand nombre d'agressions telles que l'attaque par les sulfates et acides, et le gel-dégel, peuvent être minimisées.

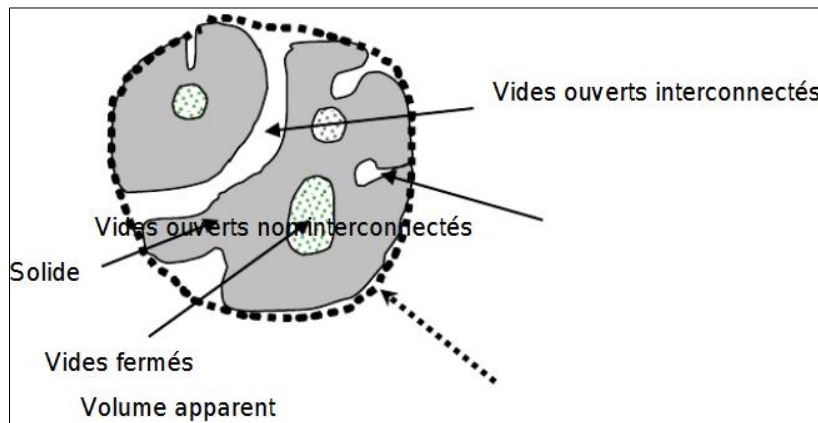
1.2.1.1 Notions de porosité dans les matériaux cimentaires

Dans les matériaux cimentaires, un milieu poreux peut être considéré comme étant la superposition d'une matrice solide et de vides. Ces vides, appelés plus couramment « pores », peuvent être ou non connectés entre eux. Lorsque leur répartition dans l'espace forme un réseau complexe et connecté, à travers lequel un transfert de masse est possible depuis l'extérieur du volume poreux considéré, on parle de porosité « ouverte » ou accessible aux fluides. Ces pores sont en principe, tous ceux qui sont en communication avec l'atmosphère, soit directement, soit de proche en proche. Les pores aveugles peuvent être accessibles à un fluide extérieur mais ne participent pas au transport. On distingue d'autre part les pores isolés qui ne communiquent pas avec le milieu extérieur et constituent ce que l'on appelle la porosité « fermée ».

La porosité fournit une indication de la qualité du béton et donc de sa résistance et sa pérennité. Le béton est un matériau qui comprend « naturellement » un réseau de vides impactant les propriétés du béton. Ces pores sont déterminants pour la résistance et la durabilité du béton. Une faible porosité constitue le meilleur moyen de défense des bétons contre tous les agents agressifs. La porosité est la conséquence naturelle de la quantité d'eau de formulation mise en plus de celle nécessaire à l'hydratation, des vides éventuels présents dans les granulats et de l'occlusion d'air. Rappelons que la quantité d'eau pouvant être liée chimiquement par un ciment Portland est d'environ 25% de la masse de ciment (Ployaert, 2009). En outre, une quantité d'eau, environ égale à 15% de la masse de ciment, est liée physiquement.

La recherche d'une forte compacité sera toujours une condition nécessaire pour une bonne durabilité. Le béton étant un matériau composite associant une phase granulaire et une phase liante, sa structure poreuse dépend de l'arrangement granulaire et de la structuration de la phase liante. Concevoir un béton durable consistera donc à optimiser le squelette granulaire et à rechercher une phase liante dense, ceci en conciliant les autres impératifs de fabrication, notamment des propriétés à l'état frais compatibles avec les moyens de mise en œuvre. La porosité d'un matériau représente le volume de tous les capillaires cumulés. Elle est un paramètre clé pour décrire la structure des pores d'un béton

(Aligizaki, 2014 ; Jensen et Hansen, 2001). Le béton est un matériau poreux polyphasique qui est composé d'une phase solide, d'une phase liquide et d'une phase gazeuse. Le solide est constitué des granulats, des hydrates et des parties du liant non hydratées. La phase liquide est la solution interstitielle et la phase gazeuse est un mélange d'air et de vapeur d'eau. Schématiquement le béton, matériau poreux, peut être représenté selon la [figure 1.8](#).



[Figure 1-8](#) : Description schématique d'un matériau poreux (Ollivier et Torrenti, 2008)

D'après Ollivier et Torrenti (2008), le transport de matière à travers le réseau poreux des bétons dépend de l'état d'humidité du matériau. En effet c'est par le liquide interstitiel contenu dans les pores que les espèces ioniques peuvent diffuser dans le béton alors que le dioxyde de carbone diffuse beaucoup plus vite dans l'air que dans l'eau.

1.2.1.2 Absorption d'eau et sorptivité dans les matériaux cimentaires

L'absorption d'eau est un phénomène physique représentatif du comportement hydrique du béton durci. Elle est une propriété de transfert du matériau poreux qui caractérise son aptitude à absorber et à transporter un liquide mouillant par capillarité. L'absorption est déterminée lors d'une immersion totale dans l'eau ou par succion sur une seule face. Sa mesure est un outil de caractérisation macroscopique de son réseau poreux. L'absorption d'eau est un paramètre important vis-à-vis de la durabilité des bétons. Il s'avère être un outil pratique de caractérisation du comportement hydrique des bétons. La structure poreuse des bétons est constituée de pores capillaires et de pores d'hydrates. Les pores capillaires, les plus gros, influencent fortement les propriétés de transfert des bétons surtout lorsqu'ils sont interconnectés. Pour diminuer la porosité capillaire et son interconnexion il faut réduire le rapport E/C et soigner la cure (Ollivier et Torrenti, 2008). Pour qualifier le processus d'absorption d'eau il existe plusieurs paramètres dont : l'absorption initiale, représentative de la dimension des gros capillaires, et la sorptivité, représentative du volume des capillaires fins.

L'absorption capillaire représente les principaux mécanismes de transport de l'eau et de la vapeur d'eau dans le béton. Lorsque les ouvrages en béton sont soumis à une charge hydraulique, certaines expressions permettent d'évaluer relativement facilement les profondeurs de pénétration de l'eau. La capillarité intervient donc quand le béton est en contact avec une phase liquide. Par définition, la profondeur de pénétration de l'eau est appelée plus brièvement « capillarité ». Ainsi, de l'eau peut être absorbée et retenue dans les pores du béton sous l'effet des forces des ménisques qui résultent des tensions interfaciales solide/liquide/gaz. Le béton a une structure poreuse non uniforme qui évolue dans le temps selon les conditions d'exposition. Si les phénomènes d'absorption capillaire sont

amplement étudiés dans les matériaux à base de ciment, les études témoignent généralement de la capacité du béton à absorber l'eau à travers la définition de la sorptivité. La sorptivité traduit l'échange à l'interface eau-béton sans rendre compte de la profondeur de pénétration de l'eau (Tremblay, 2009), (DeSouza et al., 1998). C'est une mesure du taux de succion capillaire d'un matériau. Plusieurs auteurs ont proposé des approches du processus de capillarité des matériaux à base de ciment. Si on considère le réseau poreux comme un ensemble de capillaires perpendiculaires à la surface d'absorption, l'équation suivante peut être utilisée pour décrire l'absorption capillaire d'un liquide en fonction de la racine carrée du temps. Ainsi, l'absorption capillaire suit une loi en fonction de la racine du temps (équation 1.a) :

$$i = S\sqrt{t}, \quad (1.a)$$

où i est la quantité d'eau absorbée en kg/m^2 et S est un coefficient de proportionnalité qui doit être déterminée expérimentalement (Washburn, 1921 ; Janz, 1997).

Le coefficient S défini par Hall (1989) comme étant la sorptivité est aussi appelé coefficient de capillarité ou coefficient d'absorption selon la variable mesurée (volume ou masse d'eau absorbée, position du front de pénétration d'eau, etc.) (Janz, 1997 ; Conciatori, 2005).

En général, les essais de sorptivité sont réalisés sur des périodes variant de quelques heures à quelques jours. La quantité d'eau absorbée par unité de surface est tracée en fonction de la racine carrée du temps. La cinétique d'absorption suit en fonction de la racine carrée du temps une courbe de pente plus ou moins décroissante qui peut être décomposée en trois phases (figure 1.9). La première phase de la courbe traduit le remplissage des plus gros pores. Cette phase correspond à l'absorption très rapide de l'eau par les pores et les vides facilement accessibles en surface pendant les toutes premières minutes. Cette portion de la courbe est souvent extrapolée jusqu'à l'origine puisque la majorité des montages ne permettent pas de mesurer la masse d'eau absorbée pendant les premières secondes. La deuxième partie de la courbe correspond au remplissage des capillaires de diamètres plus fins. Elle correspond à la saturation des pores par capillarité (Janz, 1997 ; Hazrati, 1998). Selon le système poreux et l'épaisseur de l'échantillon, la durée de cette phase peut varier de quelques heures à quelques jours. La troisième phase de la courbe tend vers une asymptote horizontale et désigne la phase où la remontée capillaire atteint sa valeur maximale, ce qui correspond donc au processus très lent de saturation progressive des bulles d'air entraîné et des pores grossiers.

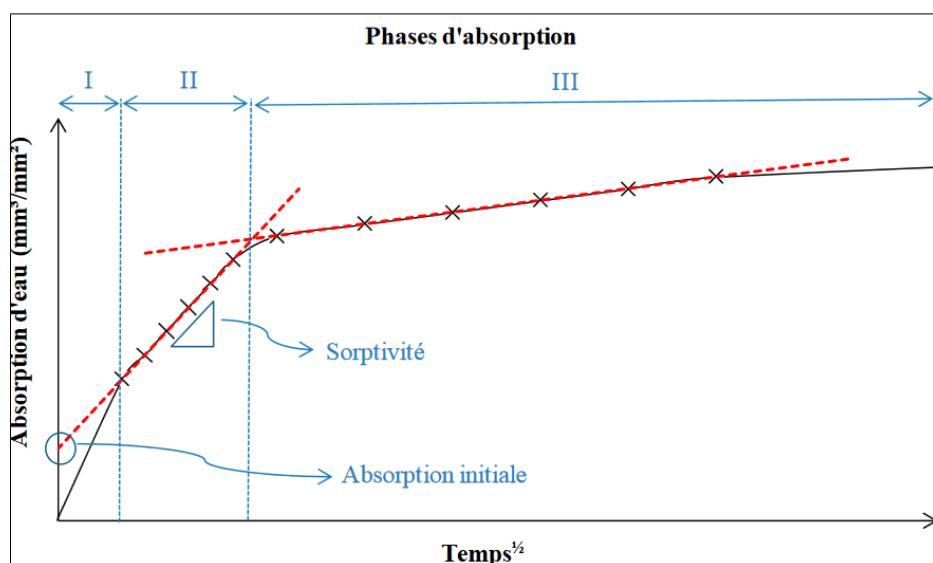


Figure 1-9 : Phases d'absorption pendant l'essai de sorptivité

En général, le terme sorptivité désigne le taux d'absorption volumique pendant la phase II. Toutefois, les chercheurs ne calculent pas la valeur de la sorptivité en se basant sur le même intervalle de temps. Dans leurs travaux, Balayssac et al. (1993) calculent la sorptivité sur la période comprise entre 1 h et 24 h alors que Bégué et Gagné (2004) la calculent entre la 10^{ème} et la 100^{ème} minute. D'ailleurs, certains chercheurs ne spécifient pas l'intervalle de temps sur lequel ils ont calculé la sorptivité (DeSouza et al., 1997 ; Janz, 1997). S'appuyant sur ces remarques, il est alors difficile de comparer les valeurs tirées de ces différentes études. D'après Hall (1989), la valeur à laquelle le prolongement de la droite de la phase II coupe l'ordonnée correspond à l'absorption initiale. Cette valeur correspondrait au volume rempli des vides accessibles en surface. Selon Balayssac et al. (1993), l'absorption initiale désigne la masse d'eau absorbée après une heure plutôt que l'ordonnée à l'origine.

Les coefficients identifiés ne sont pas des propriétés intrinsèques du matériau et sont modifiés par toute une gamme de facteurs. Goual et Rabehi, (2015) ont étudié les effets de l'augmentation du dosage en ciment (300, 350, 400 et 450 kg/m³) et de l'effet de la cure humide sur la porosité capillaire du béton d'enrobage. La figure 1.10 montre que les coefficients de sorptivité S_c et de capillarité K_c décroît en fonction du dosage en ciment. Le taux de décroissance diminue en fonction de la durée de cure et se stabilise pratiquement pour une durée de cure de 28 jours. D'après ces auteurs, la porosité capillaire diminue en fonction du dosage en ciment jusqu'à un seuil de 400 kg/m³, au-delà de ce dosage, la porosité ouverte a tendance à augmenter en raison des microfissures créées par le retrait endogène. De même, la durée de cure humide contribue à la diminution de la porosité ouverte de la zone de peau.

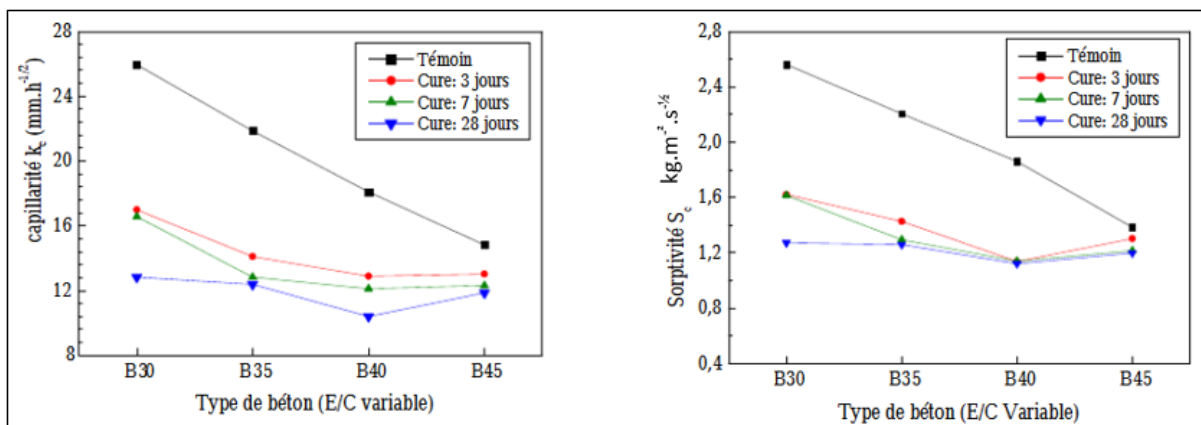


Figure 1-10 : Influence de la cure sur l'absorption capillaire et la sorptivité des différents bétons élaborés (Goual et Rabehi, 2015)

1.2.1.3 Porosité à l'eau des matériaux alcali activés

Comme pour les matériaux cimentaires, si la porosité et l'absorption d'eau d'un béton alcali activé est faible, un grand nombre d'agressions telles que l'attaque par les sulfates et acides, et le gel-dégel, peuvent être minimisées.

La porosité connectée ou la porosité accessible contrôle les propriétés de transport des matériaux AAM à l'image des OPC (Duxson et al., 2005 ; Bernal et Mejía de Gutiérrez, 2012 ; Bernal et Provis, 2014). Des auteurs comme Li et al. (2019) ce sont appuyés sur deux indicateurs communs, la porosité totale et la porosité connectée pour examiner l'influence du stéarate de calcium (CaSt) sur la porosité des matériaux à base de laitiers activés. Le stéarate de calcium est utilisé comme adjuvant pour améliorer les performances de perméabilité des laitiers activés. Les performances des matériaux au

laitier alcali activé avec deux niveaux de dosage du stéarate de calcium (4% et 8% en masse de laitier) ont été caractérisées pour un rapport E/L compris entre 0,35 et 0,45 et comparé à des échantillons de ciment Portland (OPC). D'après ces auteurs, la porosité totale des matériaux à base du laitier activé augmente avec l'accroissement de la quantité de CaSt, l'influence de CaSt dépend de sa dose (Tableau 1.2). Une autre raison pour laquelle le laitier alcali activé est plus sensible au rapport E/L est que pour une teneur donnée en Na₂O, le processus d'hydratation pour les mélanges à rapport E/L élevé est beaucoup plus lent en raison de la faible concentration alcaline (Chen et Brouwers, 2006 ; Krizana et Zivanovic, 2002).

Tableau 1-2 : Porosité totale des échantillons à l'âge de 28 jours (Li et al., 2019)

Sample	Total porosity (%)	
	W/B = 0.35	W/B = 0.45
PC	26.3	29.8
AAS-0%	24.0	34.7
AAS-4%	31.1	40.8
AAS-8%	33.9	42.9

Dans leurs travaux, Li et al. (2019) ont également évalué la porosité connectée de matériaux AAM et OPC (Figure 1.11) et ont constaté qu'il n'y a pas de variations significatives au-delà de 7 jours pour tous les échantillons d'OPC et AAM. Jiang et al. (2010) et Kendall et al. (1983) ont montré qu'au cours de l'hydratation, davantage de phases solides se forment et les pores se remplissent, ce qui entraîne une réduction de la porosité connectée. Par ailleurs, contrairement à la porosité totale, pour un rapport E/L donné, les valeurs de porosité connectée des matériaux OPC et de AAM avec ou sans CaSt restent proches. La combinaison des résultats de la figure 1.11 et du tableau 1.2 montrent que l'addition du CaSt a entraîné une augmentation de la porosité totale des AAM, alors que la porosité connectée n'est pas affectée de manière significative. Cela signifie que le CaSt a introduit des pores déconnectés dans les AAM. En effet, d'après Collins et Sanjayan, (2008) et Law et Adam, (2012), le CaSt pourrait entraîner de l'air dans le mélange et former des pores fermés à l'intérieur du AAM, ce qui pourrait ainsi engendrer une augmentation de la porosité totale.

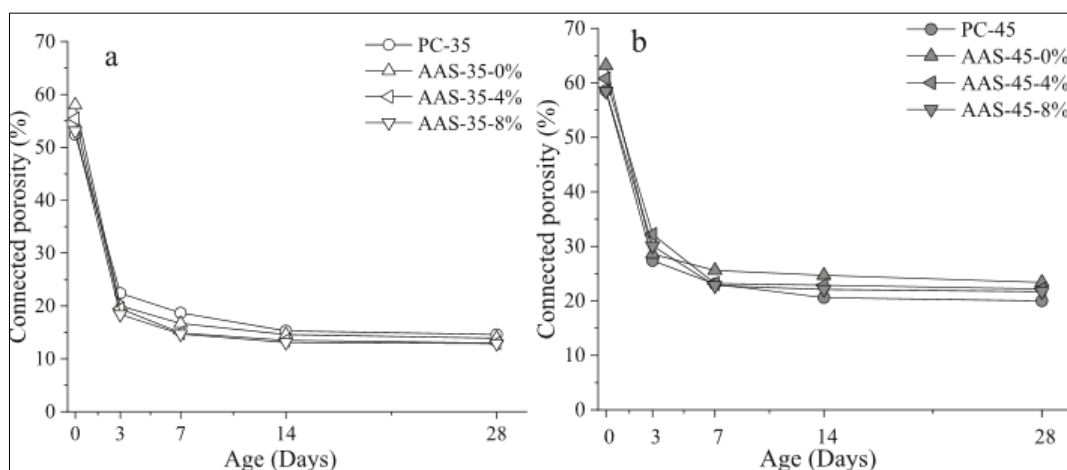


Figure 1-11 : Porosité connectée du OPC et du AAM avec ou sans CaSt : (a) E/L = 0,35, (b) E/L = 0,45 (Li et al., 2019)

Gao et al. (2016) ont étudié la porosité à l'eau à 7 et 28 jours de matériaux alcali activés présentant un rapport laitier/cendres volantes de 80/20 et 40/60 (figure 1.12). Ils ont montré que les mélanges à plus faible teneur en laitier présentent une porosité plus élevée et la porosité diminue légèrement avec l'augmentation du module d'activateur $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$. Une augmentation du module de l'activateur $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ dans une plage raisonnable (1,0 à 1,8) pourrait affiner la structure des pores en raison de l'augmentation du nombre de groupes silicates. Les silicates supplémentaires fournis par l'activateur participent au processus de réaction et finissent par faire partie des produits de la réaction. Des porosités relativement élevées des AAM ont également été trouvées par (Ma, 2013 ; Provis et al., 2012 ; Balczár et al., 2015). D'après ces auteurs, les porosités relativement élevées des AAM sont probablement dues à la teneur relativement élevée en eau liée physiquement de ce type de matériau. Collins et Sanjayan (2010) ont constaté que la porosité d'un liant activé contenant 100% de GGBFS avec un rapport eau/liant de 0,5 diminue de manière significative au cours des 90 premiers jours de réaction. L'hydratation des liants activés très riches en laitier provoque une augmentation de la tortuosité et une diminution de la porosité (Collins et Sanjayan, 2010). L'augmentation de la porosité avec l'addition de cendres volantes peut également être prédite en prenant en compte la chimie du liant ; les systèmes riches en laitier forment principalement un gel C- (A) -S-H avec une teneur en eau liée importante, tandis que les systèmes riches en cendres volantes forment N-A-S- (H), avec une faible teneur en eau liée (Juenger et al., 2011). Il a été démontré que la présence d'une plus grande quantité d'eau liée, induite par la présence de Ca supplémentaire, augmenterait la capacité de remplissage des pores mais lorsque le Ca supplémentaire était fourni par les cendres volantes de classe C l'effet dominant semblait être un raffinement des pores plutôt qu'une réduction de la porosité globale (Lloyd et al., 2009).

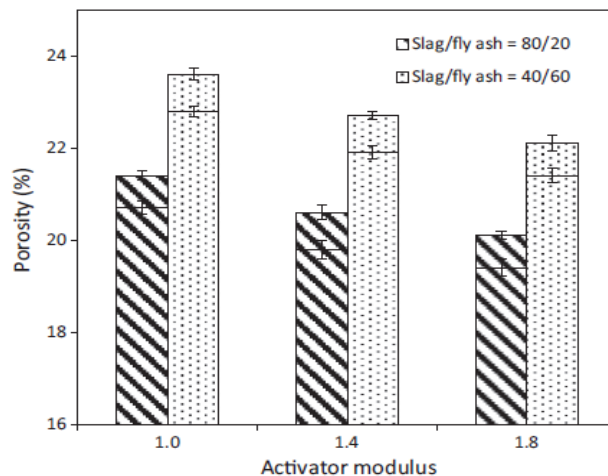


Figure 1-12 : Porosité à 7 jours de mortiers à base de laitiers/cendres volantes (Gao et al., 2016)

Ma et Ye (2015) ont également étudié la distribution des tailles de pores de trois pâtes alcali activés à base de cendres volantes (AAFA). Ils ont montré que les échantillons avec un module d'activateur $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 1.5-1.5, présentant les teneurs les plus élevées en silice et en sodium, ont la porosité totale la plus faible et une structure de pore la plus fine. Les échantillons 1.5-1.0 et 1.0-1.0, contenant moins de silice et de sodium, présentent une porosité totale plus élevée et une structure de pore plus grossière.

Criado et al. (2008) et Rees et al. (2007) ont montré que la silice ajoutée réagit avec l'espèce aluminatée (dissoute des particules de cendres volantes) et est incorporée au gel d'aluminosilicate. Ce processus de réaction conduit à une microstructure plus homogène et plus dense. L'ajout de plus de sodium augmente le pH de la solution d'activation et dissout davantage de cendres volantes, produisant davantage de produits de réaction, donnant une structure de pores plus fine. La structure plus fine des pores de l'AAFA peut être donc attribuée à une réorganisation et à un degré de polymérisation plus élevés de la structure du gel dès les premiers âges, ce qui donne une matrice plus dense avec un volume plus petit. Ce processus de réorganisation est soutenu par la formation de deux types de gel, à savoir le gel riche en Al et le gel riche en Si (Fernández-Jiménez et al., 2006), ainsi que par la formation de phases cristallines (zéolithes) (Provis et al., 2005 ; Criado et al., 2007).

1.2.1.4 Absorption d'eau et sorptivité des matériaux alcali activés

Les bétons alcali activés présentent des avantages environnementaux considérables (Collins et Sanjayan, 2008). Néanmoins, la durabilité de la zone de surface exposée doit être prise en compte. Dans la littérature, la plupart des études montrent que l'absorption d'eau des AAM est encore trop élevée. De nombreux chercheurs dont Collins et Sanjayan (2008), Bernal et al. (2011), Law et al. (2012) ont montré que pour un rapport E/L donné, la sorptivité des matériaux à base de laitier alcali activé est supérieure à celle de l'OPC. Des résultats similaires ont également été obtenus par Yang et al., (2016). D'après Collins et Sanjayan (2000), la forte sorptivité des matériaux AAM peut être due à leur connectivité élevée avec les pores et d'une grande proportion de pores fins entraînant des microfissures dans la matrice.

Pour réduire l'absorption d'eau des AAM, diverses techniques ont été utilisées : modification de la conception des mélanges et des conditions de durcissement (Balcikanli et Ozbay, 2016), ajout de minéraux inertes (Rostami et Behfarnia, 2017), ajout de fibres d'acier (Bernal et al., 2010). Certains chercheurs comme Ge, (2015), He (2003) et Maryoto (2017) ont montré que l'ajout de stéarate de calcium (CaSt) dans les systèmes AAM et OPC peut réduire considérablement l'absorption d'eau en raison de la formation de films hydrophobes à la surface des produits d'hydratation.

Li et al. (2019) ont montré que la sorptivité à l'eau des matériaux à base de laitiers activés augmente avec l'augmentation du rapport E/L et que pour un E/L donné, la capacité de sorption de l'échantillon AAM témoin ne contenant pas d'adjuvants est beaucoup plus élevée que celle de l'échantillon OPC (Figure 1.13). Leurs résultats sont similaires à ceux de Yang et al. (2016) et de Shi (1996). Pour l'échantillon AAM avec un rapport E/L de 0,45 et contenant 4% de CaSt, sa valeur de sorptivité a diminué d'environ 80%, soit la moitié de celle de l'échantillon de ciment Portland. Cela signifie que le CaSt peut réduire efficacement la capacité d'absorption de l'eau des AAM et que ces matériaux contenant du CaSt peuvent atteindre des performances bien meilleures que celles de l'échantillon OPC. Par ailleurs, l'utilisation du CaSt dans les matériaux AAM pourrait éliminer l'influence du E/L sur la sorptivité et au-delà de 4%, le CaSt n'affecterait pas leur sorptivité de façon significative.

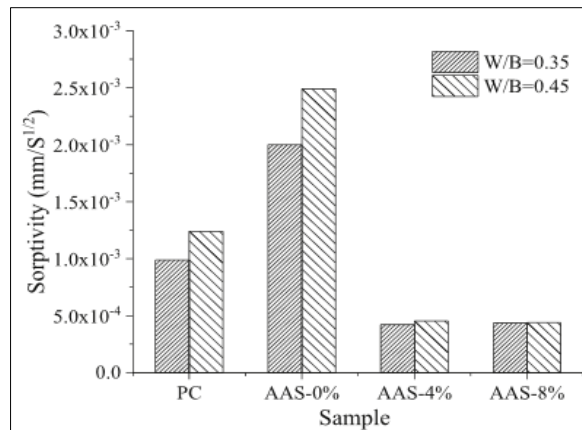


Figure 1-13 : Sorptivité dans l'eau de l'OPC et des AAM avec ou sans CaSt à l'âge de 28 jours (Li et al., 2019)

Albitar et al. (2017) ont évalué les performances de bétons géopolymères fabriqués à l'aide de cendres volantes de classe F (FA) ou de mélanges de cendres volantes et de laitiers activés (GLSS). Il ressort clairement de leur étude que le béton OPC a un taux d'absorption d'eau bien inférieur à celui des bétons géopolymères FA et FA/GLSS. D'après ces auteurs, ceci est en partie attribué à la différence de résistance à la compression et principalement au mécanisme capillaire. La différence entre les taux d'absorption des bétons à base de FA/GLSS est principalement due à la différence de résistance à la compression, car la différence de taux d'absorption ne concerne que l'absorption secondaire. L'absorption secondaire est généralement contrôlée par les vides d'air, eux-mêmes contrôlés par le rapport eau/ciment, qui influence fortement la résistance du béton. En revanche, l'absorption initiale est contrôlée par les forces capillaires. Hu et al. (2019) ont montré que la substitution des cendres volantes par des laitiers entraîne une diminution de l'absorption d'eau qui peut s'expliquer par la chimie du liant. L'inclusion de liant type laitier entraîne la formation de gels à base d'alumino-silicate hydraté de calcium (C-A-S-H), qui sont plus denses que les gels de type géopolymère (Provis et al., 2012). L'inclusion de laitier GGBFS réduit de manière significative la sorptivité des composites géopolymères, ce qui coïncide avec la microstructure plus poreuse du géopolymère à base de cendres volantes par rapport au géopolymère à base de laitier GGBFS (Ground-granulated blast-furnace slag) (Ismail et al., 2013 ; Fernández-Jiménez et al., 2005).

Shi (1996) a étudié la perméabilité à l'eau et le développement de la structure des pores de mortiers de laitiers activés par du NaOH (NH), du NaCO₃ (NC) et du Na₂SiO₃ (NS) (Figure 1.14). L'auteur a montré que les caractéristiques de la structure des pores des mortiers varient selon les activateurs alcalins. Les mortiers au laitier activés par Na₂SiO₃ présentent la porosité la plus faible et la structure de pore la plus fine, tandis que les mortiers au laitier activés par NaOH, ont la porosité la plus élevée et la structure de pore la plus grossière. Les mortiers NS présentent une porosité nettement inférieure à celle des mortiers OPC. Il existe une différence significative en terme de distribution de la taille des pores entre les deux mortiers : les mortiers PC ont une distribution continue sur la taille des pores mesurée allant de 50 à 12 000 Å, tandis que les mortiers NS ne contiennent que des pores inférieurs à 100 et supérieurs à 2000 Å. À 3 et 7 jours, le volume cumulé des pores diminue rapidement avec l'augmentation du rayon des pores inférieurs à 1 000 Å. À 28 et 90 jours, la distribution de la taille des pores des mortiers NC était très similaire à celle des mortiers NS : seuls les pores inférieurs à 300 et supérieurs à 2000 Å ont été mesurés. Les mortiers NH ont la porosité la plus élevée parmi les quatre

mortiers pour un âge donné et présentent des pores uniformément répartis sur la plage de tailles de pores mesurée.

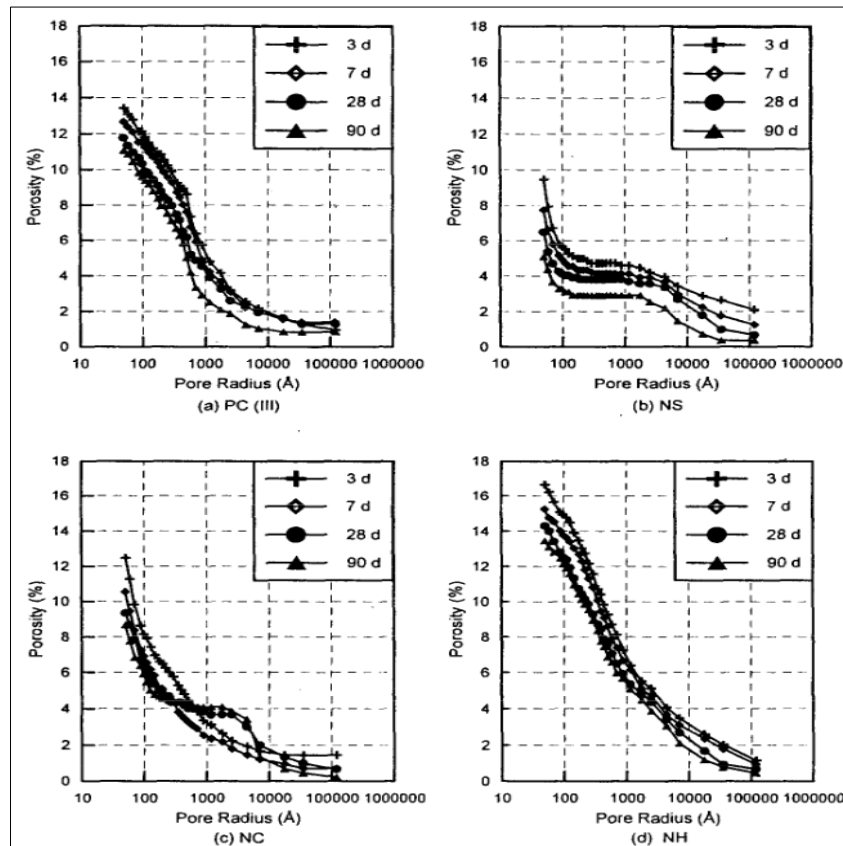


Figure 1-14 : Volume poreux cumulé de mortiers à base de laitier activé et de ciment Portland (Shi 1996)

Bernal et al. (2011) ont étudié les performances de bétons à base de laitiers activés contenant 300, 400 et 500 kg de laitier par m^3 de béton frais et activés par du silicate de sodium. Ces auteurs ont constaté qu'une teneur plus élevée en liant dans les échantillons conduit à une absorption d'eau nettement plus faible, cohérente avec une porosité réduite et une structure de pores raffinée. Le coefficient d'absorption capillaire est plus étroitement lié à la porosité totale et à la structure des pores. Le béton contenant 300 kg/m^3 de laitier possède des pores de plus grand rayon, car la teneur en liant est insuffisante pour remplir complètement les espaces entre les agrégats avec des produits de réaction denses. Fournir donc plus de liant (400 kg/m^3) permet de remplir cet espace. Les valeurs de sorptivité sont également en bon accord avec celles rapportées par Wassermann et al. (2009) pour des bétons de ciment Portland formulés avec 200 kg/m^3 d'eau et des teneurs en ciment comprises entre 313 et 450 kg/m^3 .

Cette revue de la littérature a montré que les AAM à base de laitiers ont des porosités assez similaires à celle du ciment Portland. Cependant, les AAM à faible teneur en Ca ont des porosités supérieures aux AAM à base de laitiers et au ciment Portland. Les porosités et absorption capillaire des AAM sont dépendantes du dosage et de la chimie du liant.

1.2.2 Retrait

Le béton une fois coulé subit plusieurs types de retraits. Leur importance est modulée en fonction du temps et des conditions d'utilisations. C'est une déformation se produisant en l'absence de chargement extérieur. Le retrait est une réduction de volume que subit le béton lors de l'hydratation du ciment constituant ainsi une limitation importante à l'utilisation optimale de ce matériau (Aitcin et al., 1997). Il existe plusieurs types de retraits tels que le retrait plastique, le retrait de séchage, le retrait endogène, le retrait thermique (Figure 1.15). Dans les matériaux OPC et AAM ces types de retrait, selon les circonstances peuvent ou non, se produire de façon simultanée et indépendante les uns des autres.

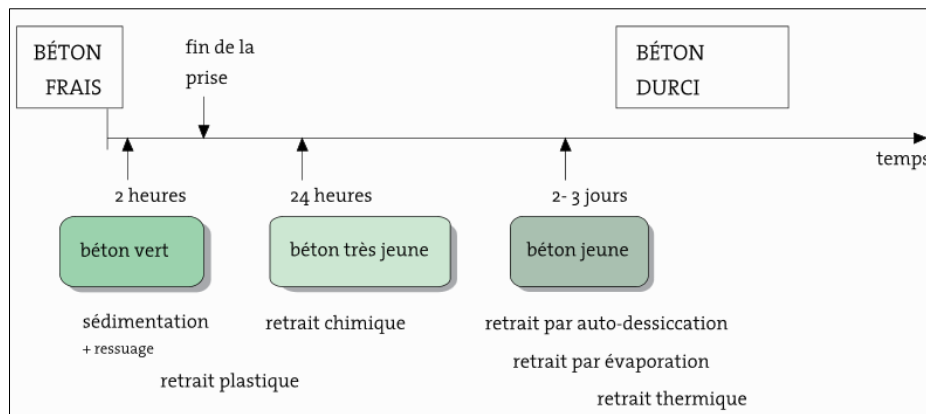


Figure 1-15 : Présentation schématique des phénomènes engendrés par les modifications dans le transport d'humidité (Ployaert, 2006)

1.2.2.1 Notions de retrait endogène

C'est un type de retrait qui a une origine chimique appelé « la contraction de Le Chatelier » et une origine physique qui est l'autodessiccation. Le retrait endogène d'origine chimique a été découvert pour la première fois par Le Chatelier en 1900 à partir de deux expériences : le volume absolu des produits d'hydratation est inférieur à la somme des volumes absolus de l'eau et du ciment anhydre. Le retrait chimique se poursuit tant que progresse l'hydratation du ciment. Il est donc une conséquence directe de l'hydratation du ciment.

Dès que le volume des hydrates formés est d'environ 8 à 12% plus faible au volume des composants initiaux tels que le ciment anhydre et l'eau de départ, le retrait endogène se déclenche et engendre une diminution du volume externe apparent après la prise du béton (Kosmatka et al, 2011). Le retrait endogène d'origine physique est donc une conséquence de la contraction Le Chatelier. Il ne se produit que lorsqu'aucun échange hydrique ne se fait avec l'environnement (matériau scellé). Après la prise, il fait apparaître des vides dans la pâte de ciment hydraté (vides capillaires) qui ont pour effet de diminuer le taux d'humidité interne (autodessiccation). Il y a alors un processus de réorganisation de l'eau dans la pâte de ciment qui provoque une contraction que l'on désigne par le retrait endogène. En milieu scellé avant la prise du ciment, le retrait endogène est un retrait chimique relié directement à la réaction d'hydratation. Après la prise, le retrait endogène représente une somme du retrait chimique et du retrait d'autodessiccation.

1.2.2.2 Notions de retrait de séchage

Ce type de retrait est un phénomène de dessiccation et se développe dans le béton durci. Il est la part supplémentaire de retrait par rapport aux retraits endogène et thermique. Il commence son développement à la surface du béton par où s'évapore l'eau interne du béton (Aitcin et coll., 1997). L'évaporation de l'eau contenue dans les capillaires est la principale cause du retrait de séchage.

Lorsque le degré d'hygrométrie de l'air ambiant est inférieur à celui qui se trouve dans le réseau capillaire, l'eau qui n'a pas été utilisée par les réactions d'hydratation s'évapore du matériau. La contraction du béton est causée par les forces de tension développées dans les ménisques.

Cette partie commence à traiter le cas des matériaux au ciment Portland.

1.2.2.3 Retrait endogène et de séchage dans les matériaux cimentaires

Le retrait est la principale cause d'instabilité du volume et de la formation de fissures dans les structures en béton. Dans un béton il est dû soit à la perte d'humidité dans l'environnement soit à l'auto dessiccation qui engendre un retrait endogène dès le plus jeune âge. Dans les matériaux cimentaires, le retrait endogène est le résultat du retrait chimique lié à l'hydratation des particules de ciment dans le béton (Holt, 2001). Ce retrait se traduit par des contraintes internes élevées et une fissuration précoce (Lura et al., 2009). Ces éléments compromettent les performances de durabilité à long terme notamment la résistance à la corrosion, la réaction alcali-silice et le gel-dégel. La mesure des deux composants de retrait du béton durci (endogène et séchage) est généralement réalisée en mesurant le retrait en conditions endogènes (en scellant l'éprouvette pour éviter l'échange d'humidité) et en conditions de dessiccation (en exposant l'éprouvette à l'air ambiant). Pour le ciment Portland, le retrait endogène est relativement faible car le rapport eau/ciment est assez important donc l'eau excédentaire par rapport à l'hydratation complète du ciment corrige partiellement les effets de l'autodessiccation.

Le retrait endogène est une déformation du matériau présentant un caractère inéluctable vu sa dépendance vis-à-vis de l'hydratation du ciment. C'est une déformation qui découle de la combinaison de deux phénomènes (figure 1.16). Le premier phénomène est le retrait chimique dit « contraction de Le Chatelier » (phase 1) qui résulte de la contraction du matériau dès la mise en contact des grains de ciment avec l'eau. Les hydrates formés collent les grains de ciment non hydratés à partir d'un certain degré d'avancement de la réaction d'hydratation (phase 2) et les granulats les uns aux autres (phénomène de prise). Suite à l'apparition progressive d'un volume gazeux à l'intérieur des pores du matériau lié à la consommation de l'eau par la réaction d'hydratation, la variation volumétrique n'est plus égale à la déformation observable du squelette d'hydrates (phase 3). Cette contraction du matériau (appelé retrait d'autodessiccation) se caractérise par une désaturation progressive de la porosité capillaire liée à l'hydratation du ciment, d'où une diminution de l'humidité relative interne.

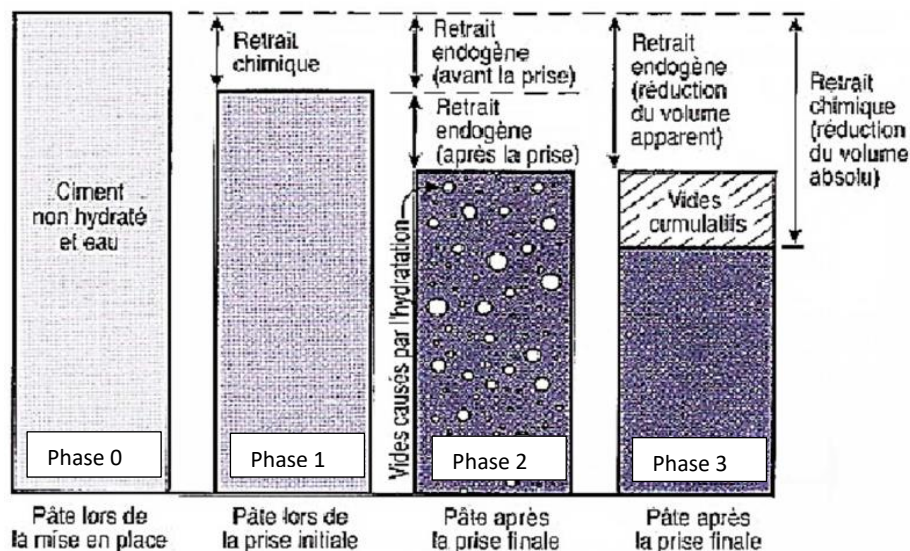


Figure 1-16 : Changement de volume de la pâte fraîche et durcie causé par le retrait chimique et endogène (Kosmatka et al., 2011)

Hua, (1992) a montré que « la contraction le Chatelier » se produit librement jusqu'à ce que le durcissement du squelette d'hydrates s'oppose à la diminution de volume qui découle de l'hydratation. Ce phénomène engendre une dépression dans l'eau interstitielle des pores capillaires qui provoque un changement de phase liquide-vapeur et conduit ainsi à une autodessiccation de la matrice cimentaire.

En raison de la rigidité de la structure de la pâte de ciment durcie (figure 1.17), Hammer (1999) a montré que la diminution du volume externe apparent engendré par le retrait endogène est bien inférieur à la diminution du volume absolu engendré par le retrait chimique.

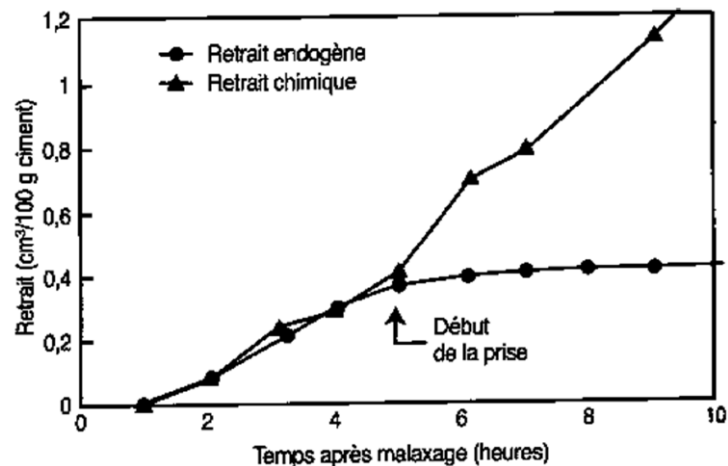


Figure 1-17 : Relation entre le retrait endogène et le retrait chimique de la pâte de ciment à jeune âge (Hammer, 1999)

Au cours de l'hydratation continue, il y'a apparition d'un réseau gazeux connecté dans les pores. Ce réseau gazeux avec la phase liquide produit simultanément l'interface liquide/gaz occasionnant l'apparition de tensions capillaires. Ces dernières doivent être compensées par une contraction de la matrice cimentaire qui se traduit à l'échelle macroscopique par le retrait endogène. D'après la loi de Laplace appliquée à un pore cylindrique, plus le diamètre des pores est petit, plus les tensions capillaires sont importantes. Ce phénomène conduit à une autodessiccation et donc à un retrait endogène plus important. Copeland et Bragg, (1995) ont montré que l'évolution du retrait endogène ne peut se faire que lorsqu'il y a un déficit d'apport d'eau. Lorsque le rapport E/L diminue ($E/L < 0,42$), le retrait endogène augmente (Holt, 2001). Ce retrait apparait également si le béton présente une teneur élevée en fines. Tazawa et al. (1995) ont également montré que plus le ciment est fin, plus il développe un retrait endogène important qui débute plus tôt.

Dans les matériaux cimentaires, trois mécanismes physiques sont généralement avancés pour expliquer le phénomène de retrait endogène :

- Le mécanisme de dépression capillaire traduisant l'autodessiccation au sein de la porosité capillaire : ce mécanisme s'explique par la formation de ménisques à l'interface liquide/gaz au niveau de la porosité capillaire. Au niveau de ces ménisques, il existe des forces de tensions s'exerçant sur les parois capillaires. Par diminution de l'humidité relative interne, ces forces deviennent de plus en plus importantes et entraînent la contraction du volume apparent de la pâte de ciment hydraté.

- Le mécanisme de variation de tension superficielle correspondant au départ de l'eau adsorbée sur le squelette solide : dans la pâte de ciment, dès qu'il n'y a pas d'absorption d'eau sur les surfaces solides, des tensions superficielles du squelette solide engendrent le retrait.

- Le mécanisme de la variation de pression de disjonction lié à l'auto-dessiccation au sein des nanopores des hydrates : ce mécanisme d'autodessiccation est liée à l'interaction entre deux surfaces solides recouvertes de molécules d'eau absorbées. L'épaisseur de la couche d'eau adsorbée dépend de l'humidité relative locale à une température donnée. Lorsque deux surfaces sont trop proches, leurs couches adsorbées respectives ne peuvent pas atteindre leur épaisseur dictée par l'humidité environnante (Ferraris et Wittmann, 1987). Ces couches génèrent donc des pressions de disjonction (gonflement), dues à l'apparition d'une zone d'adsorption empêchée, qui auront tendance à éloigner les deux surfaces et ainsi gonfler le matériau (Figure 1.18). La pression disjonctive étant fonction de l'humidité relative, lorsque celle-ci diminue, l'épaisseur de la couche adsorbée baisse et les particules se retrouvent plus proches (les surfaces solides s'approchent), ce qui conduit à un retrait dans le matériau (Beltzung et Wittmann, 2005).

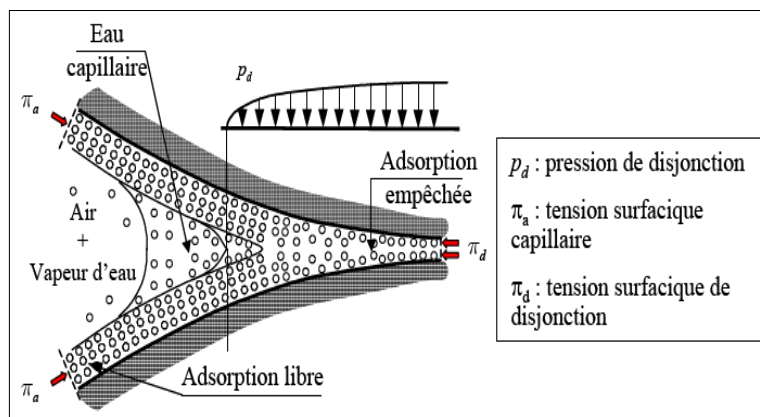


Figure 1-18 : Schéma de la pression de disjonction (adsorption empêchée) (Bazant, 1972) et (Bissonette, 2019)

Pour le retrait de séchage, l'origine de sa variation dimensionnelle ne fait pas aujourd'hui l'unanimité dans la communauté scientifique, mais il semblerait que les mécanismes soient similaires à ceux du retrait endogène.

La déformation de retrait de dessiccation d'un béton (éprouvette exposée à l'air ambiant), comme nous l'avons défini précédemment, est la déformation causée par le séchage (transport de l'eau liquide/vapeur vers l'extérieur) du matériau du fait du déséquilibre hygrométrique avec le milieu environnant. L'évaporation de l'eau au jeune âge (retrait plastique) ou encore l'évaporation de l'eau en excès dans les mois qui suivent le coulage (retrait de séchage) amènent les pores à perdre graduellement l'eau qu'ils contiennent. Cette évaporation s'effectue à l'intérieur des pores au niveau des ménisques à l'interface air/eau. Elle est ainsi causée par l'augmentation des dépressions capillaires dues à la diminution de l'humidité relative interne. Le retrait de dessiccation est une combinaison de phénomènes physiques conduisant à la réduction du volume apparent du matériau lors de son séchage et la pression capillaire constitue son premier mécanisme. La diminution de l'humidité relative due au séchage du matériau engendre une diminution de pression dans la phase liquide. On note ainsi une différence de pression entre l'eau interstitielle et l'air apparaît. Se forme ainsi un ménisque à l'interface avec les phases gazeuses où naissent des tensions superficielles qui appliquent une contrainte sur le squelette solide. Hansen, (1987) a montré qu'il n'existe pas de théorie unifiée pour expliquer le retrait de séchage dans l'ensemble du domaine d'humidité relative. Dans le processus global, la combinaison des différents mécanismes proposés est encore mal connue. Le mécanisme d'action du retrait de

séchage semble s'expliquer avec le niveau d'humidité relative dans l'espace poreux. D'après Baroghel-Bouny, (1998), pour une humidité relative inférieure à 40%, c'est la variation de l'énergie superficielle qui est utilisée pour expliquer le retrait de séchage. Cet auteur a aussi montré que lorsque l'humidité est comprise entre 40% et 100%, c'est la variation de dépression capillaire et l'action de la pression de disjonction entre les feuillettes de C-S-H qui sont utilisées pour expliquer le retrait de séchage. La coexistence d'une phase liquide et d'une phase vapeur génère des tensions à leur interface mettant en compression la matrice cimentaire. Lorsque le degré de saturation du béton diminue, les tensions capillaires augmentent. Au niveau macroscopique, ce processus se traduit par une déformation qui constitue le retrait de séchage.

Le retrait de séchage peut être affecté par plusieurs facteurs extérieurs tels que la température, l'humidité et le vent. Le retrait de séchage se produit intégralement dans la pâte de ciment, les granulats empêchant alors la pâte de se déformer librement. Ainsi au niveau de la pâte, le retrait dépend du rapport E/L qui fixe le taux de séchage ainsi que la quantité d'eau évaporable (Brooks, 1989). La diminution du rapport E/L engendre une diminution significative du retrait de séchage. D'après Kosmatka et al. (2011), en maintenant la quantité d'eau aussi basse que possible, notamment par diminution du volume de la pâte ou par augmentation du volume des gros granulats, le retrait de séchage peut être réduit significativement. De même, l'amplitude du retrait de séchage dépend des propriétés mécaniques du granulat : plus le module de Young des granulats est élevé, plus la déformation de retrait de séchage du béton sera faible. D'après Bogas et al. (2014), certains bétons comme ceux utilisant des granulats issus du recyclage de bétons ou des granulats légers, pour lesquels le module de Young est plus faible que celui des granulats standards, présentent des retraits de séchage plus élevés. Les granulats contenant des quantités importantes d'argiles entraînent un retrait de séchage important. Le retrait de séchage dépend aussi du type de liant utilisé. Même si la teneur en gypse semble réduire le retrait Pickett et Gerald, (1947) alors que la teneur en alumine accélère la cinétique Hewlett (2004), Neville (1996) a montré que la nature du ciment Portland semble avoir peu d'effet sur le retrait de séchage. Kosmatka et al. (2011) ont montré que les ajouts minéraux à des dosages normaux ont une influence limitée sur le retrait de séchage du béton. Cependant Brooks et Neville (1992) ont montré que les minéraux de substitution tels que les cendres volantes, les laitiers, la fumée de silice accroissent le retrait jusqu'à 60% dans le cas de taux élevé de substitution au laitier.

1.2.2.4 Retrait endogène et de séchage dans les matériaux alcali activés

Alors que le retrait endogène est un problème dans tous les bétons à faible rapport E/L, il est particulièrement problématique dans les bétons aux laitiers alcali activés. Dans les AAM, les contraintes de retrait dépendent principalement de la composition et de la finesse du laitier, du type et du dosage de l'activateur alcalin et des conditions de durcissement (Collins et Sanjayan, 2001 ; Collins et Sanjayan, 1999 ; Bakharev et Sanjayan, 1999). Les AAM typiques sont constitués de laitier de haut fourneau granulé broyé (GGBFS) contenant 3,3 à 5,5% en masse de Na_2O ajouté, d'ordinaire sous forme d'hydroxyde de sodium. Dans les laitiers activés, le principal produit d'hydratation est un hydrate de silicate de calcium faiblement basique (C-S-H). Il existe d'autres produits d'hydratation qui diffèrent légèrement en raison des différences de composition du laitier, de l'activateur, du temps de durcissement et de la température.

Lee et al. (2014) ont étudié l'influence des teneurs en laitier et en silicate de sodium sur le retrait chimique et ont montré que ce dernier augmente avec l'augmentation de la teneur en laitier (figure 1.19). D'après ces auteurs, une augmentation de la teneur en laitier dans le mélange entraîne un taux plus élevé de réaction alcaline de la pâte alcali activée. Au fur et à mesure que la teneur en laitier augmentait dans le mélange, l'augmentation de la teneur en calcium fourni par le laitier a contribué à la formation de phases plus amorphes C-N-A-S-H. En conséquence, la matrice devient plus dense et les

résistances à la compression augmentent. Ils ont également montré que le retrait chimique augmente légèrement à mesure que la teneur en poudre de silicate de sodium augmente et que le retrait chimique de tous les échantillons AAM était inférieur à celui de l'échantillon OPC.

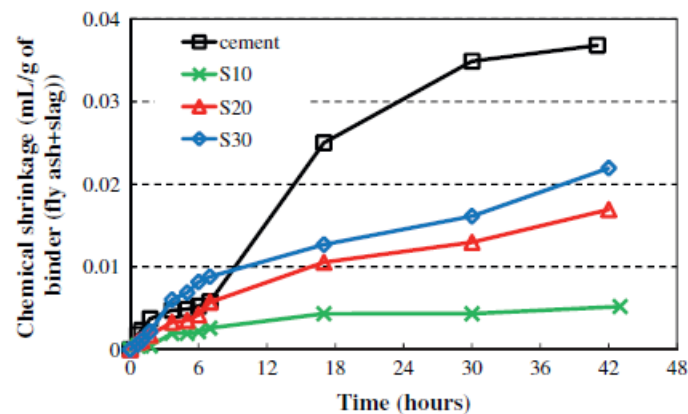


Figure 1-19 : Retrait chimique de pâtes alcali activées à base de cendres volantes/laitiers (rapport E/L : 0,34, rapports de remplacement du laitier par les cendres volantes : 0,1 ; 0,2 et 0,3) (Lee et al., 2014)

Collins et Sanjayan (1999) ont montré que le retrait endogène des AAM dû à l'auto dessiccation est lié à la réduction de la porosité totale et à une hausse du volume de mésopores lorsque la dose de silicate de sodium augmente. En effet, au fur et à mesure que le dosage de l'activateur augmente, le degré de réaction augmente et le retrait endogène attribué au retrait chimique augmente aussi (Neto et al., 2008). Dans une autre étude, Collins et Sanjayan (2000) ont montré que la distribution fine de la taille des pores est à l'origine du retrait important trouvé dans le béton activé à base de laitier. Ces auteurs indiquent cependant qu'un fluage accru, une meilleure résistance à la flexion et un module élastique plus faible pourraient réduire le risque de fissuration dans le cas du retrait empêché (Collins et Sanjayan, 1999). D'autres chercheurs ont montré qu'en fonction du dosage d'activateurs utilisés, le retrait de séchage du mortier au laitier activé est 3 à 6 fois supérieur à celui du mortier de ciment Portland (Atiş et al., 2009 ; Kumarappa et Peethamparan, 2017). De nombreuses études ont été faites sur le retrait par séchage des matériaux alcali activés, cependant il n'est toujours pas bien compris. Thomas et al. (2017) ont proposé diverses méthodes de durcissement pour diminuer le retrait par séchage des matériaux alcali activés à base de laitiers. L'utilisation d'adjuvants réduisant le retrait constitue la méthode couramment utilisée pour réduire le risque de fissuration par retrait (Sato et al., 1983 ; Ribeiro et al., 2006).

De nombreuses études ont montré que le type d'activateur alcalin est un paramètre clé dans les propriétés physiques et mécaniques des liants alcali activés (Neto et al., 2008 ; Lecomte, 2006 ; Shi, 1996 ; Bakharev, 1999). Neto et al., (2008) ont étudié le retrait des AAM en fonction de la concentration massique de NaO_2 . Ils ont constaté que l'augmentation de la concentration en NaO_2 est coordonnée à une augmentation du retrait endogène et du séchage. Cette hausse de concentration engendre aussi une élévation du degré d'hydratation. Ce qui entraîne une amplification du volume des C-S-H impliquant à son tour une réduction de la porosité totale. Chen et Brouwers (2007) et Neto et al. (2008) ont montré que le retrait chimique des laitiers activés est supérieur à celui du ciment Portland. D'après ces auteurs, comparé au ciment Portland, c'est principalement l'autodessiccation du retrait endogène qui serait à l'origine de cette forte augmentation du retrait chimique.

Kumarappa et Peethamparan (2018) ont étudié le retrait endogène avec moule ondulé de mortiers alcali activés à base de laitiers à l'aide de la norme ASTM C1698-09. Ces auteurs ont étudié l'influence de la teneur en Na_2O sur le retrait endogène et ont montré que la cinétique de retrait dépend fortement de la vitesse de réaction, de l'humidité relative interne et de la tension superficielle de la solution interstitielle. Ils ont pu constater que l'augmentation de la teneur en Na_2O de 4% à 6% et du ratio $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 0.75 à 1.5 augmente les valeurs du retrait endogène (figure 1.20). Tous les mortiers alcali activés ont des retraits endogènes plus importants que celui du ciment Portland. Dans leur étude, Atis et al. (2009) ont observé les mêmes résultats. Aydin et Baradan (2014) ont montré qu'un rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ élevé de la solution d'activation causait une augmentation du retrait de mortiers au laitier activé. Kumarappa et Peethamparan (2018) ont également étudié l'influence de la tension de surface sur le retrait endogène des mortiers alcali activés et ont montré que plus la tension de surface est élevée plus le retrait endogène est important. D'après ces auteurs, en augmentant la teneur en Na_2O , la tension superficielle augmente avec le même rapport solution/liant. Les pâtes alcali activées à forte teneur en Na_2O produisent un environnement avec un pH plus élevé pouvant entraîner une dissolution importante des grains de laitier (Deir et al., 2014). Par conséquent, les concentrations en Al, Si et Na dans la solution interstitielle devraient être élevées par rapport à un système contenant moins de Na_2O . Dans la pâte OPC, les concentrations de ces ions sont beaucoup moins élevées, ce qui entraîne une tension superficielle plus faible.

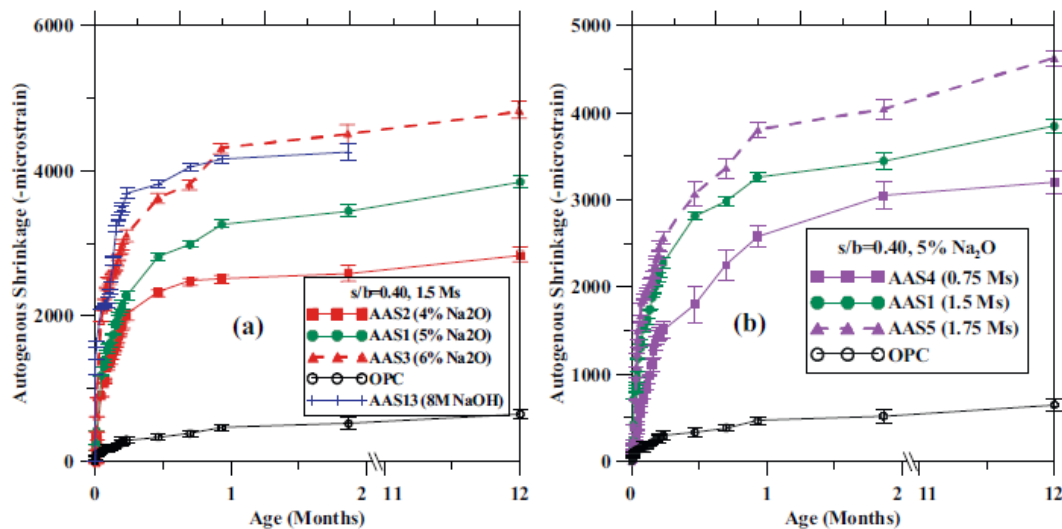


Figure 1-20 : Retrait endogène de mortiers alcali activés avec différents a) Na_2O et b) module de silice et de mortiers de ciment Portland avec $E/C = 0.40$ (Kumarappa et al., 2018)

D'autres chercheurs comme Rodrigue et al. (2018) ont étudié la déformation de retrait endogène (figure 1.21) de pâtes AAM avec des teneurs différentes en cendres volantes et en dosages en eau ajoutés. Leurs mesures ont été faites à l'aide de moule ondulé. Avec un rapport eau/liant de 0.5, ils ont constaté que les pâtes AAM présentaient des valeurs de retrait endogène largement supérieures à celles de la pâte OPC. L'augmentation des dosages en eau et de la teneur en cendres volantes entraîne une diminution du retrait endogène. L'hypothèse principale derrière ces observations semble être la disponibilité d'eau libre pendant le processus de durcissement et donc, la formation de plus grands pores capillaires dans la pâte. Par conséquent, avec l'augmentation des dosages en eau, il y a plus d'eau libre disponible pendant le durcissement de la pâte AAM, ce qui entraîne la formation d'un

grand volume de pores capillaires plus grossiers. La présence de pores plus larges entraîne un déficit volumétrique plus faible lorsque le retrait chimique se produit tout au long du processus de durcissement de la pâte. De plus, l'ajout d'eau et de cendres volantes réduit la rigidité de la pâte pendant un temps donné. Cela pourrait potentiellement réduire la sensibilité à la fissuration, en raison de la structure moins rigide de la pâte au début de réaction, lorsque la plus grande partie du retrait chimique semble avoir lieu.

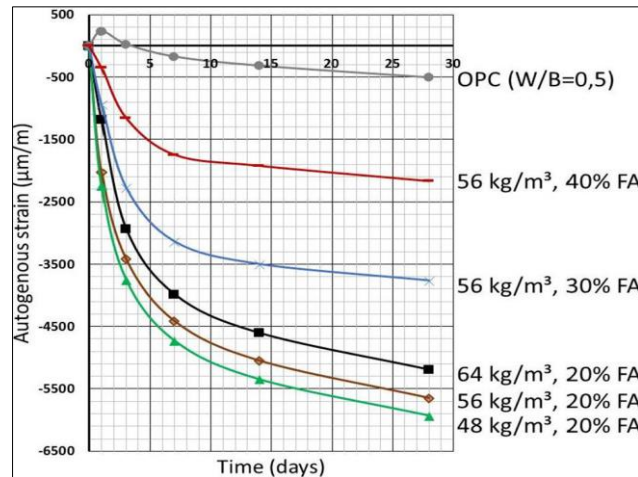


Figure 1-21: Retrait endogène (ASTM C1698) de pâtes AAM préparés avec différents teneurs de cendres volantes et dosages en eau ajoutés (Rodrigue et al., 2018)

Il existe plusieurs paramètres qui peuvent être exploités pour réduire le retrait dans les AAM. Shah et al. (1992) ont montré que l'ajout de réducteurs de retrait comme le SRA (agent réducteur de retrait) peut réduire le retrait de séchage du béton en réduisant la tension superficielle de la solution poreuse. Toutefois, son effet sur les matériaux alcali activés à base de laitier n'a pas été étudié de manière approfondie (Palacios et Puertas, 2007). Bakharev et al. (2000) ont proposé l'utilisation d'entraîneurs d'air, de superplastifiants et de réducteurs de retrait. L'addition de certains liants comme le ciment Portland (Rashad, 2013), le gypse (Chang et al., 2005) ou l'oxyde de magnésium réactif (MgO) (Jin et al., 2014) peuvent aussi réduire le retrait. D'après ces derniers chercheurs, le MgO doit être utilisé à un taux inférieur à 5% afin d'éviter la création de fissures.

Pour les géopolymères à base de métakaolin et de cendres volantes, il n'y a pas aujourd'hui suffisamment d'études qui traitent du retrait de ces matériaux et des paramètres qui l'engendrent. Yang et al. (2017) ont étudié le retrait endogène de mortiers géopolymère à base de métakaolin contenant de 0 à 30% de cendres volantes (Figure 1.22). D'après ces auteurs, le raffinement de la structure des pores de l'échantillon avec substitution des cendres volantes entraîne une augmentation de la tension superficielle du liquide interstitiel. La contrainte capillaire plus élevée entraîne une contrainte de retrait endogène plus élevée, liée à la chute interne de l'HR lors de l'autodessiccation des géopolymères (Jiang, 2005).

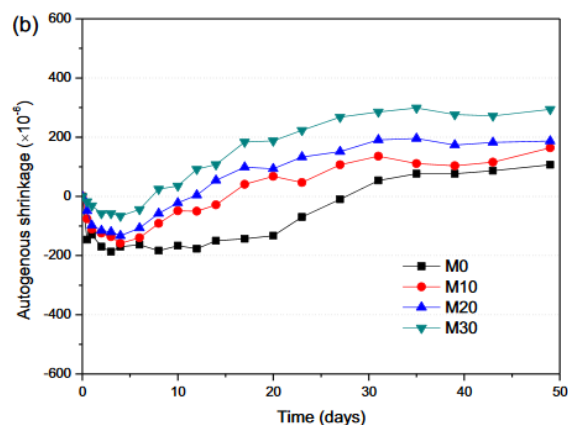


Figure 1-22 : Retrait endogène de mortiers géopolymères (S/B = 0.5) (Yang et al., 2017)

Wallah et Rangan (2006) ont étudié le retrait de séchage de géopolymères à base de cendres volantes avec deux modes de cure : thermique (60°C pendant 24h) et ambiante (figure 1.23). Ces auteurs ont montré que les échantillons qui ont subi une cure thermique ont un retrait plus faible que ceux conservés à température ambiante. Ceci peut s'expliquer par le départ par évaporation d'une grande partie de l'eau produite lors de la géopolymérisation pendant la cure thermique (Deventer et al., 2017). Après la cure thermique, l'eau résiduelle est confinée en plus faible quantité dans les micropores, ce qui fait que le retrait mesuré est faible. Une autre série d'échantillons durcis dans un four (humidité relative $\leq 10\%$) à 80 ° C montre de nombreuses fissures visibles à la surface du géopolymère, provoquées par le retrait de séchage (Zuhua et al., 2009). A des températures de durcissement plus élevées, les réactions chimiques sont accélérées et la vitesse de polymérisation augmente (Alonso et Palomo, 2001). Pour obtenir un géopolymère sans fissures, l'humidité devrait être suffisante pendant le durcissement. Un phénomène similaire a été trouvé pour le géopolymère à base de métakaolinite par Perera et al. (2007). D'après ces auteurs, pour obtenir un géopolymère dans un état exempt de fissures, il convient d'éviter un séchage rapide lors du durcissement. Le durcissement à une humidité relative supérieure (par exemple 70%) est préférable à celui à une humidité relative plus basse (par exemple 30%).

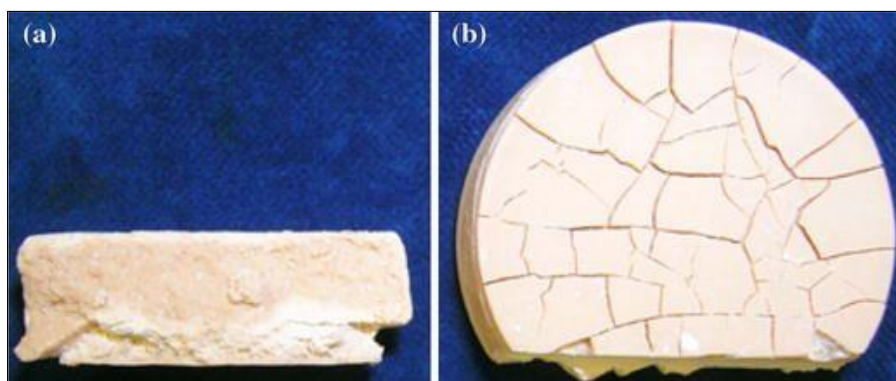


Figure 1-23 : (a) Géopolymère durci à 22°C/24h ; 80°C/24h montrant une fissure sur le côté de l'échantillon. (b) nombreuses fissures sur la face supérieure du géopolymère durci à 22°C/24h ; 70%HR, 40°C/6h (Perera et al., 2007)

D'après Perera et al. (2007) les besoins en eau varient en fonction de la composition, les faibles ratios molaires Na/Al nécessitant un peu plus d'eau. Les compositions avec Si/Al = 1,86 et Na/Al <0,8 avaient

une tendance accrue à se fissurer, bien que la perte en eau soit presque identique. La porosité ouverte la plus faible a été obtenue pour le géopolymère de composition $Si/Al = 2,14$ et $Na/Al = 0,87$, mais des fissures se sont développées après un an. Cette fissuration latente est due à la perte d'eau. Kenzuel et al. (2012) dans leur étude définissent une teneur en eau « structurale », dont le départ cause le début du retrait. L'augmentation de cette teneur en eau minimale conduit à un retrait plus important. Ces auteurs ont montré qu'un rapport Si/Al plus élevé se traduit par un retrait plus important qu'ils interprètent par une quantité plus importante d'eau mobilisée dans le gel ou alors l'augmentation du pourcentage de pores capillaires.

Dans la littérature, la majorité des travaux réalisés montre des retraits endogènes et de séchage élevés des matériaux à base de laitiers activés par rapport au ciment Portland. Cependant pour les matériaux géopolymères, à faible teneur en Ca, il n'y a pas aujourd'hui suffisamment d'études portant sur l'étude de leur retrait. On constate toutefois que ces matériaux ont des retraits moins élevés que les formulations à base de laitiers.

1.2.3 Gel/dégel

Le cycle gel-dégel est l'une des principales causes de la dégradation du béton dans les régions froides. Sa résistance au gel dans les régions soumises à de basses températures est un aspect important à considérer lors de la conception de bétons. Les dégradations résultent des variations de volume liées à la congélation de l'eau dans le béton lors du refroidissement et du dégel lors du chauffage ultérieur. Plusieurs normes internationales ont été conçues pour analyser les dommages internes dus au gel.

1.2.3.1 Gel-dégel des matériaux cimentaires

Les bétons exposés aux conditions atmosphériques sévères subissent assez souvent des cycles de gel et dégel pendant leur durée de vie. L'eau qui pénètre à l'intérieur des pores potentiellement polluée par des sels de déverglaçage (chlorure de calcium ou de sodium) versés en surface gèle et donc augmente de volume générant ainsi des tensions à l'intérieur du béton qui provoquent des fissurations et écaillage. Le volume d'air occlus est généralement d'environ 1 à 2 %, teneur non suffisante pour faire face à la variation de volume de l'eau qui gèle. Pour résister à ce phénomène, il faut augmenter le volume d'air en entraînant une certaine quantité à l'aide d'un adjuvant chimique (agent entraîneur d'air). Afin d'évaluer la durabilité au gel des bétons, le guide LCPC prescrit une méthodologie permettant d'estimer la résistance au gel interne et la résistance à l'écaillage. Les normes NF P18-424 et NF P18-425 permettent de déterminer la résistance au gel de bétons durcis. La première norme définit un essai de gel direct par cycles de gel dans l'eau et de dégel dans l'eau (gel sévère) et la deuxième par cycles de gel dans l'air et de dégel dans l'eau (gel modéré).

1.2.3.1.1 Endommagement causé par le gel

Le gel est l'une des principales causes de dégradation du mortier et du béton (Marzouk et Kajiu, 1994 ; Cao et Chung, 2002). Le risque de gel varie en fonction des conditions de température et d'humidité. Ainsi, le gel modéré se manifeste lorsque la température moyenne est comprise entre $-1^{\circ}C$ et $-5^{\circ}C$. Ce sont les modifications répétées et alternées de température (température positive à température négative) qui après un certain nombre de cycles peuvent conduire à la dégradation du béton (Powers et Helmuth, 1953). Les dégradations dépendent de la vitesse de descente en température, du nombre de cycles et de la durée du gel. Les dégradations occasionnées par le gel peuvent être de deux types : une microfissuration interne et un délitage de la zone superficielle (dégradation superficielle), appelé

écaillage, sous l'effet conjugué des cycles de gel-dégel et des sels de déverglaçage. Ces deux types de dégradations ont pour origine des processus différents et ne surviennent pas nécessairement en même temps lorsque les bétons sont exposés aux cycles de gel-dégel. Pour la fissuration interne, il s'agit d'une dégradation qui touche toute la masse de béton soumise à des cycles de gel-dégel. Cette dégradation se manifeste par l'apparition d'une intense microfissuration du béton non seulement en surface mais aussi à l'intérieur de la masse de béton. La fissuration interne du béton diminue la performance du béton en réduisant ses caractéristiques mécaniques (résistances à la compression et à la traction, module élastique) et en augmentant sa perméabilité. Par exemple, un béton fortement attaqué par le gel interne peut perdre presque toute sa cohésion. L'entraînement de bulles d'air est une solution pratique qui permet de prévenir ce type de dommage. Mindess et al. (2003) ont montré qu'avec de l'air entraîné, une très faible dilatation se produit et une contraction se manifeste lorsque le béton est maintenu à des basses températures alors qu'une pâte de ciment sans air se dilate de façon importante lors du gel.

Quant à l'écaillage, il s'agit d'un mode de dégradation qui touche surtout la surface du béton en contact avec le milieu externe. L'écaillage se manifeste par le décollement progressif de petites particules de pâte qui ont souvent la forme de petites écailles.

Un béton soumis à une température légèrement inférieure à zéro (- 3 à - 4°C) voit une partie de l'eau contenue dans la porosité geler. Dans la zone atteinte par le gel, des cristaux de glace se forment dans les plus gros capillaires, créant un déséquilibre thermodynamique qui va déclencher une migration de l'eau des capillaires les plus fins vers les capillaires dans lesquels l'eau est gelée (l'eau dans les capillaires les plus fins restants à l'état liquide). La détérioration du béton est causée par le phénomène de déplacement de l'eau à l'intérieur de la pâte de ciment, ce qui crée des pressions élevées. Aujourd'hui, l'accroissement des pressions hydrauliques dans les capillaires, engendré par ces mouvements de l'eau interne non gelée vers les « fronts de congélation » (Powers, 1949), ainsi que les pressions osmotiques créées par les différences de concentrations en sels dissous entre l'eau située à proximité de l'eau gelée et celle non gelée présente dans les capillaires fins (Powers et Helmuth, 1953), sont considérés comme la cause principale des dégradations des bétons. D'après ces derniers auteurs, l'eau libre dans les capillaires n'est pas pure ; elle contient des concentrations plus ou moins importantes de diverses substances, dont principalement les alcalis (Na_2O et K_2O). Lors du gel, seule l'eau pure est transformée en glace. Lors du refroidissement du béton et de la formation des premiers cristaux de glace, la concentration de l'eau non encore gelée dans le capillaire augmente. Cette augmentation locale de la concentration crée un gradient de concentration et donc un mouvement d'eau depuis la solution la plus diluée (pores de gel de C-S-H) vers la plus concentrée (pores capillaires). La glace étant composée d'eau pure, il reste donc moins d'eau liquide dans le capillaire pour une même quantité de substances dissoutes. Un réajustement osmotique s'impose donc, ce qui se traduit par une attraction de l'eau liquide des capillaires plus petits vers les plus gros. Ces pressions (hydrauliques et osmotiques) peuvent localement fissurer la pâte de ciment si elles sont supérieures à la résistance à la traction de la pâte. Toutes ces théories impliquent un déplacement de l'eau libre à travers la pâte de ciment, créant des pressions dommageables pour le béton de ciment.

La présence d'un réseau de bulles d'air est une condition suffisante pour assurer la résistance au gel interne d'un béton traditionnel (Pigeon, 1989). Les dégradations de gel interne ne se produisent pas lorsqu'il existe dans le béton un réseau de petites bulles d'air, dense et homogène, permettant le déplacement de l'eau ou lorsque la quantité d'eau gelable est suffisamment faible (c'est le cas de

certaines BHP qui ont une compacité très élevée). Les bulles d'air entraîné offrent des espaces (vases d'expansion) permettant à la phase liquide en mouvement de s'y accumuler et d'y geler sans créer de dommage. Pour protéger la pâte, il faut que les bulles d'air soient suffisamment rapprochées pour faire en sorte que les contraintes internes générées par le gel soient inférieures à la résistance ultime de la pâte. La majorité des chercheurs s'accordent pour dire qu'afin d'avoir une protection adéquate contre le gel, il faut une quantité d'air égale à 9 % du volume du mortier. Le concept de facteur d'espacement représente la demi - distance moyenne entre deux parois de bulles d'air, autrement dit la distance moyenne maximale que l'eau doit parcourir pour atteindre une bulle d'air, qui dans ce cas joue le rôle de vase d'expansion. La quantité d'air naturellement incorporée au béton ne suffit pas à garantir une bonne résistance au gel (Guide technique, 2003). La présence d'un bon réseau de bulles d'air induit par un entraîneur d'air est donc nécessaire et il en convient d'en vérifier ses caractéristiques.

1.2.3.1.2 Paramètres influençant la dégradation au gel

Les causes de dégradation du béton peuvent être liées à la composition du béton, au dosage en ciment, au rapport E/L trop élevé et à l'absence d'adjuvants entraîneurs d'air (pour créer un réseau de microbulles d'air réparti de façon homogène dans la masse du béton) et réducteur d'eau (pour diminuer le rapport eau/ciment).

La détérioration par des cycles de gel-dégel d'un matériau cimentaire peut se révéler par l'observation de sa microstructure. Pigeon (1984) et Chabannet (1994) ont montré qu'au niveau des hydrates, les C-S-H étaient stables vis-à-vis du gel-dégel. Par contre, la portlandite peut être dissoute lors des migrations de la solution interstitielle pour recristalliser dans les zones de plus forte porosité ou dans un endroit où la rétention d'eau est favorisée : la zone de contact entre la matrice et les granulats. Ce phénomène est, de plus, facilité par l'augmentation de la solubilité de la portlandite à basse température (Afridi et al., 1990 ; Tenoutasse et al., (1989). La pâte de ciment se décalcifie et ce processus peut en accroître la porosité (Pigeon, 1984). Cependant, le principal phénomène révélateur de l'altération du béton par l'action du gel-dégel est l'apparition de fissurations internes (Jacobsen, 1995). D'après cet auteur, on peut noter une évolution de la répartition poreuse, l'action du gel-dégel engendrant une augmentation de la porosité totale. Tenoutasse et al. (1989) relie la vulnérabilité d'un mortier à son taux de mésopores (entre 0,57 et 0,11 μm) : plus cette catégorie est importante, plus la durabilité est faible. Chabannet, (1994) ; Okada et al. (1981) ; Pigeon, (1984) ; Sadouki et al. (1988) et Tenoutasse et al. (1989) ont montré que la liaison pâte-granat joue un rôle important dans la résistance aux cycles de gel-dégel. En diminuant le rapport eau/liant, on augmente la compacité et donc, on diminue la taille de cette interface. D'après Pigeon (1984), en limitant la taille de l'interface, on diminue en même temps la température de congélation de l'eau à cet endroit. Chabannet (1994) a montré que la quantité de portlandite aux interfaces pâte-granulats représente un point de faiblesse. En effet, lors du gel-dégel, les transports d'eau pourront accéder jusqu'à ces interfaces et les fragiliser.

1.2.3.2 Gel-dégel des matériaux alcali-activés

Dans la littérature il existe très peu d'études sur la résistance aux cycles gel/dégel des AAM. Certains de ces tests rencontrés dans la littérature sont résumés dans le [Tableau 1.3](#). Quelques autres travaux peuvent être trouvés dans le livre de Pacheco-Torgal et al. (2015). On peut constater que la méthode de test la plus utilisée est la norme ASTM C666, pour laquelle le module d'élasticité dynamique relative, le changement de masse et de longueur sont utilisés comme indicateurs du degré d'attaque. La norme ASTM C-666 prescrit deux procédures pour la détermination de la résistance aux cycles gel/dégel. Dans

la première procédure, le gel et le dégel ont lieu dans l'eau : c'est le gel sévère. Dans la seconde procédure, le gel a lieu dans l'air mais le dégel dans l'eau : c'est le gel modéré. Dans la plupart des travaux de recherches, c'est le gel sévère qui a été utilisée. De plus, la résistance à la compression est souvent utilisée par certains auteurs comme principal indicateur (Škvára et al. 2005 ; Steinerova 2011).

Le gel-dégel est traité par le comité technique RILEM 247-DTA (test de durabilité des matériaux alcali activés), mis en place en 2012 et présidé par le professeur John L. Provis. Il est prévu que les groupes de travail fourniront un ensemble de recommandations basées sur des essais de conceptions standardisées des AAM selon des protocoles d'essai de gel-dégel spécifiques. Les recommandations se concentreront sur la réponse aux questions suivantes :

- Quelle est la meilleure méthode pour tester, dans un environnement de laboratoire, la durabilité probable de la résistance au gel d'un liant ou d'un béton alcali activé selon des modes de dégradation spécifiques ?
- Quels sont les paramètres de la conception du mélange et/ou du conditionnement des échantillons qui ont le plus grand impact sur les résultats des tests, et comment ceux-ci correspondent-ils aux probables performances en service ?
- Quelles recommandations peut-on faire pour que la formulation d'un AAM soit aussi résistant que possible au gel-dégel ?

Tableau 1-3 : Résumé des conditions de test gel/dégel utilisées dans plusieurs travaux

Work	Material	Standard*	Type	Indicators	Specimen (mm)	Curing time (days)	Freeze-thaw environment	Cycles
(Douglas et al., 1992)	AAS	ASTM C666	Concrete	RDME Mass change Length change	76x102x390	14 (moist curing)	Aqueous	500
(Gifford et al., 1996)	AAS	ASTM C666	Concrete	RDME Mass change	75x75x350	14 (moist curing)	Aqueous	300
(Fu et al., 2011)	AAS	ASTM C666 GB/T 50082-2009	Concrete	RDME Mass change	100x100x400	14 (moist curing)	Aqueous	300
(Škvára et al., 2005)	AAFA	CSN 72 2452	Mortar	Comp. strength	40x40x160	28 (lab. temp. and 40% RH)	Aqueous	150
(Rostami & Brendley 2003)	AAFA	ASTM C666	Concrete	Mass change	75x75x355	14 (moist curing)	Aqueous	300
(Sun & Wu 2013)	AAFA	ASTM C666	Mortar	RDME Mass change Comp. strength	23.5x23.5x50.8	14 (moist curing)	Aqueous	300
(Steinerova 2011)	AAMk	--	Mortar	Comp. strength Young's modulus Flex. strength	40x40x160	28 (ambient temp.)	Aqueous	25

RDME = resistance dynamic module elasticity

Škvára et al. (2005) ont étudié la résistance au gel des matériaux géopolymères à base de cendres volantes (AAFA). Différentes formulations, avec et sans agent d'entraînement d'air (AEA), ont été étudiées en mesurant les variations de masse et de résistance à la compression. Les auteurs ont constaté que, pour les mortiers sans AEA, la masse n'avait pas changé de façon significative après 150 cycles. Aucun dommage ni déformation n'a pu être détecté après 150 cycles (Figure 1.24). La résistance à la compression a été réduite de 70% par rapport aux mortiers du même âge dans des conditions normales, c'est-à-dire avec un durcissement à 23 ° C et à 100% d'HR. Pour les mortiers avec AEA, la diminution de la résistance était plus faible, mais la résistance apparente était plus faible en raison des

bulles d'air. Leurs résultats montrent clairement que les matériaux géopolymères AAFA étudiés possèdent une excellente résistance au gel. Des résultats similaires ont été trouvés lors de l'étude menée par Sun et Wu (2013) sur des mortiers AAFA.

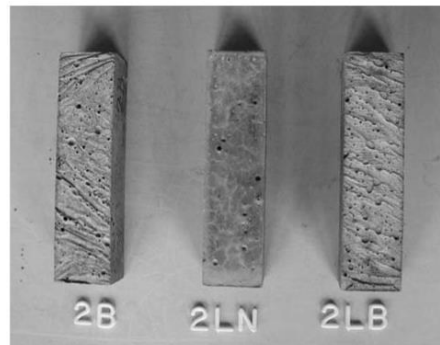


Figure 1-24 : Eprouvettes géopolymères après 150 cycles de gel-dégel (Škvára et al., 2005)

Fu et al. (2011) ont analysé la résistance au gel/dégel de bétons alcali activés à base de laitiers (AAS), avec différents rapports laitier/activateur (A1 à A5), conformément aux normes ASTM C666 et GB/T-50082-2009 en mesurant le module d'élasticité dynamique et le changement de masse (Figure 1.25). Dans cette étude, aucune addition d'AEA n'a été notifiée. Les auteurs ont trouvé une excellente résistance au gel/dégel avec un module d'élasticité dynamique relatif de 90% à 300 cycles et des pertes de masses inférieure à 1%. Ils ont constaté également que dans les couches superficielles les dégâts liés au gel-dégel étaient très limités et qu'après 300 cycles les bétons ont une structure très compacte. Shi (2012) a testé la résistance au gel-dégel des échantillons géopolymères préparés à partir de cendres de classe F selon la norme ASTM C 666. Il a montré que, sans AEA, ces géopolymères étaient incapables de passer le test parce qu'ils ont subi une dégradation complète après seulement 100 -120 cycles. En revanche, l'ajout d'une petite quantité d'AEA (0,25 à 1,5% par masse de cendres) a permis à ces géopolymères de résister à 300 cycles de gel-dégel et de conserver plus de 90% de leur module élastique.

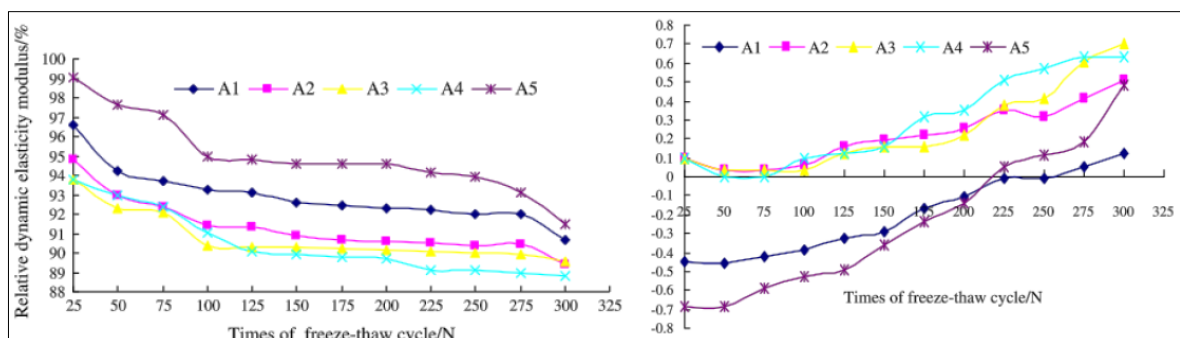


Figure 1-25 : Variation du module d'élasticité dynamique (à gauche) et variation massique (à droite) de bétons AAS (Fu et al., 2011)

Rostami et al. (2003) ont également étudié le comportement aux cycles gel/dégel dans un environnement aqueux de matériaux géopolymères à base de cendres volantes (AAFA) selon la norme ASTM C666. Les auteurs ont mesuré le module dynamique, la résistance à la compression et à la flexion et le changement de masse. L'effet de l'ajout d'un AEA aux formulations a également été analysé. Les résultats ont montré que le béton présentait une bonne résistance à la traction. Cependant, ils ont

constaté que l'AEA ajouté au béton n'améliorait pas la résistance au gel/dégel, contrairement aux résultats obtenus par Škvára et al. (2005).

Bien qu'il n'existe que peu de travaux sur la résistance au gel/dégel des AAM, les résultats des tests montrent généralement une très bonne résistance de ces matériaux aux cycles de gel-dégel. L'ajout d'un agent d'entraînement d'air (AEA) aux bétons à base de ciment Portland augmente la résistance aux cycles de gel-dégel. À l'inverse, un tel ajout dans les bétons AAM semble avoir l'effet inverse (Rostami et Brendley, 2003). Ces auteurs ont constaté que les mélanges contenant des agents entraînement d'air couramment utilisés pour augmenter la durabilité au gel-dégel n'augmentaient pas la durabilité de l'AAM (Figure 1.26). Les échantillons AAM avec AEA présentent une légère desquamation après 40 cycles de gel-dégel, tandis que les échantillons d'AAM sans AEA ne montrent pas d'écaillage. Cela est probablement dû au fait que l'entraînement d'air a considérablement réduit la résistance de l'AAM. Les échantillons AAM avec AEA avaient une résistance en compression 10 à 30% plus faible que les échantillons AAM sans AEA. Il semble qu'une structure de pores uniforme ne se soit pas formée. Dans tous les cas, l'entraîneur d'air utilisé n'a pas amélioré les propriétés. Sur la base de ces résultats, l'AAM sans AEA fonctionnera correctement dans les environnements extérieurs pour les applications de construction. Cependant, certains travaux mentionnent une légère amélioration si l'AEA est utilisé (Škvára et al., 2005 ; Gifford et Gillott, 1996b). Comme le montrent ces travaux sans AEA, il semble que l'AEA n'est pas nécessaire dans les systèmes AAM pour obtenir un liant résistant au gel.

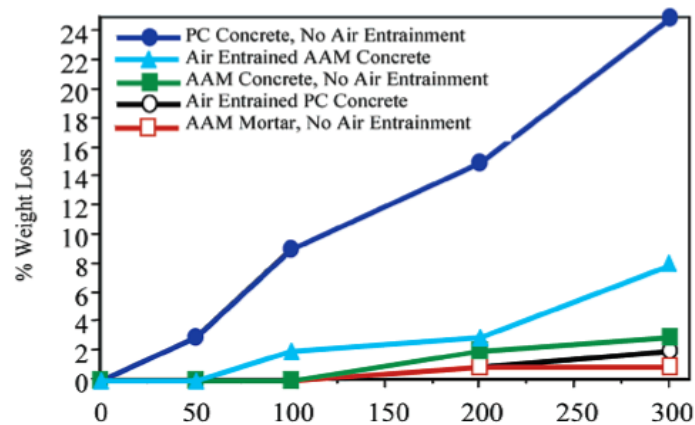


Figure 1-26 : Durabilité au gel/dégel de béton OPC et AAM (Rostami et Brendley, 2003)

Aliques Granero (2018) a montré que l'ajout d'AEA n'a pas la même influence pour les laitiers activés (AAS) que pour l'OPC. Dans l'OPC, l'AEA est plus efficace pour introduire des vides supplémentaires dans le béton. Cependant, l'AAS fonctionne très bien avec une faible quantité d'entraîneur d'air, contrairement à ce qui se passe avec l'OPC. Les valeurs recommandées du facteur d'espacement et de la surface spécifique ne semblent pas s'appliquer de la même manière pour l'AAS que pour les bétons OPC. Par conséquent, ces recommandations devraient être révisées pour les bétons AAM.

Davidovits et Comrie (1988), puis Davidovits et al. (1990), dans deux études sur la durabilité à long terme des géopolymères basées sur des observations de mortiers archéologiques, ont noté que les géopolymères à base de sodium n'étaient pas résistants aux températures négatives et que seul le mortier contenant Na et K avait résisté au fil du temps lorsqu'ils étaient dans des régions sujettes à la survenue régulière de températures glaciales. Ensuite, Hermann et al. (1999) ont effectué un essai de

gel-dégel sur des ciments géopolymères selon la norme ASTM D 4842 (cycles entre -20°C et +20°C), et n'ont observé aucune diminution de la résistance à la compression après 13 cycles de gel-dégel, aucun dommage de surface, et une perte de masse totale ne dépassant pas 0,06%. Quelques années auparavant, Kukko et Mannonen (1982) ont effectué des essais de gel-dégel sur du béton à base de laitier activé sans entraînement d'air et ont constaté que la résistance à la compression augmentait après 100 cycles de gel-dégel (-20°C dans l'air et 20°C dans l'eau).

Steinerova (2011) a montré la relation entre les propriétés des mortiers géopolymères à base de métakaolin et leur structure poreuse. Le liant géopolymère a été préparé à partir d'un mélange de métakaolin (pur à 90%) avec une solution d'hydroxyde de sodium et de silicate de sodium (avec des rapports molaires Si/Al = 1,4, Na/Al = 1 et H₂O/Na = 7,14), et un rapport eau/métakaolin de 0,74. Après avoir été démoulé à 24 h, les échantillons de mortier ont été placés dans des sacs en plastique scellés à température ambiante pendant 28 jours avant d'être analysés. L'étude de la résistance au gel-dégel a consisté à comparer la résistance moyenne à la compression de six échantillons après 25 cycles de gel-dégel (cycles de 24 h entre -18°C et 20°C), et la résistance moyenne de six échantillons conservés à température ambiante comme témoins. Le module de Young a été mesuré après 25 cycles. Les résultats ont montré que les géopolymères pouvaient tolérer les 25 cycles de gel-dégel si ils contenaient suffisamment de sable (plus de 34%), sinon la structure poreuse nanométrique et l'absence de mésopores de 1 à 8 mm ne permettaient pas au mortier de résister au gel. La dégradation de la matrice géopolymère ne contenant qu'une petite quantité de sable pourrait être due à un manque de place pour l'eau gelant dans le réseau poreux. Selon les auteurs, l'expansion de l'eau combinée à la contrainte interne de la matrice était également soupçonnée d'être une cause de dégradation des échantillons avec de faibles quantités de sable, un simple trempage étant suffisant pour détruire la matrice géopolymère pure (apparition soudaine de fissuration au contact de l'eau). L'augmentation de la teneur en sable (34% à 82%) a permis aux mortiers de résister aux cycles de gel-dégel sans présenter de fissuration, car ils sont restés au-dessus de la limite de 75% des résistances des témoins.

Bucher et al. (2011) ont étudié la résistance au gel d'un béton de métakaolin activé par une solution de silicate de sodium et d'hydroxyde de sodium, sans entraînement d'air. La résistance à la compression du béton a atteint 55 MPa à 28 jours. Le test de gel-dégel était basé sur la norme française NF P18-424, sur des éprouvettes de 7 cm x 7 cm x 28 cm (testées à 28 jours). Il a été constaté que l'absence d'entraînement de l'air entraînait d'importantes pertes de masse après seulement 40 cycles de gel-dégel (figure 1.27).

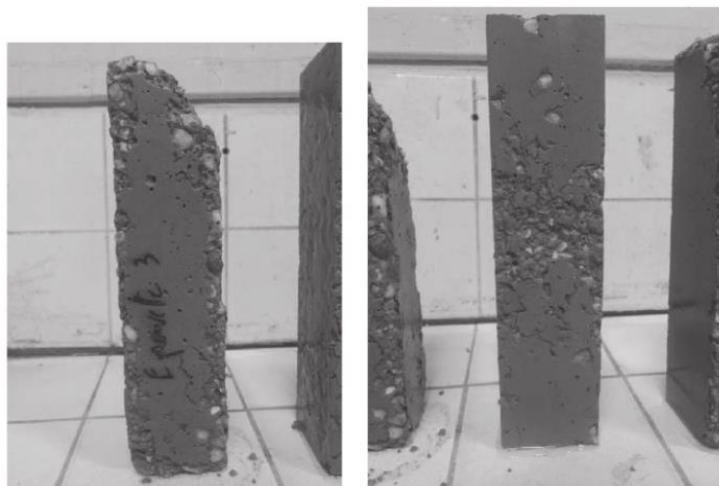


Figure 1-27 : mortiers géopolymères à base de métakaolin sans AEA après 40 cycles de gel-dégel (Bucher et al., 2011)

Le livre de Shi et al. (2005) rapporte de nombreuses études sur la résistance au gel des systèmes à base de laitiers activés menées à l'Institut de génie civil de Kiev dans les années 1980. Glukhovsky (1979) et Glukhovsky et al. (1988) ont étudié l'effet de l'activateur sur la résistance au gel des laitiers activés AAS et ont conclu que le béton AAS au silicate de sodium avait généralement la structure la moins poreuse, la résistance la plus élevée et la meilleure résistance au gel. Il a été constaté que ces bétons pouvaient résister entre 300 et 1 300 cycles de gel-dégel. D'autres bétons utilisant l'hydroxyde de sodium comme activateur n'ont résisté qu'à 200-700 cycles (ce qui était néanmoins meilleur que le béton de ciment Portland pour une résistance donnée). Il a également été noté que la basicité du laitier avait un effet sur la résistance au gel, c'est-à-dire que le béton fait de laitier acide présentait les pires performances. Timkovich (1986) a complété ces résultats en déclarant que le béton de laitier activé au silicate de sodium, quelle que soit la basicité du laitier utilisé, présentait une meilleure résistance au gel que le béton de laitier activé par le carbonate de sodium et le béton de ciment Portland. Enfin, Skurchinskaya et Belitsky (1989) ont constaté qu'aucune détérioration visible ne pouvait être observée sur le béton à base de laitier activé au silicate de sodium après 45, 60 et 100 cycles de gel-dégel dans 5% NaCl, MgSO₄ et CaCl₂, respectivement.

Cette revue de la littérature a montré que les AAM ont une bonne résistance face aux cycles gel-dégel. Cependant, les connaissances actuelles sur les aspects de durabilité des matériaux AAM ne permettent pas de prédire leur comportement dans le temps et nécessitent donc des recherches plus approfondies. Des tests in situ et à l'échelle du laboratoire sont encore nécessaires pour généraliser les connaissances sur la résistance au gel de tous ces types de matériaux. Plusieurs tests accélérés ont été utilisés dans la littérature pour évaluer leur résistance au gel, mais il convient de souligner que les tests accélérés sont parfois loin de la réalité, donc un retour d'informations est encore nécessaire pour confirmer les résultats de laboratoire. La durabilité liée au gel-dégel concerne deux formes de dommages, mais la littérature a tendance à traiter principalement des problèmes liés à la fissuration interne. Les mécanismes responsables des dommages dus au gel-dégel sont principalement physiques et sont maintenant bien connus pour le ciment Portland, tout comme les moyens de les réduire. Il est connu que l'utilisation de l'AEA réduit efficacement les dommages en créant un réseau de bulles d'air. Cependant, ces substances chimiques sont généralement combinées avec de l'eau et leur stabilité et leur efficacité en présence d'une solution fortement alcaline (comme le silicate de sodium) restent à étudier.

1.2.4 Carbonatation

La carbonatation est une réaction entre le dioxyde de carbone de l'air (CO₂) et la pâte de ciment Portland. La carbonatation des pâtes de ciment Portland est connue pour être une réaction lente conduisant à la formation de carbonate de calcium insoluble dans la structure. La diminution du pH locale peut se traduire par une initiation de la corrosion de l'acier. Elle est l'une des pathologies qui dégradent les structures d'ouvrages en béton armé et est un phénomène indissociable de ce matériau de construction. Le béton non armé est composé essentiellement de liants minéraux et de liquide et dans cet état les risques de corrosion n'existent pas. Par contre le béton armé repose sur l'introduction d'éléments métalliques pour constituer l'armature du béton. Dans ce cas il existe des risques de corrosion. La carbonatation atmosphérique est un des mécanismes parmi les plus importants vis-à-vis

de la durabilité du béton. Les mécanismes de réaction et les conséquences de cette réaction sur les structures sont largement connus et de nombreux tests standardisés existent pour évaluer la cinétique et l'impact de cette réaction. Après une description des phénomènes de carbonatation dans la matrice de ciment, une revue de la littérature existante sur la réaction de carbonatation et les conséquences dans les matériaux alcali activés sera présentée. Dans la littérature, il existe un nombre restreint d'études publiées évaluant la carbonatation des matériaux AAM. Cette partie commence à traiter le cas des matériaux au ciment Portland.

1.2.4.1 Carbonatation des matériaux cimentaires

La carbonatation est l'un des processus de dégradation les plus nocifs et peut affecter de manière drastique à long terme la durabilité des infrastructures civiles (Hobbs, 2001 ; Glasser et al., 2008). Le dioxyde de carbone de l'air, sous forme gazeuse, peut pénétrer dans le béton par le réseau poreux ou par les fissures. En présence d'eau confinée dans les pores les plus petits, le dioxyde de carbone engendre une réaction chimique avec la pâte de ciment hydraté, dite de carbonatation. Dans ces conditions, Ollivier et Vichot, (2008) ont montré que le gaz est dilué et forme du carbonate en solution selon la réaction suivante :



Le CO_2 en solution peut prendre différentes formes en fonction du pH de la solution considérée [Pascal, 1968 ; Valsaraj, 1996].

- Si le pH de la solution des pores est inférieur à 4, il se forme de l'acide carbonique : équation (1.b)
- Si le pH est compris entre 6 et 10.5, on obtient la formation de l'ion bicarbonate : équation (1.c)
- Si le pH de la solution est supérieur à 10.5, l'ion carbonate est le produit majoritaire en solution : équation (1.d).

Avant la carbonatation ou tout autre mécanisme d'attaque chimique, l'équation (1.d) correspond au cas des solutions interstitielles de matériaux à base de ciment Portland fortement basiques. Cependant au cours de la carbonatation, le pH de la solution interstitielle diminue, passant d'environ 13 à un pH inférieur à 9. Les domaines de valeurs du pH durant la carbonatation sont donnés à la [figure 1.28](#).

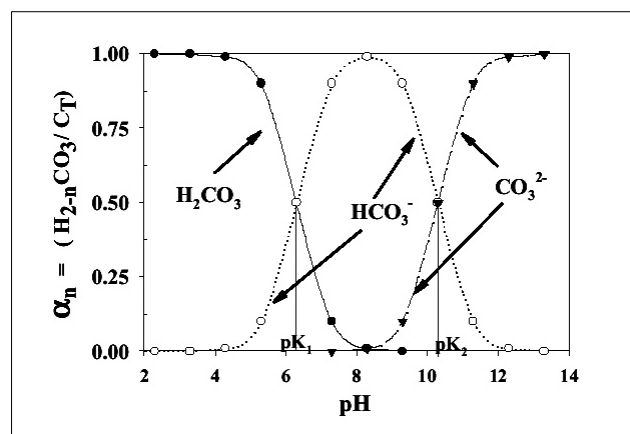
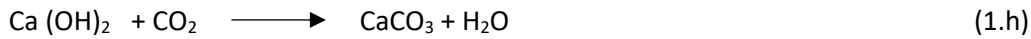


Figure 1-28 : Forme possible du CO₂ dissous en fonction du pH de la solution (Thiery, 2005)

La portlandite joue un rôle important vis-à-vis des réactions de carbonatation. Suite à sa dissolution qui se manifeste en deux phases (équation 1.e et 1.f), des ions hydroxydes se forment en solution. La principale réaction qui se produit dans la solution de pore de ciment après la formation du carbonate est la conversion des produits d'hydratation du ciment, en particuliers l'hydroxyde de calcium Ca(OH)₂ en carbonate de calcium insoluble selon l'équation (1.g) (Usdowski, 1982 ; Cowie et Glasser, 1992). Les ions calcium libérés précipitent avec les ions carbonatés pour former du carbonate de calcium.



Dans une démarche simplifiée, le processus réactionnel de carbonatation de la Portlandite est donné par la réaction chimique de l'équation (1.h) :



Le carbonate de calcium existe sous trois formes polymorphiques : vatérite, aragonite et calcite. En conditions standards de température et de pression, la calcite est la forme la plus stable (Plummer et Busenberg, 1982). La vatérite et l'aragonite ne sont présentes qu'en faibles quantités et à court terme dans les matériaux cimentaires carbonatés.

Au cours de la carbonatation du Ca(OH)₂, l'intervention groupée des phases gazeuse, aqueuse et solide est donnée à la figure 1.29 :

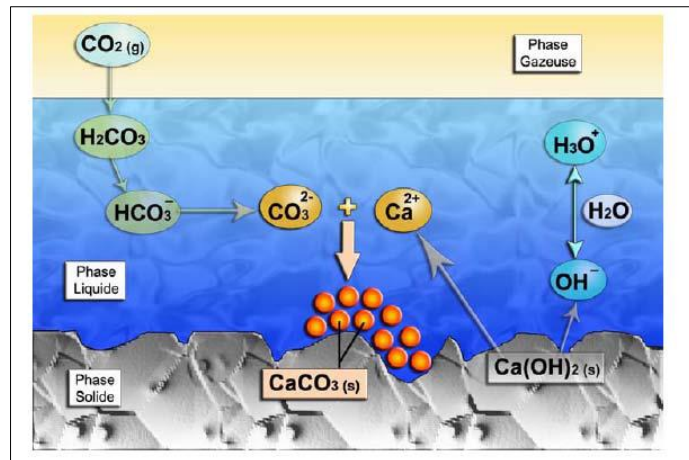
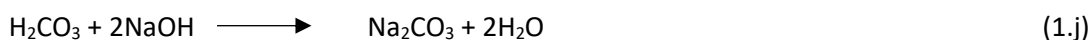
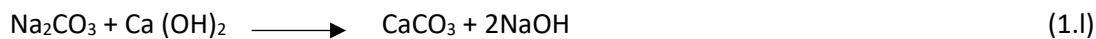
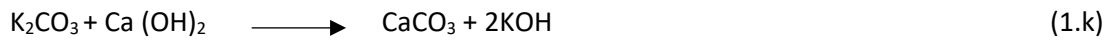


Figure 1-29 : Processus de carbonatation de la Portlandite (Thiery, 2005)

Il convient de noter toutefois que les bases (NaOH et KOH) présents en petites quantités dans la solution de pores du ciment peuvent également être carbonatés. Leur dégradation par le CO₂ s'opère selon les équations (1.i) et (1.j) :



La présence en solution d'un carbonate alcalin (sodium ou potassium) augmente la solubilité de l'hydroxyde de calcium, qui peut ensuite être carbonaté en plus grande quantité selon les équations (1.k) et (1.l) (Chaussadent, 1999 ; Miragliotta, 2000) :



Les signes visibles de la corrosion d'une infrastructure civile (rouilles, fissurations, éclatements de béton) sont les conséquences de différentes réactions chimiques endogènes. Ces réactions ont débuté bien avant que les désordres ne se manifestent. Schématiquement, on distingue deux phases dans le processus de développement de la corrosion : la phase d'initiation et la phase de propagation (Figure 1.30).

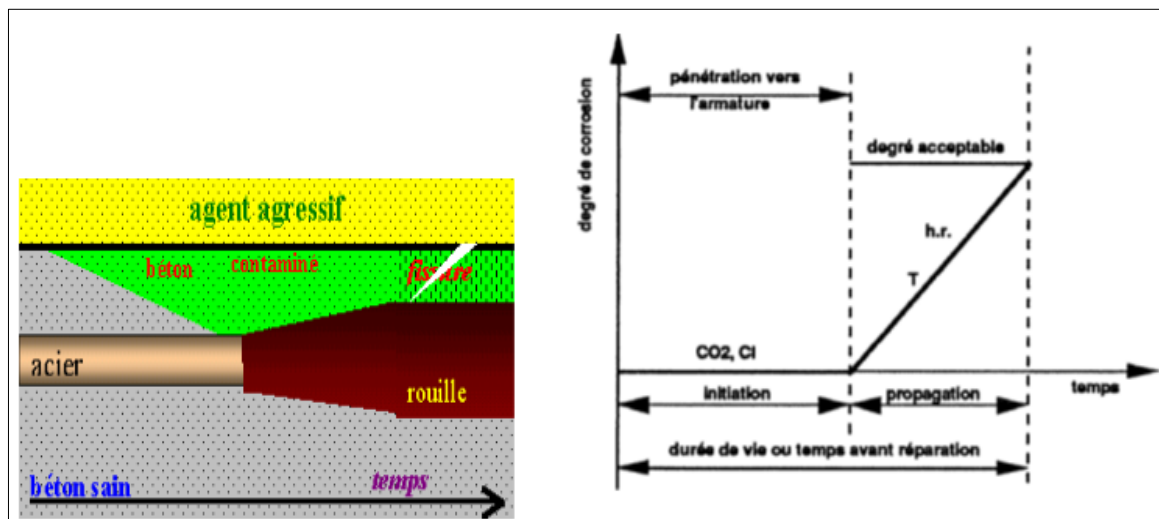


Figure 1-30 : Schéma de corrosion des armatures au cours du temps, (Tuutti, 1982 ; Chaussadent, 2000)

La carbonatation est contrôlée par des paramètres physiques tels que la température, l'humidité relative ainsi que la durée et le type de cure. Etant donné que l'étape initiale du processus global de carbonatation du béton est la solubilité du CO_2 , Chaussadent (1999) a montré que la vitesse de carbonatation sera donc plus élevée en hiver qu'en été. D'après cet auteur, lorsque la température diminue, la portlandite a tendance à se dégrader plus vite. De Ceukelaire (1993) a montré que l'humidité relative détermine la teneur en eau du béton. Il a observé que pour une valeur de HR > 70%, la fraction de pores rempli d'eau augmente et ralentit la diffusion du CO_2 au sein du matériau. Chaussadent (1999) a montré que pour une HR de 66%, la quasi-totalité de la porosité des C-S-H est remplie par la phase liquide. La carbonatation est également liée aux propriétés du matériau tels que le type de liant, la composition de la solution interstitielle ainsi que sa porosité et sa perméabilité. Dans leur projet d'études, Pollet et al. (2007) ont mis en évidence l'influence du type de ciment en comparant le coefficient de carbonatation de chaque ciment avec celui du ciment CEM I 42.5 R. Ils ont constaté qu'à rapport E/C et dosages identiques, les ciments composés de cendres volantes (CEM II et CEM V) et de laitiers de haut fourneau (CEM III) ont un coefficient de carbonatation plus important comparé au ciment Portland. Ils ont également constaté que la carbonatation s'accroît à mesure que la teneur en laitier augmente. Le rapport E/L a une grande importance sur l'interconnexion du réseau poreux et donc sur la perméabilité du matériau et la diffusivité des différentes espèces (gazeuse ou ioniques) (Chaussadent, 2000). La profondeur de carbonatation double lorsque le rapport E/L passe de 0.5 à 0.8 (Papakadis et al., 1992).

1.2.4.1.1 Conséquences de la carbonatation sur les matériaux cimentaires

La conséquence la plus néfaste de la carbonatation du béton correspond à la dissolution de la portlandite (équation 1.g). Cette dernière étant la plus importante source d'hydroxyde de la pâte de ciment permet de maintenir un pH élevé de 12,5. Au cours de la carbonatation, la consommation de l'hydroxyde (OH^-) induit une réduction du pH de la solution interstitielle jusqu'à atteindre une valeur inférieure à 9. Un pH inférieur à 9 est nuisible pour les structures renforcées car à cette valeur de basicité l'armature en acier perd sa couche de passivation et se corrode facilement (Pourbaix, 1974). Dès que la corrosion est déclenchée, il en découle un éclatement et une fissuration de la structure (Figure 1.31).



Figure 1-31 : Exemples d'éléments corrodés par carbonatation (Chaussadent, 1999)

La carbonatation des matériaux cimentaires entraîne une évolution de leur teneur en eau. Les réactions de carbonatation précédentes ont montré qu'une partie de l'eau chimiquement liée aux hydrates est libérée durant la carbonatation. Séchés à 105°C , la teneur en eau évaporable des matériaux cimentaires carbonatés augmente (Pihlajavaara, 1968). Durant la carbonatation, par gammadensimétrie, Thiery (2005) observe une augmentation du taux de saturation en eau liquide. Cette augmentation a des origines physiques et chimiques, respectivement liée à la diminution de la porosité générée par la carbonatation et à la seule carbonatation de la Portlandite.

Durant la carbonatation, une diminution de la porosité engendre une augmentation des propriétés mécaniques. La formation de la calcite renforce la microstructure (Chaussadent, 1999). Pour la plupart des bétons, la précipitation du carbonate de calcium se traduit par une amélioration de la compacité de la structure. Beaucoup d'études scientifiques ont montré qu'après carbonatation, le module d'élasticité et la résistance mécanique des matériaux cimentaires s'accroissent (Ait-Mokhtar, 2002 ; Hornain, 1976). Certaines études ont également montré un accroissement du module de Young et de la résistance à la traction (Pihlajavaara, 1976 ; Meyers, 1949). Pour les bétons à base du ciment CEM I, la carbonatation peut entraîner un accroissement jusqu'à 30% de la résistance à la compression et la flexion (Lea, 1970). Cependant, De Ceukelaire (1993) a montré qu'après carbonatation, les propriétés mécaniques des bétons à base de ciments aux laitiers de hauts fourneaux se dégradent du fait de l'augmentation de leur porosité.

La carbonatation induit deux principaux effets qui s'avèrent antagonistes (Chaussadent, 1999) :

- Elle permet d'améliorer la résistance mécanique et la résistance aux eaux agressives
- Elle réduit la protection chimique des structures renforcées (armatures)

D'autre part, la dissolution du CO_2 dans la solution interstitielle pourrait entraîner la formation de carbonates et provoquer une efflorescence qui se manifeste par l'apparition de cristaux blancs à la surface du matériau. Cette dissolution engendre la croissance de cristaux de sels sur la surface. Ce dépôt sous forme de taches blanchâtres provenant d'une condensation ou d'une remontée capillaire communément appelé efflorescence est un phénomène généralement inoffensif. Dans les matériaux cimentaires, l'efflorescence est constituée de carbonate de calcium (équation 1.g). En effet, l'hydroxyde de calcium soluble de la solution de pore migre vers la surface du matériau et réagit avec le dioxyde de carbone de l'air pour former du carbonate de calcium insoluble dans l'eau (Kresse, 1989 ; Norsuzailina et Sinin, 2013 ; Bensted, 2000). Le dommage de ces efflorescences est purement esthétique et peut disparaître sous l'effet de la pluie. Par contre une efflorescence intense peut causer une expansion dans les régions proches de la surface, entraîner des détériorations du film de peinture et finalement perturber la surface du matériau (Allahverdi et al., 2014).

1.2.4.1.2. Carbonatation des matériaux cimentaires : méthodes d'essais et normes

Aujourd'hui pour le ciment Portland les mécanismes réactionnels et leurs conséquences sur les structures en ciment sont connus. Afin d'évaluer la cinétique et l'impact de cette réaction sur le ciment Portland, beaucoup de tests normalisés existent. Dans les matériaux à base de ciment, la concentration faible de CO_2 dans l'atmosphère (environ 0.04%) fait de la carbonatation un processus lent. Afin d'obtenir une carbonatation plus rapide, des méthodes de tests accélérés exposant le matériau à des concentrations plus importantes de CO_2 (de 0.1% à 50%) ont été mis au point. Dans une matrice cimentaire, la carbonatation induit une diminution du pH. Pour visualiser cette carbonatation on casse une surface relativement importante ou une carotte de béton carbonatée dans le sens de la longueur et on asperge immédiatement la cassure d'un indicateur coloré, la phénolphtaléine. A l'aide de la phénolphtaléine, on peut observer la propagation de la réaction dans le béton. En effet, la phénolphtaléine passe de la couleur rose dans des conditions basiques ($\text{pH} > 9$) à une couleur incolore à un $\text{pH} < 9$. Le béton sain vire au rose, tandis que les zones carbonatées restent incolores (Figure 1.32). Le front de carbonatation désigne l'interface entre ces deux couleurs.



Figure 1-32 : Exemple d'essai à la phénolphtaléine (Merah et Krobb, 2017)

Bernal (2014) a présenté et résumé au [tableau 1.4](#) les principales méthodes de tests accélérés de carbonatation de béton. Ces méthodes évaluent la cinétique de carbonatation dans le but de comparer et d'optimiser différentes formulations de béton. Dans ces différentes méthodes, la teneur en CO_2 est comprise entre 0,1% et 50% et la phénolphtaléine reste l'indicateur coloré utilisé. Cependant, Sanjuan et al. (2003) ont remis en question la répétabilité des résultats obtenus.

Tableau 1-4 : Résumé des méthodes d'essai de carbonatation accélérée (Bernal, 2014)

Test	Sample preconditioning required	Indicator	Exposure conditions
BS EN 13295:2004	Specimens covered with a plastic film for 24h, then demoulded and sealed again with a plastic film for 48h. After this, the samples are aged and preconditioned for 25 days under the same temperature and humidity conditions specified for the carbonation testing.	1g of phenolphthalein dissolved in 70 mL of ethanol, diluted to 100 mL with distilled or deionised water	[CO ₂] -1%, T- 21 ± 2°C RH- 60 ± 10%
RILEM CPC-18	Not specified	solution of 1% phenolphthalein in 70% ethanol	[CO ₂] – Not specified T- 20°C RH - 65%
NORDTEST METHOD: NT Build 357	Specimens are stripped 1 day after casting, and cured in water at 20 ± 2°C for 14 days, then cured in air at 50 ± 5% RH, 20 ± 2°C until reaching a total of 28 days of curing	1g phenolphthalein dissolved in 500 mL of distilled/ion exchanged water, and 500 mL ethanol	[CO ₂] -3%, T- not specified RH – 55-65 %
Portuguese Standard LNEC E391	Samples cured submerged in water for 14 days at 20 ± 2°C, and stored in an enclosed environment at 50 ± 5% RH and 20 ± 2°C until 28 days	0.1% of phenolphthalein in an alcoholic solution	[CO ₂]-5 ± 0.1% T- 23 ± 3°C RH – 55-65 %
French test method AFPC-AFREM. (AFPC-AFREM, 1997).	Specimens after 28 days of curing (immersed in water) are storage in controlled climatic conditions of 50% RH and 20°C until constant weight	0.1% of phenolphthalein in an alcoholic solution	[CO ₂] -50%, T- 20°C RH – 65 %

1.2.4.2 Carbonatation des matériaux alcali activés

Dans la littérature, il existe un nombre restreint d'études publiées évaluant la carbonatation des matériaux géopolymères et ceux à base de laitiers activés. La plus grande partie des études publiées sur la carbonatation de ces matériaux concerne les laitiers activés et traite de l'évolution des propriétés mécaniques, du pH et les produits de réaction obtenu par carbonatation naturelle et accélérée. Il s'avère que les ciments Portland conventionnels (OPC) sont moins sensibles à la carbonatation que les matériaux alcali activés (Bernal et al., 2016).

1.2.4.2.1 Méthodes d'essais et produits de réaction

Les méthodes conçues précédemment pour l'étude de la carbonatation des ciments Portland sont largement rapportées dans la littérature consacrée à la carbonatation des matériaux AAM, notamment ceux à base de laitiers (Bakharev et al., 2001 ; Bernal et al., 2010 ; Bernal et al., 2012 ; Palacios et Puertas, 2006). En raison de l'insolubilité du carbonate de calcium, les méthodes développées pour évaluer la carbonatation du ciment Portland se concentrent toutes sur la mesure du front de carbonatation, principalement avec l'indicateur phénolphtaléine. Dans le cas du géopolymère, bien que la variation de pH induite par la carbonatation puisse être visible via un indicateur de couleur, Criado et al. (2005) ont montré qu'un front de carbonatation distinct est difficile à déterminer étant donné la grande solubilité et mobilité du carbonate de sodium. De plus, la couleur rouge des géopolymères à base du métakaolin Argicem (due à la couleur des oxydes de fer rouges) rend difficile l'observation de la transition de couleur rose lorsque la phénolphtaléine est utilisée.

Bakharev et al. (2001) ; Criado et al. (2005) ; Bernal et al. (2010) ; Bernal et al. (2012) ont tous montré la formation de carbonates de sodium pour des géopolymères activés par le silicate de sodium. Ces

auteurs ont montré que les carbonates formés et leur pH supérieur à 10 peuvent rendre inadéquat l'utilisation des tests normalisés existants. Par ailleurs, Bernal et al. (2012) ont montré que les tests de carbonatation accélérée ne sont pas représentatifs de la réaction se déroulant dans les conditions naturelles et pourraient entraîner la formation de bicarbonate de sodium. Bernal et al. (2014) ont également montré que les conditions de carbonatation accélérées ne reproduisent pas le taux de carbonatation des bétons dans les conditions naturelles. Bernal et al. (2010) et Palacios et Puertas, (2006) ont montré que les produits de réaction formés durant la carbonatation de laitiers activés par la soude ou le silicate de sodium sont essentiellement le carbonate de sodium et de calcium. Ces auteurs ont identifié des produits différents durant la carbonatation accélérée. Pour la carbonatation accélérée de laitiers activés par le silicate de sodium, Palacios et Puertas, (2006) ont distingué des polymorphes de carbonates de calcium tels que la calcite, l'aragonite et la vaterite comme principaux produits formés tandis que Bernal et al. (2010) n'ont détecté que la calcite sous forme de polymorphe de carbonate de calcium. Les conditions d'exposition utilisées par chaque auteur justifient la différence des produits formés. Les matériaux carbonatés de Palacios et Puertas, (2006) sont maintenus à une humidité relative de 43.2% dans une solution de K_2CO_3 tandis que ceux de Bernal et al. (2010) sont maintenus à 3% de CO_2 à $20^\circ C$ et 65% d'humidité relative. Différents produits de réaction se forment selon les conditions de carbonatation accélérée. Pour les carbonates de sodium formés, Bernal et al. (2012) et Bernal et al. (2013) ont constaté la formation de produits différents (figure 1.33) selon les conditions de carbonatation. Dans les concentrations de CO_2 atmosphérique, c'est le Natron ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$) qui s'est formé tandis que dans les conditions de carbonatation accélérée dont la concentration de CO_2 est comprise entre 1% et 100%, c'est le Nahcolite ($NaHCO_3$) qui s'est formé. D'autre part, ces auteurs ont pu constater que, quelle que soit la concentration de CO_2 , lorsque la température d'exposition augmente, c'est la formation du Trona ($Na_3H(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$) qui était favorisé comparé au Natron. Bernal et al. (2012) ont montré que dans le cas d'une teneur en CO_2 artificielle, les modifications de l'équilibre de phase carbonate (natron)/bicarbonate (trona) favorisent la formation de bicarbonate conduisant à une diminution du pH.

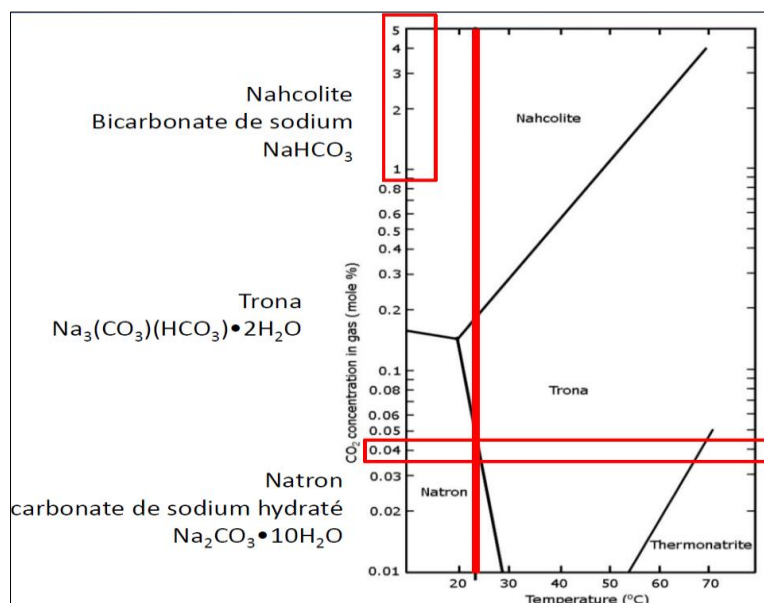


Figure 1-33 : Diagramme de phase en fonction de la température et de la concentration en CO_2 du système $Na_2CO_3 - NaHCO_3 - CO_2 - H_2O$ dans l'air atmosphérique à la pression ambiante (Bernal et al., 2012)

Deux études (Criado, 2005 et Badar et al. 2014) portant sur la carbonatation d'un géopolymère à base de cendres volantes ayant 2.44% de teneur en calcium ont alimenté quelques informations sur la carbonatation des systèmes géopolymères. Lorsque les cendres volantes sont activées avec l'hydroxyde de sodium, le Herschelite ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), une forme de zéolite est identifiée à partir de la DRX. Mais lorsqu'elles sont activées par le silicate de sodium, du bicarbonate de sodium est formée sans Herschelite. La présence de bicarbonate de sodium et non de carbonate de sodium est en accord avec le diagramme de Bernal et al. (2012) et serait dû au traitement thermique (les échantillons utilisés par Criado et al. (2005) ont été chauffés à 85°C). La carbonatation serait produite très rapidement au début du processus lorsque le matériau était en contact avec l'atmosphère.

1.2.4.2.2 Evolution des propriétés mécaniques et profondeur de carbonatation

Pour étudier le mécanisme de la carbonatation, les chercheurs utilisent différents systèmes de liants AAM tels que les laitiers alcali activés (AAS ou GGBFS) ou des AAM à base de cendres volantes ou métakaolin, exposés à différents taux de CO_2 et d'humidité relative. Cependant, les propriétés à long termes des AAM en service sont rarement rapportées. Beaucoup d'applications réelles du béton AAM ont été présentées par Shi et al, (2006) mais les informations sur leurs performances à long terme étaient limitées. A l'aide de tests mécaniques et de caractérisation microstructurale de bétons activés par des solutions de carbonates ou d'hydroxydes de carbonates et coulés entre 1964 et 1982, Xu et al, (2008) ont montré que les bétons avaient servi pendant de longues périodes et que leur résistance augmentait avec le temps. Bakharev et al. (2001) et Puertas et al. (2006) ont remarqué que les mortiers et bétons à base de laitiers activés par un silicate ou un hydroxyde se carbonatent plus vite que des mélanges de ciment Portland et que ce dommage peut causer une grande diminution de la résistance à la compression. Leur étude est cohérente avec celle de Bernal et al. (2008) et Palacios et Puertas (2006) qui ont montré que le mécanisme de carbonatation n'est pas le même entre les laitiers activés et le ciment Portland. Selon ces auteurs, cette différence de résistance à la compression serait due aux différences entre les produits de réactions des deux systèmes. D'après Bakharev et al. (2001), le C-S-H décalcifié et le gel d'aluminosilicate formés provoquent un ramollissement du béton et une dégradation de la résistance. Bernal et al. (2010) ont étudié la carbonatation de matériaux à base de laitier/métakaolin à différent ratio et activés par des silicates alcalins à différents rapports $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$. Avant carbonatation les mortiers présentaient des résistances à la compression allant jusqu'à 67 MPa. Cependant après 540 heures d'exposition sous une teneur de 3% de CO_2 , une température de 20°C et une humidité relative de 65%, les valeurs de la résistance à la compression de certains mortiers ont chuté d'environ 60%. Ils ont constaté que certains mortiers complètement carbonatés ont conduit à des résistances à la compression résiduelle allant jusqu'à 38 MPa. En terme de comportement mécanique pour un matériau de construction, une telle valeur de résistance résiduelle est acceptable dans plusieurs applications de génie civil. Cependant la corrosion des armatures d'aciers de ce matériau devrait être surveillée de très près.

D'autre part, il est constaté que l'incorporation de MK dans les mélanges induit une augmentation de la sensibilité à la carbonatation des mortiers. Après 340h de carbonatation, les mortiers formulés avec du laitier GGBFS seulement activés par un module d'activateur $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2.4$ montrent les profondeurs de carbonatations les moins élevées. Cependant le mortier est totalement carbonaté après 540h d'exposition. D'après Bernal et al. (2010), cette carbonatation rapide est influencée par le rapport eau/liant élevé utilisé dans les mélanges. Bakharev et al. (2001) ont étudié le béton à base de laitiers et le béton de ciment Portland exposés à des eaux souterraines contenant de fortes concentrations en ions carbonates (solution de NaHCO_3 à 0.352M comme eau gazeuse) (Figure 1.34).

Pour le deuxième essai simulé, les échantillons ont été exposés à une teneur de 20% de CO_2 et 70% d'humidité relative. Après 12 mois d'exposition à l'eau gazeuse, la profondeur de carbonatation est d'environ de 20 mm pour le laitier activé et de 12 mm pour le béton de ciment Portland. Les profondeurs de carbonatation du béton à base de laitiers sont donc plus élevées que celles du béton de ciment Portland. Ces auteurs ont montré que dans les deux expériences de carbonatation (dans l'air et en solution), le pH dans la solution poreuse du béton AAS a diminué plus rapidement que dans le béton OPC. Comme le Na est très soluble et qu'il est progressivement sorti de la matrice AAS lorsque le béton est immergé dans la solution, seul le Ca provenant du C-S-H peut tamponner le pH de la solution interstitielle. Cependant, le rapport Ca/Si dans le C-S-H du béton AAS est d'environ 1, alors qu'il est de 1,7 à 2,0 pour le béton OPC (Bakharev et al., 2001). Par conséquent, le béton AAS a une faible capacité à amortir le pH de la solution interstitielle. Dans le cas de la carbonatation atmosphérique, le CO_2 pénètre de la surface à l'intérieur du béton. Initialement, la carbonatation dans les laitiers se développent principalement le long des fissures de retrait apparaissant à la surface. Durant cette carbonatation, une réduction du pH à la surface et une cristallisation de la calcite et du C-S-H peuvent être observées. Dans les zones de cristallisation de la calcite il se crée une porosité accrue.

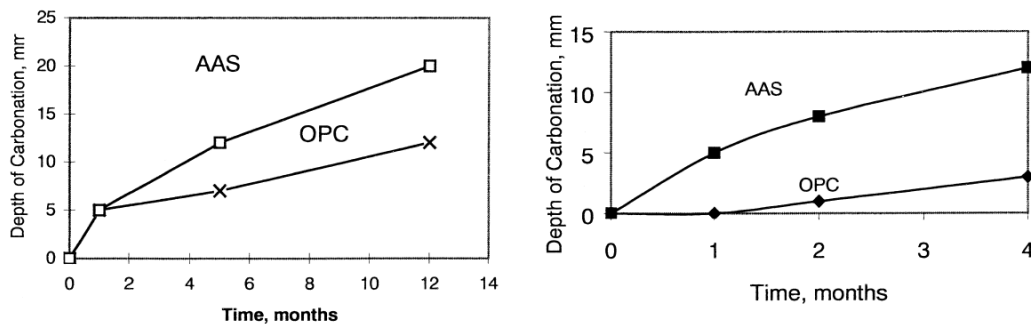


Figure 1-34 : Profondeurs de carbonatation d'un laitier activé et d'un ciment Portland : à gauche dans une solution (0.352-M) de NaHCO_3 et à droite dans 20% CO_2 et 70% HR (Bakharev et al., 2001)

Dans les matrices cimentaires, la carbonatation est généralement connue pour augmenter la résistance mécanique au cours du temps (Lea, 1970 ; Young et al., 1974). La formation de carbonate de calcium insoluble dans le réseau poreux en est la principale raison. Contrairement au ciment Portland, dans les géopolymères à base de métakaolin, les carbonates formés sont très solubles. Cependant, Pouhet et Cyr, (2016) ont montré que durant la carbonatation naturelle, la diminution rapide du pH de la solution poreuse extraite du géopolymère au cours des premiers jours de durcissement était inversement proportionnelle à l'augmentation de la résistance à la compression.

Cette revue de la littérature montre clairement un manque d'informations sur la carbonatation des AAM et leurs conséquences. La plupart des études trouvées montrent que les AAM activés par un silicate ou un hydroxyde se carbonatent plus vite que l'OPC. Les études montrent également que les profondeurs de carbonatation des AAM sont plus élevées que celles du béton de ciment Portland et que leurs produits de carbonatation sont différents. Cependant, le risque de corrosion par carbonatation et la nécessité d'un test accéléré tel qu'utilisé pour l'OPC restent à évaluer.

1.2.5 Résistance aux acides et aux sulfates

Pour assurer la durabilité des bétons, il faut non seulement s'intéresser aux méthodes de formulation, de fabrication et de mise en œuvre, mais aussi aux conditions d'environnement dans lesquelles ils seront exposés durant leur durée de vie. Selon Divet (2002), les sulfates sont le deuxième risque majeure d'agression chimique pour le béton dans le monde après la corrosion des armatures. Dans des conditions réalistes d'environnement, les principaux agents agressifs sont donc les sulfates et les acides. L'attaque externe par des sulfates est possible dans certaines conditions d'exploitation : nappes phréatiques polluées, environnement industriel... Pour simuler de telles attaques différentes approches sont envisagées. La majeure partie des méthodes d'essai utilisées pour évaluer la résistance chimique aux ions sulfate sont menées dans des conditions accélérées afin de réduire le temps d'essai. Ainsi, la pénétration des ions sulfates dans les échantillons est accélérée en immergeant les échantillons dans une solution à forte concentration en sulfate. Quant à la résistance aux acides, elle prend tout son sens en présence de liants à base d'OPC basiques. Même si les conditions d'attaques acides sont rares, les cas dans lesquels le béton est exposé à un tel environnement peuvent conduire à un endommagement important. En raison de la diversité des conditions acides possibles (en termes de types et de concentration d'acides, de conditions d'exposition), il n'existe pas de méthodes d'essai normalisés spécifiques, même pour l'OPC. Comme les AAM sont de nature alcaline, les aspects de durabilité dans un environnement acide doivent présenter des similitudes avec ceux du ciment Portland (Puertas et al., 2000).

1.2.5.1 Origines et nature des sulfates et des acides

Les origines des sulfates sont très diverses. Une grande variété de sulfates provient le plus souvent des eaux souterraines, des sols, de certaines nappes aquifères, des eaux d'infiltration ou des eaux de mer. Ces sulfates peuvent entrer en contact avec le béton et réagir chimiquement avec les hydrates et la réaction se fait en particuliers avec la portlandite et les aluminates. Ceci peut entraîner la fissuration et l'éclatement du béton.

Les sources de sulfates sont de deux types : les attaques par les sulfates externes présents dans l'environnement du béton et les attaques sulfatiques internes (DEF : Delayed Ettringite Formation) pour lesquelles les sulfates proviennent des composants du béton lui-même (Ramdane, 2008) (figure 1.35). Ces sulfates peuvent être d'origine naturelle, biologique ou provenir de pollutions domestiques et industrielles. Ils peuvent provenir du régulateur de prise ajouté au ciment (gypse), ou de l'utilisation de granulats pollués par des sulfates d'origine naturelle ou artificielle (gypse, plâtre, anhydrite, pyrites). Les sulfates présents dans les sols sont essentiellement des sulfates de sodium, potassium, calcium et magnésium. Dans certaines régions de France, leurs teneurs peuvent parfois atteindre 5% (Nicol, 1950). L'eau de mer contient également des sulfates en solution. Les eaux naturelles contiennent le plus souvent des ions en solution et des particules solides en suspension.

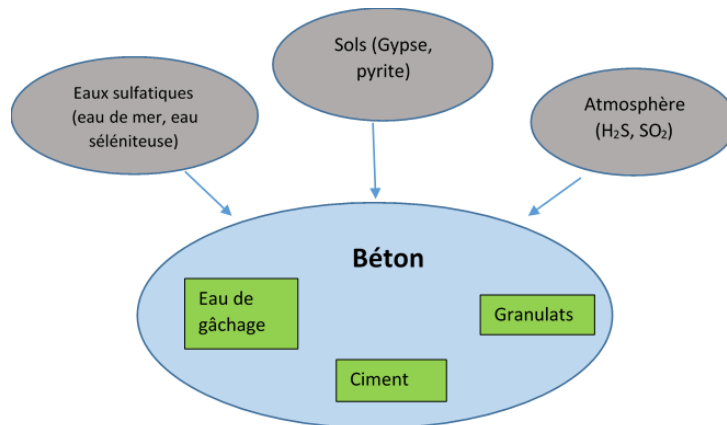


Figure 1-35 : Origine intérieure et extérieure des sulfates (Kerbouche, 2009)

Dans le cas d'une attaque sulfatique interne, les sulfates proviennent des sulfates de calcium se trouvant dans le béton dès sa fabrication. Son appellation internationale est DEF dont la traduction française est Formation Différée d'Ettringite. Le terme différé signifie que l'ettringite n'a pas pu se former lors de l'hydratation du ciment, et ceci en raison d'un échauffement important du béton intervenant plusieurs heures ou plusieurs jours après son coulage. Le plus grand nombre des ions sulfates d'origine interne proviennent du ciment et peuvent dans certaines conditions être dissous dans la solution interstitielle du béton. La réaction sulfatique met alors en jeu ces ions sulfates présents dans la solution interstitielle ainsi que les aluminates du ciment et peuvent conduire à la formation d'ettringite capable de provoquer de l'expansion dans le béton durci. L'ettringite secondaire qui est le résultat d'une attaque par les sulfates externes, n'est pas seule à détériorer le béton, c'est plutôt la formation du gypse qui favorise la fissuration, la lixiviation et le délaminage des couches superficielles (Kerbouche, 2009).

Les acides peuvent trouver leur origine dans les pluies acides. En effet, les pluies dites « propres » n'ont pas d'effets nocifs sur le béton et leur pH est compris entre 5, 6 et 7. Par contre, les pluies dites « acides », constituent une source d'agression pour les structures en béton (pH de 5 à 3) (Allahverdi et Skvara, 2000). L'origine de ces pluies est liée avec la pollution par les oxydes de soufre SO_x d'origine industrielle ou domestique (combustion des charbons, fiouls, carburants). On note aussi la présence d'oxydes d'azote NO_x qui se transforment en acide nitrique.

Les acides minéraux forts tels que les acides chlorhydrique et nitrique sont très agressifs pour le ciment Portland. Ces acides réagissent avec la chaux du ciment et produisent du chlorure de calcium CaCl₂ et du nitrate de calcium (NO₃)₂Ca, qui sont des sels très solubles. L'acide sulfurique H₂SO₄ formé lors de l'oxydation de l'hydrogène sulfuré produit dans les réseaux d'assainissement ou par condensation à partir de SO₂ atmosphérique est doublement agressif par son acidité et par l'anion SO₄²⁻ qui peut entraîner la formation de sels expansifs tels que le gypse et l'ettringite. Certains sols peuvent contenir du sulfure de fer (pyrite). Son oxydation peut donner naissance à l'acide sulfurique (H₂SO₄), puis au gypse s'ils sont en contact avec du carbonate de calcium ou de la chaux.

1.2.5.2 Processus d'attaque des matériaux cimentaires par les sulfates et les acides

L'attaque par les sulfates peut endommager très significativement le béton dans une période courte (10-15 ans) (Gagné, 2004). Les sulfates peuvent détériorer le béton selon deux mécanismes physico-chimiques : l'expansion et la perte des propriétés liantes des silicates de calcium hydratés C-S-H. Les principaux processus chimiques qui sont à la base des détériorations du béton sont généralement de trois catégories : l'hydrolyse ou la lixiviation (dissolution) des hydrates, les échanges ioniques (Figure 1.36) entre les hydrates et le milieu agressif, et la formation de produits expansifs.

L'intensité du processus de l'expansion sulfatique dépend de la qualité du béton (composition, mode de fabrication, cure), de la concentration en SO_4^{2-} et des conditions environnementales et atmosphériques (humidité, température, surface exposée) (Skalny et Pierce, 1998). L'endommagement est principalement dû à la formation d'ettringite (sel de Candlot) (Carde, 2007). Pour le ciment Portland, les composés qui réagissent sont principalement la Portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), libérée par l'hydratation de C_3S et les aluminates résultant de l'hydratation du C_3A (Divet, 2002). Ces deux produits sont les plus sensibles à l'attaque par les sulfates. Les processus de désagrégation du béton sont fonction de la concentration et de l'origine des ions sulfates dans la solution d'eau externe ou dans la pâte de ciment (Gagné, 2004).

Le schéma de la [figure 1.37](#) synthétise les différentes étapes de l'attaque du béton par les sulfates. Au cours de l'hydratation, le C_3A se transforme en monosulfoaluminate qui est un produit réactif. En additionnant une certaine quantité de sulfate, le monosulfoaluminate se transforme en ettringite secondaire provoquant une augmentation du volume du béton (Johansen et al., 2002). A la suite de l'action des sulfates, on note une expansion du béton suite à la formation de produits expansifs. Ces produits entraînent une augmentation de la perméabilité et une diminution de la résistance du béton (Gagne, 2004).

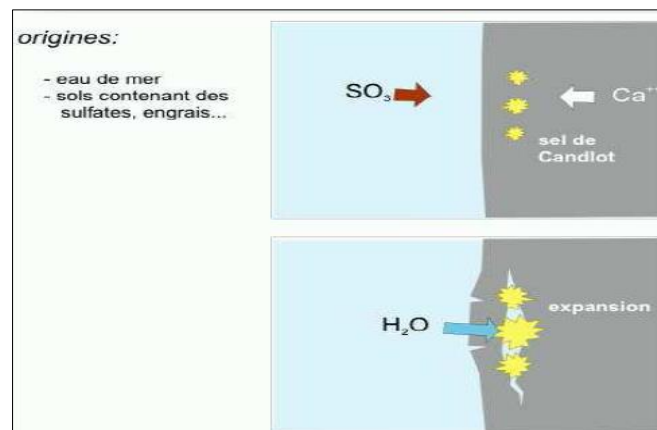


Figure 1-36 : Mécanisme d'attaque du béton par les sulfates

D'autre part, en présence d'aluminates et/ou de silicates de calcium hydratés provenant de certains liants, des précurseurs comme le gypse ou la pyrite vont être à l'origine de l'apparition des espèces sulfatés secondaires comme l'ettringite ou la thaumasite. Ces produits provoquent des gonflements et des fissurations du béton (Johansen et al., 2002). L'ettringite secondaire se forme par la réaction entre les ions sulfates et l'aluminate de calcium hydraté (Lea, 1971). La formation de l'ettringite dépend de la teneur en aluminates de calcium et la quantité de chaux disponible. La chaux a une influence considérable sur la solubilité de l'ettringite (Carde, 2007).

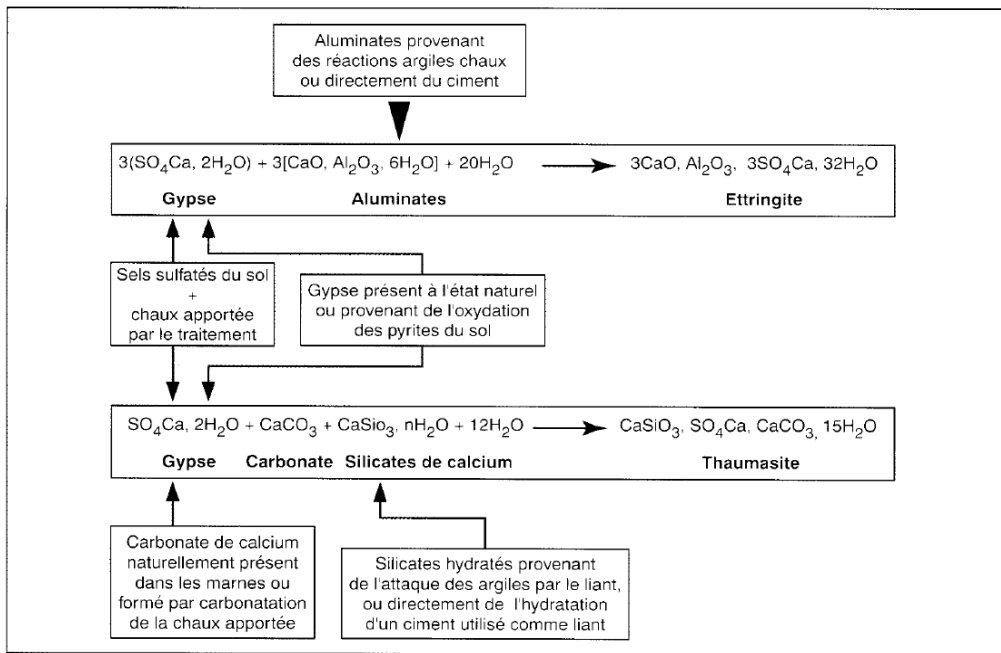


Figure 1-37 : Schéma des réactions conduisant aux minéraux sulfates expansifs (Usdowski, 1982)

Lors de l'attaque sulfatique externe, la formation de l'ettringite est la cause principale de l'expansion du béton (ACI, 1992). D'après Bhatti et Taylor, (2006), par la réaction entre le sulfate de sodium Na_2SO_4 et l'hydroxyde de calcium, du gypse secondaire se forme selon la réaction (1.m) suivante :



NaOH augmente l'alcalinité de la solution ce qui stabilise les C-S-H. Le produit $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ qui est un produit expansif se forme dans les espaces internes de la pâte de ciment hydraté (Gagné, 2004). Le sulfate de sodium est très soluble (environ 48,7g pour 100g d'eau à 20°C) et entraîne la formation de gypse et d'ettringite. Par contre le sulfate de calcium, issu du gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou de l'anhydrite CaSO_4 , est peu soluble (2,4g/L dans l'eau à 20°C), et dégrade le béton principalement par formation d'ettringite.

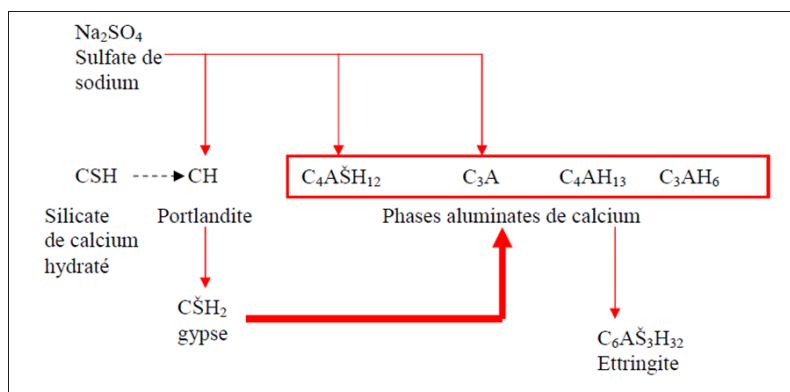


Figure 1-38 : Schéma des réactions chimiques entre les hydrates de la pâte de ciment et les ions sulfate de la solution de sulfate de sodium, (d'après Sarkar et al., 2010)

L'attaque du béton par les acides comprend un ensemble de processus complexes qui entraînent une réduction des propriétés structurelles du matériau, telles que la résistance en compression.

Les attaques acides se font principalement suivant un mécanisme de dissolution. Le phénomène de dissolution peut être accompagné, suivant le cas, de la précipitation du sel formé lors de la réaction base + acide si le sel est peu soluble. Le gel de silice résultant de la décalcification des C-S-H peut être le produit formé durant l'attaque acide. D'après Grube (1989) ce produit peut avoir un rôle protecteur à la surface du béton et amortir les réactions de dissolution. Selon la littérature, la vitesse de l'attaque est influencée par différents paramètres :

- Paramètres liés à la solution acide : concentration, pH, mobilité, type de l'acide
- Paramètres liés au béton : qualité (cure, compactage, ...), rapport E/L, type de ciment, alcalinité, perméabilité (géométrie des pores et de leur distribution, ...)
- D'autres paramètres comme la température et les conditions d'attaque

De façon générale, les réactions chimiques n'endommagent qu'un ou deux composants de la pâte de ciment. L'impact principal de ce type d'exposition est la décalcification du liant. Cette décalcification se traduit par la décomposition de la portlandite, de l'ettringite, des silicates de calcium hydratés (C-S-H) puis des aluminates de calcium (Beddoe et Dorner, 2005). Le [tableau 1.5](#) résume les composants du béton menacés par l'attaque acide qui s'assimile à une corrosion.

Tableau 1-5 : Composants du béton menacés par l'attaque acide

Composants du béton	Désignation	Formule chimique
Pâte de ciment	Hydroxyde de calcium (CH)	Ca(OH)_2
	Silicate de calcium hydraté (CSH)	$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
	Aluminate de calcium hydraté	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	Aluminate de calcium ferrique hydraté	$6\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Granulats	Calcaire (carbonate de calcium)	CaCO_3
	Dolomite	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
	Grès	$\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Entre la solution et le matériau, des échanges ioniques se mettent en place à travers un front qui avance à partir de la surface exposée ([Figure 1.39](#)). Ce mécanisme engendre la formation de sels calciques dans la solution et de résidus décalcifiés des produits de l'hydratation du ciment (Pavlik et Uncik, 1997).

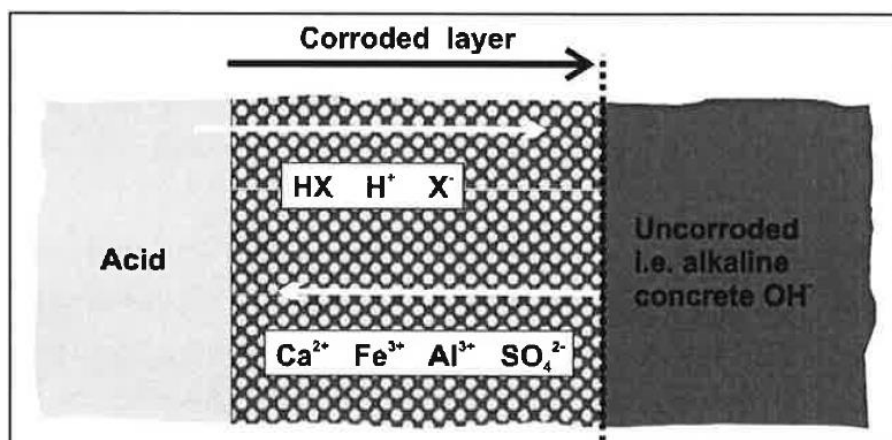
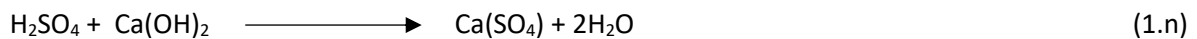


Figure 1-39 : Epaisseur dégradée dans un béton et sens des échanges ioniques (Beddoe et Dorner, 2005)

L'attaque acide est provoquée par la réaction d'un acide et la partie d'hydroxyde de calcium Ca(OH)_2 de la pâte de ciment qui produit un sous-produit de sel de calcium fortement soluble. Ces sels de calcium sont facilement arrachés de la pâte de ciment. Ce qui se traduit par un amollissement de la structure de la pâte dans l'ensemble. Les sels de calcium les plus solubles sont produits par les acides les plus agressifs tels que les acides chlorhydriques, acétiques, nitriques et sulfuriques. Les acides moins agressifs tels que les acides phosphoriques et humiques produisent des sels de calcium avec une faible solubilité. Ces sels de faible solubilité peuvent agir en tant qu'inhibiteur en bloquant les pores de la pâte par lesquels l'eau passe et retardent le processus global. Un cas plus agressif et plus destructif par l'acide se produit lorsque le béton est exposé à l'acide sulfurique. Le sel de calcium produit par la réaction de l'acide sulfurique et de l'hydroxyde de calcium (relation 1.n) est un sulfate de calcium qui provoque un endommagement accru dû à la potentielle attaque par les sulfates :



Cette réaction de dissolution de l'hydroxyde de calcium engendrée par l'attaque acide se déroule en deux étapes. La première est la réaction acide-hydroxyde de calcium dans la pâte de ciment. La deuxième étape est la réaction acide-silicate de calcium hydraté, cette étape ne débutera pas jusqu'à ce que tout l'hydroxyde de calcium soit consommé.

D'une manière générale, l'attaque chimique du béton prend la forme d'une décomposition des produits de l'hydratation et de la formation de nouveaux composés qui, s'ils sont solubles peuvent être lessivés et qui, s'ils sont insolubles, peuvent être préjudiciables in situ. Le Ca(OH)_2 est l'hydrate le plus vulnérable, mais les C-S-H peuvent aussi être attaqués. Pour un mortier OPC soumis à l'exposition à l'acide sulfurique, la formation de gypse et d'ettringite est généralement la principale cause de sa détérioration.

1.2.5.3 Attaque des matériaux alcali activés par les sulfates et les acides

Les AAM ont une microstructure qui s'approche de celle des matériaux cimentaires classiques. Les processus d'endommagement de ces deux matériaux sont assez proches. Ce processus consiste en la dissolution progressive du calcium, en y rajoutant la lixiviation des ions alcalins de la solution d'activation. Toutefois, les AAM ont un ration Ca/Si plus faible que celui des ciments hydratés, ce qui rend leur structure moins sensible à la dissolution. Ils ont aussi une très faible perméabilité. D'autre part, ce mécanisme entraîne la formation d'un gel siliceux dense qui ralentit la diffusion de l'acide dans la matrice (Shi et Stegemann, 2000 ; Shi, 2003). Des chercheurs comme Roy et Idorn (1982) ; Pu et al. (1988) ; Glukhovsky (1981) et Glukhovsky et Pakhomov (1978), ont tous rapporté que face aux attaques chimiques, les bétons à base de laitiers activés présentent une durabilité supérieure aux ciments Portland.

Face à l'attaque acide, Allahverdi et Skvara (2001) ; Bernal et al. (2012) ; Bakharev et al. (2003) ; Shi (2003) ; Shi et Stegemann (2000), ont tous montré que les matériaux à base de laitier activé résistent mieux que le ciment Portland hydraté. D'après ces chercheurs, les pertes de résistance de ces matériaux sont très faibles. Les attaques aux acides sulfurique, chlorhydrique et nitrique ont conduit aux résultats similaires. D'ailleurs, une hausse de la résistance est notée dans certains cas. Cette dernière peut être due à la maturation qui a lieu au cœur de l'éprouvette (Bernal et al., 2012). Bakharev et al. (2003) ont montré que les bonnes performances des bétons à base de laitiers activés exposés à la solution d'acide sont dues aux faibles teneurs en Ca dans le laitier comparé au ciment Portland. Ils ont également montré que dans la pâte alcali activée, les particules de laitier et les C-S-H à faible teneur en Ca, avec un rapport Ca/Si moyen de 1, étaient plus stables dans la solution acide que les constituants de la pâte OPC. A partir de la micrographie MEB, ils ont montré également une détérioration à la fois

de la pâte de laitier activé et de certains agrégats en solution acide. Il est possible qu'il y ait eu dans le béton au laitier activé des agrégats de calcaire ayant réagi avec l'acide acétique. L'analyse EDS a montré que la pâte détériorée devenait riche en Si et appauvrie en Ca. Ces données confirment le mécanisme de détérioration proposé, à savoir la décalcification des C-S-H. Après la décalcification, l'acétate de calcium remplace le C-S-H dans le résultat de la réaction.

Shi et Stegemann (2000) ont comparé la résistance à l'acide de matériaux à base de laitiers activés et de ciment Portland immergés dans des solutions d'acide nitrique (pH 3) et dans de l'acide acétique (pH 3 et 5). Ils ont remarqué que les liants de laitiers activés avaient des pertes de masses inférieures à celles des liants OPC. Selon ces auteurs, les liants alcali activés et OPC durcis par la corrosion acide ont formé une couche superficielle composée principalement de gel de $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Cette couche constitue une barrière qui empêche toute corrosion supplémentaire des noyaux internes non corrodés. Cependant il existe une différence notable entre les couches formées par le laitier activé et l'OPC. Les laitiers activés produisent une couche protectrice dense de gel de silice, mais les OPC durcis laissent une couche poreuse. Une teneur différente en calcium pourrait être responsable de cet effet. Des conclusions identiques ont été obtenues par d'autres auteurs tels que Bakharev et al. (2005) qui ont démontré que le béton à base de laitier activé exposé à l'acide sulfurique avait une durabilité supérieure au ciment portland. Jiang et al. (1997) ont rapporté les résultats de l'exposition de mortier à base de laitier activé sur une période de 6 mois à des solutions d'acides à 5%. Dans la solution d'acide citrique, seuls de légers changements ont été observés ; dans les solutions d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique, il y'a eu des changements modérés, tandis que dans la solution d'acide sulfurique, une dégradation sévère a été observée. Par conséquent, les résultats de l'expérience dépendaient du type d'acide, et l'acide sulfurique avait l'effet de détérioration le plus important. Bernal et al. (2012) ont aussi montré que les solutions d'acide acétique ont une tension superficielle plus faible que l'eau déminéralisée ou les autres acides minéraux. De ce fait, le mouillage de la structure par cet acide est plus élevé, ce qui conduit à une pénétration plus importante dans le réseau poreux. Des études antérieures (Allahverdi et Skvara 2001, part 1 ; Allahverdi et Skvara 2005, part 2 ; Bakharev et al., 2003) ont montré que les AAM à base de laitiers/cendres volantes immergés dans une solution d'acide sulfurique entraîneraient des modifications de la composition des gels. Après l'attaque acide, le rapport atomique Al/Si de la couche corrodée dans chaque liant diminue par rapport à celui de la couche non corrodée. Ceci peut être attribué à l'éjection d'aluminium de la structure du gel en raison de l'attaque de protons sur les liaisons Si-O-Al (Allahverdi et Skvara, 2001, part 2). En outre, il convient de noter qu'avec l'augmentation de la teneur en laitier, le taux de réduction du rapport Al/Si entre la couche corrodée et la couche non corrodée devient plus petit. Une matrice dense constitue un avantage pour empêcher la perte d'aluminium de la structure du gel. L'ion sodium dans la structure de gel des AAM est généralement considéré comme un compensateur de charge permettant d'équilibrer une charge négative telle que $[\text{AlO}_4]^-$. Allahverdi et Skvara (2001, part 1) ont rapporté que l'attaque acide engendre la perte de cations sodium de la structure du gel en raison de l'échange d'ions. Wei Zhang et al. (2018) ont noté dans leur étude que la couche corrodée de certains de leurs échantillons présente un rapport Na/Al supérieur à celui d'une couche non corrodée. Dans certaines couches le calcium est complètement lessivé, laissant derrière le silicium comme élément principal. Cela signifie qu'une couche à base de gel de silice s'est formée, ce qui entraîne de grandes fissures. Pour ce qui est de l'attaque à l'acide nitrique sur les AAM, deux étapes ont été proposées par (Allahverdi et Skvara, 2001). La première consiste en une lixiviation du calcium et du sodium : les cations de sodium, présents pour l'équilibre des charges, sont remplacés par les H^+ de la solution qui

attaquent en même temps les liaisons Si-O-Al et en éjectent l'aluminium (IV). La deuxième étape stipule que les sites libres sont occupés par de la silice menant à un gel majoritairement siliceux. De ce fait, les ions d'aluminium s'accumulent dans l'espace du réseau.

Dans leurs études, Wei Zhang et al. (2018) ont montré qu'après 28 jours d'exposition à l'attaque acide d'AAM à base de laitiers/cendres volantes, une petite quantité de gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a été identifiée en diffraction des rayons X à des angles de Bragg de 11.5° , 20.7° , 29.2° et $33.3^\circ 2\theta$. La formation de gypse a aussi été rapportée dans les travaux de Lee et Lee (2016) et de Allahverdi et Skvara (2005) lorsque les AAM contiennent un liant riche en calcium. Cette formation de gypse est due à la réaction entre le cation calcium (Ca^{2+}) dissous et l'anion sulfate (SO_4^{2-}) qui pénètre dans l'échantillon à partir de la solution acide. Etant donné que les laitiers sont insolubles dans la solution d'acide (Lloyd et al., 2012), le calcium présent dans la solution poreuse ou une partie de celle-ci provenant de la réaction décalcique du C-(N)-A-S-H pourrait être la principale source de formation du gypse. Dans leur diagramme de diffraction DRX, Lee et Lee (2016) n'ont pas trouvé la formation de l'ettringite, en raison du faible rapport Ca/Si des liants (Ismaël et al., 2013) et de la faible quantité d'Al disponible pour la formation d'ettringite (Bakharev et al., 2002). Vu qu'ils n'ont pas aussi détecté l'hydroxyde de calcium, la réaction entre le gel C-(A)-S-H et le H_2SO_4 est la principale cause de la formation de gypse. En effet, les gels CASH et NASH pourraient coexister dans les AAM (Yip et al., 2005), et les principaux produits de la réaction pourraient passer du gel NASH au gel CASH avec l'augmentation de la teneur en calcium, ce qui est bénéfique pour la composition des AAM (Li et al., 2017).

Comparés au ciment Portland, les géopolymères à base de métakaolin ou de cendres volantes ont une meilleure résistance à l'attaque acide. Vanchai Sata et al. (2012) ont étudié l'attaque à l'acide sulfurique 3% de géopolymères à base de cendres volantes avec trois classes de finesses : fines, moyennes et grossières (GFBA, GMBA, GCBA). La [figure 1.40](#) montre les pertes de masse dues à l'attaque acide 3%. Après 120 jours d'immersion, la perte de masse des mortiers à bases de ciment MFA40, MFBA40 et OPC était de 91.8%, 77.2% et 95.7% respectivement. Les petites particules de cendres ont permis une plus grande compacité du mélange. Par conséquent, les mortiers contenant du FA et du FBA (remplacement 40% de liant) produisaient une perte de masse inférieure à celle de l'OPC. Par rapport aux mortiers à base d'OPC, les pertes de masse de tous les mortiers à base de géopolymère étaient beaucoup moins importantes. Après 120 jours d'immersion, les mortiers GFBA, GMBA, GCBA ont des pertes de masses faibles. Ces dernières s'expliquent par la faible absorption d'eau de ces liants ainsi que de leur faible teneur en calcium comparée à celle des mortiers à base d'OPC (Pacheco-Torgal et Jalali, 2010). Ce résultat est conforme à celui de Thokchom et al. (2009), qui ont indiqué qu'après une exposition à une solution d'acide sulfurique pendant 18 semaines, les géopolymères à base de cendres volantes présentaient une très faible perte de masse.

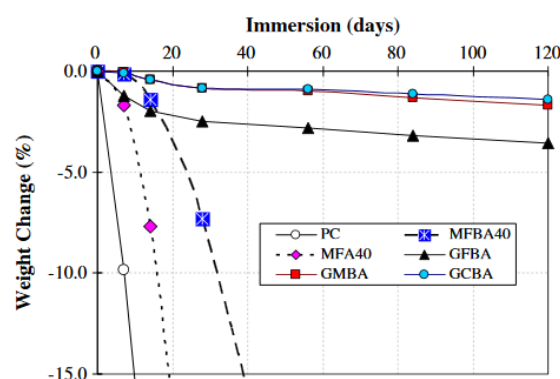


Figure 1-40 : perte de masse des mortiers après une immersion de 120 jours dans une solution de H₂SO₄ à 3% (Vanchai Sata et al., 2012)

Palomo et al. (1999) ont montré une hausse de la résistance à la flexion après immersion dans de l'acide sulfurique (pH = 3) pendant 9 mois. Ces auteurs ont observé la formation de zéolites de types fausajite dans la solution acide. Des analyses de spectroscopie infrarouge effectuées sur ces matériaux montrent en général la présence de liaisons Al-OH, traduisant une désalumination qui induit à la dépolymérisation du réseau. Cette désalumination est liée à une substitution des cations par les H⁺, et en fonction du type d'acide, elle engendre la formation de précipités de cations dans la solution. La diminution de résistance observée dans ces matériaux durant l'attaque acide s'explique d'une part par cette dépolymérisation. Cependant, comparés aux géopolymères à base de métakaolin, les ciments Portland et les laitiers alcali activés qui subissent une décalcification des C-A-S-H ont des chutes de résistances les plus élevées.

Sata et al. (2012), quant à eux, ont étudié la résistance aux acides d'un mortier géopolymère de cendres volantes. Les auteurs ont utilisé la procédure basée sur ASTM C267 (2012). Les échantillons de mortiers immergés dans une solution d'acide sulfurique à 3% pendant 120 jours ont subi une perte de masse inférieure à 4% indiquant une bonne résistance aux acides. A 120 jours, les mortiers géopolymères ont donné de meilleurs résultats que ceux d'OPC.

Le tableau 1.6 présente un résumé de quelques méthodes d'essai utilisées pour l'attaque sulfate. La variabilité des indicateurs utilisés (résistance à la compression, variation de la masse, profondeur corrodée et apparence visuelle) et les différentes conditions d'essai (nature et concentration de l'acide utilisé, temps de durcissement, température d'exposition) peuvent être observées.

Tableau 1-6 : Résumé des conditions de test de résistance aux acides utilisées dans quelques travaux (d'après Aliquenes Granero 2018)

Work	Material	Standard*	Type	Indicator	Specimen (mm)	Acid source	pH/ Concentration	Curing time (days)	Test duration (days)	Renew fresh solution
(Wallah et al., 2006)	AAFA	--	Mortar Concrete	Mass change Visual appearance Comp. strength	75x75x75 Ø100x200	H ₂ SO ₄	0.25, 0.5 and 1% 0.5, 1 and 2%	After special during	365	Monthly
(Fernandez-Jimenez et al., 2007)	AAFA	ANS 16.1	Mortar	Mass change Comp. strength	30x30x30	HCl	0.1N, pH 1	After demolding	365	At 1, 2, 3, 7, 28, 56 and 90
(Sata et al., 2012)	AABA	ASTM C267**	Mortar	Mass change	50x50x50	H ₂ SO ₄	3%	28	120	At 7, 14, 28, 56, 84 and 120
(Lloyd et al., 2012)	AAFA/S	--	Paste	Corroded depth	Ø25x50	HNO ₃ H ₂ SO ₄	pH 1	28	100	pH constant
(Burciaga-Diaz et al., 2012)	AAMk	--	Paste	Comp. strength FTIR/ SEM/ICP-AES	25x25x140	HCl	0.5 N	28	10 (at 60°C)	No renewed
(Gao et al., 2013)	AAMk	--	Paste	Comp. strength FTIR/XRD/SEM	Ø15x30	HCl	0.01N, pH 2	After demolding	28	Every week

Un autre processus important de dégradation des AAM est l'attaque externe aux sulfates. L'utilisation du terme « attaque au sulfate » a permis dans la plupart des recherches de se concentrer sur les effets de l'ion SO₄ seul. En réalité, l'attaque par différentes solutions de sulfate, telles que celles contenant Ca, Na, Mg, Al et Fe comme cation, se déroule différemment en ce qui concerne le mécanisme et le type d'endommagement provoqué. Plusieurs études ont montré que le béton à base de laitier activé a une durabilité supérieure au béton OPC dans les environnements agressifs aux sulfates mais la

variabilité de la composition chimique du laitier peut avoir un effet sur sa durabilité (Glukhovskiy, 1981). Les bétons préparés par des laitiers différents peuvent avoir une résistance différente en milieu agressif. Bakharev et al. (2002) ont étudié la durabilité du béton à base de laitier activé à l'attaque sulfate (5% de sulfate de magnésium et 5% de sulfate de sodium). L'examen visuel du béton soumis à l'attaque au sulfate de sodium pendant 12 mois n'a montré aucun signe de détérioration tandis que le béton immergé dans la solution de sulfate de magnésium avait des fissures aux bords. Quant au béton de ciment Portland il a connu des fissures et des pertes de masses plus importantes que le béton au laitier activé. Cependant pour le béton OPC l'expansion était plus importante dans le sulfate de sodium que dans la solution de sulfate de magnésium. Après 12 mois d'exposition à la solution de sulfate de sodium, la diminution de la résistance atteignait 17% pour le béton au laitier activé et jusqu'à 25% pour le béton OPC. Après la même période d'exposition à la solution de sulfate de magnésium, la diminution de la résistance à la compression était plus importante, allant jusqu'à 23% pour le béton alcali activé et 37% pour l'OPC. Lors des expériences avec la solution de sulfate de sodium, une certaine augmentation de la résistance du béton au laitier activé a été enregistrée, probablement en raison de l'hydratation continue. L'analyse par diffraction des rayons X du matériau à la surface des échantillons d'AAM et d'OPC a montré la présence de différents produits de dégradation dans les bétons. Après 2 mois d'exposition des échantillons AAM, il n'y avait pas de gypse ni d'ettringite dans les échantillons exposés à une solution de Na_2SO_4 , tandis qu'une quantité considérable de gypse était présente dans les échantillons exposés à une solution de MgSO_4 . Pendant ce temps, de l'ettringite était présente dans les échantillons OPC exposés à une solution de Na_2SO_4 et des quantités considérables d'ettringite et de gypse ont été trouvées dans les échantillons exposés à du MgSO_4 . L'attaque des ions magnésium et sodium sur les C-S-H commence lorsque la C-H ($(\text{CaOH})_2$) est épuisée (Taylor et Gollop, 1997). Cette attaque engendre la précipitation du gypse et la décalcification des C-S-H. Cette dernière détruit la capacité des liaisons de C-S-H et conduit à une perte d'adhérence et de résistance du béton. Komljenović et al. (2013) ont montré que lors de l'exposition d'échantillons AAM au sulfate de sodium, la teneur en sodium a diminué de manière intense après les 30 premiers jours d'exposition. Comme la majeure partie du sodium dans les pâtes AAM est présente dans la solution interstitielle [Wang, 2000], la majeure partie du sodium a été lixiviée après 30 jours d'attaque au sulfate. Džunuzović et al. (2017) ont constaté, lors de l'attaque au Na_2SO_4 5%, la présence de produits amorphes et des phases cristallines n'ayant pas réagi provenant de cendres volantes et de laitier granulé initiales. L'analyse au MEB menée par Bakharev et al. (2002) a montré la présence, dans certains échantillons, de microfissures essentiellement formées dans la matrice, et dans d'autres, des microfissures formées dans les grains de laitier n'ayant pas réagi. Albitar et al. (2017) ont évalué les performances des bétons géopolymères à base de cendres volantes de classe F et de mélanges de cendres volantes/laitier. Tous les échantillons de béton ont été immergés en continu jusqu'à neuf mois dans quatre solutions chimiques différentes : 5% de chlorure de sodium, 5% de sulfate de sodium, 5% de sulfate de sodium + 5% de sulfate de magnésium et 3% d'acide sulfurique. La [figure 1.41](#) montre que la masse des éprouvettes immergées dans les solutions chimiques a tendance à augmenter puis à diminuer. D'après ces auteurs, l'augmentation de la masse peut être due d'une part à l'inclusion de particules chimiques pénétrant dans le béton par migration dans la solution et d'autre part par l'expansion de certains éléments dans la solution. Ils ont noté que le sulfate de sodium, le sulfate de magnésium et l'acide sulfurique ont eu une influence bénéfique initialement suivie d'un impact néfaste. Le béton AAM a été le moins influencé par une attaque sulfate, car les augmentations et diminutions de masse étaient limitées. Ce béton est donc plus stable chimiquement que le béton OPC. Cette observation est en

accord avec les résultats rapportés par Andrade Lima et al. (2011). Dans l'environnement acide, le béton AAM conduit à des pertes de masse moins importantes.

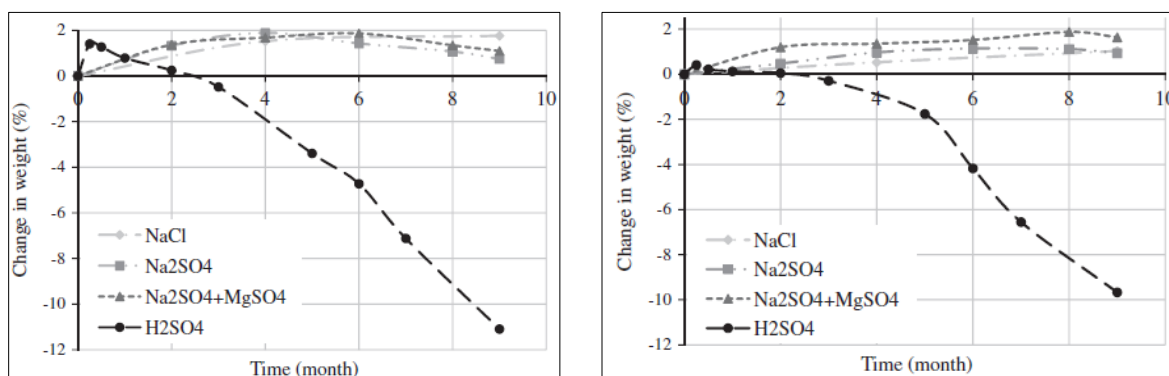


Figure 1-41 : Changement de masse du béton OPC et du béton AAM (Albitar et al., 2017)

Wallah et Rangan (2006) ont également caractérisé la résistance aux sulfates de mortiers géopolymères à base de cendres volantes (AAFA). La méthode d'essai utilisée était une modification de la norme ASTM C1012, (2018). Les auteurs ont utilisé une solution de sulfate de sodium (concentration 5%) et analysé la résistance à la compression, la perte de masse et le changement de dimensions. Les résultats ont montré que les mortiers AAFA avaient une bonne résistance aux sulfates après 1 an d'exposition, avec des variations négligeables de masse et de résistance à la compression. Fernandez-Jimenez et al. (2007) ont analysé la résistance aux sulfates de mortiers AAFA de 40 x 40 x 160 mm. Les échantillons ont été immergés après démoulage dans une solution de sulfate de sodium à 4,4% et de l'eau de mer (ASTM D1141-90, 2003) pendant 365 jours. Pendant l'essai, la résistance à la compression et la caractérisation analytique ont été effectuées. Les auteurs ont constaté que les mortiers AAFA étaient plus durables lorsqu'ils étaient exposés aux sulfates et à l'eau de mer, mieux que les échantillons OPC.

Le [tableau 1.7](#) présente un résumé de quelques méthodes d'essai utilisées pour l'attaque sulfate. La variabilité des indicateurs utilisés (résistance à la compression, variation de la masse, profondeur corrodée et apparence visuelle) et les différentes conditions d'essai (nature et concentration de l'acide utilisé, temps de durcissement, température d'exposition) peuvent être observées.

Tableau 1-7 : Résumé des conditions de test de résistance aux sulfates utilisées dans quelques travaux (d'après Aliquenes Granero, 2018)

Work	Material	Standard*	Type	Indicator	Specimen (mm)	Sulfate source	[SO ₄] ²⁻	Curing time (days)	Test duration (days)	Renew fresh solution
(Bakharev et al., 2002)	AAS	ASTM C1012**	Concrete	Comp. strength	Ø100x200	Na ₂ SO ₄ MgSO ₄	5%	28 (hum. Chamber)	365	Every 2 weeks first 3 months, and 4, 6, 9 and 12 months
(Puertas et al., 2002)	AAS	ASTM C1012	Mortar	Expansion Comp. strength	25x25x285 50.8x50.8	Na ₂ SO ₄ Sea water	4.4%	28 (hum. Chamber)	200	At 1, 2, 3, 4, 8, 13, 15 weeks, and 4, 6, 9 and 12 months
		Kock-Steinegger		Expansion	10x10x60					--
(Komljenović et al. 2013)	AAS	--	Mortar	Expansion Comp. strength	40x40x160	Na ₂ SO ₄	5%	28 (hum. Chamber)	90	Every 30 days
(Ismail et al., 2012)	AA-S/FA	--	Paste	XRD/FTIR/TGA SEM-EDX	Ø25x25	Na ₂ SO ₄ MgSO ₄	5%	28 (lab. Cond.)	90	--
(Skvára et al., 2005)	AAFA	CNS EN 206-1**	Slurries Mortar	Comp. strength Mass change	20x20x20 40x40x160	Na ₂ SO ₄ MgSO ₄	4.4% 0.5%	28 (lab. Cond.)	720	Every month

Malgré la grande variabilité des méthodes d'essai, toutes ont utilisé des conditions agressives qui ne représentent pas les conditions réelles de service. Les travaux montrent la très bonne résistance aux acides des AAM dans plusieurs milieux acides agressifs. Les meilleurs résultats sont obtenus, comme dans le cas des réactions aux sulfates, pour les AAM à faible teneur en Ca.

La revue de la littérature sur la résistance aux sulfates des AAM a montré une grande variabilité des procédures. Par conséquent, il est manifestement nécessaire d'établir des procédures "normalisées" pour mieux comparer les résultats des différents travaux. En ce qui concerne la résistance aux sulfates des AAM, pratiquement toutes les compositions se sont avérées très performantes. L'AAM à base de laitier conduit aux pires résultats, cependant, il a mieux résisté que l'OPC. Cela est principalement dû à la teneur élevée en Ca de ces systèmes. Inversement, les systèmes à faible teneur en Ca n'ont montré pratiquement aucun dommage causé par les sulfates.

Chapitre 2 : Matériaux, techniques et méthodes

Les moyens et méthodes mis en œuvre pour la réalisation des travaux de recherche sont présentés dans ce chapitre. Dans la première partie, nous présenterons les matériaux utilisés dans ce projet, ainsi que leur caractérisation (propriétés physiques et chimiques). Ensuite, les formulations de pâtes et mortiers qui ont été utilisées sont détaillées. Le plan expérimental détaillé et les méthodes de mise en œuvre et de conservation sont également présentées. Enfin, une description des techniques de caractérisation utilisées pour l'analyse chimique, physique et mécanique vient finaliser ce chapitre.

2.1 Matériaux

Les matériaux utilisés pendant ce projet relèvent de trois groupes : composants minéraux, solutions d'activation, adjuvants chimiques et sable.

2.1.1 Composants minéraux

Les composants minéraux participant aux réactions de prise et durcissement, utilisées dans ce projet sont les suivants : ciment Portland, laitiers de hauts fourneaux, métakaolins, addition ettringitique et phosphogypse.

2.1.1.1 Ciment Portland

Dans cette étude, le ciment utilisé est un CEM I 52,5 N CE PM-ES-CP2 NF, et il est fabriqué par l'usine Lafarge du Teil. Il est composé à 97% de clinker. C'est un ciment utilisé dans le domaine des ouvrages d'art, pour la fabrication d'élément en béton ayant une bonne durabilité et dans le domaine de la préfabrication. Sa composition chimique est présentée dans le [tableau 2.1](#).

2.1.1.2 Laitiers

Dans ce projet, différents types de laitiers ont été utilisés. La première gamme représente les laitiers formulés UKR produits et fournis par l'industriel Hoffmann Green Cement Technologies situé en Vendée. Son composant principal est le laitier de hauts-fourneaux, un coproduit de l'industrie sidérurgique, obtenu lors de la fusion du minerai de fer. Au laitier de hauts-fourneaux, sont ajoutés des activateurs et suractivateurs spécifiquement formulés par l'industriel. Le principe général consiste en une activation mixte carbonate et métasilicate de sodium assistée par des systèmes suractivateurs et des compensateurs de rhéologie. Le laitier UKR ne contient pas un gramme de clinker. Il se présente sous la forme d'une poudre. Pour des raisons de confidentialité, la composition des liants UKR n'est pas indiquée. La deuxième gamme de laitier utilisé est un laitier granulé de haut-fourneau moulu produit par l'entreprise Ecocem du site Arcelor Mittal situé à Fos sur Mer. C'est un produit résultant du refroidissement rapide du laitier en fusion, obtenu lors de la production de la fonte. C'est un matériau inorganique finement broyé, poudre de couleur blanche et est conforme à la norme EN 151-67-1. La troisième gamme de laitier utilisé est un laitier de haut-fourneau de grade 80 (HF80) issu de Stoney Creek au Canada. Ces trois gammes de laitiers utilisés ont tous des compositions différentes ([tableau 2.1](#)).

2.1.1.3 Métakaolins

Dans ce projet, trois types de métakaolin ont également été utilisés. Le premier est un Argical M1000, fournit par l'entreprise IMERYS. Ce matériau est un silicate d'alumine déshydroxylé de composition générale $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ et est obtenu par calcination et broyage d'une argile kaolinique du bassin des

Charentes. Le deuxième métakaolin est un Argicem fourni également par Argeco. Il est obtenu par calcination Flash autour de 700°C d'une argile kaolinique. Ce processus est plus rapide et consomme moins d'énergie que les autres méthodes de production de métakaolin (par exemple four rotatif) (San Nicolas, 2013). Le troisième métakaolin utilisé est un Burgess Optipozz, un métakaolin à haute réactivité produit par un procédé breveté. Ce métakaolin de formule chimique $Al_2Si_2O_7$ est classé comme pouzzolane de classe N selon la norme ASTM C-618 et est produit par la société Burgess Pigment à Sandersville (USA) en employant un four Nichols-Herreshoff.

2.1.1.4 Addition ettringitique

Ce liant est un mélange de clinker sulfo-alumineux et de sulfate de calcium micronisé dosé en proportion stœchiométrique. Il permet aux utilisateurs d'ajuster le temps de prise de leurs formulations en y ajoutant du ciment Portland en proportion variable. Le ciment à prise rapide à base de sulfoaluminate de calcium est un ciment spécial qui ne relève pas de la norme Européenne EN 197-1. C'est un liant hydraulique à développement de résistance rapide.

2.1.1.5 Phosphogypse

Le phosphogypse utilisé dans cette étude est un gypse non naturel. Il a une pureté supérieure à 95%. C'est le sous-produit de la fabrication de l'acide phosphorique et des engrais phosphatés, résultant de l'attaque sulfurique d'un minerai de phosphate de calcium naturel, l'apatite. Le phosphogypse utilisé, venant de Biélorussie, se présente sous la forme d'une très fine poudre humide. Il est principalement constitué de sulfates et de calcium. Avant utilisation il est séché à 60°C.

2.1.1.6 Analyses et composition

La composition chimique des composants minéraux utilisés est mesurée par fluorescence X ([chapitre 2.3.1](#)), et les résultats sont présentés dans le [tableau 2.1](#). Les laitiers UKR, Ecocem et HF-80 sont principalement composés de Ca et de Si, avec une teneur importante en Al et d'autres phases mineures. Les métakaolins (Argicem, Argical et Optipozz) sont principalement composés de Si et de Al, et d'autres phases mineures. L'addition ettringitique est principalement composée de Ca et des teneurs importantes de Al et S.

La composition minéralogique est mesurée par diffraction des rayons X ([chapitre 2.3.2](#)). Les résultats de DRX des laitiers sont représentés sur la [figure 2.1](#) et ceux du ciment et des métakaolins sur la [figure 2.2](#). L'analyse des laitiers conventionnels (Ecocem, HF-80) et industriels (Argi03, Argi07, Basf03, Eco+) montre qu'ils sont des matériaux amorphes. De la Portlandite ($Ca(OH)_2$) et de l'Anorthite ($Ca(Al_2Si_2O_8)$) ont été détectés dans les laitiers Argi03 et Argi07. Le Larnite (Ca_2SiO_4) et le Merwinite ($Ca_3Mg(SiO_4)_2$) ont été détectés dans le laitier HF-80. On voit que les métakaolins Argical et Argicem sont des matériaux amorphes avec des phases cristallines telles que la Muscovite ($KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH, F)_2$), l'Anatase (TiO_2) et le Quartz (SiO_2). On note cependant que le métakaolin Burgess Optipozz est plus amorphe que les métakaolins Argical et Argicem, ce dernier contenant des phases telles que l'Halloysite ($Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$) et l'Anatase (TiO_2).

Les propriétés physiques des composants minéraux utilisés ont également été mesurées afin de définir leurs masses volumiques, surfaces spécifiques et granulométries. Les résultats sont présentés dans le [tableau 2.2](#) et la [figure 2.3](#). La masse volumique de tous les composants a été mesurée au moyen d'un

picnomètre Le Chatelier ([chapitre 2.4.6](#)), la finesse au moyen de la méthode Blaine ([chapitre 2.4.3](#)) et la granulométrie au moyen de la technique de diffraction laser ([chapitre 2.4.2](#)). La surface spécifique BET des métakaolins a été fournie par les producteurs. En raison de leurs particules en forme de plaque, leur surface spécifique Blaine ne peut être mesurée.

Le [tableau 2.2](#) montre que les métakaolins Argicem, Argical et Optipozz avec des masses volumiques respectivement de 2,5, 2,4 et 2,2 kg/m³ sont beaucoup plus légers que les laitiers utilisés. Ils ont également une surface BET spécifique plus élevée. La surface spécifique des métakaolins est très étendue et bien supérieure à celle des laitiers. Le métakaolin Burgess Optipozz est une matière très fine, avec un Blaine de 18.35m²/g.

La distribution granulométrique des différents composants utilisés dans cette étude montre que le métakaolin Burgess Optipozz (MKOPTI) et l'addition d'ettringite sont beaucoup plus fins que le ciment Portland, les autres composants métakaolin et les laitiers. Cependant, la courbe granulométrique du métakaolin Argicem correspond à des grains grossiers alors que sa surface spécifique est très importante. La morphologie du métakaolin Argicem est généralement proche de la morphologie de la kaolinite de départ, cette dernière se présentant sous la forme de feuilles hexagonales contiguës et d'une épaisseur de quelques Angströms, ce qui pourrait expliquer ce manque de dispersion.

Tableau 2-1 : Composition chimique des composants utilisés

	Ciment	MK Argicem	MK Argical	MK Optipozz	Laitier Ecocem	Laitier HF 80	UKR U001	UKR Argi03	UKR Argi07	Addition Ettringitique
Si	10.79	28.93	26.35	30.44	18.29	16.44	15.43	16.11	15.04	3.14
Al	02.39	17.38	21.11	34.13	7.38	6.10	4.73	5.92	5.18	13.83
Ca	50.00	0.45	0.09	0.02	32.14	28.35	27.45	29.09	28.95	30.20
S	02.33	-	0.04	0.08	1.27	2.31	0.94	1.93	2.48	15.68
Mg	-	0.24	-	-	1.13	1.72	0.80	0.93	1.14	-
Fe	01.41	1.60	0.74	0.44	0.24	0.44	0.17	0.17	0.18	0.71
K	-	0.14	0.61	0.18	0.27	0.40	0.22	0.24	0.22	0.39
Bal	32.45	50.27	49.92	32.99	38.50	42.49	49.63	44.90	46.15	34.97
Bal = éléments non détectés										

Tableau 2-2 : Propriétés physiques des composants utilisés

	Ciment	MK Argicem	MK Argical	MK Optipozz	Laitier Ecocem	Laitier HF 80	UKR Argi03	UKR Argi07	Addition ettringitique
Densité (kg/m ³)	2.94	2.51	2.42	2.21	2.90	X	2.63	2.49	2.73
Blaine (m ² /g)	0.35	15.65 BET	17.12 BET	18.35 BET	0.44	0.47	0.41	0.44	0.50

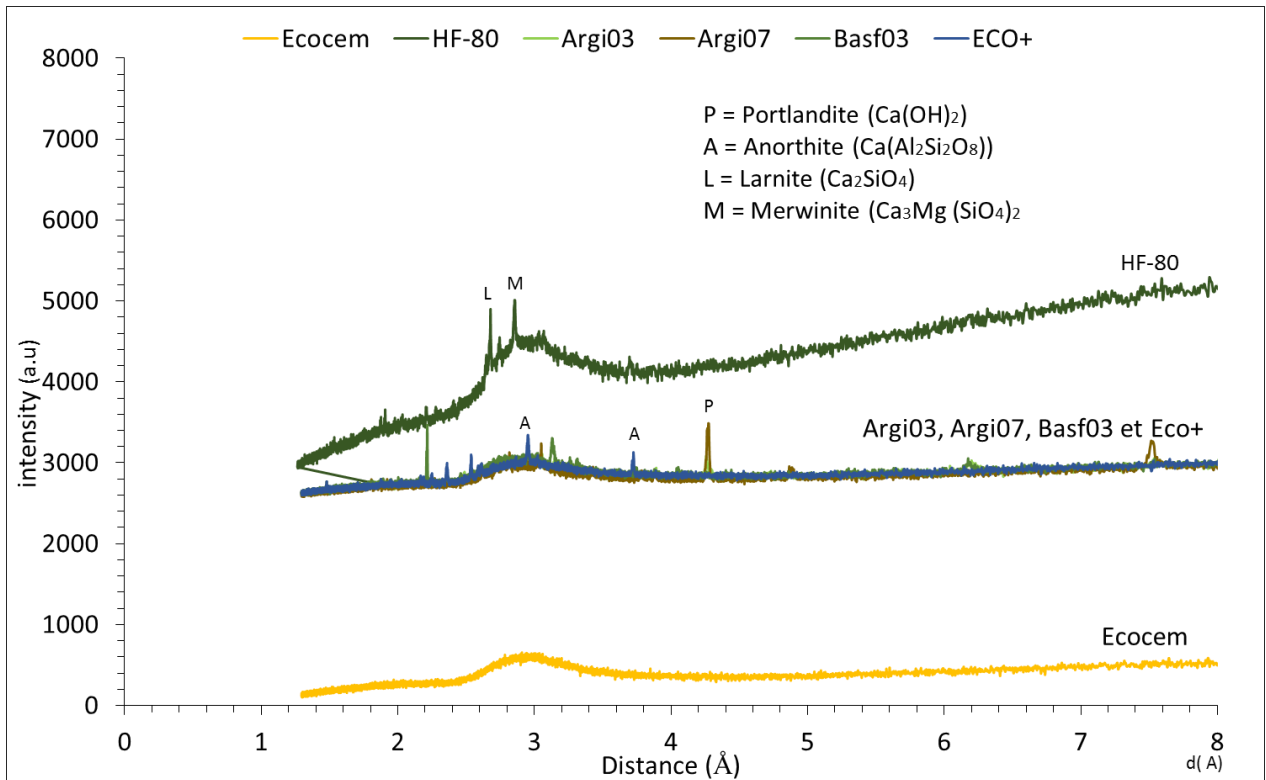


Figure 2-1 : Composition minéralogique des laitiers UKR, Ecocem et HF-80

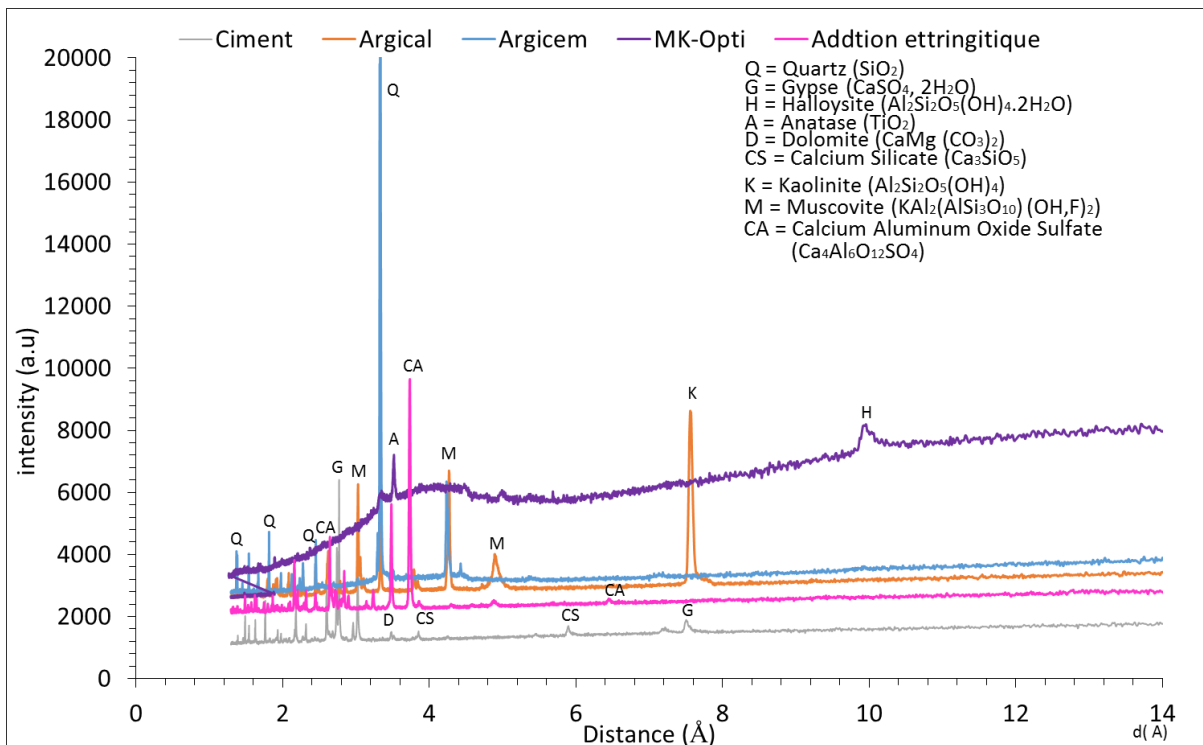


Figure 2-2 : Composition minéralogique du ciment, des métakaolins et de l'addition ettringitique

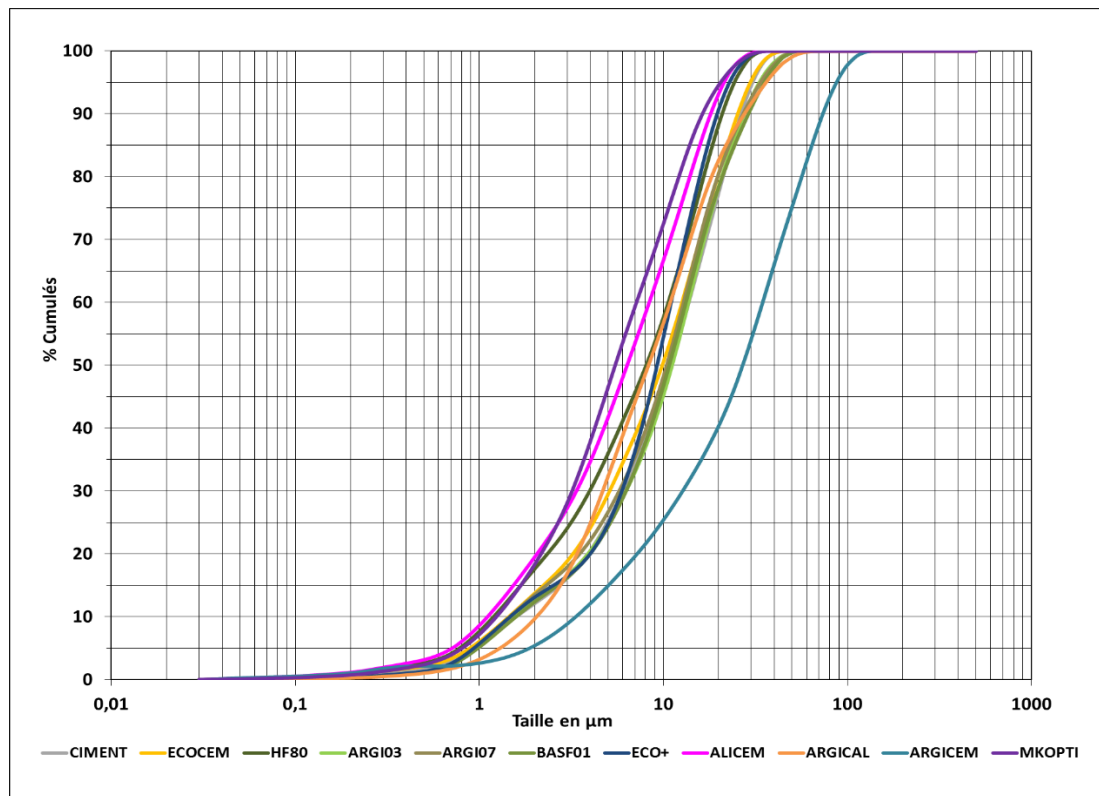


Figure 2-3 : Distribution granulométrique des composants utilisés mesurée par diffraction laser

2.1.2 Solutions d'activation et adjuvants chimiques

Les activateurs chimiques utilisés dans ce projet sont les suivants : une poudre commerciale de silicate de sodium, une solution commerciale de silicate de sodium, une solution commerciale de silicate de potassium, une solution d'hydroxyde de sodium à 32% en masse, du carbonate de sodium et du fluorure de sodium. La composition et la concentration du carbonate de sodium et du fluorure de sodium restent confidentielles.

2.1.2.1 Silicate de sodium

La production de silicate alcalin nécessite une fusion des particules de quartz, suivie d'un refroidissement et d'une filtration. Cette étape a un impact environnemental particulièrement fort, notamment en termes d'émissions de CO₂ et de pollution de l'eau.

Les solutions de silicate de sodium aussi appelées verre soluble sont des solutions de Na₂O et SiO₂ combinés sous différents rapports. Dans cette étude, deux types de silicates de sodium commercial sont utilisés comme principaux activateurs des composants : le silicate de sodium solide, de rapport molaire SiO₂ : Na₂O = 2 : 1 et de pH = 12.6 fourni par Fisher Chemical et le silicate de sodium en solution aqueuse fourni par VWR Chemicals. Sa composition chimique est : 26.3% en masse de SiO₂, 7.9% en masse de Na₂O et 65.8% en masse de H₂O. Le rapport molaire SiO₂/Na₂O est de 3.3.

Une solution d'activation à base de silicate de potassium type Geosil a été utilisé dans certaines formulations. La gamme de produits Geosil contient des solutions aqueuses de silicate spécialement formulées pour l'activation alcaline des charges minérales réactives. Ils se caractérisent par une haute stabilité chimique et mécanique. Les détails du Geosil utilisé ne sont pas connus.

2.1.2.2 Hydroxyde de sodium

Une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) à 32% en masse servant d'activateur a été préparée par dissolution de pastilles de NaOH dans de l'eau distillée. Les pastilles de NaOH ont été fournis par la société Sigma Aldrich.

2.1.2.3 Adjuvant réducteur d'eau

L'adjuvant réducteur d'eau utilisé est le Sika Viscocrète tempo 12 qui est un super plastifiant/haut réducteur d'eau polyvalent de nouvelle génération à base de polycarboxylates. Il permet de réduire significativement le rapport E/L ce qui améliore la durabilité du béton durci. Il a un pH = 5.5 ± 1.0 et une plage de dosage comprise entre 0.1 à 5.0% de la masse du liant.

2.1.2.4 Sika Hydrofuge HW

Sika Hydrofuge HW est un hydrofuge de masse liquide non chloré qui améliore considérablement l'imperméabilité des bétons et mortiers en réduisant l'absorption capillaire. Cet adjuvant chimique obstrue les capillaires du mortier et du béton, il augmente l'imperméabilité des bétons et mortiers. Il a une masse volumique de $1,035 \text{ kg/m}^3$ et un pH de 11.

2.1.2.5 Stéarate de Calcium

Le stéarate de calcium est utilisé pour imperméabiliser et limiter la désagrégation de produits à base de ciment, notamment les dalles ou les parpaings. La poudre de stéarate de calcium utilisée est dosée à 0,5% du poids du liant pour l'utilisation comme hydrofugeant.

2.1.2.6 Autres

D'autres adjuvants chimiques comme un agent entraîneur d'air et le polydiméthylsiloxane communément appelé PDMS, ont également été utilisés par l'industriel dans la formulation de certains mortiers. Les détails de ces adjuvants ne sont pas connus.

2.1.3 Eau de gâchage

L'eau utilisée pour le gâchage des mortiers est l'eau du réseau, de manière à se conformer au mieux aux conditions réelles sur les chantiers.

2.1.4 Sable

Le sable utilisé pour la fabrication des mortiers est un sable normalisé naturel et siliceux et ayant une granulométrie contrôlée entre 0 et 2 mm. Ce sable certifié CEN EN 196-1 ([annexe 2.1](#)) et conforme à la norme ISO 679 : 2009, est fabriqué par la Société Nouvelle du Littoral (Leucate, France). Il a une masse volumique réelle de 2.63 g/cm^3 et un taux de silice (quartz) de 97.2%. Il est conditionné dans des sachets de polyéthylène contenant chacun (1350 ± 5) g. La composition granulométrique déterminée par tamisage est conforme aux exigences des normes EN 196-1 (§5) et ISO 679 : 2009 (§5). La distribution granulométrique de ce sable est présentée dans le [tableau 2.3](#) :

Tableau 2-3 : Composition granulométrique du sable 0/2

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

2.2 Préparation des échantillons

2.2.1 Choix des différentes formulations

Plusieurs formulations de pâtes et de mortiers ont été utilisées dans ce projet. Pour la formulation des pâtes, les composants utilisés sont des métakaolins et des laitiers de haut fourneaux conventionnels et industriels. Pour la formulation des mortiers, les composants utilisés sont des métakaolins et des laitiers de haut fourneaux conventionnels et industriels (laitiers UKR). Le ciment Portland (OPC) a été utilisé comme référence.

La grande majorité des formulations utilisées dans ce projet est fournie par l'industriel. Certains mortiers ont été formulés et fabriqués directement par l'industriel avant d'être livrés au laboratoire pour les différents tests. Ce qui fait que les détails de certaines formulations ne sont pas connus. Les proportions caractéristiques de certains adjuvants utilisés par l'industriel restent également inconnus.

Dans toutes les formulations c'est le sable normalisé 0/2 qui est utilisé. Le rapport massique sable/liant (S/L) est généralement maintenu égal à 3. Le dosage en eau est ajusté de façon à garantir une isorhéologie aux différents mélanges et donc un moulage satisfaisant à la table à choc.

- Mortier de référence

Le mortier de référence est un mortier normal (S/L = 3, E/L = 0,5) dont le liant est le ciment Portland. Ce mortier est référencé C001.

- Mortiers de laitier activés

Les mortiers L001 et L002 ont uniquement été activés par le silicate de sodium liquide avec un rapport liant/activateur de 6,24.

Le mortier référencé L001, est formulé avec le laitier Ecocem activé avec le silicate de sodium liquide.

Le mortier référencé L002 est formulé avec le laitier HF 80 activé avec le silicate de sodium liquide (fabrication au sein du CRIB de l'université de Laval à Québec).

Les mortiers référencés UXXX sont formulés avec les laitiers UKR (fournis par l'industriel). Les mortiers de laitiers activés U001 et U002 livrés au laboratoire pour les tests ont été respectivement formulés avec les liants industriels UKR-U001 et UKR-U002. Le mortier U001 est activé avec le métrasilicate de sodium et du carbonate de sodium. Le mortier U002 est activé avec le métrasilicate de sodium et du fluorure de sodium.

Les mortiers référencés Argi03, Argi07, Eco+ et Basf03 ont été respectivement formulés au laboratoire avec les liants industriels UKR-Argi03, UKR-Argi07, UKR-Eco+ et UKR-Basf03. Tous ces mortiers ont uniquement été activés avec le silicate de sodium liquide.

Les autres mortiers de laitiers référencés LHF01, LHF02 sont directement fournis par l'industriel. Leurs détails de formulation ne sont pas connus.

- Mortiers géopolymères

Les formulations de géopolymères (GP) sont réalisées au laboratoire. Le rapport S/L reste voisin de 3 mais n'a pu être rigoureusement contrôlé, la masse sèche du liant étant difficile à maîtriser en souhaitant conserver des ratios Si/Na et Al/Na imposés.

Le mortier référencé GP1 associe le métakaolin Argical M1000 à un mélange de silicate de sodium solide et de soude à 32%.

Le mortier géopolymères GP2 associe le métakaolin Argical M1000 à un mélange de silicate de sodium liquide et de soude à 32%.

Ces deux géopolymères ont été formulés avec le même liant métakaolin (Argical M1000) mais avec un rapport E/L différent.

Le mortier géopolymères GP3, identique à GP2, associe le métakaolin Burgess Optipozz à un mélange de silicate de sodium liquide et de soude à 32% (fabrication au sein du CRIB de l'université de Laval à Québec).

- Mortiers à base de laitier/métakaolin

Les mortiers à base de laitier/métakaolin référencés G001 à G006 sont formulés avec du laitier Ecocem combiné au métakaolin Argicem. Ils ont été fournis directement par l'industriel. G001 est caractérisé par un rapport S/L = 3 alors que les mortiers G002 à G006 présente un S/L = 2.

Tous ces mortiers, excepté G006, ont été activés par des proportions différentes de silicate de sodium liquide et de soude à 32%. G006 est activé avec une solution d'activation à base de silicate de potassium de type Géosil.

Le mortier référencé G001 est le seul qui ne contient pas d'addition ettringitique. Les autres mortiers contiennent différents types d'adjuvants avec des proportions variables.

Les mortiers à base de laitier/métakaolin avec inclusion de phosphogypse (référéncés G001Lv1, G001Lv2, G0011Lv1 et G0011Lv2) ont été fabriqués au laboratoire. Ils ont tous été formulés avec du laitier Ecocem combiné au métakaolin Argical M1000. Ils ont été activés avec des proportions différentes de silicate de sodium liquide et de soude à 32%. Les proportions de phosphogypse sont variables. Les mortiers G001Lv1 et G0011Lv1 ont un rapport E/L = 0.42 et S/L = 2.90 alors que les mortiers G001Lv2 et G0011Lv2 ont un rapport E/L = 0.55 et S/L = 2.55. Les proportions de gypse restent confidentielles. ARGi07 contient une quantité plus élevée de gypse.

Le détail des formulations des mortiers est présenté dans les [tableaux 2.4, 2.5, 2.6 et 2.7](#).

Les mortiers fabriqués au laboratoire CRIB de l'université de Laval, l'objectif est d'étudier plus particulièrement des conditions de retrait endogène au jeune âge.

Tableau 2-4 : Proportions de mélange des mortiers de ciment Portland et de laitiers activés conventionnels et industriels

Masse (g)	C001	L001	L002	U001	U002	ARGI03	ARGI07	ECO+	BASF03	LHF01	LHF02
Ciment	450										
UKR				412	412	412	412	412	?	?	?
Ecocem		412									
HF 80			412								
Silicate sodium liquide		66	66	66		66	66	66			
Metasilicate de sodium					66				?	?	?
Sable	1350	1350	1350	1350	1350	1350	1350	1350			
Fluorure de sodium		-	-	-	?	-	-				
Carbonate de sodium		-	-	?	-	-	-				
Additifs				?	?	-	-	?	?	?	?
Gypse						+	++				
Eau ajoutée	225	166	166	190	190	187	217				
E/L	0,5	0.48	0.48	0.48	0.48	0.53	0.60				
S/L	3	3.09	3.09	3.00	3.00	3.09	3.09				

Tableau 2-5 : Proportions de mélange des mortiers géopolymères (GP1, GP2 et GP3)

Masse (g)	GP1	GP2	GP3
MK Argical M1000	310	310	
MK Burgess Optipozz			310
Silicate sodium liquide		250	250
Silicate sodium solide	153.12		
NaOH (32%)	159.55	160	160
Super plastifiant Tempo 12	3	3	3
Sable	1350	1350	1350
Eau ajoutée	161.61	0	181.86

E/L	0.53	0,61	0,65
S/L	2.62	3.02	3.02
SiO ₂ /Na ₂ O (molaire)	1.16	1.14	1.14
rapport Eau/Liant: (liant = liant plus partie solide des activateurs)			

Tableau 2-6 : Proportions de mélange des mortiers de laitier/métakaolin

Masse (g)	G001	G002	G003	G004	G005	G006
Argicem	300	450	446	450	422	422
Ecocem	45	43	45	56	51	59
Addition ettringitique	-	21	22	22	34	34
Sable	1350	1350	1350	1350	1350	1350
Silicate sodium liquide	210	298	292	295	280	
NaOH	135	160	157	162	152	-
Solution d'activation (Geosil)	-	-	-	-	-	40.5
SIKA hydrofuge HW			8.9	9.0	8.8	10.5
Ca Stearate					3.4	4.2
PDMS				9.0	13.5	15.2
Tempo 12	4.0	5.6	5.6	5.6		
Eau ajoutée	-	-	-	-	-	40.5
E/L	0.51	0.46	0.46	0.45	0.45	0.49
S/L	3.00	2.06	2.07	2.02	2.11	2.10
SiO ₂ /Na ₂ O ou SiO ₂ /K ₂ O (molaire)	1.14	1.28	1.28	1.26	1.27	1.22

Tableau 2-7 : Proportions de mélange des mortiers de laitier/métakaolin avec inclusion de Phosphogypse

Masse (g)	G001	G001Lvl1	G001Lvl2	G0011	G0011Lvl1	G0011Lvl2
Argical M1000	300	300	300	300	300	300
Ecocem	45	45	45	45	45	45
Silicate sodium liquide	210	128	210	220	134	220
NaOH	135	134	135	125	123	125
Na ₂ O.SiO ₂ /NaOH (massique)	1.55	0.95	1.55	1.76	1.08	1.76
Tempo 12	4	4	4	4	4	4
Phosphogypse	-	25	50	-	25	50

Sable	1350	1325	1300	1350	1325	1300
Eau ajoutée	-	18.50	27.50	-	18.5	51.10
E/L	0.51	0.42	0.55	0.50	0.42	0.55
S/L	3.00	2.90	2.55	2.93	2.91	2.55
SiO ₂ /Na ₂ O (activateur)	1.14	0.80	1.14	1.23	0.88	1.23

Deux formulations de pâtes géopolymères et quatre formulations de pâtes de laitiers activés issues des formulations précédentes ont été étudiées (tableau 2.8). Pour ces pâtes, le rapport E/L est réduit. Ces formulations de pâtes ont été réalisées au laboratoire CRIB de l'université de Laval au Québec afin d'étudier plus particulièrement des conditions de retrait chimique.

Tableau 2-8 : Formulations de pâtes géopolymères et laitiers activés pour le retrait chimique

	C001	L001	L002	ARGI03	ARGI07	GP2	GP3
E/L	0.39	0.33	0.33	0.34	0.36	0.44	0.54
rapport Eau/Liant: (liant = liant plus partie solide des activateurs)							

2.2.2 Programme expérimental

Le programme expérimental est divisé en deux parties, comme décrit dans le tableau 2.9. La première partie est mise en place pour comprendre les propriétés physico-chimiques des matériaux alcali activés. Différentes formulations de matériaux alcali activés, telles que les géopolymères (GP1, GP2 et GP3), les laitiers activés (L001, L002, LHF01, LHF02, HUKR-U001, HUKR-U002, HUKR-Eco+, HUKR-Basf03, HUKR-Argi03, HUKR-Argi07) et les laitier/métakaolin (G001, G002, G003, G004, G005, G006) ont été utilisées. À des fins de comparaison, une formulation conventionnelle avec ciment Portland (C001) a également été utilisée. Les propriétés étudiées sont les suivantes : temps de début et fin de prise, retraits (retrait chimique, retrait endogène au jeune âge avec moule ondulé, retrait endogène à l'âge durci, retrait de séchage et retrait empêché), porosité et absorption capillaire, et résistance mécanique (compression et flexion). Dans la plupart des tests, les résultats des propriétés des AAM seront comparés aux résultats de l'OPC. Dans cette première partie, le très grand nombre de formulations utilisées s'explique par le choix de l'industriel de sélectionner des formulations variées pour les soumettre aux tests de porosité et de capillarité. Pour le retrait endogène des AAM, il n'y a pas d'unanimité de la communauté scientifique concernant la méthode de mesure. De ce fait, trois protocoles de mesure du retrait endogène ont été développés dans ce projet. La modification des protocoles (en termes de conditions de durcissement et de température) fournira des informations précieuses sur l'influence des conditions de la méthode d'essai sur les résultats. Cette première partie doit conduire à la mise en place de recommandations vis-à-vis des pratiques futures à mettre en place pour évaluer le retrait endogène des AAM.

Dans la deuxième partie, différentes formulations de matériaux alcali activés, dont certaines sont sélectionnées par l'industriel ont été utilisées : le géopolymère (GP2), les laitiers activés (L001, U001, U002), les laitier/métakaolin (G001, G0011, G002 et G003) et les laitier/métakaolin avec inclusion de phosphogypse (G001Lvl1, G001Lvl2, G0011Lvl1 et G0011Lvl2). Comme précédemment, à des fins de comparaison, une formulation conventionnelle avec ciment Portland (C001) a également été soumise à une grande majorité des tests. Les tests de durabilité qui ont été étudiés dans cette partie sont les suivants : carbonatation accélérée, résistance au gel-dégel, résistance aux acides et aux sulfates, et

réaction sulfatique interne avec inclusion de phosphogypse. La durabilité a été analysée en utilisant des méthodes d'essai normalisés pour certains tests et des méthodes d'essai modifiées pour d'autres. La modification de certains paramètres (en termes de conditions de durcissement, température, concentrations, etc.) ainsi que les indicateurs du degré d'attaque (expansion, masse, performance mécanique, etc.) fourniront des informations précieuses sur l'influence des conditions de la méthode d'essai sur les résultats. La caractérisation des échantillons au moyen de la diffraction des rayons X (DRX) et du microscope électronique à balayage (MEB), a été effectuée à l'issue de certains tests pour mieux interpréter les mécanismes de dégradation. Les résultats de la durabilité des AAM seront comparés aux résultats obtenus avec le mortier OPC. Comme pour la première partie, cette deuxième partie doit conduire à des recommandations vis-à-vis des pratiques futures à mettre en place pour évaluer la durabilité des AAM.

Tableau 2-9 : Plan méthodologique de la thèse

Partie 1 : Propriétés étudiées							Partie 2 : Tests de durabilité						
	Prise	Retraits					Résistance Mécanique	Porosité, capillarité	Carbonatation accélérée	Gel/dégel	Attaque Sulfate interne	Attaque Acide	Attaque Sulfate Externe
		Chimique (pâte)	Endogène (jeune âge)	Endogène (âge durci)	Séchage	Empêché							
C001	X	X		X	X	X	X	X		X	X	X	X
GP1	X			X	X		X	X					
GP2	X	X	X	X	X	X	X	X		X			
GP3	X	X	X										
L001	X	X	X	X	X	X	X	X		X			
L002	X	X	X										
U001	X							X	X	X		X	X
U002								X		X		X	X
Argi03	X	X	X			X		X					
Argi07	X	X	X					X					
Eco+								X					
Basf03								X					
LHF01								X					
LHF02								X					
G001	X			X		X		X	X	X	X	X	X
G002								X	X	X		X	X
G003								X		X		X	X

Partie 1 : Propriétés étudiées							Partie 2 : Tests de durabilité						
	Prise	Retraits					Résistance Mécanique	Porosité, capillarité	Carbonatation accélérée	Gel/dégel	Attaque Sulfate interne	Attaque Acide	Attaque Sulfate Externe
		Chimique (pâte)	Endogène (jeune âge)	Endogène (âge durci)	Séchage	Empêché							
G004								X					
G005								X					
G006								X					
G001Lv1											X		
G001Lv2											X		
G0011											X		
G0011Lv1											X		
G0011Lv2											X		

2.2.3 Malaxage et cure

2.2.3.1 Pâtes

La norme Française EN 196-1 décrit une procédure de malaxage de pâtes de ciments hydrauliques de consistance plastique. Prenant cette norme comme base, une procédure de malaxage a été développée pour les pâtes alcali activés, car ces liants ne se comportent pas comme les pâtes de ciment hydrauliques. La procédure de mélange (tableau 2.10) décrite dans la norme EN 196-1 est la suivante :

Tableau 2-10 : Mode opératoire du malaxage de la pâte selon la norme EN 196-1

Opérations	Introduction eau	Introduction ciment	Malaxage	Raclage cuve	Malaxage
Durée	5 < t < 10 sec		90s	15s	90s
Etat du malaxeur	Arrêt		Vitesse lente	Arrêt	Vitesse lente

Les pâtes AAM (tableau 2.8) ont été préparées en deux étapes. Tout d'abord, pour les pâtes géopolymères GP2 et GP3, la solution NaOH a été ajoutée à celle du silicate de sodium commerciale pour obtenir les rapports d'activateurs $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ souhaités. La solution a été préparée 24 h avant le malaxage afin d'obtenir une dissolution thermiquement et chimiquement stable. Après 24h, la solution est mélangée au métakaolin pour obtenir les rapports E/L souhaités. Pour les laitiers activés (L001, L002, ARG103 et ARG107), la solution d'activation (eau + solution de silicate de sodium) a été préparée 24h avant le malaxage. Après 24h, la solution est mélangée au laitier pour obtenir les rapports E/L souhaités. L'eau du mélange est composée d'activateurs et d'eau ajoutée. Dans les deux cas, après préparation de la solution d'activation, le malaxage a été effectué de la même manière que celle décrite pour les pâtes de ciment Portland jusqu'à obtention d'un mélange homogène.

Après malaxage, les pâtes ont été coulées directement dans 7 petits flacons en verre, de 22 mm de diamètre et 55 mm de hauteur et ceci conformément à la norme ASTM C1608-17. L'essai du retrait chimique a démarré 1heure seulement après le malaxage. La méthode d'essai du retrait chimique est développée au chapitre 2.4.11.1.

2.2.3.2 Mortiers

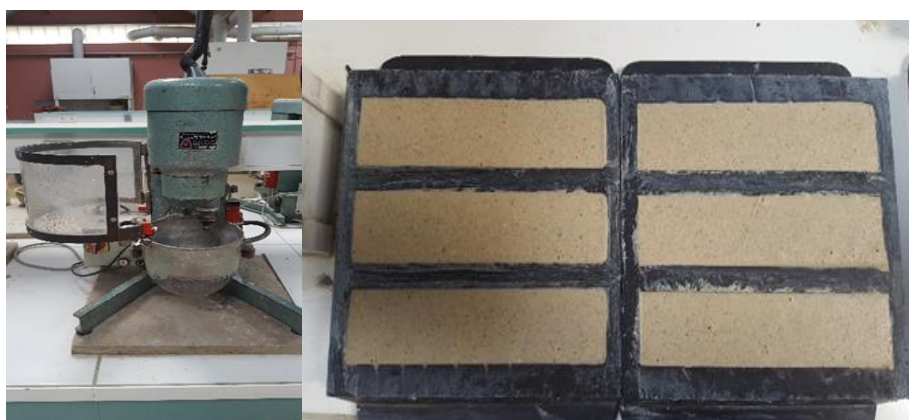
La norme Française EN 196-1 décrit une procédure de malaxage de mortiers de ciments hydrauliques de consistance plastique. Prenant également cette norme comme base, une procédure de malaxage a été développée pour les mortiers alcali activés, car ces liants ne se comportent pas comme les mortiers de ciment hydrauliques. Ainsi, la procédure de mélange (tableau 2.11) décrite dans la norme EN 196-1 est la suivante :

Tableau 2-11 : Mode opératoire du malaxage des mortiers selon la norme EN 196-1

Opérations	Introduction eau	Introduction ciment		Introduction sable		Raclage cuve		
Durée	-	-	30s	30s	30s	15s	1min15s	60s
Etat du malaxeur	Arrêt			Vitesse lente	Vitesse rapide	Arrêt		Vitesse rapide

Dans le cas des mortiers de ciment Portland, la procédure de mélange utilisée est exactement celle décrite dans la norme EN 196-1. Une fois la période de malaxage terminée, on remplit immédiatement le moule 4x4x16 cm³ en caoutchouc et on tapote 60 fois chaque couche sur une table à choc. Après cette étape, les moules sont recouverts d'un film plastique, afin d'empêcher l'évaporation de l'eau, et placés dans une chambre humide à 20°C et 95% HR. Après 24 heures, les échantillons sont démoulés et conservés dans l'eau à 20°C jusqu'à ce qu'ils soient testés. La cure dans l'eau a pour but d'assurer le développement de l'hydratation du ciment dans les mortiers à une humidité suffisante.

La préparation des mortiers AAM s'est effectuée conformément à la norme EN 196-1. Les mortiers ont été fabriqués dans un malaxeur 5L (Perrier et C^{ie}, [figure 2.4.a](#)). Cependant, différents mélanges intermédiaires ont été réalisés avant le malaxage. Pour tous les systèmes AAM, l'activateur chimique utilisé a été préparé 24h avant le malaxage du mortier, afin d'obtenir une dissolution thermiquement et chimiquement stable. Il est à noter que dans cette étape, l'eau du mélange est composée d'activateurs et d'eau ajoutée. Par la suite, le malaxage, l'écoulement et le moulage ont été effectués de la même manière que celle décrite pour les mortiers de ciment Portland. Cependant, le durcissement des échantillons AAM est différent de celui des mortiers de ciment Portland. Après moulage, les moules sont recouverts d'un film plastique et conservés dans deux salles climatiques différentes (humide et sèche) dont les températures et les humidités relatives contrôlées sont respectivement : (20°C, 95% HR) et (23°C, 50% HR). La [figure 2.4.b](#) montre le moule utilisé pour couler les échantillons. Les échantillons conservés en salle humide (20°C) et sèche (23°C) sont référencés en complétant leur nom par l'indication de température ; exemple GPI-20 ou GPI-23.



[Figure 2-4](#) : Malaxeur 5L a) et b) Moules 4 x 4 x 16 cm utilisés pour couler le mortier

Le démoulage est effectué à 48h après le coulage car à 24h certains mortiers AAM étaient fragiles. Afin de ne pas pénaliser l'hydratation du ciment Portland, il est recommandé d'immerger les mortiers dans l'eau pendant la cure. Vis-à-vis des échantillons AAM, l'impact des conditions de cure sur leurs propriétés reste mal maîtrisé. Différents tests ont été réalisés avant de retenir la solution suivante : après démoulage, les éprouvettes AAM sont conservées de façon isolée. Elles sont introduites dans des sacs étanches bien fermés, ce qui empêche tout échange de matière avec le milieu environnant. Deux conditions de stockage ont été imposées aux mortiers AAM : atmosphère humide (20°C, 95% HR) et atmosphère sèche (23°C, 50% HR) ([figure 2.5](#)) et ceci jusqu'aux différentes échéances des différents essais.



Figure 2-5 : Conservation des éprouvettes alcali activés dans les salles humide (à gauche) et sèche (à droite)

2.3 Caractérisations physico-chimiques

2.3.1 Composition chimique par spectrométrie de Fluorescence X (SFX)

La composition chimique des composants utilisés a été analysée par spectrométrie de fluorescence X au moyen de longueurs d'onde dispersives, en utilisant des normes de référence garantissant la traçabilité des mesures.

Chaque liant à analyser est prélevé, mis dans une pastille (cellule fabriquée à partir du polyéthylène de 40 mm de diamètre) et est compressé à l'aide d'une presse à pastillage (figure 2.6.a) afin d'obtenir une homogénéité et une surface plane de l'échantillon. Il est par la suite bombardé aux rayons X à l'aide de l'analyseur FX portable Thermo Scientific Niton XL3t (figure 2.6.b). Ce spectromètre portable de fluorescence à dispersion d'énergie a une puissance de 40watts. Il permet d'obtenir des renseignements qualitatifs et quantitatifs sur la composition chimique élémentaire d'un matériau. L'échantillon irradié avec le faisceau de rayons X émet à son tour des rayons X, le long d'un spectre de longueurs d'onde caractéristiques des types d'atomes présents dans l'échantillon. L'émission de rayons X caractéristiques indique le type d'atomes présents dans l'échantillon. A l'aide de détecteurs, l'intensité de ces émissions est mesurée. L'intensité de l'énergie mesurée par ces détecteurs est proportionnelle à l'abondance de l'élément dans l'échantillon.



Figure 2-6 : a) Presse de pastillage et b) Analyseur FX Niton XL3t XFR (à droite)

2.3.2 Caractérisation minéralogique par diffraction des rayons X (DRX)

Cette technique est utilisée pour déterminer la composition minéralogique des composants utilisés. La diffraction des rayons X est une technique non destructive pour l'identification et l'évaluation qualitative des phases cristallines présentes dans les poudres. C'est un phénomène de diffusion cohérente qui se produit lorsque les rayons X interagissent avec la matière. L'onde diffractée résulte de l'interférence des ondes diffusées par chaque atome. La diffraction des rayons X dépend donc de la structure cristallographique. La direction du faisceau diffracté est donnée par la loi de Bragg (2.o) :

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d(h, k, l) \cdot \sin \theta \quad (2. o)$$

Avec :

λ , la longueur d'onde du rayonnement diffracté,

n l'ordre de diffraction,

θ est l'angle de diffusion formé dans le plan atomique entre le faisceau incident et le faisceau réfléchi,

d la distance inter-réticulaire séparant deux plans cristallographiques de même famille (h, k, l).

Dans ce projet, les analyses DRX ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre θ - θ PANalytical X'PERT PRO MPD équipé d'un tube PANalytical à anticathode de Cu (45kV-40mA) filtré par du Ni ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) et d'un détecteur rapide à haute résolution RTMS PANalytical X'Celerator en mode scanning (2.2mm de longueur active) (figure 2.7). L'enregistrement est effectué entre 5° et 75° en 2θ (8378 points mesurés). L'identification est réalisée en comparant les diffractogrammes de référence de plus de 80000 phases. Chaque pic de diffraction des différents diffractogrammes est attribué à une phase minéralogique.



Figure 2-7 : Diffractomètre à rayons X

2.3.3 Analyse microstructurale au microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Le principe de cette technique est basé sur l'interaction d'un faisceau d'électrons avec les atomes de l'échantillon. Cette interaction produit une série de signaux qui sont

enregistrés par plusieurs détecteurs. Ainsi, selon le type de signaux produits, différentes informations peuvent être obtenues (topographie de surface et composition). Les différents types de signaux émis sont :

- Electrons secondaires : fournissent des images haute résolution de la surface de l'échantillon avec une apparence tridimensionnelle.
- Electrons rétrodiffusés : images avec moins de résolution, mais fournissant des informations utiles sur la distribution des éléments dans l'échantillon.

Dans ce projet, un MEB Hitachi TM-1000 équipé d'une spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie a été utilisé pour l'observation microstructurale (figure 2.8). L'identification de la microstructure des matériaux est réalisée sur une surface fracturée d'un échantillon ou sur les poudres. Les échantillons ont été collés sur patafix (gomme permettant de coller des objets légers), lui-même apposé sur un plot aluminium.



Figure 2-8 : Microscope Electronique à Balayage "Hitachi TM-1000"

2.3.4 Mesure du potentiel hydrogène (pH)

Le potentiel hydrogène, plus connu sous le nom de "pH" permet de mesurer l'acidité ou la basicité d'une solution.

Dans ce projet, les échantillons prélevés ont été finement broyés et les mesures de pH ont été réalisées en solution, avec un prélèvement de 500 mg, maintenu sous agitation dans 25 mL d'eau distillée (figure 2.9.a). Les mesures ont été réalisées avec un pH-mètre PHM210 MeterLab (figure 2.9.b) constitué d'un boîtier électronique permettant l'affichage de la valeur numérique du pH et d'une sonde de pH constituée d'une électrode de verre permettant la mesure et d'une électrode de référence. Le pH-mètre est préalablement étalonné. Deux mesures ont été faites pour vérifier la reproductibilité des résultats.

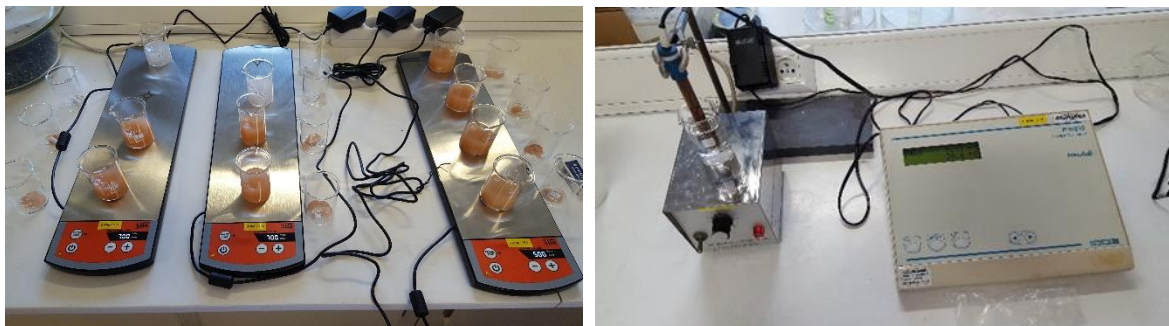


Figure 2-9 : a) Agitation de la solution et b) pH-mètre PHM210 MeterLab

2.4 Caractérisations physiques et mécaniques

2.4.1 Mesure de temps de prise

La prise est la propriété qu'ont les liants hydrauliques de passer d'une consistance fluide à une consistance solide quand ils sont associés à de l'eau. Cette propriété est caractérisée traditionnellement par le temps de début de prise et la fin de prise. La détermination du temps de début et de fin de prise du ciment Portland est faite avec l'appareil de Vicat Controlab (figure 2.10) conformément à la norme EN 196-3. Dès que le ciment anhydre est mélangé avec de l'eau, l'hydratation commence et les propriétés de la pâte ainsi obtenue sont évolutives dans le temps. Tant que cette hydratation n'est pas trop avancée la pâte reste plus ou moins malléable voire plastique ; mais au bout d'un certain temps, le matériau devient de plus en plus difficile à travailler et sa température augmente : il fait prise et s'apparente à un solide.

On mesure l'enfoncement d'une aiguille de diamètre 1.13 mm, fixée à la partie mobile de l'appareil de Vicat dont la masse totale est de 700g + 300 g, dans un mortier de ciment maintenue dans un moule tronconique. Lorsque l'aiguille s'arrête à une distance $d = 6 \text{ mm} (\pm 1)$ de la plaque de base plane, on dit qu'il y a début du temps de prise ; et lorsque l'aiguille avec l'accessoire annulaire ne s'enfonce plus que de 0.5 mm par rapport au sommet du moule tronconique, on a atteint le temps de fin de prise.

Prenant cette norme comme base, une procédure de temps de début et de fin de prise a été développée pour les matériaux AAM, car ces liants ne se comportent pas comme les mortiers de ciment hydrauliques. Les matériaux AAM durcissent par géopolymérisation ou par hydratation/géopolymérisation. En plus, vue la malléabilité d'une pâte géopolymère, mesurer son temps de prise n'est pas possible. C'est pourquoi, dans notre projet, cette norme est appliquée sur des mortiers et non sur des pâtes comme elle le stipule. Cette détermination du temps de prise a été faite sur des mortiers dont les rapports E/L ont été préalablement fixés sur la base d'une consistance semblable.



Figure 2-10 : Appareil de Vicat Controlab

2.4.2 Distribution de la taille des particules par diffraction laser

La technique de diffraction laser a été utilisée pour caractériser la distribution granulométrique des composants minéraux utilisés. L'équipement utilisé est le CILAS 1064-1180, un granulomètre de haute résolution (figure 2.11). Le CILAS 1180 est conforme à la norme ISO 13320 pour les analyseurs

granulométriques. Cet équipement permet de mesurer des tailles de particules de 0,04 à 2500 µm en une seule mesure, en obtenant la distribution de la courbe des tailles de particules. Deux technologies optimisées sont combinées pour analyser la plus grande plage en une seule mesure, sans aucun réglage mécanique ou réaligement automatisé : l'analyseur de taille de particules de diffraction laser utilise les théories Fraunhofer et MIE, les particules fines sont mesurées par l'acquisition du diagramme de diffraction, produit par l'échantillon, et les particules grossières sont mesurées par une transformée de Fourier rapide, en temps réel, avec une caméra DP (brevetée). Cet équipement utilise donc la théorie de diffraction MIE de la diffusion de la lumière pour calculer la distribution granulométrique, en supposant un modèle sphérique de volume équivalent. La technique de diffraction laser est basée sur le phénomène selon lequel toutes les particules diffusent la lumière dans toutes les directions avec un motif d'intensité qui dépend de la taille totale des particules. Cette lumière diffusée a des intensités différentes selon l'angle d'observation.

La technique consiste à percuter un faisceau laser sur un échantillon dispersé, à capturer la lumière diffusée résultante dans plusieurs détecteurs. Ainsi, les données d'intensité de diffusion angulaire sont utilisées pour calculer la distribution granulométrique selon la théorie MIE.



Figure 2-11 : Diffractomètre laser CILAS

2.4.3. Finesse Blaine

C'est essai est réalisé conformément à la norme NF P 14-442. Le Blaine (figure 2.12) est un appareil utilisé pour déterminer la surface spécifique d'un ciment. Cette finesse est mesurée comme surface spécifique, exprimée comme la surface de toutes les particules de matière dans une masse donnée de matière (m²/g). La méthode d'essai Blaine est une méthode reposant sur la perméabilimètre à l'air. Le principe du perméabilimètre à l'air est de mesurer le temps qu'une quantité fixe d'air s'écoule à travers un lit de matériau compacté de compacité 0.5. En fonction de la distribution granulométrique, le temps écoulé de l'air pour s'écouler à travers le lit de matériau compacté variera.

Cette méthode d'essai étant comparative plutôt qu'absolue, l'utilisation d'un échantillon de référence avec une surface spécifique connue à des fins d'étalonnage est toujours nécessaire. La finesse est mesurée selon l'équation (2.p) suivante :

$$S = K\sqrt{t} \cdot \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\sqrt{e^3}}{1 - e} \cdot \frac{1}{\sqrt{\eta}} \quad (2. p)$$

Avec :

K est la constante de l'appareil, obtenue par l'échantillon de référence,

e est la porosité du lit,

t est le temps mesuré en secondes,

ρ est la densité du matériau en kg/m^3 ,

η est la viscosité de l'air à la température d'essai.

Ainsi, il est nécessaire de connaître préalablement la densité et la porosité du matériau.



Figure 2-12 : Perméabilimètre Blaine

2.4.4. Masse volumique apparente sèche

Différentes mesures permettent d'estimer les masses volumiques apparentes des éprouvettes sèches en se basant sur les dimensions moyennes des éprouvettes mesurées au pied à coulisse (figure 2.13) afin d'estimer le volume apparent. Cette méthode n'est pas très précise mais elle permet une estimation indicative. A partir de ces volumes apparents et des masses sèches des éprouvettes, on en déduit la masse volumique apparente ρ_s (exprimée en g/cm^3) de l'éprouvette sèche par la relation suivante (2.q):

$$\rho_s = \frac{M_s}{V_{ap}} \quad (2. q)$$

Avec :

M_s : masse sèche de l'éprouvette,

V_{ap} : volume apparent de l'éprouvette.



Figure 2-13 : Pied à coulisse électronique

2.4.5 Masse volumique réelle

La masse volumique réelle ρ_d exprimée en g/cm^3 des éprouvettes a été calculée à partir des pesées hydrostatiques (voir chapitre 2.4.7). Elle est donnée par l'équation (2.r) suivante :

$$\rho_d = \left[\frac{M_{\text{sec}}}{M_{\text{air}} - M_{\text{eau}}} \right] \cdot \rho_{\text{eau}} \quad (2. r)$$

Avec :

ρ_{eau} la masse volumique de l'eau exprimée en g/cm^3 utilisée pour la pesée hydrostatique,

M_{eau} : la masse en grammes de la demi-épreuve immergée dans l'eau,

M_{air} : la masse en grammes de la demi-épreuve imbibée, pesée dans l'air,

M_{sec} : la masse en grammes de la demi-épreuve sèche.

2.4.6 Masse volumique absolue par la méthode du picnomètre

La masse volumique de la fraction solide est mesurée par la méthode du picnomètre Le Chatelier (figure 2.14) sur un matériau durci réduit en poudre fine. Sa détermination est réalisée à partir de deux mesures. Cette méthode consiste à mesurer le déplacement du niveau de liquide contenu dans un récipient à col étroit, lorsqu'on y introduit la poudre dont on cherche la masse volumique absolue.

Un échantillon représentatif d'une demi-épreuve de chaque formule a été broyé à l'aide d'un broyeur giratoire à boulets et tamisé jusqu'à l'obtention d'une poudre fine. On remplit par la suite le picnomètre avec un liquide non réactif, le toluène, jusqu'à ce que le niveau 1 parvienne entre les divisions 0 et 1 cm^3 . On note le volume V_1 . On pèse par la suite le volume de liquide, noté M_1 . On introduit le lot de matière à tester dans le picnomètre jusqu'à ce que le niveau 2 parvienne entre les divisions 17 et 18 cm^3 . On note son volume V_2 et sa masse M_2 .

Notons que le broyage des gros grains de sable et de certains liants très résistants reste difficile et pénalise la mesure picnométrique qui est généralement utilisée pour évaluer la masse volumique des produits pulvérulents (liants par exemple).

Dans ce projet, la masse volumique des liants utilisés est mesurée par cette même méthode.

La masse volumique absolue exprimée en g/cm^3 des matériaux est donnée par l'équation (2.s) suivante :

$$\rho_{\text{abs}} = \frac{M_2 - M_1}{V_2 - V_1} \quad (2. s)$$

Avec :

M_2 : la masse de l'épreuve entre les niveaux 17 et 18 cm^3 du picnomètre,

M_1 : la masse de l'épreuve entre les niveaux 0 et 1 cm^3 ,

V_2 : le volume de l'épreuve entre les niveaux 17 et 18 cm^3 ,

V1 : le volume de l'éprouvette entre les niveaux 0 et 1 cm³.

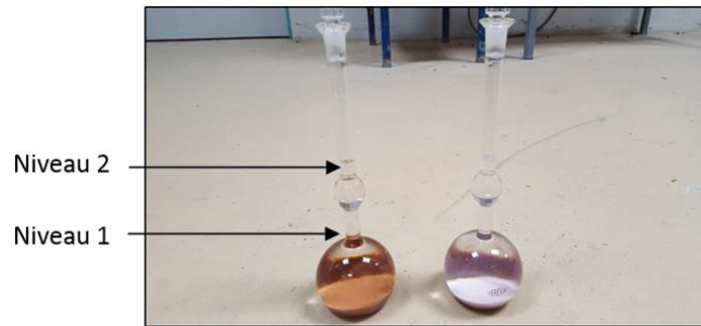


Figure 2-14 : Mesure de la masse volumique absolue par picnomètre Le Chatelier

2.4.7 Porosité ouverte (accessible à l'eau)

La porosité ouverte consiste à mesurer le pourcentage des vides connectés avec la surface, à l'intérieur du mortier, conformément à la norme NF P 18-459. La porosité est mesurée sur des éprouvettes prismatiques âgées de plus de 28 jours.

Une éprouvette de chaque formule a été soumise à un essai de flexion 3 points jusqu'à la rupture. Les deux demi-éprouvettes obtenues ont été rectifiées après la rupture. Leurs extrémités ont été sciées d'environ 0.8 cm afin d'obtenir deux demis échantillons prismatiques.

Les échantillons sont par la suite séchés à 60°C jusqu'à stabilisation de leur masse. On place ensuite les demi-éprouvettes dans un dessiccateur étanche (figure 2.15). Après fermeture du récipient, à l'aide d'une pompe à vide connectée au dispositif, on fait le vide du récipient jusqu'à ce que l'on atteigne une pression voisine de 100 mbars. Pour vérifier l'achèvement du dégazage des échantillons, on déconnecte le récipient de la pompe à vide et on s'assure sur le manomètre que la pression ne remonte pas. On maintient constant ce vide pendant au moins 4h. On introduit progressivement de l'eau jusqu'à ce que les demi-éprouvettes soient recouvertes par environ 20 mm d'eau. On maintient la pression réduite pendant 44 h puis on casse le vide et on ouvre le récipient. A la fin de cette étape, une pesée dans l'air est réalisée suivie d'une pesée hydrostatique (figure 2.16) des échantillons.

La porosité accessible à l'eau, ε , exprimée en pourcentage en volume est donnée par la relation (2.t) suivante :

$$\varepsilon = \left[\frac{M_{\text{air}} - M_{\text{sec}}}{M_{\text{air}} - M_{\text{eau}}} \right] \cdot 100 \quad (2. t)$$

Avec :

M_{eau} : la masse en grammes de la demi-éprouvette immergée dans l'eau,

M_{air} : la masse en grammes de la demi-éprouvette imbibée, pesée dans l'air,

M_{sec} : la masse en grammes de la demi-éprouvette sèche.

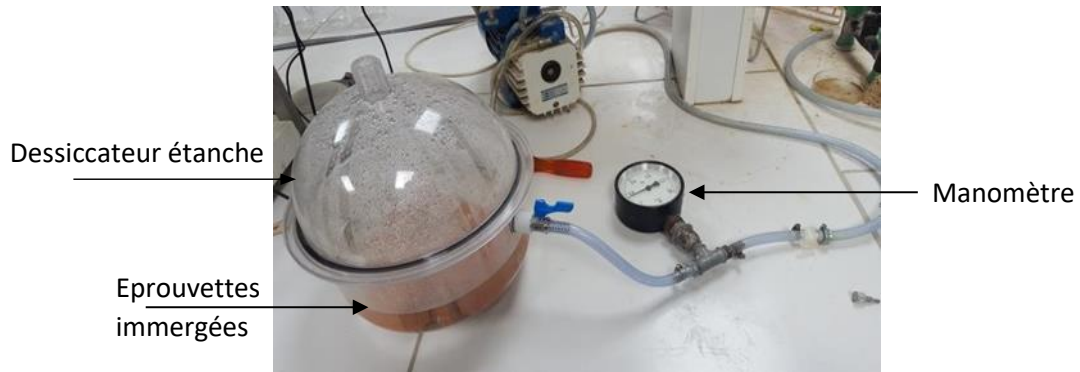


Figure 2-15 : Essai de porosité accessible à l'eau à l'aide d'un dessiccateur étanche

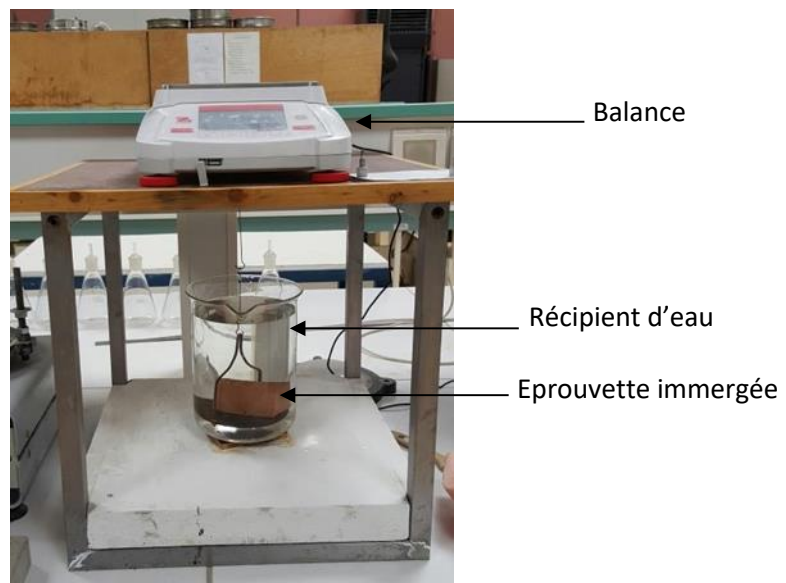


Figure 2-16 : Pesée hydrostatique des éprouvettes

La porosité non accessible à l'eau peut être évaluée à partir de la masse volumique absolue et de la masse volumique réelle et ainsi être associée à la porosité accessible à l'eau pour estimer la porosité totale (2.u) :

$$\varepsilon_{tot} = \varepsilon + \left(1 - \frac{\varepsilon}{100}\right) \cdot \frac{\rho_{abs} - \rho_d}{\rho_{abs}} \cdot 100 \quad (2.u)$$

Avec :

ε_{tot} : la porosité totale,

ε : la porosité accessible à l'eau

ρ_{abs} : la masse volumique absolue,

ρ_d : la masse volumique

2.4.8 Absorption capillaire

Pour la caractérisation des mortiers, l'absorption capillaire a été évaluée. C'est un paramètre prédominant pour caractériser la durabilité des bétons, car les capillaires sont des voies privilégiées pour la pénétration des fluides gazeux et liquides. Dans ce projet, l'absorption capillaire consiste à mesurer la masse d'eau absorbée par capillarité par une éprouvette prismatique de mortier sec préalablement pré conditionnée par un étuvage à 60°C. Les échantillons sont agés de 28 jours.

Les éprouvettes prismatiques ont été d'abord rectifiées. Elles ont été sciées de 0.8 cm sur une de leurs extrémités afin d'obtenir une surface d'absorption caractéristique du cœur de l'échantillon (afin d'éviter l'effet de peau sur une surface coffrée). Les échantillons sont séchés dans une étuve régulée à 60°C jusqu'à stabilisation de leur masse. En dehors de la surface d'adsorption, les différentes faces de l'échantillon sont enduites de papier aluminium autocollant pour éviter tout phénomène d'évaporation d'eau. Une des parois est enduite d'un film étanche transparent permettant de noter visuellement la hauteur de la remontée d'eau. Une règle graduée permettant de mesurer la hauteur d'absorption est posée sur cette face de l'éprouvette. Les masses de l'éprouvette sèche avant et après préparations sont mesurées. On note M_0 la masse initiale.

Chaque éprouvette est par la suite suspendue sous une balance électronique (figure 2.17). La base de l'éprouvette est placée dans un récipient alimenté en eau de façon à maintenir une hauteur immergée de 10 mm. A chaque échéance, on enregistre la masse de l'éprouvette sur un support USB et on note la hauteur du front capillaire à l'aide de la règle graduée. Les échéances conventionnelles sont : 0,25 ; 0,5 ; 1 ; 2 ; 4 ; 8 et 24 heures.

L'absorption capillaire (masse d'eau absorbée par unité de surface en contact avec l'eau) est définie par la relation (2.v) suivante :

$$Ca \left(\frac{\text{kg}}{\text{m}^2} \right) = \frac{M_x - M_0}{A} \quad (2.v)$$

Avec :

M_x : la masse de l'éprouvette à une échéance donnée (kg),

M_0 : la masse initiale de l'éprouvette sèche (kg),

A : la section de l'éprouvette (m^2).

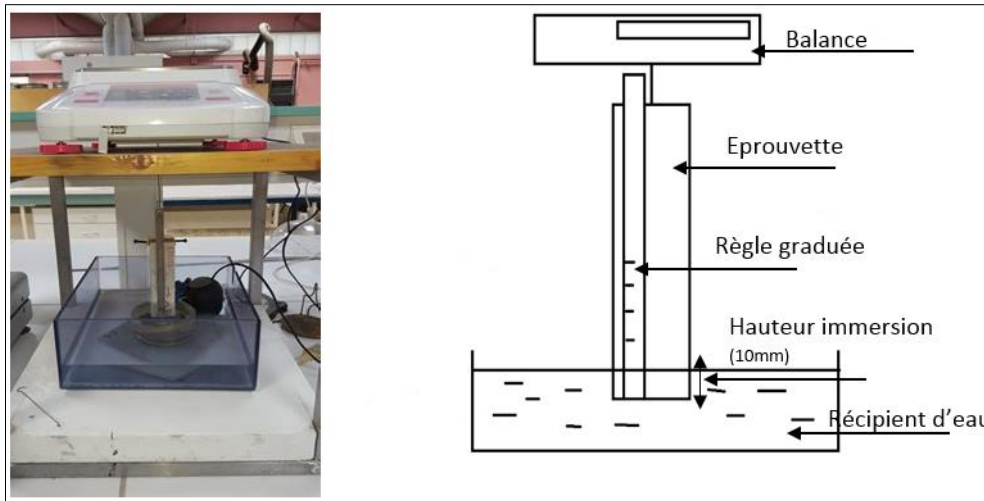


Figure 2-17 : Essai de pénétration d'eau par capillarité

Le système est alimenté par une pompe à eau pour faire monter le niveau d'eau jusqu'à une immersion constante de 10 mm. La hauteur d'eau constante est assurée par débordement du récipient. Lorsque le contact de l'échantillon avec l'eau se produit, durant les toutes premières secondes, la masse apparente de l'échantillon diminue. Le principe d'Archimède explique ce fait. Au début du test, l'effet de la flottabilité augmente en raison de l'élévation du niveau d'eau dans le récipient et diminue en même temps que l'eau remplit la porosité ouverte accessible de la partie immergée de l'échantillon et absorbée par capillarité dans la partie émergée de l'échantillon. En conséquence, la masse apparente de l'échantillon diminue initialement, puis passe par une valeur minimale, et enfin augmente. Ce phénomène doit être pris en compte pour interpréter les résultats. La valeur initiale du coefficient capillaire n'a de ce fait aucune signification.

Estimer un coefficient capillaire négatif au début du test n'est pas intéressant. Un exemple de suivi de la masse de l'échantillon en fonction du temps (base logarithmique) est donné sur la figure 2.18. Les données enregistrées jusqu'à 24 h de test sont utilisées pour caractériser l'absorption capillaire.

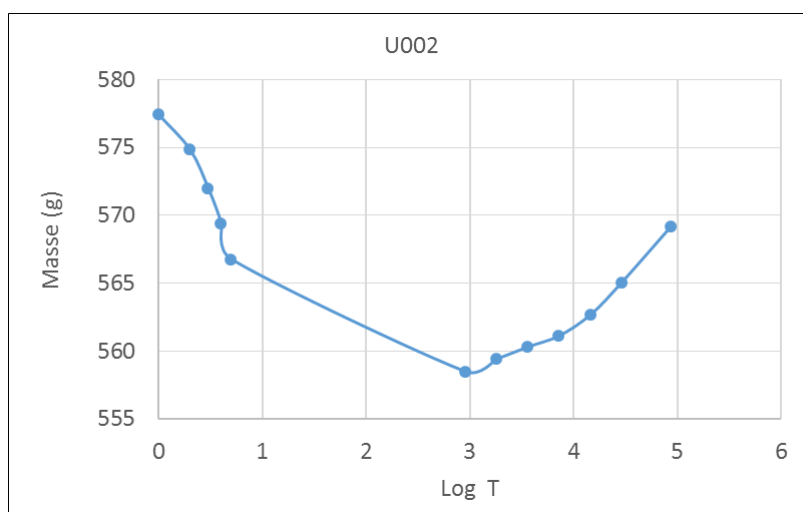


Figure 2-18 : Exemple de l'évolution de la masse du mortier U002 lors du début du test d'absorption capillaire

Pour présenter les résultats, nous avons choisi de comparer, les coefficients d'absorption capillaire ou sorptivité définis en réalisant une régression linéaire sur les courbes de masse d'eau absorbée par unité de surface en fonction de la racine carrée du temps (figure 2.19). La régression linéaire peut être appliquée sur l'ensemble des mesures qui se trouvent dans un domaine d'évolution linéaire. Mermerdas et al. (2017) considèrent que la sorptivité peut être considérée comme l'un des tests les plus faciles à réaliser pour évaluer la perméabilité du mortier. La mesure de la sorptivité peut être effectuée avec n'importe quel fluide mouillant et la sorptivité telle que mesurée classiquement est la sorptivité de l'eau ou la sorptivité hydraulique (Hall, 1989). Dans notre cas de l'eau pure est utilisée.

Selon la norme NF EN 13057, la sorptivité S (2.w) exprimée en $(\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1/2})$ est calculée entre 1 heure et 8 heures :

$$S = \frac{Ca8 - Ca1}{\sqrt{t8} - \sqrt{t1}} \quad (2. w)$$

Avec :

Ca8 : le coefficient d'absorption à 8h,

Ca1 : le coefficient d'absorption à 1h.

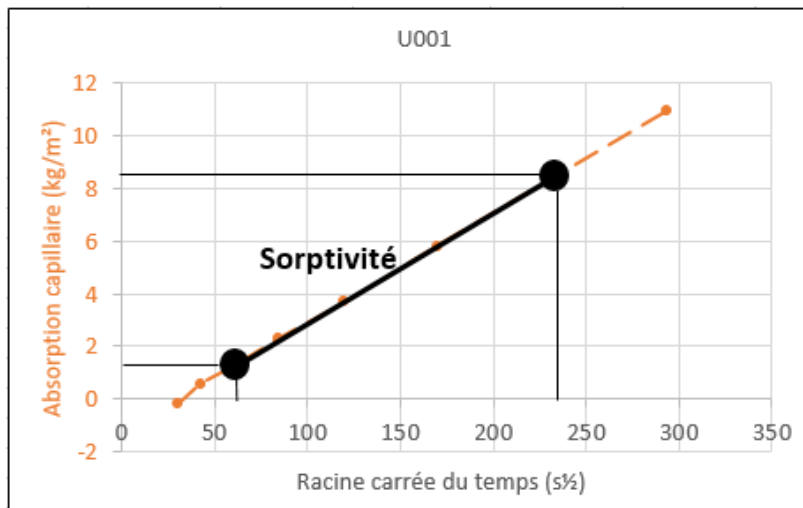


Figure 2-19 : Exemple de représentation schématique de la sorptivité de l'échantillon U001

La hauteur du front capillaire et la masse d'eau absorbée par capillarité peuvent être utilisées pour évaluer la distribution de porosité en fonction du rayon équivalent du capillaire. D'après la loi de Jurin (2.x), qui stipule que par capillarité un liquide monte dans un tube jusqu'à une hauteur h donnée par la formule ci-dessous, on peut relier la montée capillaire au diamètre des pores.

$$h = \frac{2\gamma \cos\theta}{r\rho g} \quad (2. x)$$

Avec :

h la hauteur du liquide au-dessus du niveau de l'eau en mm,

γ la tension superficielle du liquide en $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$. Par hypothèse la tension superficielle est estimée à $73 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$, tension superficielle de l'eau pure à 20°C . Dans les ciments et matériaux alcali activés, cette tension peut être différente du fait de la solubilité des ions basiques.

θ l'angle de raccordement entre le liquide et la paroi du tube en °. L'angle de mouillage d'un fluide sur une surface dépend de la nature de la surface. Il n'est pas certain que cette valeur soit identique pour un alcali activé ou un ciment,

ρ est la masse volumique du liquide en g.cm^{-3} ,

r est le rayon du tube en mm,

g est l'accélération de la pesanteur, c'est une constante valant environ 9.81 m.s^{-2} .

Les hypothèses liées à ce calcul sont grandes. Le calcul de la taille des pores est basé sur des pores tubulaires parfaits, verticaux remplis par de l'eau sans mouvement. Par conséquent, les résultats ne sont pas intrinsèques et ne peuvent être utilisés qu'à des fins de comparaison. Par ailleurs, l'angle de mouillage n'est pas connu, ce qui nous amène à estimer une gamme possible pour le rayon r capillaire. Dans cette étude, au-delà de 15 minutes, l'absorption capillaire mesurée à différents intervalles de temps suit une progression linéaire en fonction de la racine carrée du temps qui permet de caractériser chaque échantillon par une valeur de sorptivité. D'autre part, en utilisant les mesures d'absorption capillaire, il est possible d'évaluer à partir de Δm le volume d'eau absorbé piégé dans le pore rempli à tout moment. En utilisant la position du front d'imbibition h , la porosité cumulée remplie d'eau des mortiers peut être calculée à tout moment. En utilisant la loi de Jurin et Δh , la variation de hauteur correspondant au remplissage de pores plus fins, la gamme de rayons de pores remplis par l'eau peut être évaluée à tout moment. La porosité saturée en eau peut être définie par la formule (équation 2y) ci-dessous : Les détails sont présentés sur la [figure 2.20](#).

$$\varepsilon_o(t) = \frac{Ca(t)}{h(t) \rho_{eau}} \cdot 100 \quad 2y$$

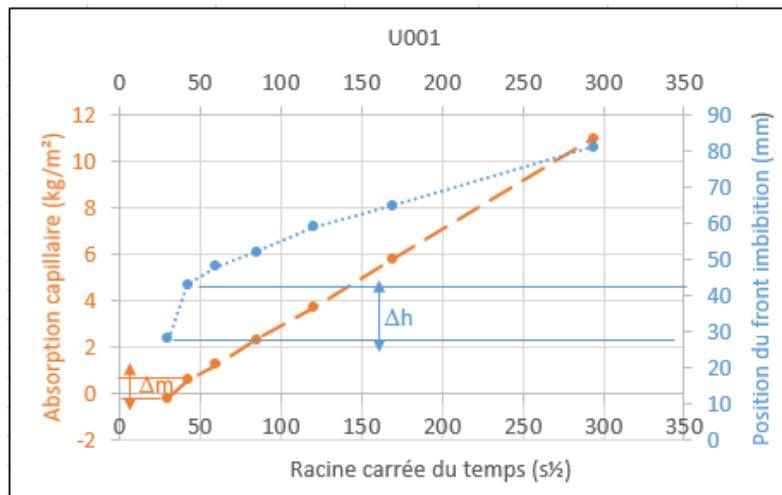


Figure 2-20 : Cinétique d'absorption d'eau en fonction de la racine carrée du temps de l'échantillon U001

2.4.9 Résistance à la compression et à la flexion

La résistance à la compression et à la flexion a été réalisée sur des mortiers conformément à la norme NF EN 196-1 utilisée pour classer les différents types de ciments.

Les résistances ont été mesurées sur des éprouvettes prismatiques 4x4x16 cm³ âgées de 1, 3, 7, 14, 28, 90 et 120 jours. A chaque échéance, les éprouvettes sont sorties de leur sacs étanches et soumises aux essais mécaniques. L'essai de résistance à la flexion est réalisé à l'aide d'une machine automatique de flexion (Perrier et C^{ie}, [figure 2.21.a](#)) conçue pour les essais normalisés des ciments. L'éprouvette placée dans le dispositif à rouleaux est chargée au moyen d'un levier sur le lequel se déplace une masse. Ce déplacement, obtenu au moyen d'un moteur électrique, provoque une augmentation constante de la charge de 10 N/s sur la sensibilité 1200 Newtons. La rupture de l'éprouvette arrête le moteur. Un index solidaire de la masse qui se déplace devant une échelle graduée indique la force atteinte.

Immédiatement après l'essai de flexion, les demi-éprouvettes résultant de cette rupture sont alors rompus en compression. L'essai de résistance à la compression est réalisé à l'aide d'une machine Controlab ([figure 2.21.b](#)). Les demi-éprouvettes sont placées entre les plateaux de la presse. On démarre l'essai sur la centrale et on règle la vitesse de montée en charge avec le bouton de charge (0.5 MPa/s).



Figure 2-21 : a) Machine de flexion et b) machine de compression

2.4.10 Mesure de vitesse ultrasonore

Cet essai réalisé conformément à la norme EN 12504-4, consiste à mesurer le temps de propagation des ondes ultrasonores dans le béton durci. La vitesse ultrasonore est déduite par l'écartement considéré entre deux transducteurs piézoélectriques. Le matériel utilisé ([figure 2.22](#)) est composé d'un générateur d'impulsion PUNDIT (Portable Ultrasonic Non destructive Digital Indicating Tester) de la société Suisse Proceq et de deux transducteurs (émetteur et récepteur) de 150 KHz de fréquence pour un meilleur contact avec le matériau à cause de leur faible dimension. C'est un système qui permet de réaliser des mesures sur éprouvettes en laboratoire, sur corps d'épreuves du site test et sur ouvrages réels. Le générateur envoie une impulsion électrique qui est convertie en des ondes de pression (longitudinales) par l'émetteur. Les ondes ultrasonores traversent le couplant et se propagent dans le matériau. Le récepteur reçoit les ondes et les convertit en une impulsion électrique qui revient au générateur. Le temps de propagation des ondes ultrasonores noté T et exprimé en microsecondes (μ s), s'affiche sur l'écran de l'appareil PUNDIT.

Pour chaque mesure et à partir du temps mesuré, la vitesse ultrasonore, noté V en m/s, est calculée par la relation (2.z) suivante :

$$V = \frac{L}{T} \quad (2.z)$$

Avec L la distance considérée entre émetteur et récepteur en mètres.



Figure 2-22 : Mesure du temps de propagation par l'appareil PUNDIT

A partir de la mesure de la vitesse ultrasonore, on détermine le module d'élasticité dynamique des échantillons.

Les modules d'élasticité dynamiques ont été estimés à partir de la formule reliant la vitesse au module dynamique E_d selon l'équation (2.aa) suivante :

$$E_d = V^2 \cdot \rho \cdot \frac{(1 + \nu)(1 - 2\nu)}{(1 - \nu)} \quad (2.aa)$$

Avec :

E_d = le module d'élasticité dynamique en N/m^2 ,

V = la vitesse en m/s ,

ρ = la masse volumique en kg/m^3 ,

ν = le coefficient de poisson. Faute de pouvoir mesurer ce paramètre, nous avons supposé que pour toutes les mesures $\nu = 0.25$ pour les matériaux alcali activés (Bernal et al.,2010).

2.4.11 Retraits

2.4.11.1. Retrait chimique

Le retrait chimique est lié à la variation du volume absolu (interne) qui accompagne l'hydratation du ciment, du fait que les produits d'hydratation du ciment occupent un volume physique inférieur à celui des réactifs. Cet essai est réalisé conformément à la norme ASTM C1608-17 en mesurant le changement de volume interne de la pâte de ciment hydraulique résultant de l'hydratation des matériaux à base de ciment. Cette norme est appliquée pour la mesure du retrait chimique des pâtes alcali activés.

Le montage est constitué de petits flacons en verre de 22 mm diamètre et 55 mm de hauteur avec des bouchons en caoutchouc parfaitement ajustés dans les flacons en verre et comportant un trou placé dans chaque bouchon avec le tube capillaire gradué inséré dans le trou (voir illustration sur la figure 2.23).

Pour le ciment Portland, le mélange de pâte a un rapport E/C de 0,39. Notons que, les pâtes alcali activés ont des rapports E/L différents (tableau 2.8). Les pâtes ont été préparées conformément au chapitre 2.2.3.1. On enregistre tout d'abord à la minute près l'heure à laquelle l'eau entre en contact avec la poudre de liant sec. On détermine la masse de chaque flacon en verre vide (M_v). On place délicatement la pâte préparée dans le flacon en verre pour obtenir une hauteur de pâte comprise entre 5 et 10 mm dans le flacon. On consolide la pâte dans le flacon en tapotant le flacon sur la paillasse du laboratoire.

On détermine la masse de chaque flacon de verre avec la pâte de liant (M_p). Soigneusement, sans déranger la pâte de ciment, on ajoute de l'eau désaérée pour remplir le flacon en verre jusqu'au sommet. On place le bouchon en caoutchouc avec le tube capillaire inséré fermement dans le flacon en verre. On veille à ne pas emprisonner de bulles d'air lorsque la surface du bouchon en caoutchouc inférieur rencontre l'eau dans le flacon en verre. Lorsque le bouchon en caoutchouc est inséré, le niveau d'eau dans le tube capillaire gradué augmente. Le niveau d'eau monte près de la marque supérieure des graduations sur le tube capillaire, ce qui permet d'obtenir la hauteur d'eau initiale. On place une goutte d'huile de paraffine au sommet du tube capillaire gradué pour minimiser l'évaporation de l'eau du tube au cours de l'essai. On détermine la masse initiale du flacon/tube capillaire assemblé. Par la suite, les éprouvettes préparées sont placées dans un bain-marie à 23°C. On note le temps et le niveau initial (h_{60}) d'eau dans les tubes capillaires. On enregistre toutes les heures le temps et le niveau d'eau (h_t) dans les tubes capillaires. Après les 8 premières heures, les intervalles d'enregistrement sont rallongés à 8 heures pour éviter de prendre des mesures pendant la nuit. La lecture à 1 h après le premier mélange de la pâte est utilisée comme point zéro dans tous les calculs.

Le retrait chimique est calculé en ml/g de liant dans l'échantillon de pâte.

La masse de poudre de liant dans le flacon est donnée par l'équation (2.ab) :

$$M(\text{liant}) = \frac{M_p - M_v}{\left(1 + \frac{E}{L}\right)} \quad (2. ab)$$

Avec :

$M(\text{liant})$ = masse de liant dans le flacon (g),

M_p = masse du flacon en verre additionnée de la pâte de liant (g),

M_v = masse du flacon vide (g),

E/L = rapport masse eau/masse liant de la pâte préparée et une densité de 1000 kg/m³ pour l'eau.

Le retrait chimique par unité de masse de liant au temps t est calculé comme suit (2.ac) :

$$CS(t) = \frac{h(t) - h(60mn)}{M(\text{liant})} \quad (2. ac)$$

Avec :

CS (t) = retrait chimique au temps t (ml/g de liant),

h (t) = niveau d'eau dans le tube capillaire au temps t (ml).

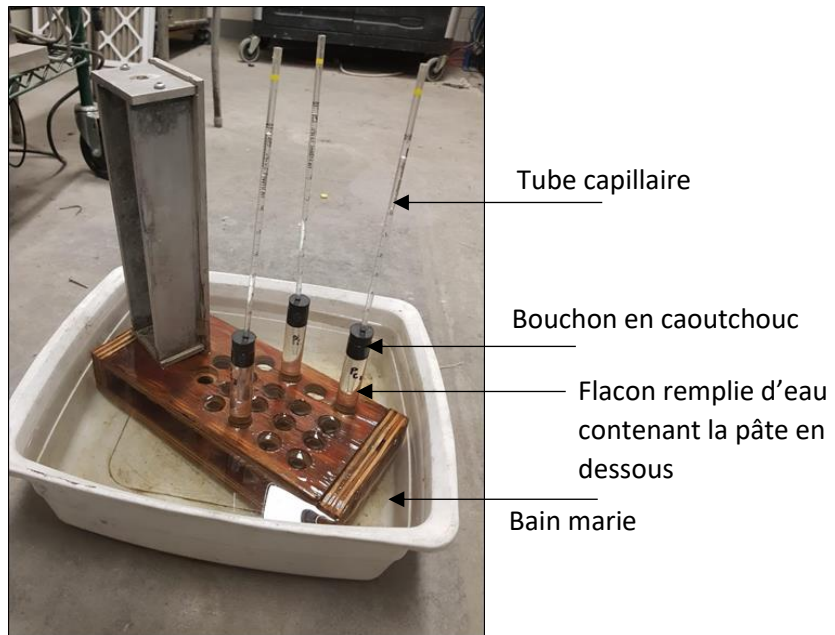


Figure 2-23 : Mesure du retrait chimique des pâtes

2.4.11.2 Retrait endogène au jeune âge

Le retrait endogène au jeune âge des mélanges de mortiers étudiés a été mesuré conformément à la procédure d'essai ASTM C1698-09. Immédiatement après le mélange, le mortier frais a été coulé dans deux tubes ondulés et placé dans une chambre climatique maintenue à 23°C et 50% HR. Le moule ondulé empêche efficacement la perte d'humidité et minimise la contrainte au changement de volume pendant le durcissement.

L'appareil de mesure est composé d'un moule ondulé avec deux bouchons d'extrémité, d'un banc équipé d'un dilatomètre, d'une jauge de mesure de longueur et d'une barre de référence. Les moules sont constitués de tubes en plastique ondulé à base de polyéthylène basse densité (PE). Le moule est étroitement fermé avec deux bouchons d'extrémité coniques. Le banc de dilatomètre est composé de trois tiges en acier inoxydable et de deux plaques d'extrémité en acier inoxydable. Un tube support est utilisé pour maintenir le moule ondulé lors de la fabrication de l'échantillon. Le tube est fixé à une base pouvant être fixée à une table vibrante. On mesure les longueurs des bouchons (L_b) à utiliser pour chaque échantillon et on place un bouchon dans une extrémité du moule et on positionne le moule, extrémité fermée vers le bas. On coule lentement le mélange dans le moule ondulé avec la table vibrante activée (Figure 2.24.a). Après avoir rempli et scellé les moules, on les place sur le banc du dilatomètre pour effectuer les mesures de retrait. Pendant la mesure, l'éprouvette est positionnée horizontalement et est supportée longitudinalement par les deux tiges (Figure 2.24.b). Une jauge mesure les changements de longueur à une extrémité de l'échantillon. Les mesures avec le dilatomètre sont effectuées en référence à la longueur de la barre de référence (L_{ref}). Pour la mesure, on insère la barre de référence dans le banc de dilatomètre et on amène la jauge de mesure en contact avec l'extrémité de la barre. On réinitialise la jauge de mesure pour qu'elle indique zéro avec la barre de référence en position. Par la suite, on retire la barre de référence et on insère un échantillon dans le banc du dilatomètre. Et enfin on mesure la longueur (R_t) de l'échantillon avec la jauge. On enregistre toutes les heures la longueur (R_{tfs}) de l'échantillon avec la jauge. La lecture à 1 h après le mélange du mortier est utilisée comme point zéro dans tous les calculs.

La longueur (L_t) de l'échantillon de mortier à l'instant t est calculée à l'aide de la formule suivante (2.ad) :

$$L(t) = L(\text{réf}) + R(t) - 2 \cdot L(b) \quad (2. ad)$$

Avec :

$L(\text{réf})$ = longueur de la barre de référence en mm,

$R(t)$ = lecture du calibre de longueur avec l'échantillon dans le dilatomètre en mm,

$L(b)$ = longueur moyenne des bouchons en mm.

Le retrait endogène ε de l'échantillon au temps t , exprimée en $\mu\text{m}/\text{m}$, est calculé à l'aide de la formule (2.ae) suivante :

$$\varepsilon = \frac{(L(t) - L(\text{tfs}))}{L(\text{tfs})} \cdot 106 = \frac{R(t) - R(\text{tfs})}{L(\text{tfs})} \cdot 106 \mu\text{m}/\text{m} \quad (2. ae)$$

Avec (tfs) : temps du réglage final, lorsque la première mesure de longueur est effectuée, min.



Figure 2-24 : a) Remplissage du moule ondulé et b) Mesure du retrait endogène

2.4.11.3 Retrait « endogène + dessiccation » des éprouvettes durcies

Le retrait est une mesure qui consiste à évaluer les variations linéaires relatives des dimensions d'éprouvettes de mortiers. Cet essai est réalisé conformément à la norme NF P 15-433. Quelques modifications ont toutefois été apportées pour adapter les mesures aux matériaux AAM. Les mesures de retrait ont été réalisées sur des mortiers prismatiques $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ munis de plots en laiton à leurs extrémités.

Cependant, bien que les mécanismes responsables du retrait endogène semblent être désormais connus et admis par l'ensemble de la communauté scientifique, la mesure de celui-ci reste problématique et ne fait pas l'unanimité. En effet, les mesures du retrait endogène en condition de laboratoire présentent de nombreux artefacts ayant des conséquences non-négligeables sur l'évolution de ce retrait. Ces artefacts viennent de la définition même du retrait endogène puisqu'il s'agit d'un retrait qui doit se dérouler sans échange hydrique avec l'extérieur, sans variation de température et sans que le retrait ne soit gêné par le contact avec le support de l'échantillon.

C'est pourquoi dans ce projet, trois protocoles de mesure du retrait endogène ont été développés. Afin d'évaluer et d'interpréter le retrait des éprouvettes durcies, deux grandeurs sont estimées à l'aide de mesure en continu : la variation massique et la déformation longitudinale du mortier. Après démoulage à 48h, les échantillons sont conservés dans deux salles climatiques : salle humide (20°C, 95%HR) et salle sèche (23°C, 50%HR). Les mesures du retrait ont été réalisées à l'aide d'un rétractomètre à potence. Cet appareil comporte deux palpeurs munis d'une bille. Le zéro mécanique de l'appareil est effectué avec une tige en métal (invar) de 160 mm de longueur dont les extrémités reproduisent la forme des plots de l'éprouvette. Avant chaque série de mesure, le zéro mécanique de l'appareil est réalisé. L'éprouvette est disposée verticalement et subit une rotation complète sur son axe avant la mesure.

La variation de longueur relative est calculée par différence entre la mesure finale aux échéances spécifiées (dL) et la mesure initiale (L) réalisée au démoulage. L'opération est répétée pour chacune des trois éprouvettes. Le retrait à l'âge déterminé est égal à la moyenne arithmétique des valeurs mesurées sur chacune des trois éprouvettes.

Cette variation relative de longueur, notée ε , et exprimée en micromètres par mètre est déterminée en utilisant la relation (2.af) suivante :

$$\varepsilon = \frac{dL}{L} \cdot 1000 \quad (2.af)$$

Avec :

dL : la variation de longueur par rapport à la longueur origine, exprimée en micromètres,

L : la longueur de base prise égale à 160 mm.

Une mesure de perte de masse est parallèlement effectuée à l'aide d'une balance de précision de 0.01g. La masse mesurée à l'âge déterminé est égal à la moyenne arithmétique des valeurs mesurées sur chacune des trois éprouvettes.

La perte de masse exprimée en % est définie par la formule (2.ag) suivante :

$$\% = \frac{M_0 - M_x}{M_0} \cdot 100 \quad (2.ag)$$

Avec :

M_0 : la masse de référence mesurée au premier jour,

M_x la masse mesurée au jour x.

- Pour le premier protocole, correspondant à un retrait « endogène + dessiccation », immédiatement après démoulage, les échantillons sont introduits dans des sacs étanches (figure 2.25) et placés dans les deux salles climatiques. A chaque échéance les éprouvettes confinées dans les sacs sont sorties et leur retrait et masse mesurés (figure 2.26). Juste après chaque mesure et au vue des changements d'humidité, l'air est chassé au maximum dans les sacs et les éprouvettes sont immédiatement remises dans leurs sacs. Les

échantillons de ciment (OPC) conservés dans l'eau sont sortis, essuyés et pesés. Elles sont remises immédiatement dans l'eau après chaque mesure.



Figure 2-25 : Échantillons conservés dans des sacs étanches (Protocole 1)



Figure 2-26 : Mesure de la perte de masse (à gauche) et du retrait (à droite) (protocole 1)

- Pour le deuxième protocole correspondant aussi à un retrait « endogène + dessiccation », les échantillons sont scellés uniquement avec du papier d'aluminium (figure 2.27). Ils ne sont pas conservés dans des sacs étanches. A chaque échéance leur retrait et masse sont mesurés (figure 2.28).



Figure 2-27 : Échantillons scellés uniquement avec du papier d'aluminium (Protocole 2)



Figure 2-28 : Mesure de la perte de masse (à gauche) et du retrait (à droite) (protocole 2)

- Pour le troisième protocole correspondant à un retrait endogène, les échantillons sont scellés avec du papier aluminium et sont par la suite conservés dans des sacs étanches (figure 2.29). A chaque échéance, les éprouvettes scellées sont sorties de leur sac et leur masse et retrait mesurés.



Figure 2-29 : Echantillons scellés avec du papier d'aluminium et introduits dans des sacs étanches (Protocole 3)

2.4.11.4 Retrait de séchage (dessiccation)

Le retrait endogène et la perte de masse de différentes éprouvettes durcies ont été suivis dans le temps. Cependant, jusqu'à 100 jours, nous avons constaté que les pertes de masse des échantillons introduits dans les sacs étanches (protocole 1) et conservées aux salles humide et sèche étaient élevées et ne sont toujours pas stables. C'est pourquoi, afin d'interpréter ce comportement des échantillons, nous avons choisi de développer deux méthodes de mesure du retrait et de perte de masse : stabilisation au gel de silice et séchage/immersion. Après 100 jours de maturation dans les sacs étanches (protocole 1), les éprouvettes conservées dans la salle humide ont subi une stabilisation au gel de silice durant 11 jours. Quant aux éprouvettes conservées dans la salle sèche, elles ont subi des cycles de séchage à 60°C et d'immersion à l'eau à 20°C durant 15 jours. Au cours de la stabilisation au gel de silice et de l'immersion/séchage, les pertes de masse et de retrait des mortiers ont été suivis.

2.4.11.5 Retrait empêché

L'essai de retrait empêché le plus utilisé dans la littérature reste l'essai à l'anneau. A l'origine, cet essai a été conçu pour observer la fissuration d'un anneau de mortier ou béton coulé autour d'un cœur

rigide (en général en acier) (Carlson et Reading, 1988). L'essai à l'anneau, malgré ses limites, compte tenu du frottement engendré par l'étreinte radiale à l'interface mortier-acier, a été considérablement utilisé pour caractériser la sensibilité des mortiers de ciment à la fissuration de retrait.

Pour étudier le comportement au retrait endogène gêné de nos mortiers AAM, un essai à l'anneau a été réalisé (figure 2.30). Pour cet essai, l'anneau a été coulé dans une enceinte climatique assurant une température stable (20°C) et le mortier a été protégé de la dessiccation par un film plastique sur la face supérieure.

Le moule en polycarbonate utilisé possède 14 cm de diamètre et 6 cm de hauteur. Le protocole de mise en œuvre des anneaux mortiers se déroule de la façon suivante :

- On positionne le moule autour de l'anneau métallique en acier afin de pouvoir couler 3 cm d'épaisseur de mortier
- Avant la mise en place du mortier, le moule et l'anneau en acier sont fixés sur une plaque en bois percée et maintenue par 5 vis (dont 4 sur les extrémités de la plaque et une au milieu de l'anneau en acier percé par le bas) afin d'empêcher le déplacement du dispositif « moule + anneau en acier » durant l'étalement sur la table à chocs.
- Après malaxage, les mortiers sont coulés dans leurs moules respectifs et les mortiers étalés à la table à choc. Après fabrication, les moules sont conservés dans une chambre climatique humide régulée à 20°C et 95% d'humidité relative pendant 48h.

Après démoulage les anneaux sont exposés à un séchage dans une enceinte climatique sèche régulée 23°C et 50% d'humidité relative. Le séchage est libre sur la face cylindrique externe et les deux sections de l'anneau.

Afin d'évaluer et d'interpréter le retrait empêché, quatre grandeurs sont estimées : l'échéance d'initiation des fissures, leur nombre, leur longueur et leur ouverture maximale.

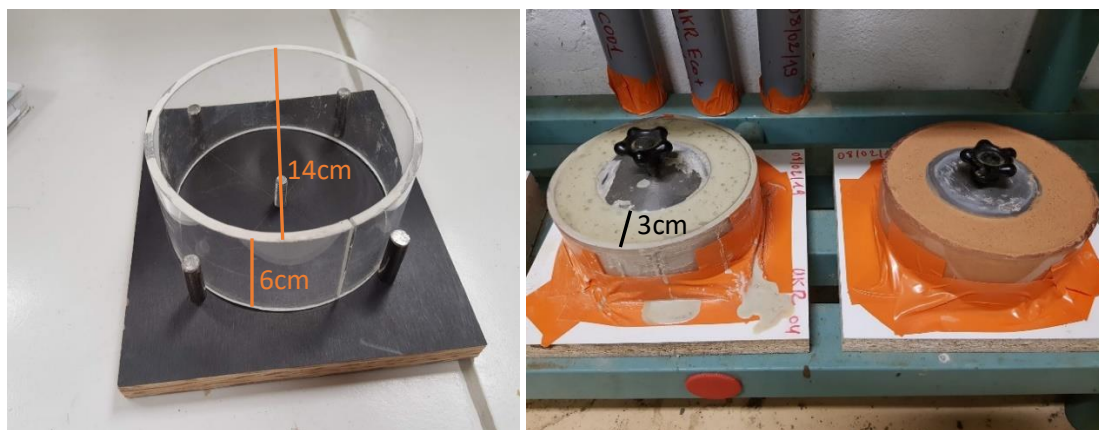


Figure 2-30 : Moule positionné avant moulage (à gauche) et moules après coulage et conservés à la salle sèche (à droite)

2.5 Essais de durabilité

2.5.1 Carbonatation accélérée

Cet essai consiste à suivre l'évolution de l'épaisseur d'éprouvettes de mortiers carbonatés conservées dans une atmosphère riche en dioxyde de carbone. Les éprouvettes de forme cylindrique, âgées de 28 jours, sont confectionnées par l'industriel. Les échantillons imperméabilisés sur leurs côtés ont une longueur de 30 cm et un diamètre de 5 cm (figure 2.31). A leur réception, chaque face a été sciée de 1cm pour éliminer les effets de bord et obtenir une surface plane. Après sciage, les éprouvettes sont

directement introduits dans l'enceinte de carbonatation afin d'évaluer la profondeur de carbonatation et le suivi massique.



Figure 2-31 : Epreuves cylindriques (à gauche), sciage des éprouvettes à l'aide d'une scie (à droite)

Pour cet essai, l'installation comprend une enceinte de carbonatation (figure 2.32) réglée à 20°C et 70% d'humidité relative et un système d'alimentation en mélange gazeux avec 20% de CO₂. Notons que la concentration en dioxyde de carbone de la récente norme européenne NF EN 12390-12 de Janvier 2020 est ramenée à 3% de CO₂.

Les éprouvettes sont disposées parallèlement au sein de l'enceinte de carbonatation et leur distance d'entreposage est de 20 mm. Nous avons opté pour une diffusion unidirectionnelle du CO₂. Les éprouvettes sont imperméables sur leurs côtés et seules leurs extrémités sont accessibles à l'environnement.

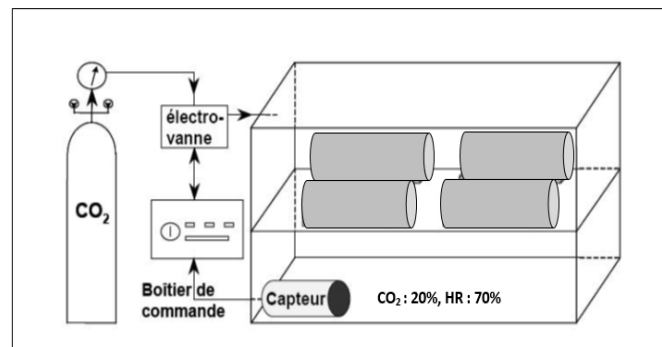


Figure 2-32 : Schéma et photographie du dispositif de carbonatation accélérée

A chaque échéance (3, 7, 14, 28, 56 et 120 jours), les éprouvettes (une par formulation) sont retirées de l'enceinte, les épaisseurs de mortiers carbonatés mesurées et les masses pesées. L'avancement de la pénétration de l'altération est évalué en découpant l'extrémité de l'éprouvette et en la fendant à l'aide d'une presse hydraulique Instron de capacité de 3500kN (figure 2.33) pour pouvoir réaliser un marquage au chou rouge et à la phénolphtaléine. Les éprouvettes résiduelles sont par la suite immédiatement replacées dans l'enceinte. Les masses sont mesurées à l'aide d'une balance de précision 0.01g. Les deux extrémités de l'échantillon permettent d'identifier la pénétration à deux échéances (3 et 7 jours). Les faces nord et sud sont préalablement repérées pour pouvoir être distinguées. L'éprouvette raccourcie permet d'évaluer les pénétrations aux quatre autres échéances (14, 28, 56 et 120 jours). Les mesures correspondent aux distances entre la surface externe du mortier et le front de coloration.

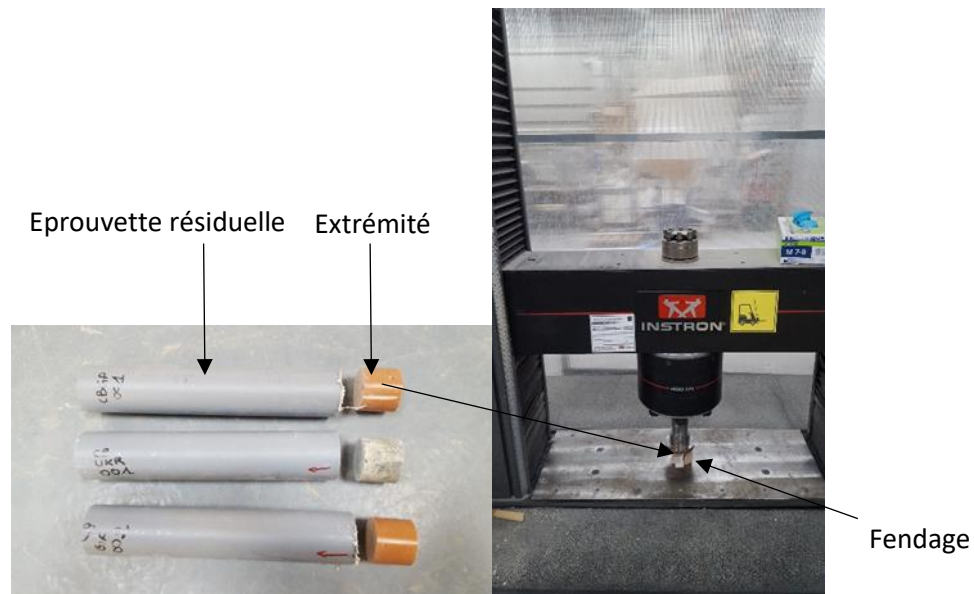


Figure 2-33 : Découpage et fendage des éprouvettes

En raison de l'insolubilité du carbonate de calcium, les méthodes développées pour évaluer la carbonatation du ciment Portland se concentrent toutes sur la mesure du front de carbonatation, principalement avec l'indicateur de la phénolphtaléine. Dans le cas du géopolymère, bien que la variation de pH induite par la carbonatation puisse être visible via un indicateur de couleur, Criado et al. (2005) ont montré qu'un front de carbonatation distinct est difficile à déterminer étant donné la grande solubilité et mobilité du carbonate de sodium. De plus, la couleur rouge des géopolymères (due à la couleur des oxydes de fer rouges) rend difficile l'observation de la transition de couleur rose lorsque la phénolphtaléine est utilisée.

De ce fait, dans cette étude, les mesures de l'épaisseur des mortiers carbonatés sont réalisées après pulvérisation de deux solutions différentes (la phénolphtaléine et le chou rouge) sur les faciès de rupture des éprouvettes. Le choix du chou rouge se justifie par le fait que dans le cas des essais type alcali-activé nous sommes en milieu sodique et il y a une étape de formation de "carbonate de sodium", le pH se situant plutôt vers 11 contrairement au calcaire où le pH limite d'équilibre se situe vers 8. La zone de virage de la phénolphtaléine est 9/10. Nous avons donc utilisé un autre indicateur coloré avec une zone de virage plus élevée vers 12/13 et le chou rouge constitue une solution pour ce type d'essai.

- Préparation de la solution de phénolphtaléine

Pour préparer la solution de phénolphthaléine nous avons dissout 1g de phénolphthaléine dans 70 ml d'éthanol et 30 ml d'eau distillée.

- Préparation du chou rouge

Le chou rouge contient des colorants qui ont la propriété de changer de couleur en fonction du pH. Pour extraire ces colorants, nous avons porté à ébullition durant 8 minutes un demi-litre d'eau minérale dans une casserole (figure 2.34). Une partie du chou rouge (200g) est coupée en plusieurs morceaux et mise dans l'eau chaude. En fin de préparation, on obtient un jus bleu-violet et la solution est filtrée et mise dans une pissette.



Figure 2-34 : Préparation de la solution du chou rouge

2.5.2 Résistance au gel/dégel

Cet essai réalisé conformément aux normes NF P18-424 et NF P18-425 permet de déterminer la résistance au gel de matériaux cimentaires durcis. En absence de normes dédiées aux AAM, nous avons appliqué ces normes pour déterminer la résistance au gel de nos AAM durcis. La première norme définit un essai de gel direct par cycles de gel dans l'eau et de dégel dans l'eau et la deuxième par cycles de gel dans l'air et de dégel dans l'eau. Les mesures associées à l'essai correspondent à des mesures de variations massiques, de variations dimensionnelles et de vitesses ultrasonores.

Aussitôt après une période de cure de 28 jours à 20°C et 90% HR dans des sacs plastiques, les éprouvettes sont sorties et pesées, leur dimension et temps de propagation des ondes ultrasonores mesurées et les essais de gel démarrés. Pour les cycles de gel et dégel dans l'eau, les éprouvettes sont individuellement immergées dans des sacs plastiques contenant chacun 500 ml d'eau et placées dans l'enceinte climatique (figure 2.35.a). L'eau contenue dans les sacs est renouvelée régulièrement. Conserver les éprouvettes individuellement dans les sacs permet également d'éviter que les solutions des différentes formules de mortiers géopolymères et de laitiers activés se mélangent avec les solutions des mortiers de ciment Portland et se contaminent. Pour les cycles de gel dans l'air et dégel dans l'eau, les éprouvettes sont conservées dans des sacs plastiques vides durant leur gel à l'air dans l'enceinte et sorties de leurs sacs durant leur dégel dans l'eau. Durant leur dégel dans l'eau, les éprouvettes sont immergées individuellement. Durant l'essai, les éprouvettes sont placées au fond de l'enceinte et subissent une rotation chaque semaine. La température à cœur de l'éprouvette de contrôle est mesurée à l'aide d'un thermocouple (figure 2.35.b).

L'essai de gel/dégel réalisé ici consiste à effectuer 200 cycles de 6 heures (2 cycles par jour) de gel dans l'eau (-18 ± 2 °C) et de dégel dans l'eau ($+18 \pm 2$ °C). Le cycle de gel/dégel utilisé se définit comme une suite alternative d'une période de gel de -18 °C pendant 4 heures et d'une période de dégel à $+18$ °C

pendant 2 heures. Les mesures sont réalisées chaque jour. Le suivi des variations dimensionnelles des éprouvettes est fait en parallèle avec le suivi massique. Le suivi des variations dimensionnelles est réalisé à l'aide d'un pied à coulisse tandis que le suivi massique est fait à l'aide d'une balance de précision 0.01g. Dans le cadre de nos travaux, les mesures ont eu lieu dans une ambiance de $20 \pm 2^\circ\text{C}$.



Figure 2-35 : a) Essai de gel et b) Préparation de l'éprouvette avec le thermocouple

L'évolution du comportement thermique des éprouvettes est mesurée grâce au suivi de la température au cœur et à la surface des échantillons pendant les cycles de gel-dégel. Pour le suivi de la température, une éprouvette de contrôle est instrumentée avec deux thermocouples : un thermocouple est fixé à la surface et le second est placé au cœur de l'échantillon. Pour le thermocouple au cœur de l'échantillon, un trou de 1mm de diamètre a été foré à l'aide d'une perceuse depuis la surface jusqu'au centre de l'échantillon au niveau médian. La sonde de température est installée dans ce trou. L'échantillon équipé des thermocouples est placé à proximité des autres échantillons dans l'enceinte climatique. On enregistre par la suite en continue les températures à la surface et au centre de l'échantillon. La figure 2.36 montre la température à la surface et au centre de l'échantillon au cours de deux cycles de gel-dégel.

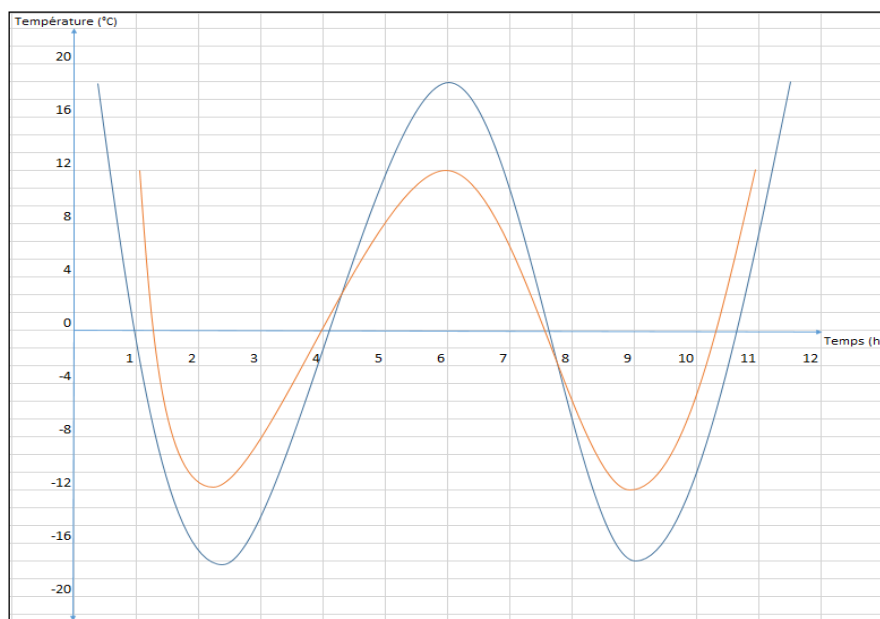


Figure 2-36 : Température en surface (courbe bleue) et au cœur (courbe orange) de l'éprouvette de contrôle

2.5.3 Réaction sulfatique interne

Les essais d'attaque sulfatique interne proposés dans la littérature sont essentiellement basés sur des cycles de séchage et d'humidification. L'objectif de cette étude est d'évaluer la faisabilité d'un essai de performance, basé sur des cycles de séchage et d'humidification, appliqué à des éprouvettes de mortiers AAM. L'effet de la réaction sulfatique interne est évalué par un suivi du gonflement des éprouvettes. A cela s'ajoutent les mesures de masse ainsi que le temps de propagation du son à travers les éprouvettes.

Nous avons vu dans le chapitre précédent que les AAM ont un retrait élevé et il existe des pistes qui peuvent être exploitées pour réduire leur retrait. L'addition de certains liants comme le gypse (Chang et al., 2005) peut être opportun.

Pouvoir observer et analyser le comportement de nos échantillons soumis à une attaque sulfatique interne a donc du sens. Le problème est abordé en simulant une pollution par du phosphogypse lors de la formulation, l'inclusion de phosphogypse visant à diminuer le retrait.

Le phosphogypse étant très humide, avant utilisation, il a été séché à $60^{\circ}\text{C}\pm 2$ pendant 48h.

Pour la fabrication des mortiers, nous avons utilisé des moules prismatiques $4\times 4\times 16\text{ cm}^3$ qui sont tous équipés de plots en acier inoxydable à leurs extrémités. Après fabrication, les moules sont conservés dans des sacs plastiques pour éviter la dessiccation et placés dans une salle humide régulée à 20°C et 90% HR. Après démoulage à 24h, les mortiers subiront deux cycles de séchage et d'humidification. Chaque cycle dure 14 jours et est composé de deux phases (figure 2.37). Pour débiter le premier cycle de séchage et d'humidification, immédiatement après leur démoulage les éprouvettes sont pesées et placées dans une étuve régulée à 60°C . Durant leur séjour dans l'étuve, les éprouvettes sont pesées chaque jour pendant 7 jours pour suivre leur perte de masse. Au terme de leur séchage, elles sont immergées dans un récipient contenant de l'eau du réseau à 20°C durant 7 jours. Le récipient est recouvert d'un couvercle en plastique pour limiter l'évaporation de la solution d'immersion. Chaque jour, les éprouvettes sont sorties de l'eau, essuyées, pesées puis replacées dans l'eau. Le deuxième cycle de séchage et d'humidification est démarré juste après le premier cycle et les mêmes pesées sont reproduites. A la fin du deuxième cycle de séchage et d'humidification, les éprouvettes sont pesées, leur expansion et vitesse ultrasonore mesurées puis elles sont définitivement immergées dans l'eau. La mesure réalisée le dernier jour de la phase d'humidification du second cycle constitue le point zéro de l'essai. Durant l'immersion définitive, chaque semaine, leur masse, expansion et vitesse ultrasonore sont mesurées. Les mesures ont eu lieu dans une ambiance à $20^{\circ}\text{C}\pm 2$.

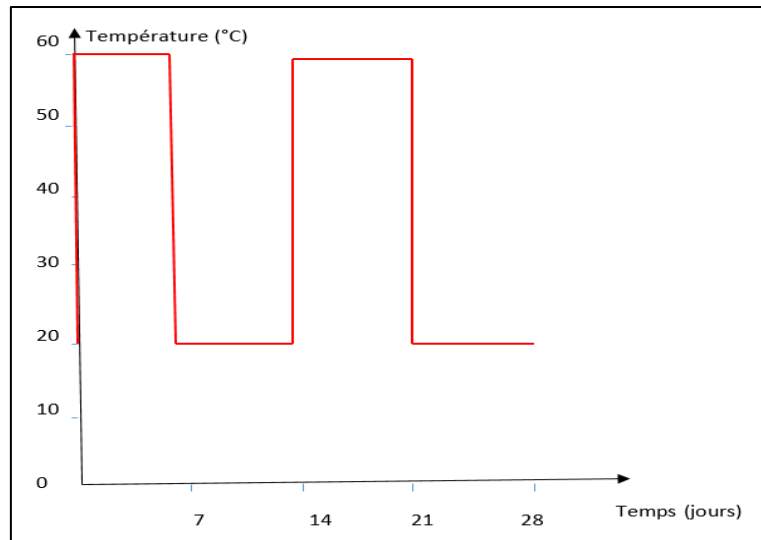


Figure 2-37 : Variation de la température pendant les deux cycles de séchage et d'humidification

2.5.4 Attaque en milieux agressifs externes : attaque acide par l'acide sulfurique et au sulfate par le sulfate d'aluminium

Le test à l'attaque acide par l'acide sulfurique n'a pas de norme spécifique associée. Pour cette raison, nous avons développé une procédure de test au laboratoire.

Les éprouvettes prismatiques 4x4x16 cm³, âgées de 28 jours, utilisées pour les attaques acides et sulfates sont confectionnées par l'industriel. Après 28 jours de maturation dans des sacs plastiques, à température ambiante, les éprouvettes sont pesées, leur longueur initiale et vitesse ultrasonore mesurées. Elles sont par la suite exposées dans deux milieux agressifs : 5% et 10% en volume d'acide sulfurique et dans l'eau du réseau (H₂O) comme milieu de référence (figure 2.38). Ces deux concentrations en acide sont de loin supérieures à celles rencontrées dans les eaux usées, dans certains sols, certaines eaux souterraines et certaines nappes aquifères. Ces concentrations ont été choisies pour que la cinétique soit compatible avec des délais raisonnables. Le choix s'est porté sur l'acide sulfurique initialement car il s'agit de l'acide majoritaire trouvé dans les pluies acides (Meng-Cheng et al, 2012). Ce type d'acide est également considéré comme causant plus de problèmes en conditions réelles, par exemple dans les conduits d'égouts.

La seconde approche consiste à générer une attaque sulfate en utilisant du sel. Pour l'attaque au sulfate, la norme ASTM C1012 recommande d'utiliser du sulfate de sodium comme source de sulfates, à une concentration de 5% en masse. Elle permet également d'utiliser d'autres sources de sulfates et d'autres concentrations en fonction des conditions réelles de service que l'on souhaite reproduire. Dans ce projet, le sulfate d'aluminium a été utilisé comme source de sulfate. Le pH du sulfate d'aluminium qui est de l'ordre de 3-4 est plus bas que celui du sulfate de sodium qui est de l'ordre de 7. Le sulfate d'aluminium est un bon tampon, il ne libère pas de produit. Il déstabilise le sulfate et favorise la formation de l'ettringite par réaction des ions d'hydroxydes d'aluminium avec le sulfate. Contrairement à la norme ASTM C1012 qui recommande de durcir les mortiers de ciment Portland à 35°C pendant 24h, les échantillons AAM ont été maturés dans des sacs plastiques, à température ambiante, par l'industriel. Après 28 jours de maturation dans des sacs plastiques, à température

ambiante, la résistance des mortiers a été étudiée par immersion dans deux solutions à 5% et 10% en volume de sulfate d'aluminium.

Les éprouvettes sont individuellement immergées dans des sacs plastiques contenant chacun 500 ml de solution et placées dans des bacs de conservation. La solution contenue dans les sacs est renouvelée toutes les deux semaines. Chaque semaine, les échantillons sont plongés doucement sous l'eau pour enlever les débris de surface avant d'être pesés. L'évaluation de la résistance à l'attaque acide et sulfate consiste à mesurer la perte de masse, la variation de longueur et la vitesse ultrasonore des éprouvettes immergées dans les différentes solutions.



Figure 2-38 : Immersion des éprouvettes dans les différentes solutions

Chapitre 3 : Propriétés physico-chimiques et mécaniques des matériaux alcali activés

Les propriétés comme le temps de prise, la porosité et l'absorption capillaire permettent de caractériser macroscopiquement la structure porale des mortiers. Ces propriétés aisément mesurables sont essentielles car elles vont beaucoup conditionner les autres propriétés du mortier (comme les conditions de durabilité).

L'étude des propriétés des AAM est complétée avec l'analyse du retrait chimique et endogène et des propriétés mécaniques. L'ensemble des résultats associé à chaque type de liant alcali-activé sera interprété de façon à mieux comprendre le lien entre les performances obtenues et les formulations.

3.1 Temps de prise

3.1.1 Résultats

Les temps de début et de fin de prise mesurés sur les mortiers frais de ciment Portland (C001), de laitiers activés (L001, L002, U001, ARG103, ARG107), de géopolymères (GP1, GP2, GP3) et de laitier/métakaolin (G001) à 23°C sont indiqués dans le [tableau 3.1](#). Rappelons que le de temps de prise a été fait sur des mortiers ne présentant pas systématiquement le même rapport E/L mais avec le même S/L.

Tableau 3-1: Temps (mn) de début et de fin de prise des mortiers frais

	C001	L001	L002	U001	ARG103	ARG107	GP1	GP2	GP3	G001
E/L	0.50	0.48	0.48	0.48	0.53	0.60	0.53	0.61	0.65	0.51
Temps début de prise (min)	170	430	130	40	40	390	228	280	65	30
Temps fin de prise (min)	270	610	265	95	145	720	290	345	85	65

3.1.2 Discussions

Les résultats ont montré que le ciment Portland a un temps de début de prise plus élevé que les mortiers de laitiers activés L002, U001 et ARG103 ainsi que le mortier géopolymère GP3 et celui de laitier/métakaolin G001. Par contre les mortiers au laitier activé L001 et ARG107 ainsi que les mortiers géopolymères GP1 et GP2 ont des temps de début de prise plus long que ceux du mortier de ciment Portland.

On observe ainsi que le temps de prise ne dépend pas uniquement de la quantité d'eau présente dans tous les mélanges. Les mortiers aux laitiers activés L001 et L002 ont les mêmes E/L = 0.48 mais des temps de début de prise très différents. Des laitiers provenant de diverses sources peuvent avoir des temps de prise différents, malgré de grandes similarités chimiques, comme en attestent les travaux de Purdon (1940). Dans notre étude, le liant Ecocem utilisé dans le mortier L001 a une surface spécifique Blaine moins élevée que le liant HF 80 utilisé dans le mortier L002. Le laitier Ecocem est de grade 120

selon la norme ASTM C989/C989 M-14 et a une surface spécifique Blaine de 4200 cm²/g. Le laitier HF 80 a une surface spécifique Blaine de 4790 cm²/g (Rodrigue et al., 2018). En effet, si la surface spécifique des particules du matériau est élevée, le temps de début de prise est faible car la vitesse de dissolution de la silice et de l'alumine devient élevée (Weng et al., 2005 ; Diaz et al., 2010). Ces résultats sont également en accord avec ceux d'Andersson et Gram, (1987) qui ont montré que la finesse du laitier induit des différences dans le temps de prise, quel que soit l'activateur choisi.

De plus l'utilisation du carbonate de sodium, un accélérateur de prise, dans le laitier activé U001 a considérablement diminué son temps de prise.

Des quantités de gypse différents (compositions confidentielles) ont été incorporées dans les laitiers activés ARGIO3 et ARGIO7. Nous savons qu'un effet retardateur du gypse ou régulateur de prise est utilisé dans les OPC. Ici l'excès de gypse ajouté dans le mortier ARGIO7 combiné à son rapport E/L élevé a entraîné une inhibition de la réaction et une augmentation importante du temps de prise. L'incorporation modérée de gypse dans ARGIO3 a engendré une diminution du temps de prise. Cette diminution peut être associée à la teneur modérée en Ca. Vis-à-vis du temps de prise, le dosage en gypse se doit d'être bien calibré.

Comparé au géopolymère GP1, le temps de début de prise élevé du mortier géopolymère GP2 est une conséquence de son rapport E/L élevé. Ce résultat est en accord avec ceux de Yang et al. (2012) qui ont montré que lorsque le rapport E/L augmente, les temps de début et de fin de prise de la pâte géopolymère augmentent également. D'autre part, ce temps de prise long du géopolymère GP2 peut être associé également à un rapport Si/Al élevé (1.17). Ces résultats vont dans le sens de ceux de De Silva et al. (2007) et de Provis et Deventer (2007) qui ont montré que le temps de début de prise des matériaux géopolymères est influencé par la teneur en Al₂O₃ du matériau aluminosilicate. En effet, si le rapport molaire de SiO₂/Al₂O₃ du matériau est élevé (pourcentage d'alumine faible), il en résulte un temps de début de prise long. La formation du gel géopolymère dépend de la disponibilité des précurseurs [Al(OH)₄]⁻ et [SiO(OH)₃]⁻ en milieu alcalin. Une faible teneur en Al₂O₃ dans le matériau peut perturber la formation de [Al(OH)₄]⁻, en diminuant sa concentration et par conséquent allonger le temps de début de prise (Cioffi et al., 2003). Lors de la réaction de polycondensation, les espèces silicatées ont tendance à former uniquement les liaisons Si-O-Si et par conséquent allongent le temps de début de prise. La demande en eau plus élevée du MK qui compense la diminution de l'ouvrabilité dans les mélanges à forte teneur en MK a également un effet sur le temps de début de prise des mélanges (Samson et al., 2017).

Cependant, comparé aux géopolymères GP1 et GP2, le mortier GP3 a un temps de prise plus court et un rapport E/L plus élevé (0.65). Ce résultat pourrait être dû à une réactivité plus élevée du MK Optipozz (GP3) par rapport au MK Argical M1000 (GP1 et GP2). Contrairement au géopolymère GP2, ce temps de prise court du géopolymère GP3 peut aussi être associé à son rapport Si/Al faible (0.89) comme discuté précédemment.

Pour le mortier G001 dont le rapport Si/Al est élevé (1.43), une teneur plus importante en calcium pourrait être à l'origine de son temps de prise court. L'ajout de laitier dans G001 doit contribuer à une libération de calcium lors de la dissolution et à la formation de gel C-A-S-H, qui coexiste avec le gel N-A-S-H. Le processus de durcissement est initié par la précipitation du gel C-A-S-H et le durcissement rapide est attribué à la réaction alcaline accélérée (Puligilla et Mondal, 2013).

3.1.3 Conclusions sur le temps de prise

Le but de ces essais était d'étudier l'évolution du temps de prise de mortiers de ciment Portland, de laitiers activés, de géopolymères et de laitier/métakaolin obtenus avec différentes formulations.

Certains mortiers de laitiers activés et de géopolymères se caractérisent par un temps de prise très long. Le temps de début de prise le plus long est observé sur les mortiers L001 (430 min), ARG107 (390 min) et GP2 (280 min). Par contre le temps de début de prise le plus court est observé sur les mortiers U001 (40 min), ARG103 (40 min), GP3 (65 min) et G001 (30 min). Les géopolymères utilisant le MK Argical M1000 se caractérisent par un temps de début de prise long tandis que ceux utilisant le métakaolin Burgess Optipozz ont un temps de prise très court. Le MK Burgess Optipozz a bien une réactivité plus élevée que celui du MK Argical M1000. De même, le laitier HF-80 a une réactivité plus élevée que celui d'Ecocem. Le mortier ARG103 contenant du gypse à une teneur modérée a un temps de début de prise court (40 min). L'excès de gypse semble pénalisant. Cet ajout peut constituer un paramètre d'ajustement vis-à-vis du temps de prise mais l'incidence sur d'autres performances reste à évaluer.

Du point de vue économique, cette réduction du temps de prise de certaines formulations est un avantage pour la construction et la préfabrication. Il faudra cependant encore prendre en compte le retrait pour donner une plus juste mesure de leurs qualités.

3.2 Porosité et absorption capillaire

3.2.1 Résultats

3.2.1.1 Porosité ouverte (accessible à l'eau)

Les tests de porosité accessible à l'eau ont été réalisés sur les mortiers de ciment Portland (C001), de laitiers alcali activés (L001, LHF01, LHF02, U001, U002, Eco+, Basf03, Argi03, Argi07), de géopolymères (GP1, GP2) et d'AAM à base de laitier/métakaolin (G001, G002, G003, G004, G005, G006). Les essais ont été faits sur des éprouvettes prismatiques âgées de 28 jours.

Les résultats de porosité obtenus (moyenne de deux mesures) sont illustrés sur la [Figure 3.1](#) et sur le [tableau 3.2](#). La porosité du mortier de ciment Portland C001 est d'environ 14%. Les mortiers L001, LHF01, LHF02, U001, U002, Eco+, Basf03, Argi03 et Argi07 à base de laitier activé ont des porosités proches du ciment Portland. Les mortiers à base de laitiers activés ont un rapport S/L proche de C001 mais avec E/L inférieur. On constate que U002 a la porosité la plus faible.

Les porosités des mortiers géopolymères GP1-20, GP1-23, GP2-20 et GP2-23 sont respectivement 22,6% ; 23,2% ; 22,7% et 23,0%. On constate que les géopolymères ont des porosités plus importantes que le ciment Portland et les laitiers activés. En effet leur rapport E/L est plus élevé. Les mortiers GP1-20 et GP2-20 sont conservés dans une salle humide et ceux de GP1-23 et GP2-23 dans une salle sèche. La conservation à 23°C n'a pas eu d'effet important sur la porosité des mortiers.

Les porosités des mortiers alcali activés G001, G002, G003, G004 et G005 réalisées avec le silicate de sodium sont respectivement de 19.3%, 21.5%, 34.0%, 22.2% et 16.0%. Leur porosité est supérieure à C001 mais proche de celle des géopolymères. Le mortier G006 activé par le géosil, qui est un activateur alcalin à base de silicate de potassium, présente une porosité inférieure (11.2%) à celle du G005 avec le même rapport S/L.

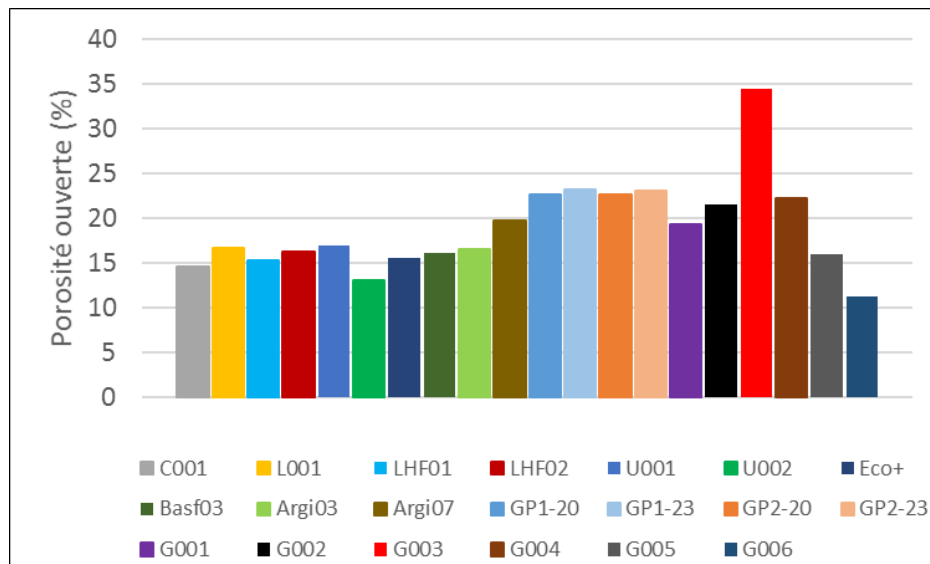


Figure 3-1 : Porosité accessible à l'eau à 28 jours des différents mortiers

3.2.1.2 Masses volumiques

Les tests de masses volumiques (apparente, réelle et absolue) ont été réalisés sur les mortiers de ciment Portland (C001), de laitiers activés (L001, LHF01, LHF02, U001, U002), de géopolymères (GP1, GP2) et d'AAM à base de laitier/métakaolin (G001, G002, G003, G004, G005, G006). Contrairement à la porosité, les tests de masses volumiques n'ont pas été réalisés sur les mortiers à base laitiers UKR (Eco+, Basf03, Argi03, Argi07) reçus postérieurement.

Les résultats des masses volumiques sont donnés dans le [tableau 3.2](#). Ces résultats montrent que C001 et U002 ont approximativement les mêmes **masses volumiques apparentes** (2.15 et 2.16 g/cm³ respectivement). Les mortiers LHF01, LHF02 et U001 ont aussi approximativement les mêmes masses volumiques apparentes et respectivement 2.08, 2.05 et 2.08. Ces derniers ont, cependant, les masses volumiques apparentes plus faibles que C001 et U002. Les mortiers géopolymères et d'AMM à base de métakaolin/laitier sont ceux qui ont les masses volumiques apparentes les plus faibles comparé au ciment Portland C001 et aux laitiers activés. Le mortier G003 contenant des bulles d'air piégées liées à la présence d'un entraîneur d'air est celui qui a la plus faible masse volumique apparente (1.45 g/cm³).

D'autre part, les mortiers C001, L001 et U002 ont les **masses volumiques réelles** les plus élevées et respectivement égales à 2.16, 2.17 et 2.18 g/cm³. Comparé au ciment Portland, les échantillons LHF01 et LHF02 ont les masses volumiques réelles les plus faibles. Cependant, comme précédemment, les mortiers géopolymères et d'AMM à base de métakaolin/laitier sont ceux qui ont les masses volumiques réelles les plus faibles comparé au ciment Portland et aux laitiers activés. Comme pour les masses volumiques apparentes, G003 possède également la masse volumique réelle la plus faible de tous les échantillons (1.55 g/cm³).

Pour les **masses volumiques absolues**, on constate que l'échantillon C001 est celui qui possède la valeur la plus élevée (2.35 g/cm³). Logiquement, la masse volumique réelle est comprise entre la masse volumique absolue et la masse volumique apparente. Cette règle est vérifiée sauf pour les laitiers activés (L001), (LHF01), (LHF02) et (U002) qui correspond à un échantillon très résistant et difficile à réduire en poudre. Ceci peut justifier que la poudre produite ne soit pas représentative de l'échantillon

initial dans ces 4 cas particuliers. Les géopolymères GP1-20, GP1-23, GP2-20 et GP2-23 ont les masses volumiques absolues plus faibles que le ciment Portland. Cependant, les échantillons G001, G004 et G005 ont les masses volumiques absolues proches du ciment Portland et plus élevées que les échantillons G002 et G006.

Tableau 3-2 : Masses volumiques et porosités des différentes éprouvettes

Mortiers	Eau/Liant	Masse volumique apparente (g/cm ³)	Masse volumique réelle (g/cm ³)	Masse volumique absolue (g/cm ³)	Porosité accessible à l'eau (%)	Porosité totale (%)
C001	0.5	2.15	2.16	2.35	14.58	21.45
L001	0.48	2.13	2.17	(2.11)	16.71	--
LHF01	x	2.08	2.12	(2.03)	15.20	--
LHF02	x	2.05	2.11	(2.04)	16.25	--
U001	0.48	2.08	2.15	2.20	16.86	18.42
U002	0.48	2.16	2.18	(2.11)	12.98	--
GP1-20	0.53	1.85	1.90	2.30	22.61	35.95
GP1-23	0.53	1.83	1.88	2.17	23.22	33.35
GP2-20	0.61	1.89	1.93	2.24	22.70	33.58
GP2-23	0.61	1.79	1.89	2.27	23.04	36.03
G001	0.51	1.94	2.00	2.34	19.26	30.68
G002	0.46	1.88	1.95	2.24	21.50	31.66
G003	0.46	1.45	1.55	2.31	34.44	56.01
G004	0.45	1.90	1.90	2.33	22.17	36.53
G005	0.45	1.84	1.91	2.34	15.96	31.40
G006	0.50	1.87	1.93	2.28	11.24	24.86

3.2.1.3 Absorption capillaire

Les tests d'absorption capillaire ont été réalisés sur les mortiers de ciment Portland (C001), de laitiers actifs (L001, LHF01, LHF02, HUKR-U001, HUKR-U002), de géopolymères (GP1 et GP2) et d'AAM à base de laitier/métakaolin (G001, G002, G003, G004, G005, G006).

Les courbes d'absorption capillaire présentées sur la [figure 3.2](#) (valeurs dans le [tableau 3.3](#)) sont tracées arbitrairement à partir des données mesurées à 15 minutes. Cette figure montre qu'entre 15 minutes et 24 heures, tous les mortiers testés présentent le même comportement. Les courbes sont assez linéaires et l'absorption capillaire à 24 h peut être utilisée pour la discussion.

A 24h, le mortier de ciment Portland présente une absorption capillaire de 7,1 kg.m⁻². A cette même échéance, les mortiers L001, LHF01, LHF02, U001 et U002 à base de laitier activé ont une absorption capillaire respectivement égale à 18.2 kg.m⁻², 7.5 kg.m⁻², 7.9 kg.m⁻², 11.2 kg.m⁻² et 6.7 kg.m⁻². L001 sans additifs est celui qui a l'absorption capillaire la plus élevée parmi les mortiers à base de laitiers actifs. Les mortiers LHF01, LHF02 et U002 ont une absorption capillaire similaire à celles du ciment Portland.

Pour les mortiers U001 et U002, la substitution du carbonate de sodium (U001) par le fluorure de sodium (U002) permet de réduire l'absorption capillaire, ce qui fait que U002 absorbe moins que U001.

A 24h, l'absorption capillaire des mortiers géopolymères GP1-20, GP1-23, GP2-20 et GP2-23 sont respectivement de 21.6 kg.m⁻², 7.5 kg.m⁻², 23.5 kg.m⁻² et 22.4 kg.m⁻². On constate que les géopolymères, excepté GP1-23, ont une absorption capillaire plus importante que le ciment Portland et les laitiers activés. Leur absorption capillaire élevée va dans le sens de leur porosité élevée. Ce résultat peut très probablement être attribué à leur forte porosité favorisant leur absorption d'eau.

Les mortiers alcali activés G001 et G002 sont ceux qui ont une absorption plus élevée (respectivement 13.0 kg.m⁻² et 13.4 kg.m⁻²) que C001 et tous les autres mortiers à base de laitier/métakaolin. Ce résultat peut très probablement être attribué à leur forte porosité (respectivement 19.3% et 21.5%) favorisant leur absorption d'eau. On constate que le mortier G003 a une absorption similaire (7.7 kg.m⁻²) à celle de C001 mais inférieure à G001 et G002. À 24h, l'absorption capillaire de G004 est de 4.3 kg.m⁻² tandis que la plus faible absorption est trouvée pour les mortiers G005 et G006.

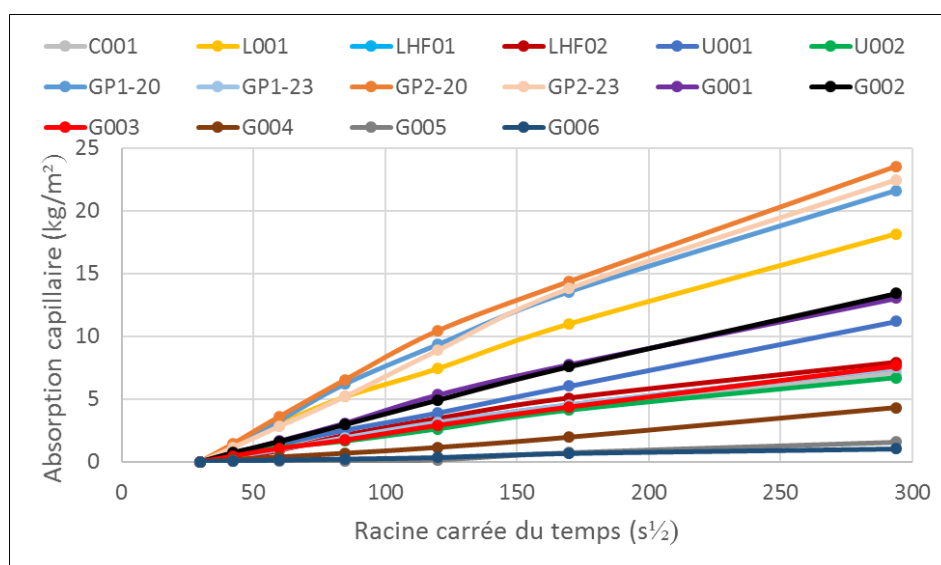


Figure 3-2 : Evolution de l'absorption capillaire des échantillons entre 15mn et 24h

3.2.1.4 Sorptivité

Les sorptivités à l'eau des mortiers sont estimées à partir des essais d'absorption capillaire.

La figure 3.3 montre la sorptivité à l'eau de différents spécimens estimée entre 1h et 8h (valeurs dans le tableau 3.3).

La sorptivité du mortier de ciment Portland C001 est de 0.030 kg.m⁻²/s^{1/2}. Les sorptivités des mortiers L001, LHF01, LHF02, U001 et U002 à base de laitiers activés sont supérieures au ciment Portland et respectivement égales à 0.094 kg.m⁻².s^{-1/2}, 0.034 kg.m⁻².s^{-1/2}, 0.038 kg.m⁻².s^{-1/2}, 0.041 kg.m⁻².s^{-1/2}, et 0.029 kg.m⁻².s^{-1/2}. L001 sans additifs est celui qui présente la sorptivité la plus élevée parmi les mortiers. Comme pour la porosité le mortier U002 a la sportivité la plus faible et similaire au C001.

La sorptivité des mortiers géopolymères GP1-20, GP1-23, GP2-20 et GP2-23 sont respectivement de 0.11 kg.m⁻².s^{-1/2}, 0.035 kg.m⁻².s^{-1/2}, 0.119 kg.m⁻².s^{-1/2} et 0.094 kg.m⁻².s^{-1/2}. On constate que les géopolymères, excepté GP1-23, ont une sorptivité plus importante que le ciment Portland et les laitiers activés (sauf

L001). GP1-20 et GP2-20 ont les sorptivités les plus élevées parmi tous les échantillons testés. On constate que les sorptivités élevées des géopolymères vont également dans le sens de leur absorption capillaire et porosité plus élevées que le ciment Portland et les laitiers activés. Cependant, le géopolymère GP1-23 a une sorptivité faible et légèrement supérieur au ciment Portland.

L'effet de la température de conservation semble notable sur GP1 (silicate sodium solide) et moins marqué sur GP2 (silicate sodium liquide).

Comparé à C001, les mortiers G001 et G002 à base de laitier/métakaolin ont une sorptivité élevée et respectivement égale à $0.05 \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1/2}$ et $0.054 \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1/2}$. Dans le mortier G003 contenant un additif hydrofuge (moussé), les grands vides d'air deviennent des canaux pour le transport de masse, ce qui justifie son coefficient de sorptivité élevé ($0.031 \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1/2}$). Les mortiers G004 et G005 ont une sorptivité de $0.014 \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1/2}$ et de $0.006 \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1/2}$ respectivement. G006 activé avec du silicate de potassium a la plus faible sorptivité à l'eau. On peut observer que les échantillons G001 et G002 ont la plus grande sorptivité parmi les mortiers à base de laitier/métakaolin (9 fois plus que G006). La sorptivité de C001 est 5 fois supérieure à celle de G006.

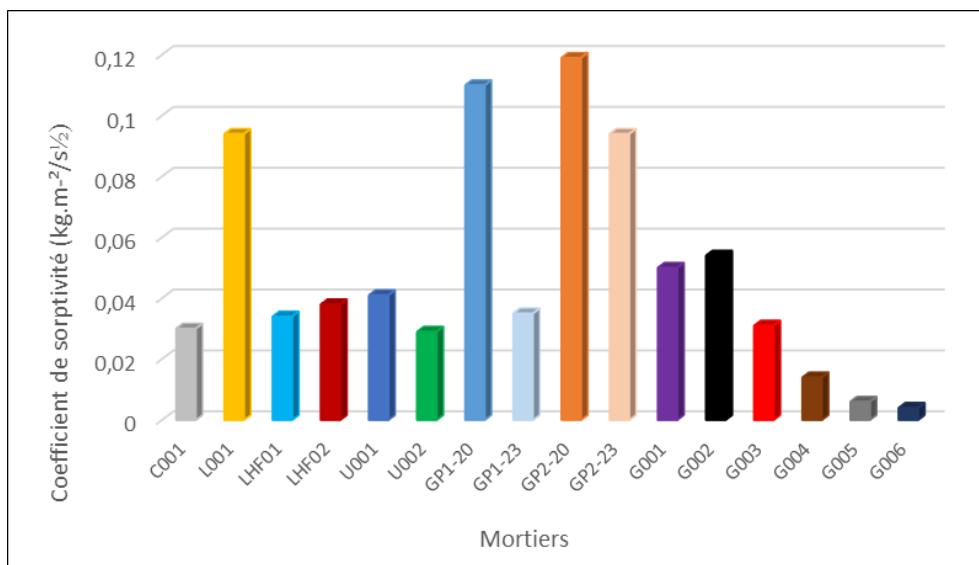


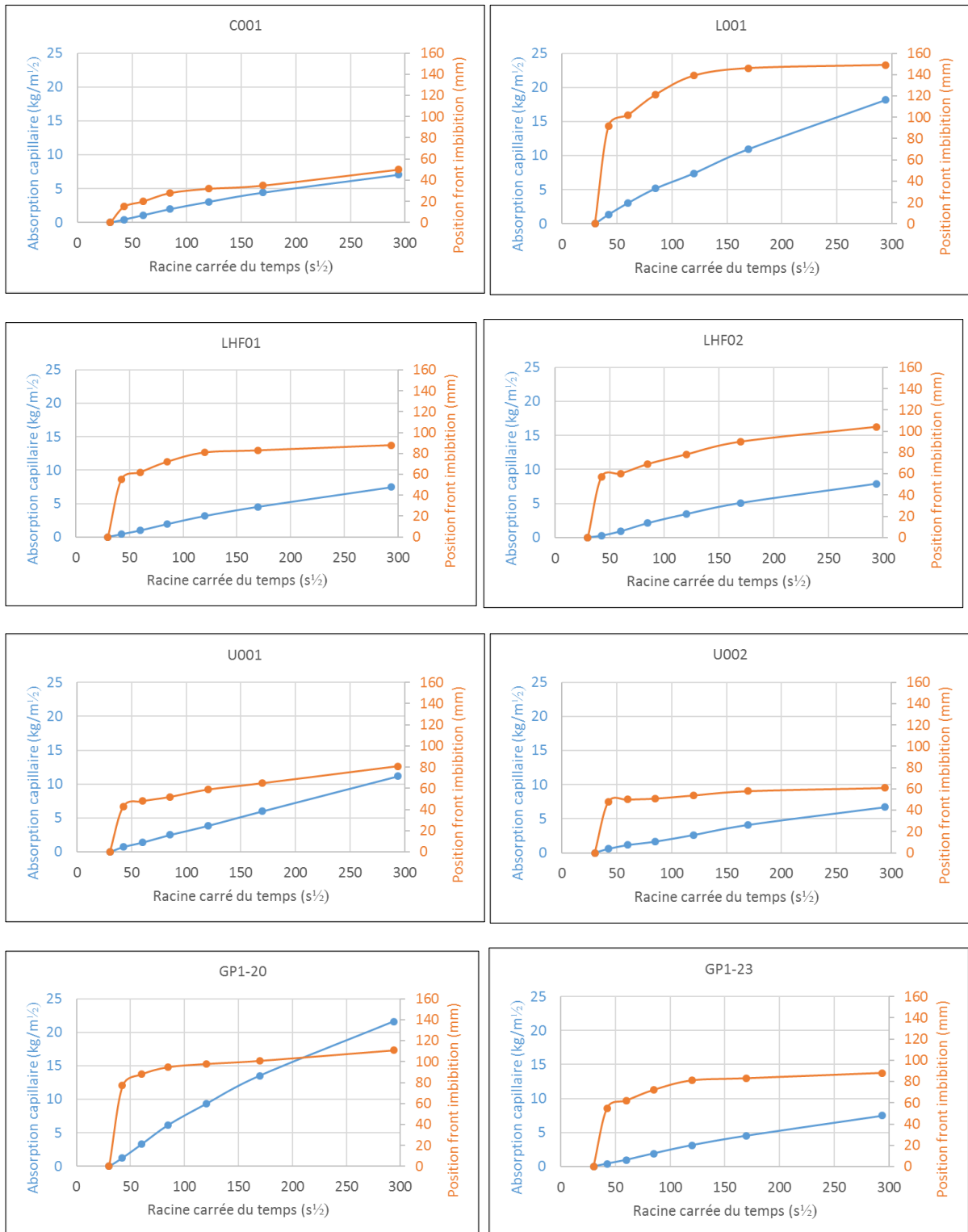
Figure 3-3 : Sorptivité des échantillons entre 1h et 8h

3.2.1.5 Remontée capillaire et porosité saturée en eau

Les courbes d'absorption capillaire et d'imbibition pour les différents échantillons sont présentées sur la figure 3.4. Toutes les courbes tendent vers une stabilisation de la remontée capillaire alors que la masse peut continuer à croître. Le remplissage de la macroporosité (air occlus) peut justifier ce phénomène. En règle générale, l'absorption secondaire est contrôlée par les vides d'air, tandis que les forces capillaires contrôlent l'absorption initiale.

Même si les courbes tendent vers une stabilisation de la remontée capillaire, on constate que les mortiers L001 et LHF02 à base de laitier activé et les mortiers géopolymères GP1-20, GP2-20 et GP2-23 ont les hauteurs d'absorption les plus élevées. Les mortiers G003, G004, G005 et G006 ont les hauteurs d'absorption les plus faibles. A partir de la masse d'eau entrée par capillarité, la porosité

saturée d'eau des mortiers est estimée (figure 3.5) à chaque instant. En parallèle, la hauteur d'absorption peut être utilisée pour estimer le rayon des derniers capillaires remplis.



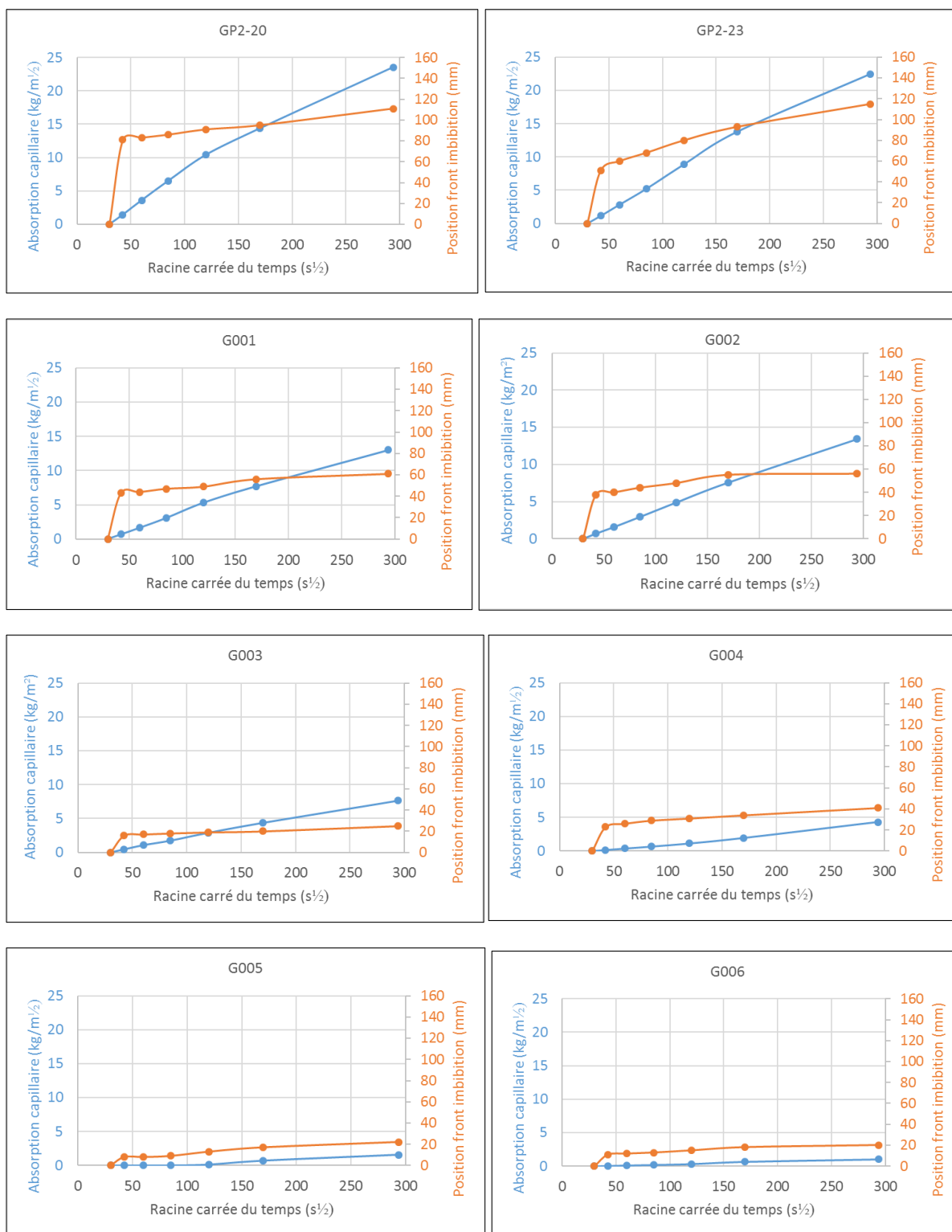


Figure 3-4 : Courbes d'absorption capillaire et d'imbibition des différents mortiers

La Figure 3.5 montre la porosité saturée d'eau des mortiers en fonction du rapport r/r_f où r est le rayon rempli le plus fin pour un temps donné et r_f le rayon rempli le plus fin obtenu à la fin de l'essai (après 24h). Le début du test correspond à de grandes valeurs de r/r_f alors que la fin du test correspond à $r/r_f = 1$. Les courbes obtenues sont essentiellement indicatives et en utilisant r/r_f , les hypothèses fortes requises pour effectuer le calcul du rayon rempli (en toute rigueur la tension superficielle et l'angle de mouillage doivent être mesurés car ils diffèrent probablement pour chaque mortier) ne sont pas

nécessaires. Cependant, le calcul ne prend en compte aucun effet dynamique tel qu'un phénomène de remplissage lent des pores.

Pour le mortier de ciment Portland C001, la porosité cumulée remplie d'eau évolue de façon assez linéaire avec le rapport r/r_f . A 24h, la porosité saturée de C001 est de 0.14. Les porosités saturées des mortiers de laitiers activés L001, LHF01, LHF02, U001 et U002 sont respectivement de 0.12, 0.09, 0.10, 0.14 et 0.11. Les porosités saturées des laitiers activés (excepté U001) sont moins importantes que celle du ciment Portland. Les mortiers C001 et U001 présentent la même porosité saturée finale (0.14) mais une plage différente de rapport r/r_f .

Les mortiers géopolymères GP1-20, GP1-23, GP2-20 et GP2-23 ont des porosités saturées plus importantes que le ciment Portland et les laitiers activés et respectivement de : 0.19, 0.12, 0.21 et 0.19. Le géopolymère GP2-20 activé avec du silicate liquide a une porosité saturée légèrement supérieure au géopolymère GP1-20 activé avec le silicate solide.

Pour les mortiers G001 et G002, les porosités saturées ont atteint respectivement 0.21 et 0.24. Pour G003 et G004, les porosités saturées sont respectivement 0.30 et 0.11. On constate que G003 a la porosité saturée en eau la plus élevée. Cependant, les mortiers G005 et G006 ont les porosités saturées en eau les plus faibles avec 0.07 et 0.05 respectivement. On constate toutefois que G001, G002, G003, G004 et G006 sont caractérisés par une gamme de rapport r/r_f sensiblement identique. Pour G005, la plage du rapport r/r_f augmente considérablement. Les mortiers G004 et U002 présentent aussi la même porosité saturée finale (0.11), mais une plage différente de rapport r/r_f .

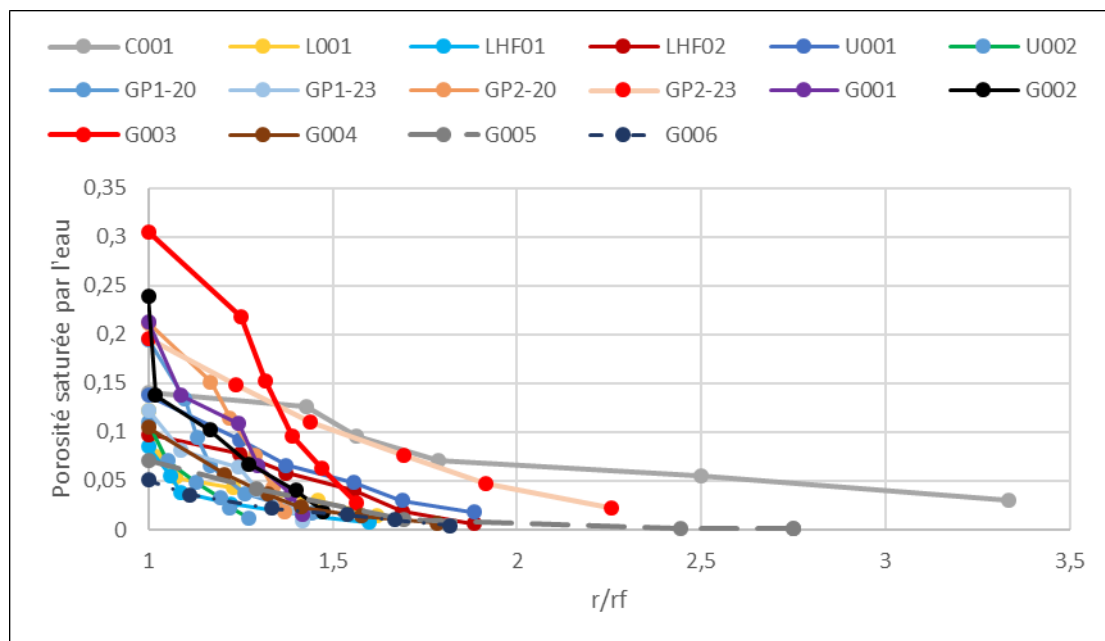


Figure 3-5 : Porosité saturée d'eau des mortiers

La porosité saturée peut être comparée à la porosité ouverte mesurée pour chaque type de mortier. Les résultats présentés sur la figure 3.6 montrent l'évolution du rapport de la porosité saturée d'eau à la porosité ouverte en fonction du rapport r/r_f .

À 24h, le rapport de porosité finale pour le mortier de ciment Portland C001 est très proche de 1. Cela signifie que sa porosité ouverte dans le volume où a lieu la remontée capillaire est complètement remplie d'eau. Le rapport obtenu pour les mortiers de laitiers alcali activés L001, LHF01, LHF02, U001

et U002 est de 0.54, 0.56, 0.60, 0.81 et 0.84 respectivement. Pour ces mortiers on constate que le remplissage de la porosité ouverte n'est pas terminé.

Le rapport de porosité finale des géopolymères GP1-20, GP1-23, GP2-20 et GP2-23 est respectivement 0.86, 0.52, 0.93 et 0.84. Le géopolymère GP2-20 activé avec le silicate liquide a le rapport de porosité le plus élevé et une plage de rayon de pores plus large.

À 24h, le rapport de porosité finale pour les mortiers G001 et G002 à base de métakaolin/laitier est très proche de 1. Cela signifie également que la porosité ouverte de ces mortiers est complètement remplie d'eau imbibée. Le ratio atteint 0.88 et 0.47 pour G003 et G004 respectivement. G005 et G006 ont presque le même rapport de porosité (0.44 et 0.45 respectivement) en raison de leur teneur élevée en additifs hydrophobes.

En conséquence, la microstructure des mortiers AAM est nettement différente de celle du ciment Portland.

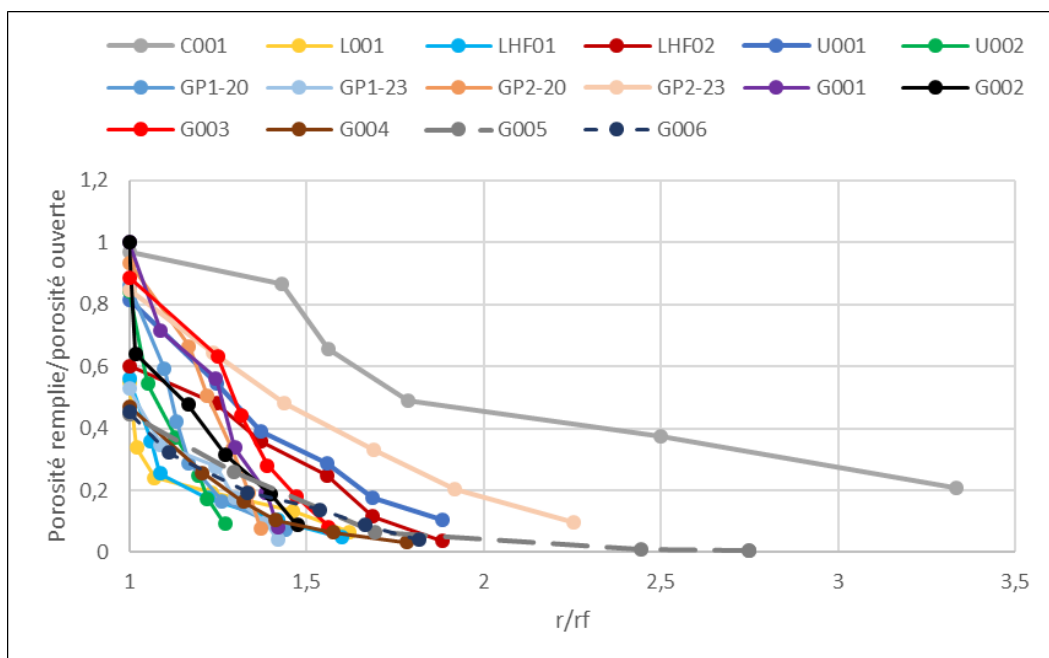


Figure 3-6 : Taux de porosité remplie d'eau des échantillons

Tableau 3-3: Résultats de porosité ouverte, d'absorption capillaire, de hauteur d'imbibition, de sorptivité et de porosité saturée en eau des différents mortiers

	E/L	Porosité ouverte (%)	Absorption capillaire après 24h (kg.m ⁻²)	Hauteur imbibition après 24h (mm)	Sorptivité entre 1h and 8h (kg.m ⁻² .s ^½)	Porosité saturée en eau après 24h (%)	Rapport porosité saturée en eau/porosité ouverte
C001	0.50	14.6	07.1	45	0.030	14	0.96
L001	0.48	16.7	18.2	149	0.094	12	0.54
LHF01	--	15.2	7.5	88	0.034	09	0.56
LHF02	--	16.2	7.9	104	0.038	10	0.60
Eco+	--	15.6					
Basf03	--	16.2					
Argi03	--	16.5					
Argi07	--	19.7					
U001	0.48	16.9	11.2	81	0.041	14	0.81
U002	0.48	13.0	06.7	61	0.029	11	0.84
GP1-20	0.53	22.6	21.6	111	0.110	19	0.86
GP1-23	0.53	23.2	7.5	88	0.035	12	0.52
GP2-20	0.61	22.7	23.5	111	0.119	21	0.93
GP2-23	0.61	23.0	22.4	115	0.094	19	0.84
G001	0.51	19.3	13.0	61	0.050	21	1.00
G002	0.46	21.5	13.4	56	0.054	24	1.00
G003	0.46	34.4	07.7	25	0.031	30	0.88
G004	0.45	22.2	04.3	41	0.014	10	0.47
G005	0.45	16.0	01.6	22	0.006	07	0.44
G006	0.49	11.2	01.0	20	0.004	05	0.45

3.2.2 Discussions

Les résultats ont montré que les mortiers L001, LHF01, LHF02, U001, U002, Eco+, Basf03, Argi03 et Argi07 à base de laitier activé ont des porosités proches de celle du mortier de ciment Portland. Ces mortiers ont un rapport S/L proche de C001 mais avec E/L inférieur. Ces mortiers contiennent donc moins d'eau, ce qui peut expliquer leur faible porosité. Pour les mortiers U001 et U002, la substitution du carbonate de sodium par le fluorure de sodium permet de réduire la porosité, ce qui fait que parmi tous les échantillons U002 possède la porosité la plus faible. Cette faible porosité s'explique également par l'hydratation des liants activés très riches en laitier qui provoque une augmentation de la tortuosité (ou la convexité) du réseau poreux et une diminution de la porosité (Collins et Sanjayan, 2010). L'hydratation des laitiers activés forme des gels C-A-S-H avec une teneur en eau liée importante qui augmenterait la capacité de remplissage des pores. Pour le mortier Argi03, malgré un rapport E/L (0.53) plus élevé, l'ajout d'une certaine quantité de gypse a réduit la porosité. Ce résultat est en accord avec Runzhang et al. (1988), qui a montré que l'addition du gypse au laitier dans un milieu basique, accélère l'hydratation du laitier, du fait de la formation d'ettringite et la diminution de la concentration des ions d'Aluminium et de Calcium dans la solution, ce qui favorise la formation de la structure de la pâte au laitier et améliore nettement sa résistance. La porosité élevée du mortier Argi07 peut être due au rapport E/L très élevé et à l'ajout d'une très grande quantité de gypse dans ce mortier qui a entraîné

une inhibition (par la formation d'hydrates) de la réaction et une augmentation importante du temps de prise.

Le mortier L001 sans additifs possède une porosité légèrement supérieure au mortier de ciment Portland. Ce résultat est conforme à celui d'Al-Otaib (2008) qui a montré que le béton au laitier activé possède une valeur de porosité supérieure à celle du ciment Portland. Cet auteur a obtenu une plage de porosité de 13% à 10% à l'âge de 7 à 360 jours, alors que le béton de ciment Portland présentait une porosité de 10% à 8% pour le même âge. Les résultats montrent clairement que les mortiers à base de laitiers activés avec additifs voient leur porosité accessible à l'eau considérablement réduite.

Pour l'absorption capillaire on note qu'à 24h, les mortiers C001, LHF01, LHF02 et U002 présentent approximativement une absorption capillaire similaire. L001 sans additifs est celui qui a l'absorption capillaire la plus élevée parmi les mortiers à base de laitiers activés. Ceci peut être dû à la formation de produits de réaction moins compacts. La faible absorption capillaire des mortiers LHF01, LHF02 et U002 est due en partie à leur faible porosité et à l'effet des additifs. Ces résultats sont en accord avec ceux de Bernal et al. (2011) qui ont montré que les bétons à base de laitiers activés par du silicate de sodium et contenant une teneur élevée en liant ont une absorption d'eau nettement plus faible, cohérente avec une porosité réduite et une structure de pores raffinée. Pour les mortiers U001 et U002, la substitution du carbonate de sodium (U001) par le fluorure de sodium (U002) permet de réduire l'absorption capillaire. Un effet démoussant du fluorure de sodium peut être suspecté.

Les résultats de sorptivité montrent que les mortiers à base de laitiers activés ont des sorptivités supérieures au ciment Portland. L001 sans additifs est celui qui a la sorptivité la plus élevée parmi les mortiers. Malgré un rapport E/L plus faible, sa sorptivité est plus élevée que C001. Cette forte sorptivité de L001 peut être due à une connectivité élevée entre les pores et à une grande proportion de pores fins entraînant des microfissures dans la matrice. Ce résultat est confirmé par Li et al. (2019) qui ont montré que pour un E/L donné, la capacité de sorption de l'échantillon témoin de laitier activé ne contenant pas d'adjuvants est beaucoup plus élevée que celle de l'échantillon de PC. Les mortiers LHF01 et LHF02 ont des sorptivités faibles dues à l'effet des additifs. Cependant ces mortiers ont des sorptivités légèrement plus élevées que C001, ce qui pourrait être dû en partie à leur porosité légèrement plus élevée que C001. On observe que C001 et U002 ont approximativement les mêmes sorptivités. Leur différence de E/L et de type d'additifs n'a pas d'effet significatif sur leur capacité de sorption. U001 et U002 ayant le même rapport E/L, la substitution du carbonate de sodium par le fluorure de sodium a permis de réduire la sorptivité du mortier U002.

La porosité saturée d'eau du mortier de ciment Portland C001 évolue de façon assez linéaire avec le rapport r/r_f . Cette large plage r/r_f de C001 est en accord avec Galle (2001) qui a montré que les distributions de taille des pores de pâte de ciment CEM I sont généralement caractérisées par trois principales classes de pores. Shi (1996) a également montré que les mortiers de ciment Portland ont une distribution continue sur la taille des pores. Les porosités saturées des laitiers activés (excepté U001) sont moins importantes que celle du ciment Portland. Cependant les mortiers C001 et U001 présentent la même porosité saturée finale mais sur une plage différente de rapport r/r_f . Ces résultats sont en accord avec ceux de Provis et al. (2012), qui ont montré que la présence de fines particules de laitiers réduit la plage du rayon saturé. Par contre Shi (1996) a montré que les mortiers aux laitiers activés par l'hydroxyde de sodium ont la porosité saturée la plus élevée et présentent des pores uniformément répartis sur la plage de tailles de pores mesurée. La différence entre les résultats de cette étude et ceux de Shi (1996) s'expliquent par la différence d'activateur utilisé.

À 24h, le rapport de porosité mesuré pour le mortier de ciment Portland C001 est très proche de 1. Cela signifie que sa porosité ouverte est complètement remplie d'eau imbibée. Par ailleurs le rapport obtenu pour les mortiers de laitiers activés L001, LHF01, LHF02, U001 et U002 est plus faible que pour C001. Pour ces mortiers on constate que le remplissage de la porosité ouverte n'est pas terminé. Ces résultats sont en accord avec ceux de Shi (1996) qui a montré que les mortiers à base de laitier activés par Na_2SiO_3 présentent la porosité la plus faible et la structure de pore la plus fine.

Cependant, on constate dans cette étude que les géopolymères ont des porosités plus importantes que le ciment Portland et les laitiers activés. Ceci peut être expliqué par le fait que dans le géopolymère, l'eau joue le rôle d'un milieu réactionnel, et réside dans les pores du gel. Pour le géopolymère, seul un faible pourcentage de l'eau du mélange reste sous forme d'eau interstitielle dans le gel de géopolymère. Il existe une grande quantité d'eau libre ou non liée qui peut s'évaporer à l'état durci à une humidité relative basse et à la température ambiante (Kuenzel et al., 2012). On constate que les géopolymères conservés dans la salle humide (20°C) et dans la salle sèche (23°C) ont approximativement les porosités similaires, la cure thermique à 23°C a eu un effet mineur sur la porosité. Ces résultats sont en désaccord avec ceux de Pouhet (2016) qui a montré que plus la température de conservation est élevée, plus la porosité obtenue des géopolymères est élevée. D'autre part, même si le géopolymère GP2 a un rapport E/L plus élevé (0.61) que GP1 (0.53), ces géopolymères ont approximativement les porosités similaires. L'augmentation de la quantité d'eau dans la formulation du géopolymère GP2 n'a pas augmenté sa porosité. Ces résultats pourraient ainsi être expliqués par le fait que le silicate liquide aurait une réactivité plus élevée que le silicate solide. Cette porosité de GP2 peut être ainsi associée à une géopolymérisation plus élevée de la pâte de géopolymère, entraînant une diminution du volume d'eau non mobilisé par la réaction. Ces résultats ne sont pas encore en accord avec ceux de Pouhet (2016) qui a montré que la quantité d'eau dans la formulation géopolymère a un impact significatif sur la porosité totale, car l'augmentation de la quantité initiale d'eau entraîne une augmentation du volume du réseau poreux. Cependant cet auteur n'a utilisé qu'un seul type de silicate dans toutes ses formulations, ce qui peut expliquer les différences avec nos résultats. La différence de réactivité compense la différence des E/L. Ces résultats montrent principalement que la porosité du mortier géopolymère n'est pas uniquement liée à la teneur en eau. La différence entre les résultats est liée à la différence de granulométrie et de réactivité des silicates. Cette augmentation de la porosité des géopolymères par rapport aux laitiers activés peut être liée à la chimie du liant. Les systèmes riches en laitier forment principalement un gel C-A-S-H avec une teneur en eau liée importante, tandis que les systèmes riches en métakaolin forment un gel de N-A-S-H, avec une faible teneur en eau liée (Juenger et al., 2011). La présence d'une plus grande quantité d'eau liée, induite par la présence de Ca supplémentaire, augmenterait la capacité de remplissage des pores. Les porosités élevées des géopolymères peuvent également être corrélées à leurs faibles masses volumiques apparentes et réelles (tableau 3.3).

D'autre part, on constate que les géopolymères, excepté GP1-23, ont une absorption capillaire plus importante que le ciment Portland et les laitiers activés. Leur absorption capillaire élevée va dans le sens de leur porosité élevée. Ce résultat peut très probablement être attribué à leur forte porosité favorisant leur absorption d'eau. L'augmentation de l'absorption d'eau peut aussi s'expliquer par la chimie du liant. Le métakaolin entraîne la formation de gels, à base d'alumino-silicate hydraté de sodium N-A-S-H, qui sont moins denses que les gels de type C-A-S-H. Cependant les géopolymères GP2 activés avec le silicate liquide ont sensiblement une absorption capillaire plus élevée que ceux activés avec le silicate solide. Ces géopolymères ont un rapport E/L plus élevé (0.61), la teneur en liant peut

être insuffisante pour remplir complètement les espaces entre les granulats avec des produits de réaction compacts. Contrairement à son effet sur la porosité, la cure thermique à 23°C a eu un effet prononcé sur l'absorption capillaire. Le géopolymère GP1-23 a une absorption capillaire faible et similaire au ciment Portland. Ce mortier ayant un rapport E/L bas, la teneur en liant est peut-être suffisante pour enrober les agrégats avec une structure de liant à pores raffinés. Considérant que dans les géopolymères il existe une grande quantité d'eau libre ou non liée susceptible de s'évaporer, la cure thermique à 23°C pourrait contribuer à la formation d'un réseau de géopolymère plus compact, ce qui entraînerait une diminution de la taille des pores. L'absorption capillaire est plus étroitement liée à la porosité totale et à la structure des pores (Bernal et al., 2011). Ces résultats sont également en accord avec ceux de Mermerdas et al. (2017) qui ont montré que l'absorption d'eau est liée à la porosité ouverte et que les mortiers géopolymères ayant une porosité ouverte élevée ont une absorption d'eau élevée. Les résultats de l'absorption capillaire n'étant pas identiques pour les deux modes de cure, on peut conclure qu'il y a une différence de structure porale. Il nous semble que les éprouvettes conservées en salle sèche (23°C) sont constituées de pores dont la taille s'étend sur une gamme moins large que celles des éprouvettes conservées en chambre humide, leur remontée capillaire étant inférieure.

On constate par ailleurs que les géopolymères ont une sorptivité plus importante que le ciment Portland et les laitiers activés (sauf L001). Leur sorptivité élevée va également dans le sens de leur absorption capillaire et porosité plus élevées que le ciment Portland et les laitiers activés. Ces résultats sont en accord avec ceux d'Ismail et al. (2013) et de Fernández-Jiménez et al. (2005) qui ont montré que l'utilisation du laitier pourrait réduire de manière significative la sorptivité des mortiers, ce qui coïncide avec la microstructure plus poreuse dans un mortier géopolymère par rapport à un mortier à base de laitier activé. Cependant, la cure thermique à 23°C a eu un effet prononcé sur la sorptivité. Le géopolymère GP1-23 a une sorptivité faible et légèrement supérieure à celle du ciment Portland. Ceci pourrait être dû à son rapport E/L plus faible comparé au géopolymère GP2-23 et combiné à une cure thermique à température plus élevée. Il apparaît que la sorptivité des géopolymères diminue avec l'augmentation de la température de cure. Cela est probablement dû à la formation d'un réseau de géopolymère plus compact, ce qui entraîne une diminution de la taille des pores ou un réseau de pores plus tortueux. Ceci est en accord avec Noushini et Castel (2016) qui ont montré que la sorptivité des bétons géopolymères diminue avec l'augmentation de la température de durcissement.

Par ailleurs les mortiers géopolymères GP1-20, GP1-23, GP2-20 et GP2-23 qui ont les porosités ouvertes les plus élevées ont des porosités saturées plus importantes que le ciment Portland et les laitiers activés. On constate, cependant, que la cure thermique à 23°C a réduit la porosité saturée d'eau. En augmentant la température la porosité de GP1-23 devient fine engendrant cette réduction.

Pour les AAM à base de laitier/métakaolin on remarque que le mortier G001 présente le même rapport S/L que le mortier C001 mais a une porosité plus élevée, ce qui montre que cette pâte AAM est plus poreuse (E/L = 0.51) que la pâte de ciment Portland (E/L = 0.50). L'introduction d'un liant ettringitique (G002) mais avec un rapport S/L inférieur à celui de G001 entraîne une augmentation de la porosité. L'effet du liant ettringitique sur la porosité n'est pas clair. Le mortier G003 présente la plus grande porosité à l'eau. L'additif hydrofuge induit un effet d'entraînement de l'air. L'introduction d'additifs anti-mousse (G004) contribue à réduire la porosité. Le changement d'additif (G005) contribue également à réduire la porosité en atteignant une valeur assez similaire à celle de C001 mais avec un rapport S/L inférieur. La pâte de l'AAM G005 est moins poreuse que la pâte de ciment Portland de

référence. Le mortier G006 activé par le géosil, qui est un activateur alcalin à base de silicate de potassium, présente une porosité inférieure à celle du G005 avec le même rapport S/L. La maniabilité de ce mortier est meilleure du fait que l'activateur alcalin se disperse mieux entre les particules et que le rapport E/L est plus élevé, ce qui réduit l'entraînement de l'air. Ce résultat est en accord avec Lecomte (2006) qui a montré que l'utilisation de métrasilicate de sodium conduirait à de moins bons résultats que l'utilisation du métrasilicate de potassium.

Les mortiers G001 et G002 ont une absorption capillaire plus élevée que celle du ciment Portland. Leur absorption est également plus élevée que celle de tous les autres mortiers à base de laitier/métakaolin. Ce résultat peut très probablement être attribué à leur forte porosité connectée favorisant leur absorption d'eau. L'introduction de l'additif ettringitique dans G002 ne conduit pas à un changement radical de l'absorption capillaire. Le mortier G003 a une absorption similaire à celle de C001 mais inférieure à G001 et G002. Ce résultat peut très probablement être attribué à l'utilisation de l'hydrofuge malgré une porosité élevée. Ce mortier contient une quantité de bulles d'air favorisant l'absorption continue de l'eau dès les premières minutes, mais moins de petits pores pouvant conduire à une absorption à long terme. De plus, l'hydrofuge limite la montée de l'eau. La faible absorption du mortier AAM G004 est due à l'incorporation d'anti-mousse : le PDMS réduit l'effet d'entraînement d'air de l'hydrofuge, conduisant à une absorption plus faible en raison d'une porosité plus faible associée à l'incidence de l'hydrofuge. La lente absorption des mortiers G005 et G006 s'explique par l'utilisation de plus de produits additifs : hydrofuge, PDMS et stéarate de calcium. Ce dernier additif est dit extrêmement hydrofuge. Le stéarate de calcium est supposé réduire considérablement l'absorption d'eau par capillarité, d'où sa distribution commerciale comme agent hydrofuge (Izaguirre et al., 2009 ; Naseroleslami et Nemati Chari, 2019). Par conséquent, G005 et G006 formulés avec deux types de silicate alcalin semblent être pratiquement étanches. Ces résultats de l'effet du stéarate de calcium sont en accord avec ceux de Ge (2015), He (2003) et Maryoto (2017) qui ont montré que l'ajout de stéarate de calcium (CaSt) dans les systèmes AAM et OPC peut réduire considérablement l'absorption d'eau en raison de la formation de films hydrophobes à la surface des produits d'hydratation. Les matériaux AAM contenant du stéarate de calcium peuvent atteindre des performances bien meilleures que celles de l'échantillon OPC (Li et al., 2019). Ces résultats vont aussi dans le sens de ceux de Chi et Huang (2013) qui ont étudié l'effet du ciment, des cendres volantes et des laitiers sur l'absorption d'eau. Ces chercheurs ont obtenu une absorption d'eau de 7,5% pour le mortier de ciment Portland, mais ils ont constaté que cette absorption était considérablement réduite pour les liants AAM (1,1% à 6,1%). D'après ces auteurs, cette diminution de l'absorption dépend de la proportion de laitiers, de cendres volantes et du dosage en activateur.

Comparé à C001, les mortiers G001 et G002 à base de laitier/métakaolin ont une sorptivité élevée. L'ajout ettringitique dans G002 ne modifie pas sa sorptivité. Dans le mortier moussé G003, les grands vides d'air deviennent des canaux pour le transport de masse, ce qui justifie son coefficient de sorptivité élevé ($0.031 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1/2}$). Ces résultats indiquent que les forces capillaires dans le cas du mortier G006 transportent moins d'eau que les autres mortiers. Ce phénomène démontre que le mortier G006 est plus durable en termes de limitation de l'accès à l'eau. Ce phénomène pourrait être partiellement attribué à la différence entre le mécanisme capillaire et la distribution de la taille des pores. Les faibles sorptivités des mortiers G004, G005 et G006 peuvent être expliqués par les hydrophobants et le PDMS utilisés. Ces ajouts améliorent de manière significative l'imperméabilité des mortiers en réduisant la porosité, la connectivité et en induisant des surfaces hydrophobes. L'augmentation de la quantité de ces additifs entraîne une diminution sensible de la sorptivité. Ces

résultats montrent que les additifs ont fortement modifié la microstructure des mortiers. Ce phénomène se traduit par une forte diminution de la sorptivité alors que, sans additifs, les mortiers ont des sorptivités très élevées.

Les mortiers G005 et G006 ont les porosités saturées d'eau les plus faibles. Ces résultats sont les conséquences de l'introduction d'additifs hydrophobes dans ces formulations. Le mécanisme d'action du stéarate de calcium consiste à piéger des bulles d'air dans toute la masse du mortier, limitant la continuité des capillaires, empêchant ainsi l'apport d'eau (Izaguirre et al., 2009). Toutefois, on constate que G001, G002, G003, G004 et G006 sont caractérisés par une gamme de rapport r/r_f sensiblement identique. D'autre part la plage du rapport r/r_f de G005 augmente considérablement. Le changement de type d'activateur entre G005 et G006 (silicate de sodium pour G005 et silicate de potassium pour G006) peut expliquer ces différences.

Comme pour le ciment Portland C001, le rapport de porosité pour les mortiers G001 et G002 à base de métakaolin/laitier est aussi très proche de 1. Cela signifie également que la porosité ouverte de ces mortiers est complètement remplie d'eau. L'addition d'ettringite dans G002, liant le plus fin parmi les liants, n'a pas empêché le remplissage complet des pores. La valeur élevée pour G003 est due aux bulles d'air piégées pendant la préparation des échantillons, et qui sont assez faciles à remplir d'eau. La valeur faible obtenue pour G004 est due à l'incorporation de PDMS (antimousse) qui réduit le volume d'air piégé et d'additifs répulsifs (Hydrofuge HD) conduisant à des pores connectés difficiles à remplir d'eau. G005 et G006 ont presque le même rapport de porosité en raison de leur teneur élevée en additifs hydrophobes. Dans ces mortiers, le couplage d'additifs hydrophobes et de PDMS semble conduire à une augmentation de la gamme de rayon de capillaire.

3.2.3 Conclusions

Cette partie de l'étude a présenté les résultats de l'évaluation des propriétés de différents mortiers AAM à savoir la porosité, l'absorption capillaire, la sorptivité et la porosité saturée d'eau. Sur la base des résultats obtenus et de leurs discussions, les conclusions suivantes ont été tirées :

Les mortiers L001, LHF01, LHF02, U001 et U002 à base de laitier activé ont des porosités proches de celles du mortier de ciment Portland. Leur différence en E/L et en additifs n'a pas eu d'effet significatif sur leur sorptivité. Pour le mortier de ciment Portland C001, les porosités saturées d'eau évoluent de façon assez linéaire avec le rapport r/r_f . Pour les mortiers L001, LHF01, LHF02, U001 et U002, la porosité saturée d'eau est proche de celle de C001 mais sur des gammes de rayons de pore différentes.

Par ailleurs, les mortiers géopolymères GP1 et GP2 ont une porosité, une absorption capillaire et une porosité saturée d'eau nettement plus importante que les mortiers de ciment Portland, de laitiers activés et de laitier/métakaolin. Le rapport E/L différent de ces deux mortiers n'a pas significativement affecté leur porosité. La température de cure et le type de silicate (solide ou liquide) n'a pas également eu d'effet significatif sur la porosité des géopolymères. Contrairement à la porosité, la cure thermique à 23°C a engendré une diminution de l'absorption capillaire et de la sorptivité des géopolymères et a également réduit la porosité saturée d'eau. Le géopolymère GP2-23 activé avec le silicate liquide présente le rapport de porosité le plus élevé ce qui est relié à une gamme de rayon de pores plus large. Ces résultats permettent d'introduire le facteur température du milieu lors de la cure comme un élément essentiel dans l'absorption capillaire des géopolymères.

La porosité des mortiers G001 et G002 à base de laitier/métakaolin est supérieure à celle de C001. G001 présente un même rapport S/L que C001 mais une porosité plus élevée. L'introduction de liant ettringitique (G002) mais avec un rapport S/L inférieur à G001 entraîne une augmentation de la porosité mais pas une modification drastique de l'absorption capillaire ni de la sorptivité, les porosités élevées de G001 et G002 favorisant leur absorption d'eau. Pour G003, l'additif hydrofuge induit un effet d'entraînement d'air et augmente la porosité mais limite la hauteur de remontée capillaire. En revanche l'introduction de démoissant contribue à réduire la porosité et provoque une faible absorption. Avec le même rapport S/L, l'introduction de géosil entraîne une diminution de la porosité et une gamme de rayon de pores moins importante. G005 et G006 ont approximativement le même rapport de porosité en raison de la teneur élevée en additifs hydrophobes.

Parmi les différentes combinaisons, les mortiers à base de laitier/métakaolin contenant des additifs présentent les structures les plus intéressantes en termes de porosité, d'absorption capillaire et de sorptivité. Cette étude souligne que les produits hydrophobes et silicone peuvent améliorer la porosité et l'absorption capillaire des matériaux AAM, ce qui peut augmenter considérablement leur durée de service et participer à réduire les coûts d'entretien des structures en béton de liants AAM.

3.3 Résistance en compression et en flexion

La résistance mécanique est le premier paramètre requis pour qualifier un béton. Les résultats présentés dans cette partie découlent d'essais réalisés sur les formulations de mortiers de ciment Portland (C001), de laitiers activés (L001) et de géopolymères (GP1 et GP2).

3.3.1 Résultats

La [figure 3.7](#) présente les évolutions de la résistance en compression (valeurs dans l'[annexe 3.1](#)) des mortiers de ciment Portland (C001), de laitier activé (L001) et de géopolymères (GP1 et GP2). Il ressort de ces résultats que la résistance en compression des mortiers augmente avec le temps et qu'elle indique en même temps des disparités entre les mortiers C001 et L001 d'une part et les mortiers géopolymères d'autre part. A 1 jour, le mortier C001 a une résistance en compression de 15.6 MPa alors que celle de L001-20 et L001-23 est nulle. A cette même période, les géopolymères GP1-20, GP1-23, GP2-20 et GP2-23 ont respectivement une résistance de 10.4 MPa, 22.4 MPa, 8.6 MPa et 16.4 MPa. Au jeune âge et à une cure de 23°C, le géopolymère GP1-23 présente une résistance plus élevée que le ciment Portland. Entre 3 et 56 jours, on observe un gain de 32 MPa pour C001, 32 MPa pour L001-20, 33 MPa pour L001-23. A cette même échéance, ce gain est de 21 MPa, 15 MPa, 18 MPa et 17 MPa pour GP1-20, GP1-23, GP2-20 et GP2-23 respectivement. On constate que malgré sa résistance en compression nulle au jeune âge, le mortier L001 présente l'évolution de résistance la plus rapide. A 120 jours, C001 a une résistance en compression de 68.8 MPa alors que celle de L001-20 et L001-23 est de 71.2 MPa et 74.6 MPa respectivement. A cette même période, la résistance en compression des géopolymères GP1-20, GP1-23, GP2-20 et GP2-23 sont respectivement 52.3 MPa, 55.3 MPa, 46.7 MPa et 48.6 MPa.

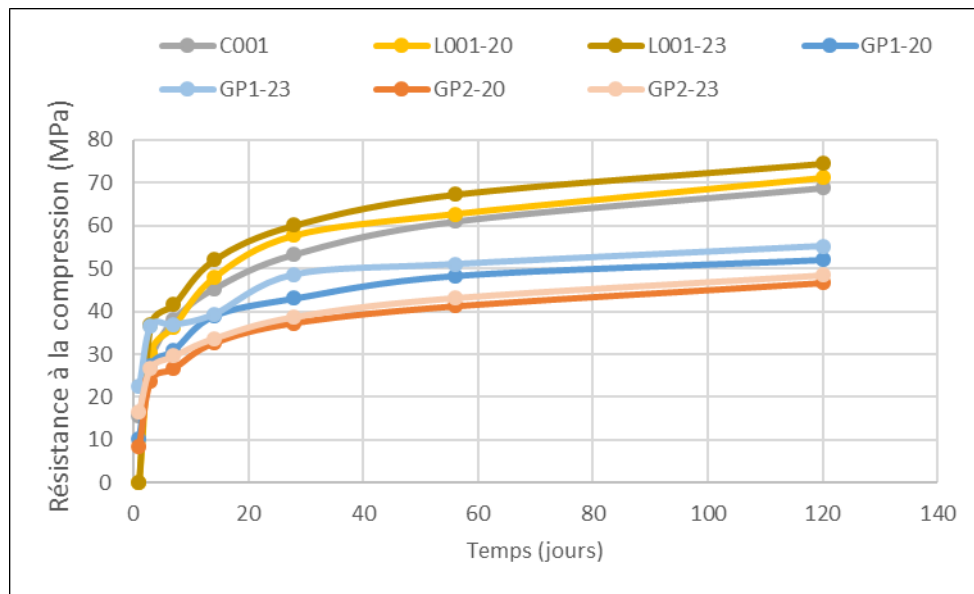


Figure 3-7 : Evolution de la résistance en compression

Les résistances en flexion des mortiers C001, L001, GP1 et GP2 sont présentées sur la [figure 3.8](#) (valeurs dans l'[annexe 3.2](#)).

A 1 jour, le mortier C001 a une résistance en flexion de 3.8 MPa alors que celle de L001-20 et L001-23 est très très faible (voir presque nulle). A cette même période, les géopolymères GP1-20, GP1-23, GP2-20 et GP2-23 ont respectivement une résistance de 1.3 MPa, 4.0 MPa, 2.0 MPa et 3.4 MPa. Au jeune âge et avec une cure de 23°C, le ciment Portland C001 a approximativement une résistance en flexion similaire à celle des géopolymère GP1-23 et GP2-23. Entre 3 et 56 jours, on observe un gain de 4 MPa pour C001 et L001-20, 5 MPa pour L001-23, 3 MPa pour GP1-20 et GP1-23, 2.5 MPa pour GP2-20 et GP2-23. Comme précédemment, malgré que sa résistance en flexion soit nulle au jeune âge, le mortier de laitier activé L001 présente l'évolution de résistance la plus rapide. A 120 jours, C001 a une résistance en flexion de 9.8 MPa alors que celle de L001-20 et L001-23 est de 10.8 MPa et 10.9 MPa respectivement. A cette même échéance, la résistance en flexion des géopolymères GP1-20, GP1-23, GP2-20 et GP2-23 est approximativement égale à 8 MPa.

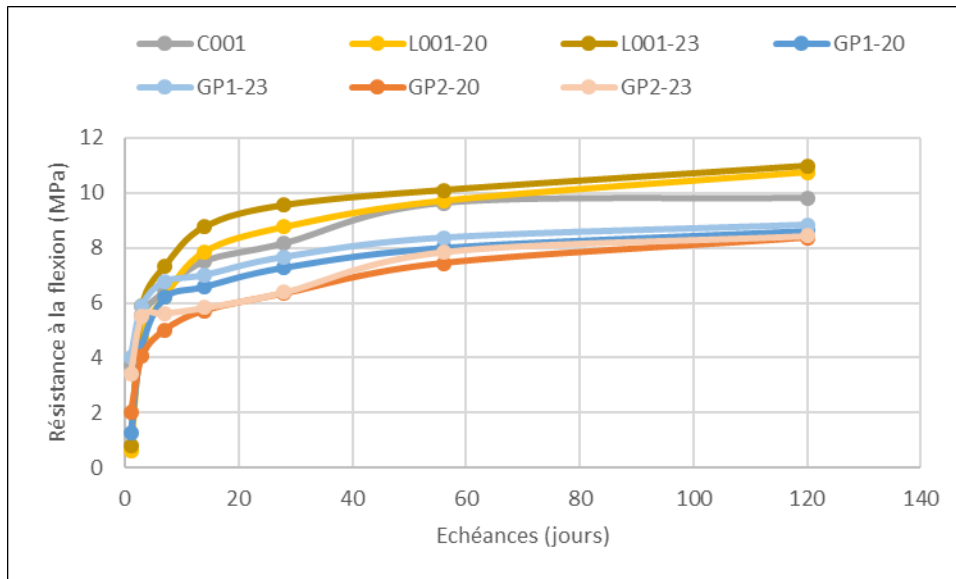


Figure 3-8 : Evolution de la résistance en flexion

D'après la figure 3.9, on constate que les résistances en flexion des différents mortiers évoluent de façon similaire à leurs résistances en compression.

L'ensemble de points correspond aux résultats obtenus aux différentes échéances (1, 3, 7, 14, 28, 56 et 120 jours).

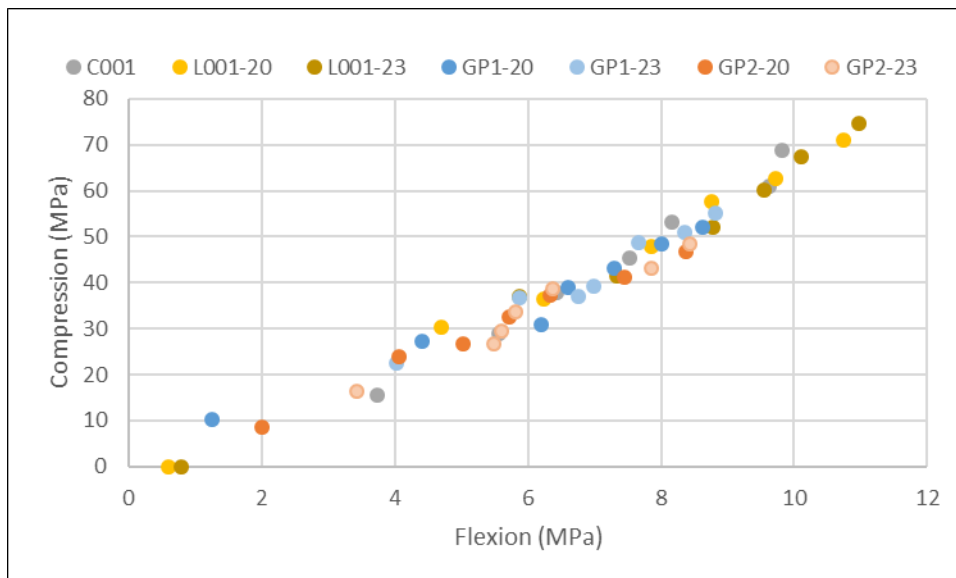


Figure 3-9 : Evolution de la résistance en compression en fonction de la résistance en flexion

Comparé aux mortiers C001 et L001, la figure 3.10 montre que les mortiers géopolymères qui ont les porosités les plus élevées ont les résistances en compression les plus faibles.

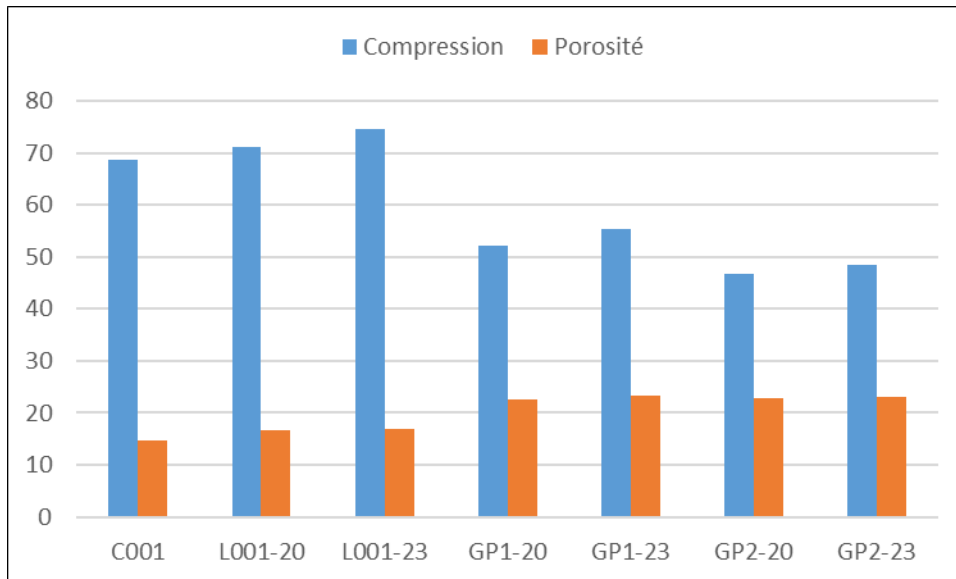


Figure 3-10 : Comparaison entre la résistance en compression et la porosité des mortiers

3.3.2 Discussions

Les discussions suivantes s'appliquent à la résistance en compression et la résistance en flexion, celles-ci ayant la même évolution. Le lien entre résistance en compression et en flexion est visible sur la courbe de tendance identifiée sur la [courbe 3.9](#). La tendance semble universelle pour l'ensemble des liants (portland, laitiers activés, géopolymères). La relation résistance/porosité est soupçonnée même si les résultats présentés sur la [figure 3.10](#) ne permettent de le confirmer de façon satisfaisante.

Les résistances en compression des laitiers activés aux premiers jours sont moins élevées que celle du ciment portland, mais les laitiers activés les rattrapent au bout de 3 jours. Dans un milieu fortement alcalin, en raison de la teneur élevée en Ca, une forte structure C-A-S-H serait apparue rapidement, conduisant à une résistance en compression assez élevée après 3 jours. On observe que le temps de début de prise élevé du laitier activé L001 (430min) influe sur sa résistance en compression. On note donc que les mortiers de ciment Portland et de laitiers activés ayant la porosité la plus faible sont ceux qui ont les résistances en compression les plus élevées. Il est généralement admis que, pour les mortiers et bétons durcis, la porosité du matériau joue un rôle important dans la détermination des résistances mécaniques. Les mortiers de laitiers activés qui ont un rapport E/L plus faible (0.48) que le mortier de ciment Portland (0.50) ont des résistances en compression les plus élevées. Ces résultats sont en accord avec ceux de Allahverdi et al. (2008) qui ont montré que l'un des facteurs importants influençant de manière significative la résistance en compression à 28 jours des matériaux est le rapport eau/liant.

Le temps de début de prise est lié également à la résistance en compression des géopolymères. Au jeune âge (1jour) le géopolymère GP1 ayant le temps de début de prise le plus court (228min) présente la résistance en compression la plus importante comparé à GP2 qui a le temps de début de prise élevé (280min) et la résistance en compression la plus faible. En général, lorsque le degré de géopolymérisation augmente, la résistance à la compression augmente également (Karakoc et al.,

2014). Une activation plus élevée (rapport massique $\text{Na}_2\text{O}.\text{SiO}_2/\text{NaOH}$ élevé du mortier GP1) a entraîné une résistance en compression élevée. Considérant le rôle clé de l'ion sodium dans le mécanisme de la réaction de géopolymérisation, à savoir la dissolution des aluminosilicates au tout premier stade et l'équilibre de charge du réseau tridimensionnel au dernier stade, on peut simplement conclure que l'augmentation de la teneur en Na_2O entraîne l'accélération des réactions de géopolymérisation. Ceci conduit à son tour à une amélioration du comportement de résistance du géopolymère GP1.

D'autre part, les géopolymères GP1-20 et GP1-23 ayant le rapport E/L plus faible ont une porosité légèrement plus faible et une résistance en compression plus élevée que les géopolymères GP2-20 et GP2-23 ayant le rapport E/L plus élevé. On remarque que la cure thermique à 23°C a engendré une augmentation de la résistance en compression des mortiers de laitiers activés et géopolymères. Ces résultats sont en accord avec ceux de Talling et Brandstetr (1989) qui ont mis en évidence le fait que le développement de la résistance des matériaux alcali activés était sensible à la température et à l'humidité relative du milieu dans lequel l'éprouvette durcit. Ces résultats vont également dans le sens de ceux de Shi (1996) qui a ainsi mis en exergue qu'il existe une bonne corrélation entre la porosité des matériaux alcali activés et leur résistance en compression, et ce, quelle que soit la nature de l'activateur alcalin. Dans cette étude, les géopolymères ont également une absorption capillaire plus élevée que les mortiers C001 et L001. Ce résultat est en accord avec Collins et Sanhayan (2001) qui ont mis en relation l'absorption capillaire élevée des géopolymères durcis à leurs faibles résistances mécaniques, même si ce lien est essentiellement lié à la porosité. Toutefois, L001 dont l'absorption capillaire est supérieure à C001 mais avec une porosité moins élevée possède la résistance la plus importante. Ceci peut être dû à la formation de produits de réaction moins compacts durant les premières heures de l'essai. Comparé aux géopolymères, les mortiers de laitiers activés ont des résistances en compression les plus élevées. Il convient de noter que dans la plupart des cas, toute augmentation du rapport E/L entraîne une augmentation du volume total des pores, ce qui affaiblit à son tour le comportement de résistance des géopolymères (Allahverdi et al., 2011).

3.3.3 Conclusions

Dans cette étude, les performances mécaniques ont été étudiées en fonction de la nature du liant et des conditions de cure. Le rapport E/L légèrement variable d'un mélange à l'autre influe aussi sur le comportement mécanique.

Nous constatons que les meilleures résistances sont obtenues pour les laitiers (> 70 MPa), suivis du ciment Portland (68 MPa) et, avec des valeurs bien plus faibles (~ 50 MPa), des géopolymères. L'effet de la température de cure (20 ou 23°C) et du rapport E/L ne suffit pas à expliquer ces différences et c'est bien la nature du liant qui prédomine.

L'effet de la température de cure est visible pour les laitiers, la cure à 23°C fournissant des résistances de 74 MPa contre 71 MPa pour la cure à 20°C. De même, l'élévation de la température de cure est bénéfique aux résistances des géopolymères : à 23°C nous obtenons 55 MPa alors qu'à 20°C les résistances sont de 52 MPa pour les géopolymères activés avec le silicate de sodium solide.

La relation entre résistance en compression et en flexion semble être guidée par une tendance universelle pour l'ensemble des liants testés, probablement caractéristique de la microstructure de la matrice durcit.

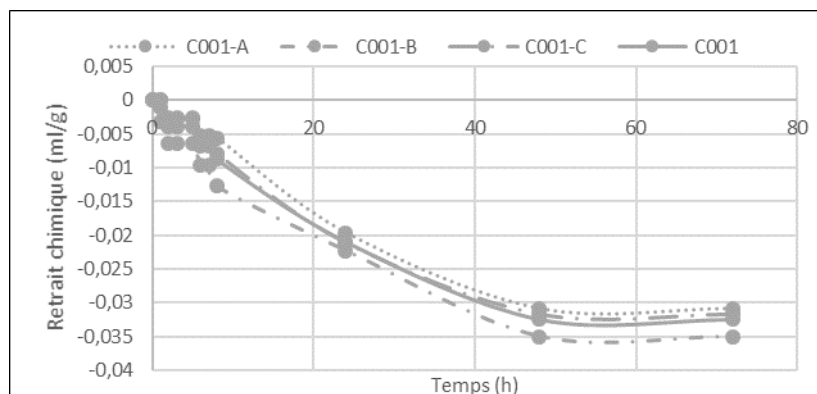
3.4 Retraits

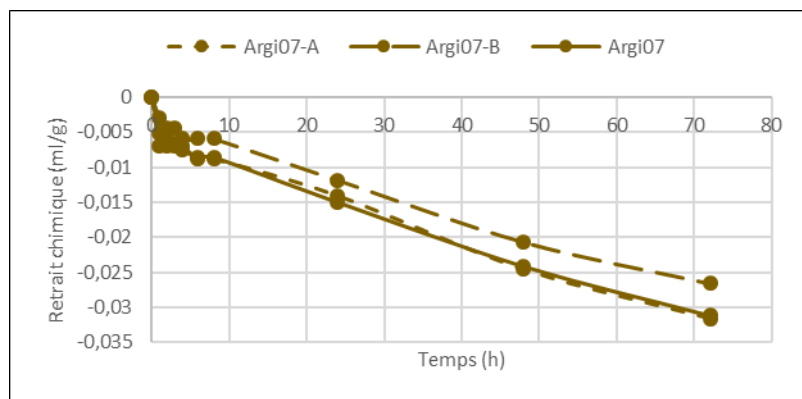
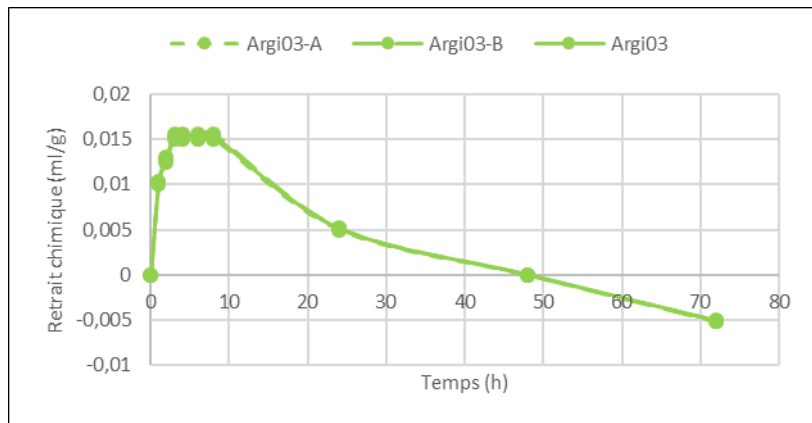
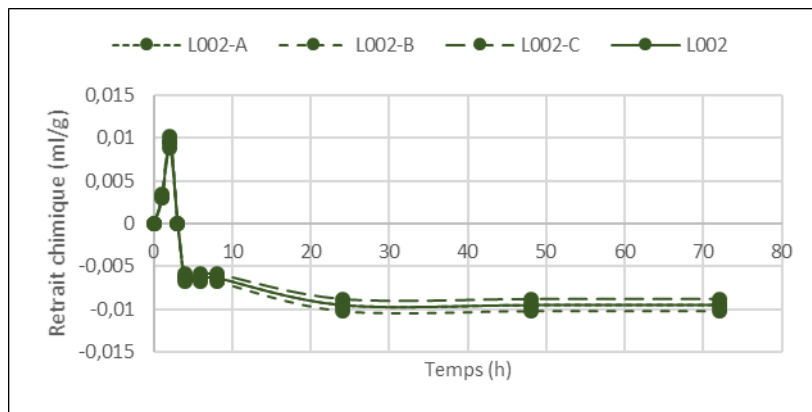
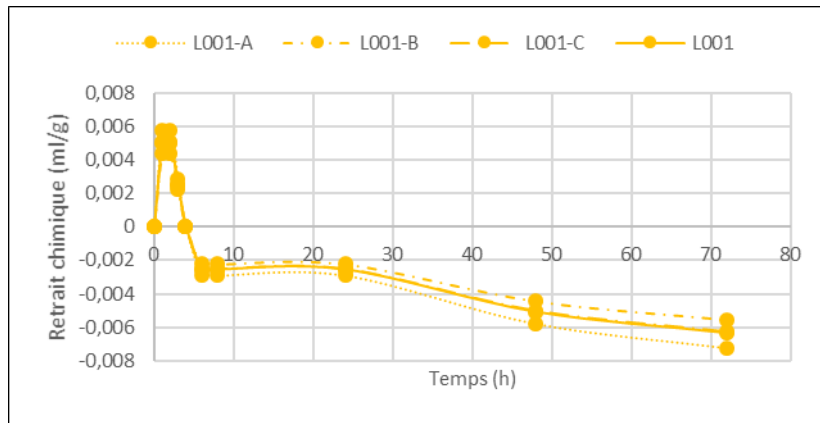
3.4.1 Résultats

3.4.1.1 Retrait chimique

La [figure 3.11](#) présente les résultats de retrait chimique obtenus sur les pâtes de ciment Portland (C001), de laitiers activés (L001, L002, ARG103, ARG107) et de géopolymères (GP2, GP3) mesurées pendant 72h. Le [tableau 3.4](#) présente les valeurs de gonflement maximum et de retrait chimique total des échantillons. Toutes les pâtes alcali activés ont été formulées avec du silicate liquide et ont des rapports E/L respectivement de 0.39, 0.33, 0.33, 0.34, 0.36, 0.44 et 0.54.

Ces résultats montrent que les pâtes ont des cinétiques de retrait assez différentes. On constate que le retrait chimique de la pâte de ciment Portland comporte quatre étapes. Le retrait chimique augmente rapidement pendant les 30 premières minutes (première phase), et se stabilise pendant environ 2 à 3 heures (deuxième phase ou période de dormance). La réaction d'hydratation entre ensuite dans la "phase d'accélération" et le retrait chimique augmente rapidement (la troisième phase), puis se stabilise après 45h (quatrième phase). Les pâtes de laitiers activés et géopolymères ne présentent pas une telle tendance. Les pâtes de laitiers activés se distinguent par leur gonflement initial excepté la pâte ARG107. La phase de retrait ne commence qu'après 2h pour les échantillons L001 et L002 et après 7h pour l'échantillon ARG103. D'après ces résultats, on remarque qu'après 7h, le retrait chimique de la pâte de ciment Portland a augmenté rapidement, tandis que celui des pâtes L001, L002 et ARG103 n'a augmenté que très légèrement car la phase de gonflement initial n'a pas encore été compensée par le retrait. A 72h, le ciment Portland C001 et le laitier activé ARG107 ont les retraits chimiques approximativement égaux et les plus élevés : -0.032 ml/g et -0.031 ml/g respectivement. A cette même période, les retraits chimiques des pâtes L001, L002 et ARG103 sont respectivement de -0.006 ml/g, -0.009 ml/g, -0.005 ml/g. Quant aux pâtes géopolymères GP2 et GP3, à 3h, leurs retraits chimiques sont respectivement de 0 ml/g et -0.015 ml/g ; et de -0.002 ml/g et -0.024 ml/g à 72h. On remarque que le retrait chimique de la pâte géopolymère GP3 est de 12 fois plus élevée que celui de la pâte GP2. Rappelons que GP3 a un rapport E/L élevé induit par la présence du métakaolin Burgess Optipozz qui demande beaucoup d'eau pour assurer la maniabilité.





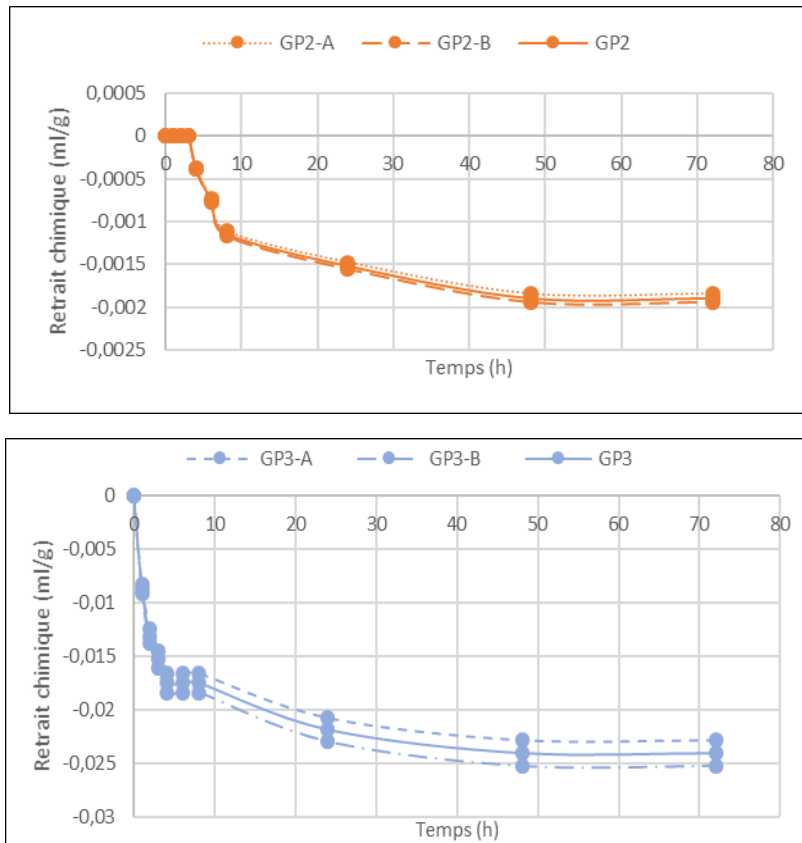


Figure 3-11 : Retrait chimique de pâtes de ciment Portland (C001), de laitiers activés (L001, L002, ARG103, ARG107) et de géopolymères (GP2, GP3)

Tableau 3-4 : Valeurs de retrait chimique de pâtes des échantillons à 72h

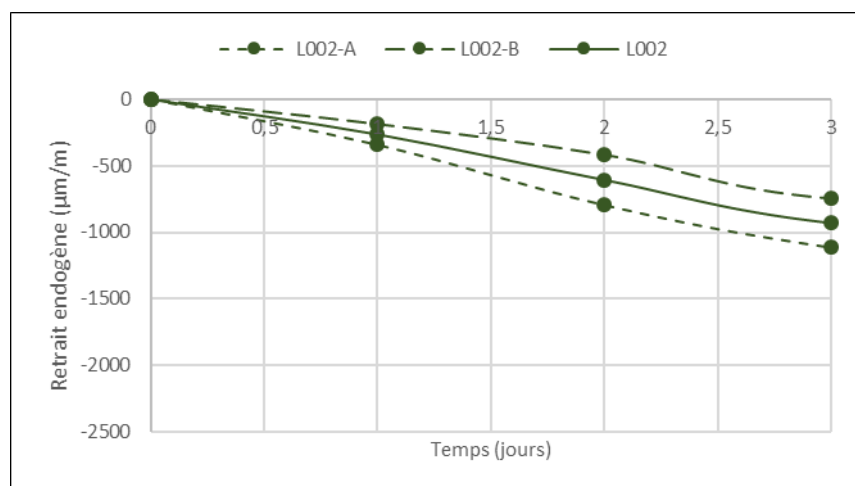
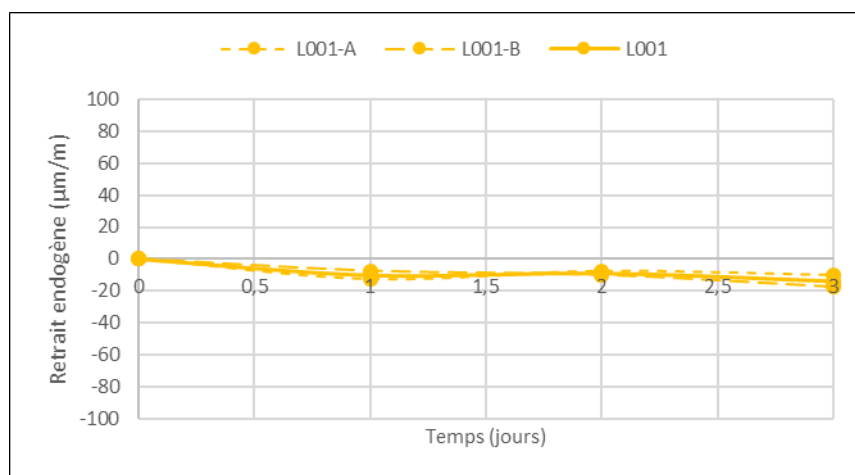
	C001	L001	L002	ARG103	ARG107	GP2	GP3
Retrait chimique (ml/g)	-0.032	-0.006	-0.009	-0.005	-0.031	-0.002	-0.024
Gonflement maximum (ml/g)	0	+0.006	+0.010	+0.015	0	0	0
Amplitude totale du retrait pendant l'essai (ml/g)	-0.032	-0.012	-0.019	-0.020	-0.031	-0.002	-0.024

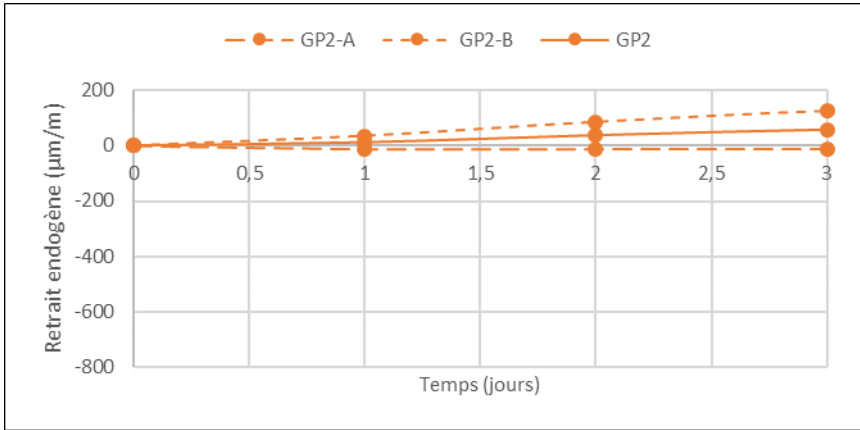
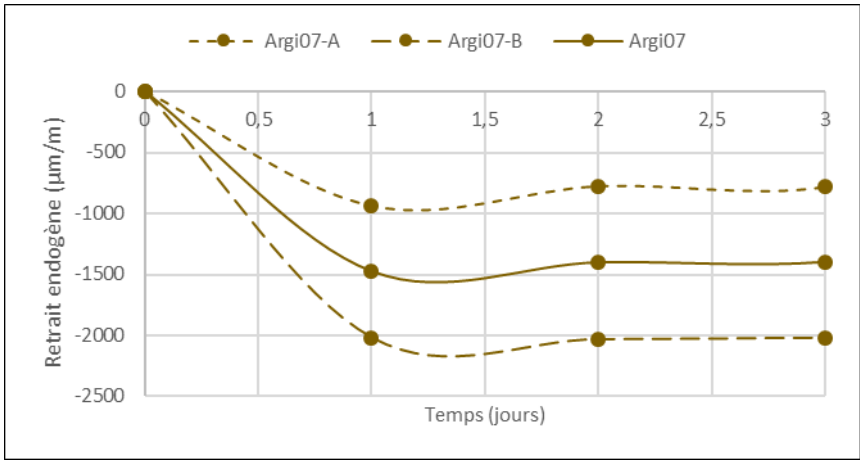
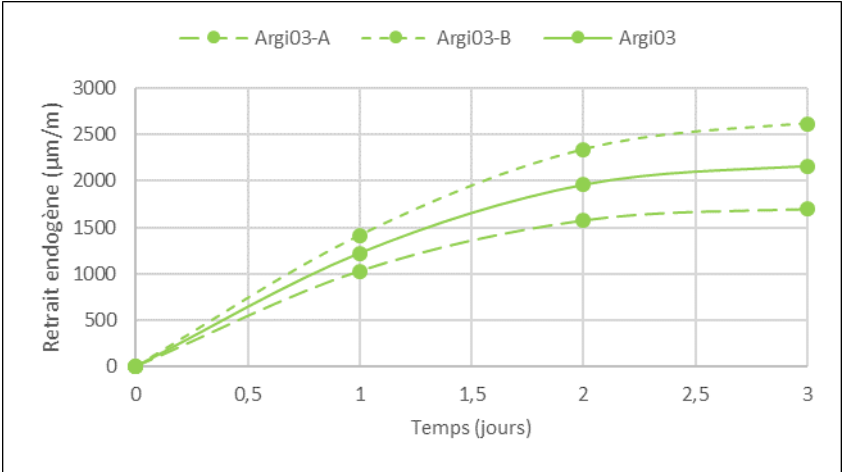
3.4.1.2 Retrait endogène au jeune âge avec moule ondulé

Afin d'évaluer et d'interpréter le retrait endogène au très jeune âge en utilisant un moule ondulé, une seule grandeur est estimée à l'aide de mesure en continu : la déformation longitudinale du mortier. La figure 3.12 présente les résultats de retrait endogène (valeurs dans le tableau 3.5) obtenus sur les mortiers de laitiers activés (L001, L002, ARG103, ARG107) et de géopolymères (GP2, GP3) mesurées pendant 3 jours. Toutes les mortiers ont été formulées avec du silicate de sodium liquide. Les rapports

E/L des mortiers L001, L002, ARG103, ARG107, GP2 et GP3 sont différentes et respectivement de : 0.48, 0.48, 0.53, 0.60, 0.61 et 0.65.

A 3 jours les retraits endogènes des mortiers de laitiers activés L001, L002 et ARG107 sont respectivement $-14.0 \mu\text{m/m}$, $-931.6 \mu\text{m/m}$ et $-1398.9 \mu\text{m/m}$. Les mortiers L001 et L002 ont les mêmes dosages mais des retraits endogènes très différents. Cependant, à 3 jours, le mortier ARG103 ne présente pas un retrait endogène mais un gonflement important estimé à $+2158,8 \mu\text{m/m}$. A cette même période, les retraits endogènes des mortiers géopolymères GP2 et GP3 sont respectivement $+57.0 \mu\text{m/m}$ et $-85.7 \mu\text{m/m}$. On remarque qu'au très jeune âge, les retraits des mortiers L001, GP2 et GP3 sont faibles. On constate que les cinétiques sont assez différentes pour les mortiers ARG103 et ARG107. L'écart entre les courbes de retrait de l'échantillon ARG107 est conséquent. Les essais n'ont pas pu être reproduits en raison du manque de liant.





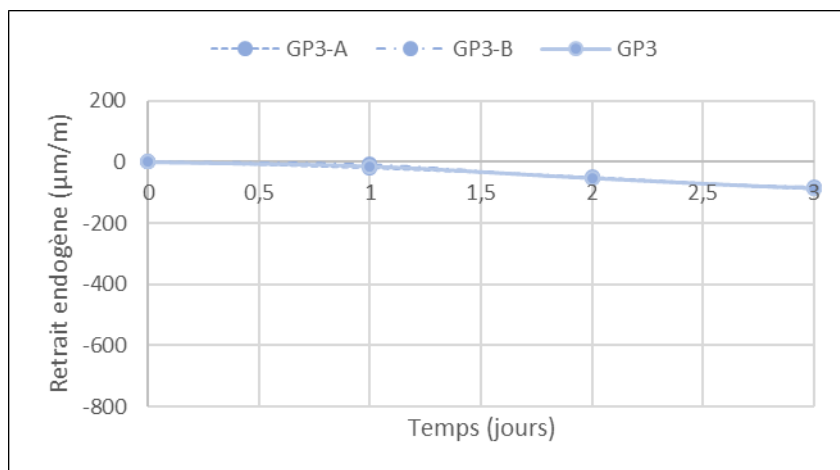


Figure 3-12 : Retrait endogène (à l'aide d'un moule ondulé) des mortiers de laitiers activés (L001, L002, ARG103, ARG107) et de géopolymères (GP2, GP3)

Tableau 3-5 : Valeurs de retrait endogène au jeune âge (72h) des mortiers

	L001	L002	ARG103	ARG107	GP2	GP3
Retrait endogène au jeune âge (µm/m)	-14.0	-931.6	+2158,8	-1398.9	+57.0	-85.7

3.4.1.3 Retrait « endogène + dessiccation » des éprouvettes durcies

Bien que les mécanismes responsables du retrait semblent être désormais connus et admis par l'ensemble de la communauté scientifique, la mesure de celui-ci reste problématique et ne fait pas l'unanimité. En effet, les mesures du retrait endogène en condition de laboratoire présentent de nombreux artefacts ayant des conséquences non-négligeables sur l'estimation de ce retrait. Ces artefacts viennent de la définition même du retrait endogène puisqu'il s'agit d'un retrait qui doit se dérouler sans échange hydrique avec l'extérieur, sans variation de température et sans que le retrait ne soit gêné par le contact avec le support de l'échantillon.

Dans cette étude, trois protocoles de mesure du retrait sont utilisés. Afin d'évaluer et d'interpréter le retrait des éprouvettes durcies, deux grandeurs sont estimées à l'aide de mesure en continu : la variation massique et la déformation longitudinale du mortier. Les échantillons sont conservés dans deux salles différentes : salle humide (20°C, 95%HR) et salle sèche (23°C, 50%HR). Ces mesures ont été réalisées sur les mortiers de ciment Portland (C001), de laitier activé (L001) et de géopolymères (GP1, GP2) après démoulage des éprouvettes à 48h. Les rapports E/L des mortiers C001, L001, GP1 et GP2 sont différentes et respectivement : 0.50, 0.48, 0.53 et 0.61.

3.4.1.3.1 Protocole 1 (retrait endogène + dessiccation)

Pour ce protocole, les échantillons sont uniquement conservés dans des sacs étanches. Ils ne sont pas scellés.

La [figure 3.13](#) montre que les pertes de masse des mortiers de ciment Portland et des laitiers activés suivent les mêmes tendances. Ces tendances ne sont pas similaires avec celles des géopolymères. Après 20 jours, la perte de masse des géopolymères continue d'évoluer avec le temps tandis que celle du ciment Portland et des laitiers activés restent quasiment constantes. Comparé au ciment Portland, le mortier L001 est celui qui a la perte de masse la plus faible. Les géopolymères GP1 et GP2 se distinguent par une perte de masse assez similaire, mais plus élevée que le ciment Portland et le laitier activé, et qui ne se stabilise qu'à 56 jours. Cependant, GP2-20 a la perte la plus élevée. A 100 jours, les pertes de masses des mortiers C001, L001, GP1 et GP2 sont respectivement : 0.20%, 0.10%, 0.56% et 0.67%.

Les échantillons conservés dans la salle sèche ont des pertes de masse plus élevées que ceux conservés dans la salle humide. A 7 jours, les pertes de masses des mortiers C001-23, L001-23, GP1-23 et GP2-23 sont respectivement de 0.04%, 0.06%, 0.16% et 0.25%. A 100 jours, la perte de masse des géopolymères GP1 et GP2 reste plus élevée (1.8%). Cette perte de masse rapide et élevée des échantillons est principalement due à la perte d'eau des échantillons par évaporation rapide dans la salle sèche, les sacs n'étant pas étanches.

Cependant, la différence entre le ciment Portland, le laitier activé et les géopolymères apparaît clairement sur les courbes de retrait. D'après les résultats, on observe que les variations du retrait dans le temps des mortiers GP1 et GP2 suivent approximativement les mêmes tendances mais avec des amplitudes différentes. À 7 jours, les retraits des mortiers C001-20, L001-20, GP1-20 et GP2-20 sont respectivement : $-106.3 \mu\text{m/m}$, $-120.8 \mu\text{m/m}$, $-318.7 \mu\text{m/m}$ et $-279.2 \mu\text{m/m}$. On note un déclenchement du retrait des géopolymères dès les premiers jours. Jusqu'à 20 jours leurs retraits sont supérieurs à ceux du ciment Portland et des laitiers activés. A 100 jours, on note que le mortier L001-20 a un retrait environ 3 fois supérieur à celui du ciment Portland et 1.5 fois supérieur à celui du géopolymère GP1-20. Au-delà de 36 jours, on note une stabilisation du retrait des mortiers géopolymères. Entre 7 et 100 jours le mortier de ciment Portland a le retrait le plus faible.

Dans la salle sèche, les retraits des mortiers sont plus élevés mais ont les mêmes tendances que ceux conservés dans la salle humide. Le retrait du mortier L001-23 est 1.5 fois supérieur au retrait du mortier L001-20. A 100 jours, les retraits des mortiers C001, L001, GP1 et GP2 sont respectivement de $-466,6 \mu\text{m/m}$, $-1387,5 \mu\text{m/m}$, $-683.3 \mu\text{m/m}$ et $-775,0 \mu\text{m/m}$. Ces valeurs élevées peuvent être expliquées par la température plus élevée de la salle sèche. En d'autre terme, elles peuvent être dues par l'incapacité de la microstructure à empêcher un changement de volume causé par le séchage et le retrait endogène.

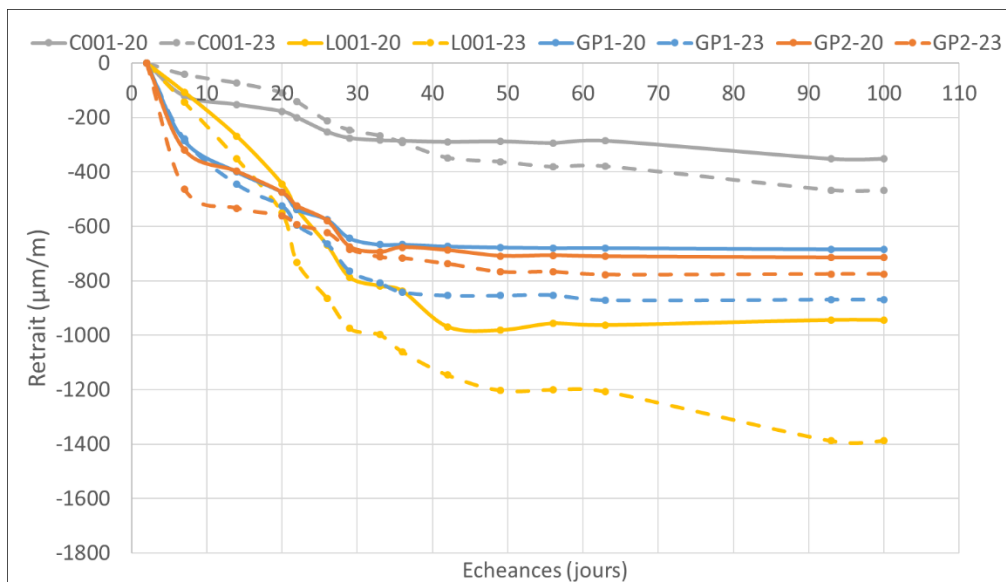
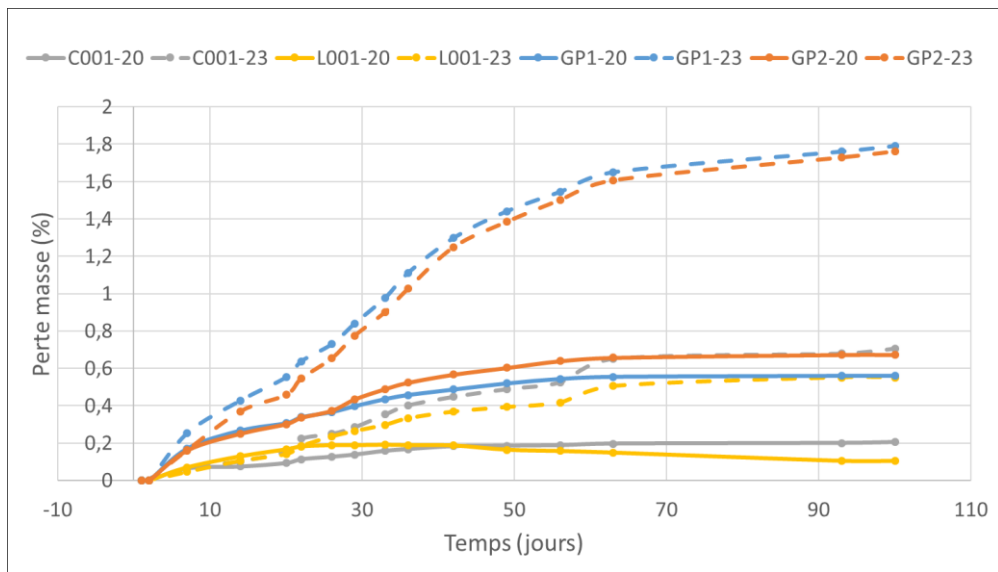


Figure 3-13 : Perte de masse et retrait des différentes éprouvettes (protocole 1)

Afin de mieux visualiser la relation retrait-perde de masse, ces deux grandeurs sont liées sur la [figure 3.14](#). Ceci permet de distinguer les différentes phases du retrait.

Pour le mortier de ciment Portland C001, on note une première phase qui est caractérisée par l'absence de retrait. Le retrait se poursuit à la deuxième phase mais en lien avec de faibles pertes de masse. Les laitiers activés se distinguent par un retrait beaucoup plus significatif coordonné avec une faible perte de masse. Concernant les géopolymères GP1 et GP2, l'allure des courbes est complètement différente. On observe un déclenchement du retrait dès le début coordonné à la perte de masse. Par la suite, le retrait reste stable malgré la poursuite de l'évaporation de l'eau. Les résultats montrent que l'essentiel du retrait se produit avec une perte de masse faible. On peut donc supposer qu'il résulte de l'apparition de tensions capillaires. Dans la salle sèche, on observe que la majeure partie de l'eau présente dans les échantillons GP1-23 et GP2-23 a été perdue sans provoquer de retrait important. Pour ces échantillons, le retrait n'évolue plus lorsque la perte de masse dépasse 1%.

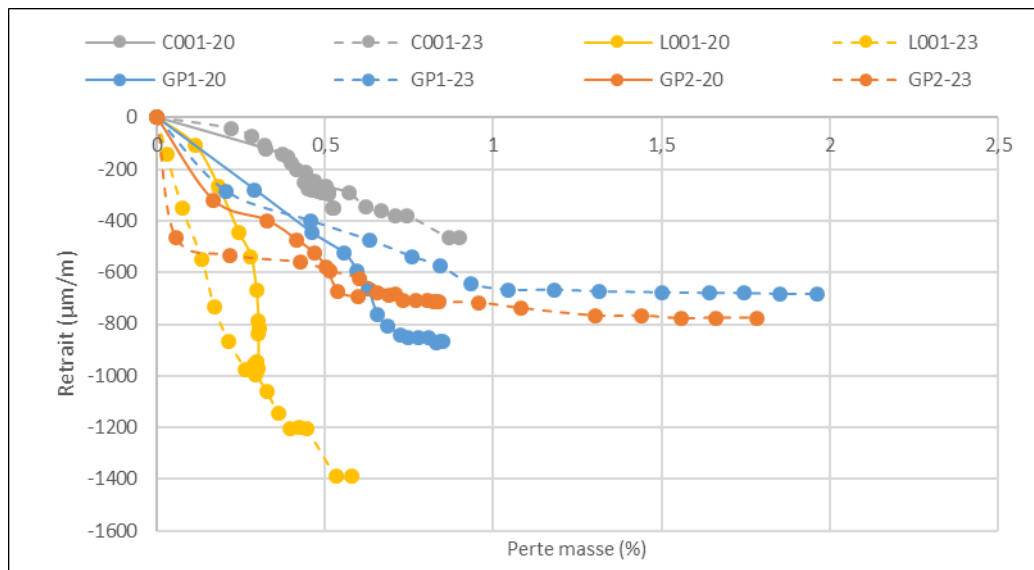


Figure 3-14 : Retrait en fonction de la perte de masse des éprouvettes (protocole 1)

3.4.1.3.2 Protocole 2 (retrait endogène + dessiccation)

Pour ce protocole, les éprouvettes sont scellés uniquement avec du papier d'aluminium. Ils ne sont pas conservés dans des sacs étanches. Les éprouvettes sont conservées en salle humide et en salle sèche.

La figure 3.15 montre qu'à 100 jours, les pertes de masses des mortiers C001-20, L001-20, GP1-20 et GP2-20 sont respectivement : -0.01%, -0.23%, 0.14% et 0.36%. On constate que ces pertes de masses sont moins élevées que dans le cas du protocole 1. Sceller les éprouvettes avec du papier aluminium a donc permis de limiter la perte de masse.

A 100 jours dans la salle sèche, les pertes de masse des mortiers C001-23, L001-23, GP1-23 et GP2-23 sont respectivement de 0.45%, 0.16%, 1.22% et 2.24%.

Comme précédemment, la différence entre le ciment Portland, le laitier activé et les géopolymères apparaît encore clairement sur les courbes de retrait. D'après les résultats, on observe que C001 a le plus faible retrait et que les variations du retrait des mortiers géopolymères suivent les mêmes tendances mais ont des amplitudes différentes. À 100 jours, les retraits des mortiers C001-20, L001-20, GP1-20 et GP2-20 sont respectivement : -566,7 µm/m, -1956.3 µm/m, -870.8 µm/m et -1070.8 µm/m.

Dans la salle sèche, les retraits des mortiers ont les mêmes tendances que ceux de la salle humide. A 100 jours, les retraits des mortiers C001-23, L001-23, GP1-23 et GP2-23 sont respectivement de -893.75 µm/m, -2435.41µm/m, -1016.66 µm/m et -1356.25. On constate que les retraits « endogène + dessiccation » des mortiers restent plus élevés comparé au protocole 1.

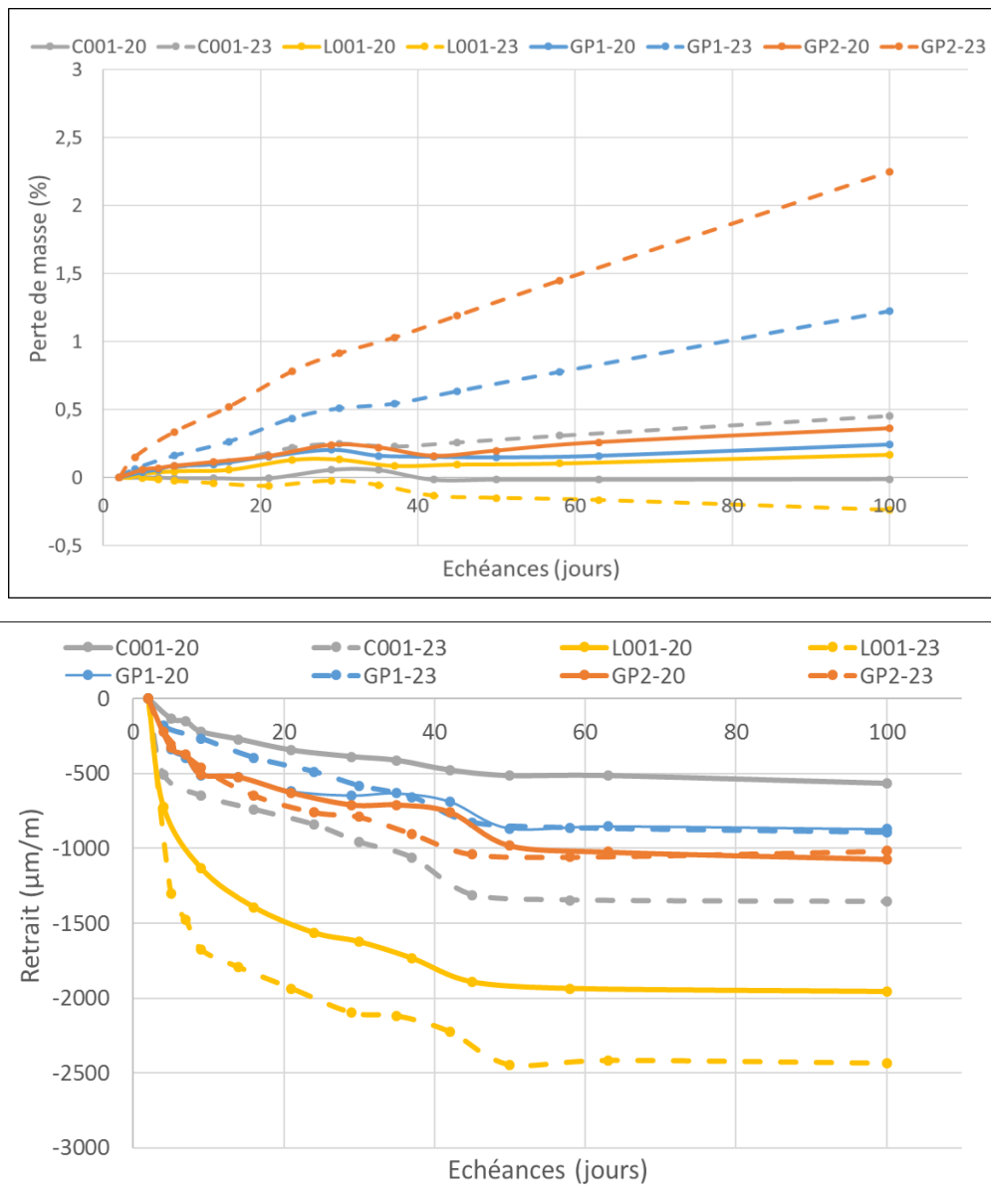


Figure 3-15 : Perte de masse et retrait des différentes éprouvettes dans la salle humide (protocole 2)

Comparé au protocole 1, on constate pour les conservations dans la salle sèche (23°C) ou humide (20°C), le fait de sceller les éprouvettes avec du papier aluminium engendre une perte de masse moins élevée (excepté GP2-23) coordonnée à un retrait plus important.

La relation retrait-perte de masse est présentée sur la figure 3.16 afin de pouvoir distinguer les différentes phases. Les résultats montrent qu'il existe une légère différence avec les phases identifiées à partir du protocole 1. L'allure des courbes est complètement différente pour le ciment, les laitiers et les géopolymères. Pour le mortier de ciment Portland C001 placé dans la salle humide, on note une première phase qui est caractérisée par l'absence de perte de masse. En conditions humides, sans perte de masse, le retrait observé pour le ciment peut s'apparenter à du retrait endogène proprement dit. Toutefois, dans la salle sèche le retrait de C001 est coordonné à la perte de masse. D'autre part, on constate que les laitiers activés se distinguent par un retrait significatif avec très peu de perte de masse voire nulle pour les mortiers conservés dans la salle humide. La poursuite du retrait des laitiers n'est pas coordonnée à la perte de masse. Concernant les géopolymères GP1 et GP2 placés dans la

salle humide l'allure des courbes est complètement différente. On observe un déclenchement du retrait coordonné à la perte de masse. Dans la salle sèche, le retrait reste stable malgré la poursuite de l'évaporation de l'eau, comme observé précédemment. Les résultats montrent que l'essentiel du retrait se produit avec une perte de masse faible. Pour ces échantillons, le retrait n'évolue plus lorsque la perte de masse dépasse 1%.

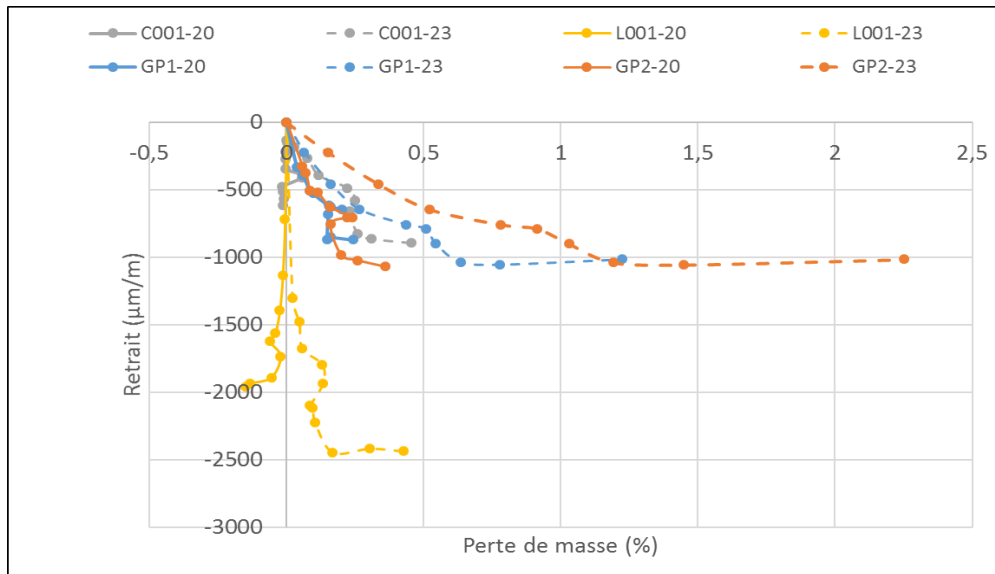


Figure 3-16 : Retrait en fonction de la perte de masse des éprouvettes (protocole 2)

3.4.1.3.3 Protocole 3 (retrait endogène)

Pour ce protocole, les échantillons sont scellés avec du papier aluminium et sont par la suite conservés dans des sacs plastiques.

La figure 3.17 présente les valeurs de variation de masse et de retrait obtenues sur les mortiers de ciment Portland (C001), de laitiers activés (L001) et de laitier/métakaolin (G001). Leurs rapports E/L sont respectivement : 0.50, 0.48 et 0.53.

Les résultats montrent qu'à 50 jours, les pertes de masses des mortiers C001-20, L001-20 et G001-20 placés dans la salle humide (20°C) sont respectivement : 0%, -0.058% et 0.003%. A cette même échéance, dans la salle sèche (23°C), les pertes de masses des mortiers C001-23, U001-23 et G001-23 sont respectivement : 0.13%, 0% et 0.15%. Le mortier G001 a une perte de masse plus élevée que les mortiers de ciment Portland C001 et de laitier activé L001. Cette perte de masse plus élevée peut-être liée à sa teneur en eau plus élevée. On constate que le ciment Portland C001 et le laitier L001 ont une perte de masse légèrement moins élevée comparé aux protocoles 1 et 2.

D'autre part, on observe que les évolutions du retrait dans le temps ont des amplitudes différentes. On note un déclenchement rapide du retrait endogène du laitier L001-20 dès les 6 premiers jours. À 50 jours dans la salle humide, les retraits endogènes des mortiers C001-20, L001-20 et G001-20 sont respectivement : -189.6 µm/m, -1008.3 µm/m et -79.2 µm/m. On constate que les retraits endogènes des mortiers C001-20 sont 1.5 fois inférieur à ceux obtenus lors du protocole 1.

Les retraits des laitiers activés restent approximativement similaires à ceux mesurés lors du protocole 1 mais plus faibles que ceux obtenus lors du protocole 2. Le retrait faible des mortiers G001 pourraient être expliqués par l'addition de métakaolin.

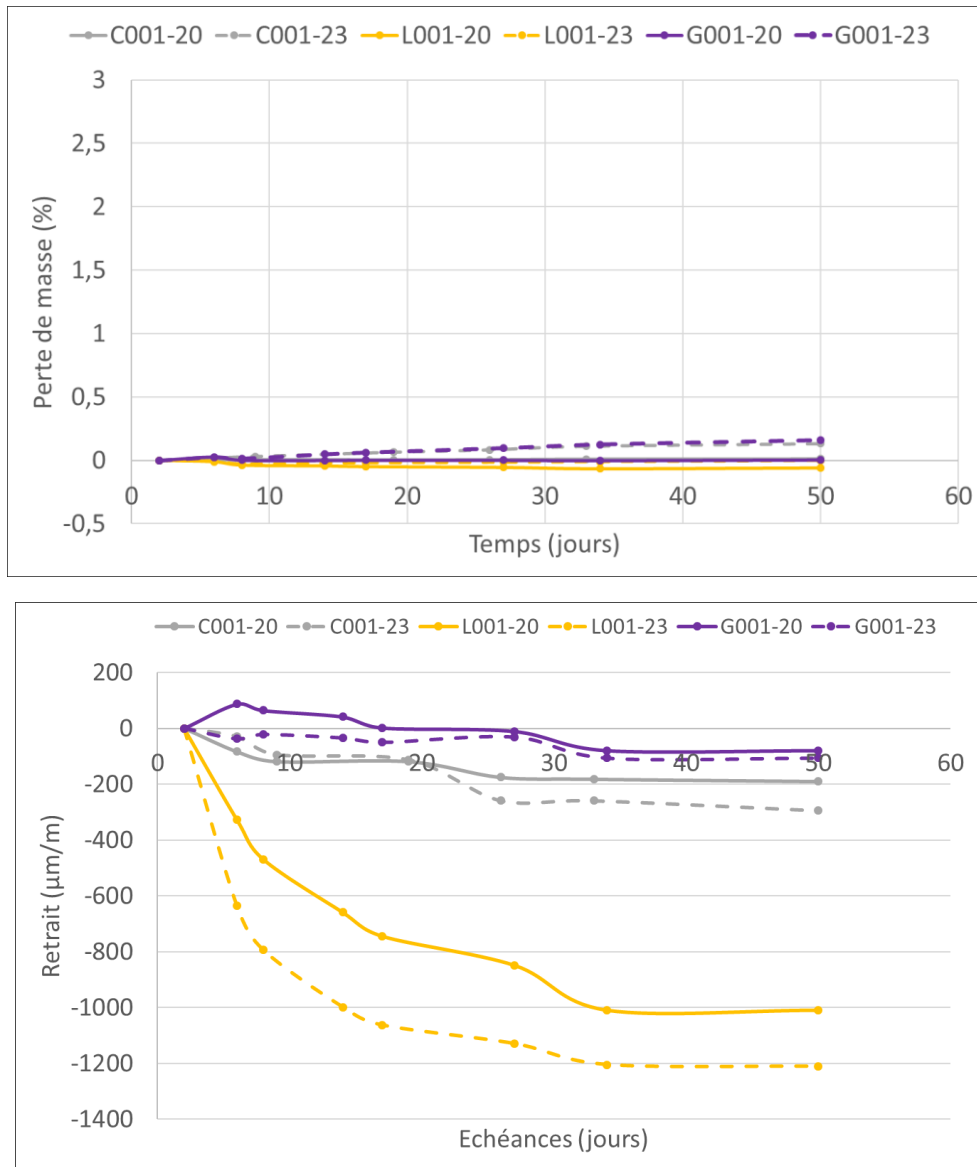


Figure 3-17 : Perte de masse et retrait des éprouvettes placées aux salles sèche et humide (protocole 3)

La relation retrait-perde de masse est présentée sur la figure 3.18. L'allure des courbes montre qu'il existe une très grande différence entre le laitier, le ciment et le laitier/métakaolin. Pour le mortier de ciment Portland C001 placé dans la salle humide, on note une première phase qui est caractérisée par l'absence de perte de masse mais avec du retrait endogène faible. Toutefois, dans la salle sèche, C001 a une perte de masse plus élevée. D'autre part, on constate que les laitiers activés se distinguent par un retrait significatif et sans perte de masse. Concernant les mortiers laitier/métakaolin placés dans la salle humide on constate un gonflement dès les premiers jours suivi d'un léger retrait. Dans la, salle sèches, ces mortiers ont une perte de masse plus élevée mais avec un retrait faible.

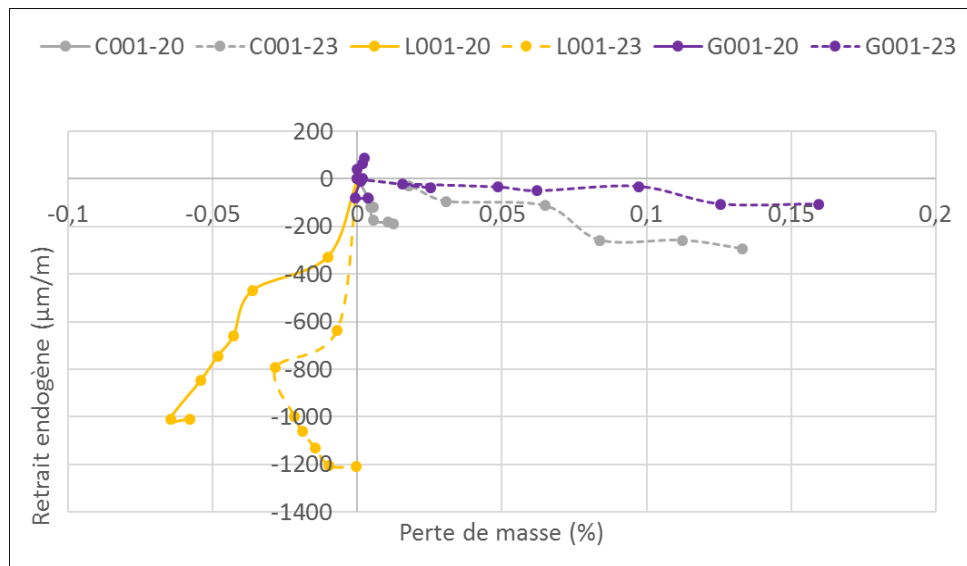


Figure 3-18 : Retrait en fonction de la perte de masse des éprouvettes (protocole 3)

En comparant les trois protocoles (tableau 3.6), on constate que le protocole 3 (échantillons scellés avec du papier aluminium et conservés dans des sacs plastiques) est celui qui engendre la plus faible perte de masse du ciment Portland et des laitiers activés. Pour les géopolymères qui n'ont pas été testés avec le protocole 3, la perte de masse la plus faible est obtenue avec le protocole 1 (échantillons conservés dans des sacs plastiques). En somme, on constate dans tous les cas que pour obtenir un retrait apparent moins élevé il est nécessaire de conserver les éprouvettes dans des sacs étanches.

Tableau 3-6 : Valeurs de retrait des éprouvettes durcies des trois protocoles

Mortiers	100j, 20°C	50j, 20°C	Protocole 1	Protocole 2	Protocole 3	Séchage/ immersion
C001	Retrait (μm/m)		-352	-893	-189	+0
	Perte masse (%)		0.20	0.23	0.01	
L001	Retrait		-963	-2454	-980	+0
	Perte masse		0.10	0.01	-0.05	
GP1	Retrait		-714	-616	X	+400
	Perte masse		0.58	1.41	X	
GP2	Retrait		-868	-1297	X	+400
	Perte masse		0.70	1.31	X	
G001		Retrait	X	X	-79	X
		Perte masse	X	X	-0.006	X

3.4.1.4 Retrait de séchage (dessiccation)

Après 100 jours de maturation dans les sacs plastiques (protocole 1), les éprouvettes conservées dans la salle humide sont sorties de leurs sacs et ont subi une stabilisation au gel de silice durant 11 jours. Quant aux éprouvettes conservées dans la salle sèche, elles ont subi des cycles de séchage à 60°C et

d'immersion dans l'eau à 20°C (cycle de 5 jours). Au cours de la stabilisation au gel de silice et de l'immersion/séchage, les pertes de masse et le retrait des mortiers ont été suivis.

3.4.1.4.1 Stabilisation au gel de silice

La [figure 3.19](#) montre les résultats de stabilisation au gel de silice des mortiers C001, L001, GP1 et GP2. On constate qu'à 11 jours les pertes de masses des mortiers C001 et L001 sont très faibles et respectivement : -0.38% et -0.15%. Par contre les géopolymères GP1 et GP2 ont la perte de masse la plus élevée et respectivement -4.79% et -5.81%. On constate qu'il existe toujours de l'eau libre dans les géopolymères même après 100j de maturation. Ceci est normal, l'eau n'étant pas liée chimiquement de cette matrice.

Même si le retrait reste faible après 100 jours de maturation, on remarque qu'à 11 jours les mortiers C001 et L001 ont des retraits de -112.5 µm/m et -143.75 µm/m respectivement. Par contre les géopolymères GP1 et GP2 ont subi un léger gonflement : +75 µm/m et +37.5 µm/m respectivement. L'essentiel du retrait des géopolymères est fait durant les 100 jours de maturation et plus particulièrement durant les 36 premiers jours. Ces résultats vont dans le sens de la relation retrait/perte de masse du protocole 1 qui montre que les échantillons GP1 et GP2 continuent à perdre de la masse sans provoquer de retrait.

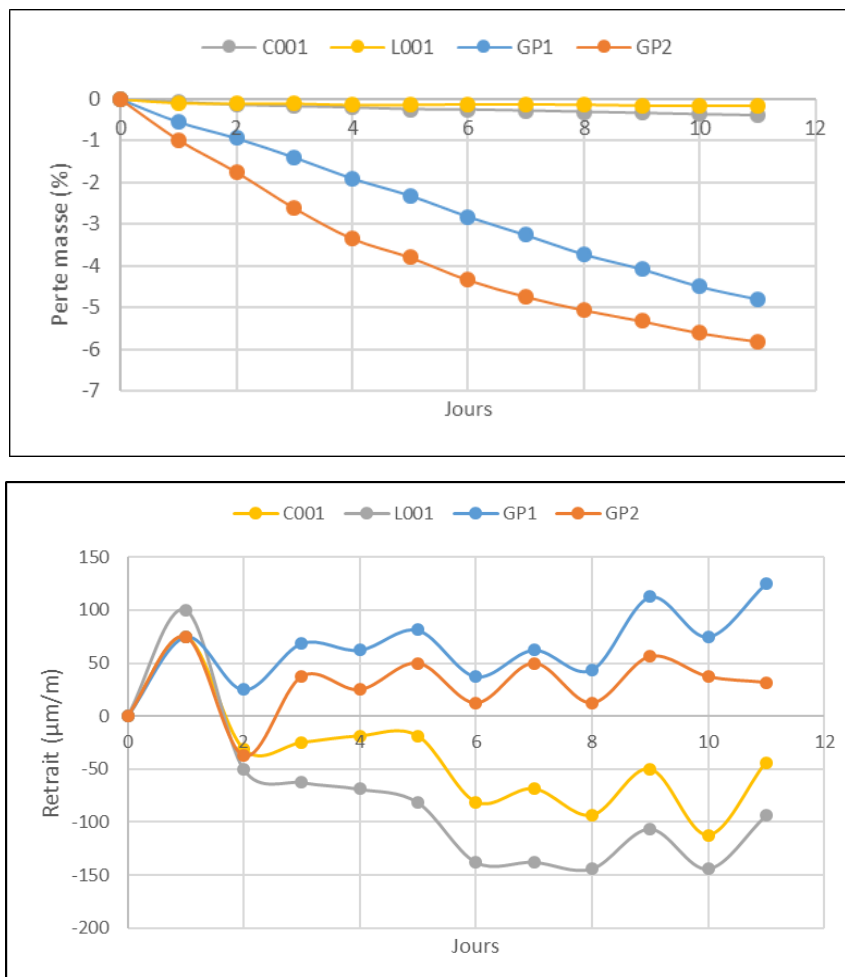


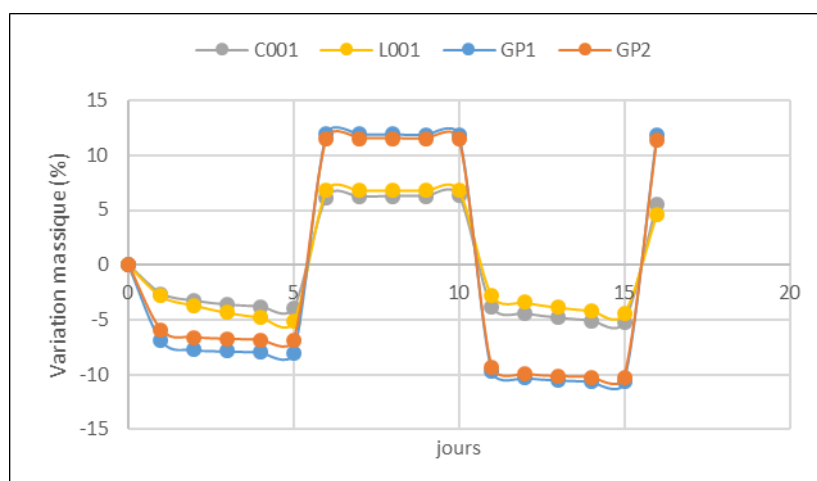
Figure 3-19 : Perte de masse et retrait des éprouvettes conservées dans la salle humide durant leur stabilisation au gel de silice

3.4.1.4.2 Cycles de séchage/immersion

La figure 3.20 montre les résultats des variations massiques et de retrait des mortiers C001, L001, GP1 et GP2 après 100 jours de maturation. On constate que durant les cycles de séchage/immersion les mortiers C001 et L001 sont ceux qui ont une perte de masse et une absorption d'eau moins importante. Par contre, les géopolymères GP1 et GP2 présentent une perte de masse plus élevée durant le séchage et une absorption d'eau plus élevée durant l'immersion. A 5 jours de séchage à 60°C, GP1 et GP2 présentent des pertes de masse de -8.0% et -6.8% respectivement. Par contre au 1^{er} jour d'immersion (jour 6), leur absorption d'eau est de +11.8% et +11.5% respectivement. On constate ainsi que les géopolymères absorbent plus d'eau libre que la masse perdue au séchage. Les mortiers géopolymères ont un comportement d'éponge.

Durant les cycles de séchage/immersion, on constate que le retrait de séchage des mortiers C001 et L001 sont les plus faibles. A 5 jours, le retrait de séchage des mortiers C001 et L001 sont -50.0 $\mu\text{m}/\text{m}$ et -381.2 $\mu\text{m}/\text{m}$ respectivement. Cependant on constate un retrait de séchage élevé des mortiers géopolymères GP1 et GP2 durant les 5 premiers jours de séchage et un gonflement durant la phase d'immersion. A 5 jours, le retrait de séchage de GP1 et GP2 sont respectivement -1281.2 $\mu\text{m}/\text{m}$ et -1212.5 $\mu\text{m}/\text{m}$ alors qu'à 6 jours leur gonflement est +475.0 $\mu\text{m}/\text{m}$ et +350.0 $\mu\text{m}/\text{m}$. D'autre part, ces résultats montrent que durant la deuxième phase de séchage/immersion, les mortiers géopolymères sont caractérisés par une perte de masse élevée mais un retrait de séchage faible. Ces résultats montrent également que l'eau rentrée dans les échantillons géopolymères à la première immersion a été perdue sans provoquer un retrait important (environ 400 $\mu\text{m}/\text{m}$).

Comparé aux retraits mesurés avec les trois protocoles (tableau 3.4), on constate que pour les mortiers C001 et L001, la variation dimensionnelle est faible durant leur premier cycle de séchage/immersion. Le gain de +475 $\mu\text{m}/\text{m}$ constaté au deuxième cycle de séchage/immersion n'a pas de sens physique et est lié aux artéfacts de mesure (changement d'opérateur). Les mortiers géopolymères GP1 et GP2 présentent un allongement de 800 $\mu\text{m}/\text{m}$ à la première immersion, un raccourcissement de 600 $\mu\text{m}/\text{m}$ au second séchage et un allongement d'environ 400 $\mu\text{m}/\text{m}$ à la seconde immersion. Un retrait/gonflement au séchage/mouillage est donc clairement identifié pour les géopolymères.



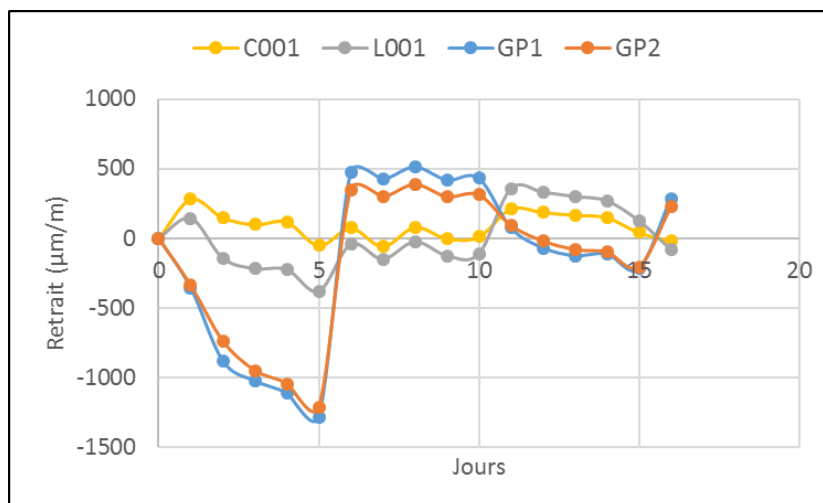


Figure 3-20: Retrait et variation massique des éprouvettes conservées dans la salle sèche durant les cycles de séchage à 60°C et d'immersion à l'eau à 20°C

3.4.1.5 Retrait empêché

Afin d'évaluer et d'interpréter le retrait empêché, quatre grandeurs sont estimées : l'échéance d'initiation des fissures, leur nombre, leur longueur et leur ouverture maximale. Le [tableau 3.7](#) présente les valeurs de retrait empêché obtenues sur les mortiers de ciment Portland (C001), de laitiers activés (L001, ARGIO3, ECO+), de géopolymères (GP2) et de laitier/métakaolin (G001) mesurées pendant 60 jours. Les rapports E/L des mortiers C001, L001, ARGIO3, Eco+ et G001 sont respectivement de : 0.50, 0.48, 0.53, 0.53, 0.61 et 0.51.

Ces résultats montrent que l'échéance de l'initiation de la fissure du mortier de ciment Portland C001 est la plus longue (24 jours). C001 a aussi la fissure la plus fine. Les échéances de l'initiation des fissures des laitiers activés L001, ARGIO3 et Eco+ sont approximativement similaires et plus courtes que C001. Leurs fissures sont plus nombreuses. Des décollements de petites écailles sont observés sur la surface plane du mortier L001 ([figure 3.21](#)). Ces décollements correspondent à des effets liés à la remontée d'eau à la surface à l'état frais et non à de « vraies fissures ». Le mortier géopolymère GP2 possède la plus courte échéance d'initiation de la fissure (4 jours). Sa fissure est la plus large (1.5mm) comparée aux autres mortiers. Hormis C001, le mortier G001 possède l'échéance de l'initiation de la fissure la plus longue (17 jours). Ce qui montre qu'à 10 jours, aucune fissure n'est observée sur le mortier.

On constate également que la déformation de retrait calculée avec l'ouverture cumulée des fissures rapportée au périmètre de l'échantillon est plus importante pour les mortiers de laitiers activés que celle des mortiers de ciment, de géopolymère et de laitier/métakaolin.

Tableau 3-7 : Valeurs de mesure du retrait empêché des mortiers

	C001	L001	ARGI03	ECO+	GP2	G001
Initiation de la fissure (jours)	24	6	7	6	4	17
Nombre de fissures, 60j	1 (très fine)	3	2	3 (1 très fine)	1	1
Longueur maximale (mm) de fissures latérales, 60j	60	60	60	50	60	40
Ouverture maximale (mm) de fissures, 60j	<0.5	1	1	0.6	1.5	<0.5
Déformation de retrait (ϵ) calculée avec ouverture de fissure ($\mu\text{m/m}$)	1100	6800	4500	4000	3400	1100

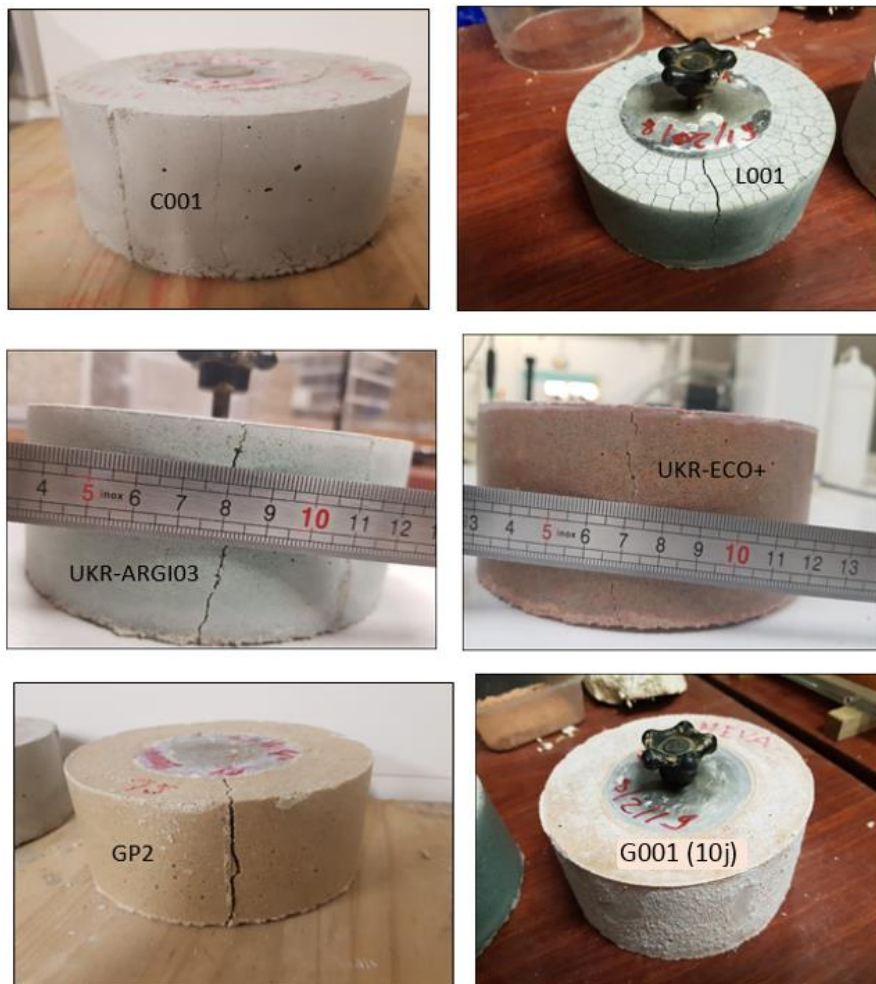


Figure 3-21 : Mesure des fissures dues au retrait empêché

3.4.2 Discussions

Les retraites chimiques dépendent essentiellement du type de liant utilisé. En règle générale, les écarts entre les contractions chimiques de différentes pâtes peuvent être attribués aux différences entre leurs produits d'hydratation/géopolymérisation. Le retrait chimique est la conséquence de ces

réactions, car leurs produits ont un volume généralement plus faible que celui des composants. Pour le ciment Portland, le processus d'hydratation de C_3S et C_3A , deux composants majeurs des ciments Portland conduit au retrait de Le Chatelier qui peut être modifié en fonction de la formulation. Par exemple, il est affecté par la présence de charge de calcaire : la cinétique d'hydratation est accélérée, les réactions d'hydratation dégagent plus de chaleur et la composition en hydrates est modifiée (Chloup-Bondant et Evrard, 1998 ; Péra et al., 1999).

Les résultats relatifs au retrait chimique montrent que les pâtes ont des cinétiques de retrait assez différentes. Le retrait chimique de la pâte OPC est globalement le plus élevé (-0.032 ml/g). Les résultats obtenus sur C001 sont en accord avec ceux de Sant et al. (2006) qui ont montré que le retrait chimique de l'OPC évolue selon les quatre étapes identifiées sur la [figure 3.11](#). On remarque que les pâtes de laitiers activés L001, L002, ARG103 et ARG107 ne présentent pas une tendance similaire à celle de l'OPC. Les pâtes de laitiers activés se distinguent par leur gonflement initial excepté la pâte ARG107. L'excès de gypse que contient cette dernière a entraîné une inhibition de sa réaction. Le retrait chimique de ces pâtes ne commence qu'après 2h pour les échantillons L001 et L002 et après 8h pour l'échantillon ARG103. Le gonflement de L001 et L002 pourrait être dû à un effet thermique de la pâte de laitier activé ou à la formation retardée de produits de réaction. Un effet thermique sur la pâte en cours de réaction peut conduire à un tel résultat par dilatation thermique mais aucune augmentation notable de température n'est constatée durant l'essai. Un simple effet de dilatation thermique ne suffit pas à expliquer ce phénomène. L'ordre de grandeur des températures à atteindre est aberrant. Des essais calorimétriques préliminaires ont été entrepris en externe afin de comprendre ce phénomène, mais ils n'ont malheureusement pas été exploitables. Le gonflement chimique observé pour L001 et L002 peut avoir lieu après le début de prise, mais pas forcément avant la fin de prise. La phase de retrait ne commence qu'après 2h pour les échantillons L001 et L002. Le retrait chimique de ces échantillons n'a augmenté que très légèrement car la phase de gonflement initial n'a pas encore été compensée par le retrait. Les pâtes contenant de plus grandes quantités de laitier ont un dégagement total de chaleur cumulé élevé (Lee et Lee, 2015). Cependant, le gonflement de la pâte ARG103 peut être expliqué par l'ajout de gypse dans la formulation initiale. Dans ce dernier cas, le gonflement serait dû à la pression générée par la formation orientée des cristaux d'ettringite. Les retraits chimiques des pâtes L001, L002 et ARG103 peuvent être compensés par l'expansion chimique apparue au cours de la première étape, de sorte que les retraits chimiques finaux mesurés pour ces pâtes sont beaucoup plus faibles. Li et al. (2019) ont montré que pendant cette période d'expansion chimique, une certaine quantité de solution de pore est expulsée de la pâte. Ce mécanisme est directement opposé à l'absorption d'eau liée à l'hydratation du ciment Portland. Au stade final, les produits ont été réorganisés et polymérisés de tel sorte que les pâtes L001, L002 et ARG103 présentent un léger retrait chimique. L002 a un temps de prise plus court et un retrait chimique légèrement plus élevé que le laitier L001. Ces résultats sont en désaccord avec ceux de Fang et al. (2018) qui ont montré que pour les AAM, une grande teneur en laitier pourrait accélérer le processus de réaction alcaline et entraîner une réduction plus importante du volume des produits de la réaction par rapport au volume initial de liant. Une teneur plus élevée en laitier contribue à accélérer la formation de produits de réaction tels que les gels C-A-S-H.

Les mesures de retrait endogène au très jeune âge ont été effectuées avec un moule ondulé. Les cinétiques de retrait des mortiers sont également assez différentes. Les laitiers activés L001 et L002 ont les mêmes rapports E/L mais des retraits endogènes très différents. Cette différence est visiblement liée à la prise lente du mortier L001. Un temps de prise court engendre une consommation de l'eau ce qui se traduit par un processus de réorganisation de l'eau dans le mortier L002 provoquant

sa contraction. Ces résultats vont dans le sens de ceux de Tazawa et al. (1995) qui ont montré que le retrait endogène augmente rapidement avec la diminution du rapport E/L et que plus le liant est fin, plus il développe un retrait endogène important et précoce. Le laitier HF 80 (L002) est fin mais a un taux plus élevé en magnésium que le laitier Ecocem (L001). Le MgO est connu pour réduire le retrait de séchage (Jin et al., 2014). On constate dans cette étude que le retrait endogène du mortier L002 n'est pas jugulé par sa teneur en Mg. Ceci pourrait être dû au fait que le MgO du laitier HF 80 n'a pas d'effet significatif au jeune âge ou qu'il a une réactivité moyenne ou faible au jeune âge.

Dans cette étude, au très jeune âge, on note le gonflement du mortier ARG103. Ce gonflement peut être lié à l'addition de gypse. L'incorporation « modéré » de gypse dans ARG103 a engendré un gonflement et une diminution du temps de prise. Le gypse aurait réagi avec le laitier ARG103 pour former le trisulfoaluminate de calcium hydraté (ettringite). Le gonflement peut être attribué à la formation de cette ettringite. Les gonflements internes sont principalement attribués aux pressions de cristallisation, considérées généralement comme l'une des principales causes de l'expansion précoce (Lura, 2003 ; Zhou et al., 2006). Ces résultats sont en accord avec ceux de Frigione et Sersale (1983) qui ont rapporté qu'une teneur élevée en gypse (SO_3) et/ou une teneur plus élevée en laitier utilisée dans le mélange augmente l'expansion dès le plus jeune âge. On note, toutefois, un retrait endogène élevé du mortier ARG107 contenant plus de gypse. Ces résultats sur le mortier ARG107 sont en désaccord avec ceux de Chang et al. (2005) qui ont montré que l'addition de gypse aux matériaux alcali activés permet de réduire le retrait. La réserve excessive en sulfates dans les constituants du mortier ARG107 aurait entraîné une inhibition de la réaction associée à une augmentation importante du temps de prise. L'ion sulfate présent à forte teneur, associé à l'apport d'aluminium provenant du laitier, aura probablement accéléré la transition de l'ettringite en monosulfate sans faire apparaître le gonflement, entraînant un notable retrait endogène du mortier ARG107. D'après Tarek et Sanjaya (2008), le retrait endogène a augmenté en raison de la réduction du diamètre des pores associés à la transition d'un produit hydraté, de l'ettringite au monosulfate. Le gonflement/retrait des mortiers ARG103 et ARG107 dépend ainsi du dosage en gypse des mélanges. Un optimum reste à identifier.

Vis-à-vis du retrait des éprouvettes durcies, il apparaît clairement une différence entre le ciment Portland, le laitier activé et les géopolymères. Pour tous les protocoles utilisés, le retrait des mortiers du ciment Portland est le plus faible. Ce retrait faible peut être lié au rapport E/L plus élevé des mortiers de ciment Portland par rapport à ceux du laitier activé. Cependant, ce rapport E/L est suffisant pour engendrer un déficit d'apport d'eau externe. L'hydratation du ciment consomme l'eau des pores capillaires, ce qui déclenche l'auto dessiccation de la pâte cimentaire. Ainsi, le ciment Portland présente le retrait chimique le plus élevé (figure 3.11). Au début de l'hydratation, au premier contact eau - ciment, la contrainte capillaire peut être négligeable, et le retrait endogène est principalement lié à la contraction de Le Chatelier. La relation retrait/perte de masse (figure 3.14) montre que pour le mortier de ciment Portland C001, la première phase est caractérisée par l'absence de retrait. Ceci est en accord avec Samouh et al. (2016). L'eau quitte les pores du plus grand diamètre au plus petit, ce qui engendre des dépressions capillaires négligeables dans un premier temps. Par la suite, lorsque les petits pores sont vidés le retrait se développe (Khelidj et al., 1998).

Les résultats montrent que le retrait des mortiers AAM durcis à base du laitier activé se développe plus rapidement que celui du ciment. Ce retrait important des mortiers L001 peut être lié à leur faible rapport E/L et des pores plus fins que le ciment Portland. L'analyse granulométrique a montré que le laitier est plus fin que le ciment Portland, ceci générant une contrainte capillaire élevée (Thomson,

1871). Ces résultats sont en accord avec ceux de Holt (2001) qui a montré que le retrait endogène est important si le matériau présente une teneur élevée en fines. La structure fine du laitier combiné au rapport E/L faible peut densifier la microstructure des produits de réaction. La densification de la microstructure peut augmenter la pression capillaire et donc augmenter le retrait endogène (Hojati et Radlinska, 2017). D'autre part, pour les laitiers activés, une partie de l'eau est incorporée dans la structure C-A-S-H et liée chimiquement. Une teneur élevée en laitier peut en augmentant le pH conduire à une formation plus élevée de C-A-S-H, limitant les pertes de masse des mortiers L001. Cette déformation peut également être liée à l'alcalinité de la solution interstitielle des mortiers de laitiers activés L001. Cette alcalinité provient de l'activation au silicate de sodium ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$) des mortiers. Le retrait endogène élevé du mortier L001 peut être donc lié à sa teneur en Na_2O . En effet, les matériaux alcali activés à forte teneur en Na_2O produisent un environnement avec un pH plus élevé pouvant entraîner une dissolution importante des grains de laitiers. Par conséquent, les concentrations en Al, Si et Na dans la solution interstitielle devraient être plus élevées par rapport à un système contenant moins de Na_2O . D'après Deir et al. (2014), en augmentant la teneur en Na_2O , la tension superficielle augmente avec le même rapport solution/liant et plus la tension de surface est élevée plus les dépressions capillaires sont importantes et plus le retrait endogène est important. Les résultats sont en accord avec Sant et al. (2012) qui ont montré que la déformation des mortiers pourrait être amplifiée par l'alcalinité de la solution interstitielle qui cause une augmentation des dépressions capillaires dans les pores.

La relation retrait/perte de masse (figure 3.14) montre que les laitiers activés se distinguent par un retrait significatif avec peu de perte de masse. Les dépressions sont plus importantes et conduisent à un retrait considérable. D'autre part, on constate que les échantillons de laitiers activés ont un retrait chimique faible (figure 3.11), mais un retrait endogène élevé (figures 3.13, 3.15). Ces résultats sont en accord avec ceux de Hojati et Radlinska (2017). Le retrait endogène est le résultat macroscopique résultant de l'auto dessiccation qui accompagne le retrait chimique. Il est donc utile de comparer le retrait chimique et le retrait endogène de L001. Compte tenu de ces résultats, il est possible d'affirmer que le retrait endogène du mortier L001 est principalement dû à l'auto dessiccation à l'état durci plutôt qu'à la contraction volumique due au retrait chimique à l'état frais. Les mesures de retrait des mortiers L001 augmentent avec le temps : le retrait endogène est moins élevé au jeune âge avec le moule ondulé (figure 3.12) mais plus élevé à un âge avancé avec le retractomètre à potence (figures 3.13, 3.14). Les résultats montrent que le développement rapide du retrait a engendré une fissuration rapide des mortiers L001 (dès 6 jours) au test de retrait empêché et de nombreuses fissures (3 fissures) (voir tableau 3.7), ce qui montre que la déformation de retrait est plus importante pour les mortiers de laitiers activés que celle des autres mortiers. Ces résultats sont en accord avec Cherki El Idrissi (2016) qui a montré qu'un retrait rapide pourrait accentuer le risque de fissuration. Ceci est donc un paramètre à considérer si des structures sont sujettes à un retrait empêché qui pourrait conduire à l'apparition de fissures à travers le matériau.

Comme pour les laitiers, les pâtes géopolymères GP2 et GP3 ne présentent pas une tendance similaire à celle de l'OPC. Ces observations sont en accord avec celles de Li et al. (2019) qui ont montré que l'évolution de la déformation chimique du géopolymère à base de MK est essentiellement différente de celle de l'OPC (retrait chimique monotone après la coulée). D'ailleurs, après avoir constaté une expansion chimique de leurs échantillons durant leurs essais de retrait chimique sur géopolymère à base de MK, ces auteurs suggèrent même que la terminologie "déformation chimique" est plus appropriée pour décrire le changement de volume associé à la géopolymérisation plutôt que le terme

"retrait chimique" qui est couramment utilisé pour les OPC pour décrire la diminution absolue du volume pendant l'hydratation du ciment. Le retrait chimique élevé constaté sur la pâte GP3 peut être dû à son rapport E/L plus élevé. Ces résultats sont en accord avec ceux de Zhang et al. (2013) qui ont montré que le retrait chimique final augmente avec l'augmentation du rapport E/L. Le rapport E/L joue un rôle important. En effet, plus la quantité d'eau présente est grande, plus la distance entre les grains du liant augmente. Le retrait chimique plus élevé de la pâte GP3 peut être également attribué à la dissolution plus rapide du MK Optipozz par rapport au MK Argical M1000. D'après Li et al. (2019), un rapport E/L élevé facilite grandement la dissolution du MK et, dans l'intervalle, dilue la concentration en espèces dissoutes. Très tôt (3h), la pâte GP3 présente un retrait chimique dû à la dissolution continue du précurseur pour former des monomères ou de petits oligomères. On suppose que le MK-Optipozz est complètement dissous et que les produits de la réaction après la dissolution sont simplement des monomères. Dans la géopolymérisation réelle, les espèces après dissolution ne sont pas uniquement des monomères et de plus les monomères peuvent polymériser dès qu'ils sont libérés du précurseur (Weng et Sagoe-Crentsil, 2007).

Vis-à-vis du retrait endogène au jeune âge, le mortier GP2 a subi un léger gonflement et le mortier GP3 un léger retrait. GP3 a donc subi un léger retrait endogène ainsi qu'un retrait chimique très faible. Cette différence de comportement peut être liée aux temps de prise des deux mortiers géopolymères. En effet, le mortier GP3 a un temps de prise court, le métakaolin Burgess optipozz étant un métakaolin à haute réactivité. Malgré que GP3 ait un rapport E/L plus élevé, la réactivité plus élevée du métakaolin Burgess optipozz a engendré un retrait au jeune âge légèrement plus élevé.

Pour l'ensemble des protocoles de mesure du retrait à l'état durci, les mortiers géopolymères présentent des pertes de masse élevées. Les mortiers géopolymères GP1 et GP2 sont caractérisés par des rapports E/L élevés. L'eau est l'un des composants nécessaires au processus de géopolymérisation. Elle joue un rôle important dans l'ensemble du processus de synthèse des géopolymères. Comme le stipulent Zuhua et al. (2009), l'eau participe à la dissolution, l'hydrolyse et la repolymérisation des monomères Si - O et Al - O et joue un rôle de milieu réactionnel dans le transport des ions. Contrairement au procédé d'hydratation des laitiers activés où une partie de l'eau est incorporée dans la structure C-A-S-H et liée chimiquement, pour la géopolymérisation, l'eau est libérée de la structure N-A-S-H. Wang et al. (2019) et Kuenzel et al. (2012) ont montré qu'il y a de l'eau dans le système réactionnel du géopolymère qui ne participe pas à la réaction et elle sera progressivement évaporée dans l'air extérieur si la conservation ne se fait pas en condition étanche. Pour les matériaux géopolymères, seul un faible pourcentage de l'eau du mélange reste sous forme d'eau interstitielle dans le gel de géopolymère (10 à 15% de la masse de liant). Finalement, on peut donc considérer que celle-ci est majoritairement libre dans les pores. La sortie des mortiers de leurs sacs étanches pour leur pesée explique ces évolutions de masse. L'ensemble de ses éléments fait que, même après 100 jours de maturation les échantillons continuent à perdre de la masse lorsqu'ils sont stabilisés au gel de silice ou séchés à 60°C, il existerait toujours de l'eau libre au sein de leur structure.

La perte de masse élevée de GP2 comparée à GP1 peut être liée à son rapport E/L plus élevée. Une teneur en eau élevée peut avoir contribué à réduire le taux de géopolymérisation par son effet de dilution. Une alcalinité élevée est nécessaire à la solubilisation de la matière première (Hua et van Deventer, 2003). D'autre part, cette perte de masse élevée de GP2 peut aussi être liée à son activation plus faible (rapport massique $\text{Na}_2\text{O}.\text{SiO}_2/\text{NaOH}$ faible). Ce résultat est en accord avec Samson et al. (2017) qui ont montré qu'une activation faible entraînerait une perte de masse plus élevée. La matrice

de géopolymère étant mal formée, une quantité relativement importante d'eau est libre et peut s'évaporer facilement. Cependant, l'échantillon GP1 ayant une teneur plus élevée en silicate de sodium perd moins d'eau par évaporation que l'échantillon GP2. Une teneur plus élevée en silicate de sodium engendre une piégeage d'eau accrue par les réactions alcali activées (Melo Neto et al., 2008).

Les résultats montrent que les géopolymères durcis ont un retrait plus élevé que celui du ciment Portland. D'ailleurs le géopolymère GP2 qui a le rapport E/L le plus élevé (0.61) a le retrait le plus élevé. On note toutefois que l'essentiel du retrait endogène des géopolymères a eu lieu durant les 40 premiers jours (figures 3.14, 3.16) et son retrait de séchage durant les 5 premiers jours du premier cycle de séchage/immersion (figure 3.20). Au-delà de ces échéances les variations de leur retrait sont faibles bien que leur perte de masse reste encore élevée. L'auto dessiccation de ces mortiers résulterait de leur géopolymérisation en continu qui élimine l'eau interstitielle des pores capillaires pour former les ménisques eau-air, ce qui entraîne une pression capillaire du fluide interstitiel dans le liant durci. Le phénomène peut être compliqué par des effets de température. Notons que les réactions de géopolymérisation sont exothermiques, ce qui accélère la vitesse de réaction (Hervé, 2013). Par conséquent, la température à l'intérieur du matériau augmente, provoquant une évaporation de l'eau et la formation de microcavités (Sathonsaowaphak et al., 2009). Le retrait est en relation avec l'eau chimiquement liée au gel géopolymère (Temuujin et Riessen, 2009). Avant les étapes de formation de la phase gélativeuse et de durcissement qui aboutissent aux géopolymères, les particules de la matière première subissent un certain nombre d'étapes (dissolution/hydrolyse, diffusion, polymérisation). En particulier, le retrait est la conséquence des tensions capillaires dans la matrice du gel au cours de la réaction de géopolymérisation (Brinker et Scherrer, 1990). Lorsque l'âge du matériau géopolymère augmente, la réaction se poursuit et les tensions capillaires qui en résultent font augmenter le retrait. La contrainte capillaire plus élevée implique une contrainte de retrait endogène plus élevée, qui est liée à la chute de l'humidité relative interne pendant l'auto dessiccation des géopolymères. L'élimination de l'eau des pores capillaires détermine le comportement à la contraction des géopolymères. On note aussi que le retrait endogène des mortiers GP2 à base de silicate liquide est supérieur à celui des mortiers GP1 à base de silicate solide. On soupçonne une meilleure réaction entre le silicate liquide et la soude qu'entre le silicate solide et la soude (problème de solubilité). La diminution du retrait endogène lorsque le rapport massique $\text{Na}_2\text{O}.\text{SiO}_2/\text{NaOH}$ augmente est en relation avec la réactivité du matériau. Un rapport massique de $\text{Na}_2\text{O}.\text{SiO}_2/\text{NaOH}$ élevé, conduit à une matrice du géopolymère assez rigide, ce qui conduit à un faible retrait du géopolymère GP1 à base de silicate solide. Le développement élevé du retrait de GP2 se traduit par une fissuration rapide (dès 4 jours) et une ouverture de fissure élevée (1.5mm) au test de retrait empêché (tableau 3.7). Le mortier G001 résiste mieux au retrait empêché. L'addition de métakaolin diminue le retrait de séchage.

Dans cette étude, les cycles de séchage/immersion montrent clairement que les géopolymères se comportent comme une éponge. Le développement des différents protocoles de mesure de la perte de masse et de retrait montre la difficulté de la mise en œuvre d'un essai de retrait endogène à cause de nombreux problèmes pour assurer l'étanchéité des mortiers géopolymères et de laitiers activés. Ces constatations sont en accord avec ceux de Cherki El Idrissi (2016) dont les essais préliminaires ont montré la difficulté de la mise en œuvre d'un essai de retrait endogène et qui a fini par mesurer que le retrait de séchage.

3.4.3 Conclusions

Il ressort de cette étude que les laitiers activés se distinguent par un gonflement chimique initial et un retrait chimique faible mais un retrait « endogène + dessiccation » significatif avec peu de perte de masse. Les essais calorimétriques préliminaires entrepris afin de comprendre ce phénomène, n'ont malheureusement pas été exploitables.

Le retrait endogène des mortiers à base de laitiers activés augmente avec le temps : le retrait est moins élevé au jeune âge avec le moule ondulé mais plus élevé à un âge avancé avec le rétractomètre à potence. Le développement rapide du retrait endogène des laitiers activés a engendré une fissuration rapide des mortiers au test de retrait empêché.

Les géopolymères se caractérisent par un retrait chimique très faible mais avec un retrait « endogène + dessiccation » plus important que celui du ciment Portland. Cependant, au-delà de 40 jours, le retrait « endogène + dessiccation » n'évolue plus malgré la poursuite de l'évaporation de l'eau. L'essentiel du retrait se produit avec une perte de masse faible. Dans les protocoles 1 et 2, les pertes de masses sont environ 2% dans la salle sèche, ce qui montre la difficulté de la mise en œuvre d'un essai de « retrait endogène ». Assurer l'étanchéité des mortiers géopolymères est essentiel. Le mécanisme associé au retrait endogène dans les mortiers géopolymères est différent de celui des mortiers de ciment et de laitiers activés. Il est supposé que la réorganisation et la polymérisation en continu de la structure du gel induisent le retrait endogène du mortier géopolymère, au lieu du processus d'auto dessiccation tel qu'il se produit dans le mortier de ciment Portland. Dans cette étude, le protocole 3 semble être le meilleur protocole pour la mesure de retrait endogène de matériaux alcali activés. Suite à ces observations, si les matériaux géopolymères et les laitiers activés devaient être utilisés dans la construction, une attention toute particulière serait apportée à leurs conditions de cure.

Ainsi, la composition minéralogique, le rapport E/L, la surface spécifique et le rapport massique $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de la solution alcaline sont les paramètres essentiels à l'obtention de laitiers activés et de géopolymères aux caractéristiques attractives.

Chapitre 4 : Durabilité des matériaux alcali activés

Ce chapitre vient en continuité directe de l'étude précédente en se concentrant toujours sur l'utilisation des liants alcali activés (AAM), mais en terme de durabilité.

Le but de ce chapitre est de voir quels niveaux de performance en termes de durabilité pourraient être obtenus avec différents types de liants alcali activés (laitier de haut fourneau, laitier UKR, métakaolin et laitier/métakaolin), en référence à la norme que constitue le ciment Portland. Dans ce chapitre, nous évaluerons la durabilité des matériaux AAM en abordant la carbonatation accélérée, le gel-dégel, l'attaque sulfatique interne par inclusion de phosphogypse, l'attaque à l'acide sulfurique et l'attaque sulfatique externe au sulfate d'aluminium.

Quelques mortiers utilisés pour cette étude de durabilité ne sont pas fabriqués au laboratoire de Génie Civil et Génie Mécanique (LGCGM) de Rennes mais sont directement fournis par la société Hoffmann Green Cement Technologies (HGCT) qui a opéré une sélection parmi les différentes formulations.

Les mortiers U001 et U002 sont fabriqués avec le laitier UKR de l'industriel, de même que les mortiers G001, G002 et G003 qui sont fabriqués avec la combinaison laitier/métakaolin de l'industriel. Les formulations G001Lv1, G001Lv2, G0011Lv1 et G0011Lv2 avec la combinaison laitier HF/métakaolin et inclusion de phosphogypse sont fournies par l'industriel mais les mortiers sont fabriqués au laboratoire LGCGM. Les mortiers de ciment Portland (C001), de géopolymère (GP2) et laitier HF (L001) sont également fabriqués au laboratoire LGCGM. Les formulations qui font l'objet de chaque étude de durabilité sont rappelées en début de chaque test de durabilité.

Tous les résultats obtenus constituent une première étape vers l'industrialisation des AAM. Ces résultats permettent une discussion sur les possibilités d'utilisation offertes par ce type de liant.

4.1 Carbonatation accélérée

Les tests de carbonatation accélérée ont été réalisés sur le mortier U001 à base du laitier UKR-U001 et sur les mortiers alcali activés G001 et G002 à base de laitier/métakaolin. Les essais ont été faits sur des éprouvettes cylindriques 50x300 mm âgées de 28 jours (cure en sac étanche).

Cette étude vise à évaluer le comportement des mortiers en présence de CO₂ (conditions accélérées : 20% CO₂ et 70% HR à 20°C) pour évaluer les risques potentiels de durabilité liés à cette réaction. Une première partie a donc été consacrée à l'étude de la profondeur de carbonatation identifiée à l'aide d'un indicateur coloré de type chou rouge. L'impact de cette réaction sur le pH et les performances mécaniques et l'identification des produits de la réaction en utilisant la diffraction de rayons X sont étudiés.

4.1.1 Résultats

4.1.1.1 Profondeur de carbonatation accélérée

Dans ce test de carbonatation, l'épaisseur carbonatée se caractérise par le changement de couleur de l'indicateur coloré. Le chou rouge qui vire au gris/vert dans la zone de pH > 11 à 12 et au jaune/incolore dans la zone de pH < 11. La phénolphtaléine devient incolore pour pH < 9.

Le changement de couleur est illustré sur la [figure 4.1](#) pour les deux indicateurs. On remarque sur les faciès que le chou rouge offre une lecture assez simple de la profondeur de carbonatation du fait que le front est assez net et génère d'assez bons contrastes de couleurs. On constate bien qu'avec la phénolphtaléine la lecture n'est pas possible. Dans ce cas, le « front » de carbonatation n'est pas clair et, il n'est pas possible de mesurer la profondeur de pénétration à l'aide de la phénolphtaléine. De plus, la couleur rouge/orange des mortiers G001 et G002 rend difficile l'observation de la transition de couleur rose lorsque la phénolphtaléine est utilisée.

On a constaté que l'interface entre les zones carbonatées et non carbonatées des échantillons G001 et G002 est instable après la pulvérisation de la solution de chou rouge. On a également observé que la zone de couleur verte change avec le temps. Cependant, si la mesure est effectuée tôt après application du marqueur coloré, il est possible de distinguer la frontière de couleur verte et de mesurer avec précision la profondeur de carbonatation.

On note des effets de bord sur les faciès de rupture des éprouvettes. Ces effets pourraient être dus à l'état de maturation des mortiers fabriqués chez l'industriel.

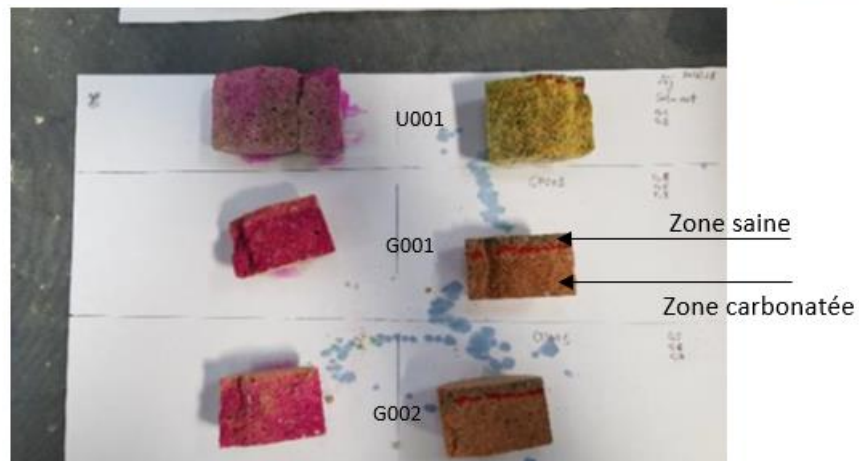
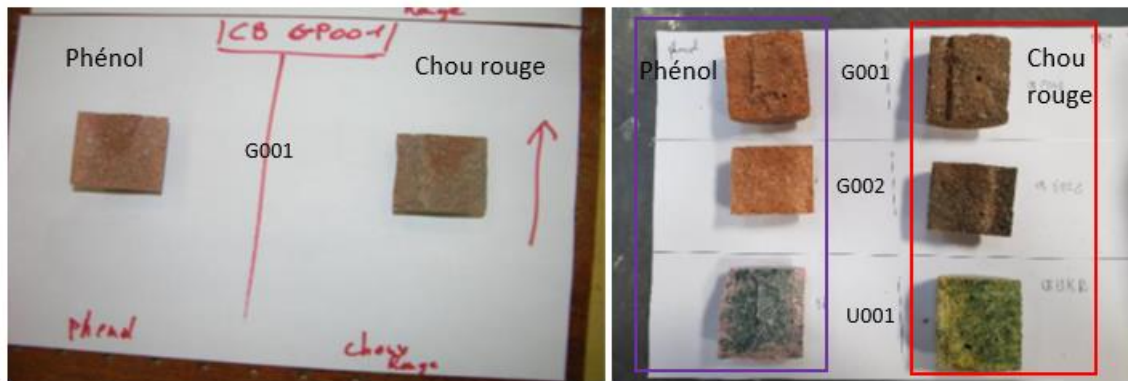
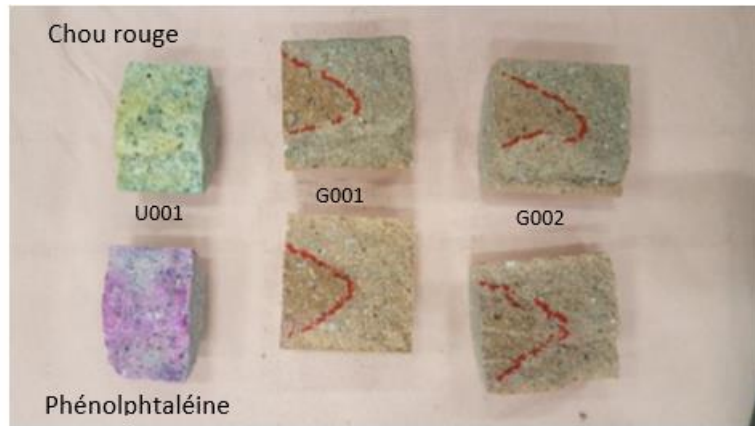


Figure 4-1 : Faciès de rupture des éprouvettes avec la phénolphtaléine et le chou rouge

Les résultats de la profondeur de carbonatation accélérée mesurée à 3, 7, 14, 28, 56, 120 jours sont présentés sur la figure 4.2. Pour chaque face de l'échantillon (figure 4.1), trois distances ont été déterminées. La valeur correspondante à une échéance donnée est la moyenne des valeurs des trois mesures. Les tendances suivantes ont été observées :

Le mortier U001 à base de laitier activé présente une profondeur de carbonatation moins élevée. Pour cet échantillon la carbonatation n'est détectable qu'au 7ème jour d'exposition au CO₂. Le pH passe en dessous de 11 mais la carbonatation a certainement déjà commencé. La carbonatation croit régulièrement dans le temps tout en restant faible par rapport aux mortiers G001 et G002. Ces derniers présentent les profondeurs de carbonatation les plus élevées. Leur carbonatation est détectable dès

le 3ème jour d'exposition au CO₂. La progression du front de carbonatation de ces deux mortiers est similaire et est très rapide. A une échéance de 28 jours, on remarque que l'épaisseur carbonatée des mortiers G001 et G002 est 2 fois plus élevée que celle du mortier U001. A 56 jours, l'épaisseur carbonatée de G001 et G002, respectivement égale à 42.3 mm et 43.6 mm, est 1.6 fois plus grande que celle de U001 (28mm). A 120 jours, la profondeur de carbonatation de U001, G001 et G002 est respectivement de 45.2mm, 61.3mm et 63.2mm.

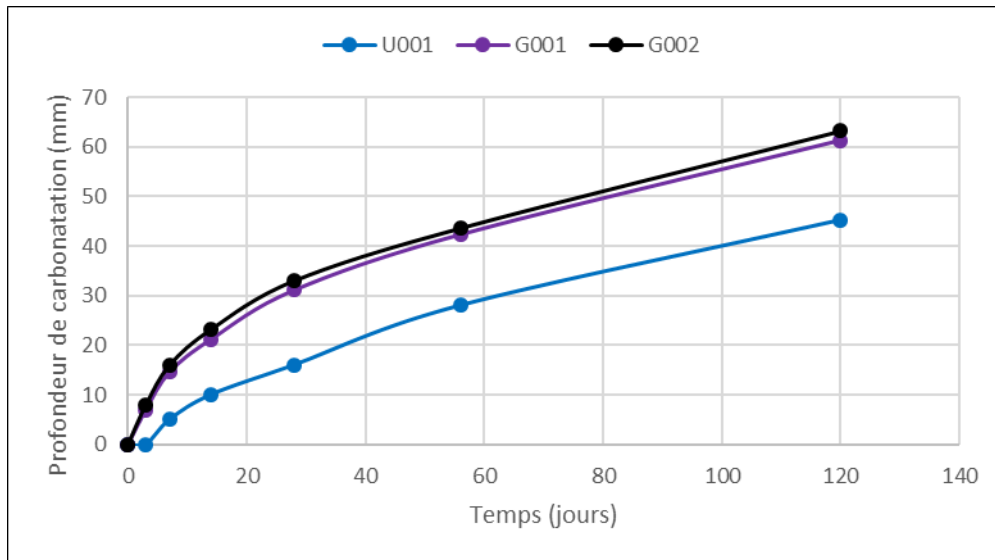


Figure 4-2 : Profondeur de carbonatation des mortiers exposés à 20% de CO₂ à 20°C et 70% HR

Les courbes de profondeur de carbonatation permettent de déduire, par régression linéaire, les cinétiques de carbonatation (figure 4.3). L'évolution de l'épaisseur carbonatée suit une loi en racine carrée du temps, les profondeurs mesurées dans le temps formant un segment de droite dans le repère considéré. Le tableau 1 présente les coefficients de carbonatation des trois échantillons estimés à partir de régressions linéaires passant par l'origine. Ces derniers augmentent avec le temps d'exposition au CO₂.

Entre 0 et 3 jours, le coefficient de carbonatation du mortier U001 à base de laitier activé est nul. A cet instant, les coefficients de carbonatation des mortiers G001 et G002 sont respectivement 4.04 mm. j^{-0.5} et 4.62 mm. j^{-0.5}. La carbonatation est plus rapide entre 7 et 28 jours. Durant cette période, les cinétiques de carbonatation des mortiers G001 et G002 progressent avec une vitesse de carbonatation (Kc) respectivement de 6.32 mm. j^{-0.5} et 6.38 mm. j^{-0.5} tandis que U001 présente une vitesse de 3.90 mm. j^{-0.5}. Entre 28 et 56 jours, les coefficients de carbonatation sont assez proches. La carbonatation de G001 et G002 est ralentie par contre celle de U001 progresse. Les coefficients sont respectivement de 5.11 mm. j^{-0.5} pour G001, 4.84 mm. j^{-0.5} pour G002 et 4.47 mm. j^{-0.5} pour U001.

Globalement entre 0 et 120 jours, les coefficients de carbonatation des échantillons G001 et G002 sont plus élevés et respectivement de 5.60 mm. j^{-0.5} et 5.80 mm. j^{-0.5} que celui du laitier activé U001. Entre 3 et 120 jours, U001 a un coefficient de carbonatation égal à 3.69 mm. j^{-0.5}. La cinétique de carbonatation de G001 et G002 est donc environ le double de celle de U001. Pour le mortier U001 il y'a un temps d'initiation de 3 jours puis la cinétique de carbonatation semble assez semblable à celle de G001 et G002 (courbes globalement parallèles). Ces coefficients de carbonatation doivent être mis en relation avec la porosité des échantillons rappelée dans le tableau 4.1.

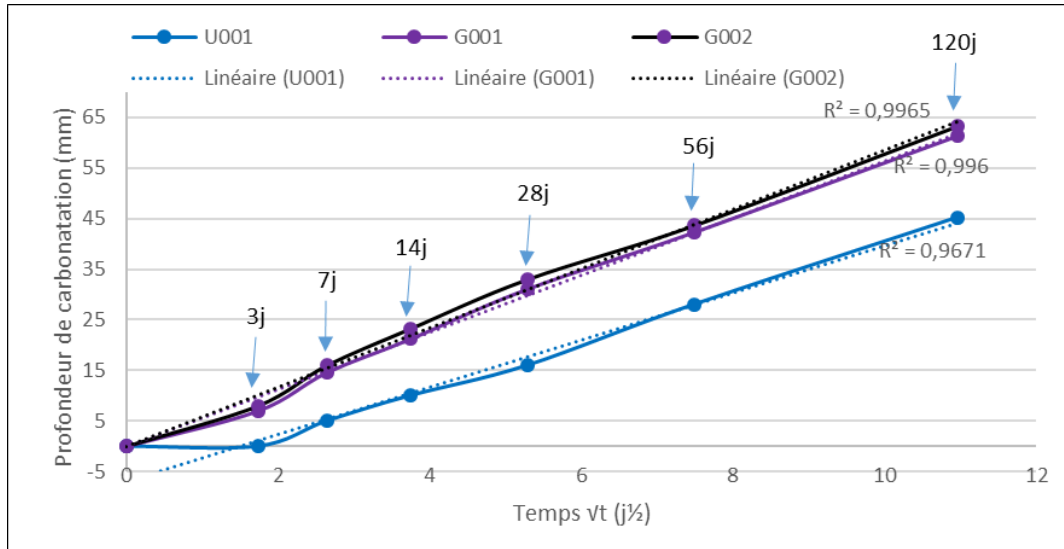


Figure 4-3 : Cinétique de carbonatation accélérée (Kc) des échantillons

Tableau 4-1 : Coefficients de carbonatation (Kc) obtenus des 3 échantillons entre 0 et 120 jours

	Entre 0 et 3j	Entre 7 et 28j	Entre 28 et 56j	Entre 56 et 120j	Entre 3 et 120j	R ²	Porosité
Mortiers	Kc (mm. j ^{0.5})	Kc (mm. j ^{0.5})	Kc (mm. j ^{0.5})	Kc (mm. j ^{0.5})	Kc (mm. j ^{0.5})		
U001	0	3.90	4.47	4.95	3.69	0.967	16.9
G001	4.04	6.32	5.11	5.47	5.60	0.996	19.3
G002	4.62	6.38	4.84	5.64	5.80	0.996	21.5

4.1.1.2 Suivi massique

Durant la carbonatation accélérée, le suivi de masse des échantillons a été réalisé sur les mêmes éprouvettes laissées dans l'enceinte de carbonatation. Le suivi de masse est réalisé sur l'ensemble de l'éprouvette (zone saine et zone carbonatée), puis la variation de masse est affectée à la zone carbonatée (mesure des matériaux carbonatés en modèle série). Les variations de masse des trois lots d'échantillons mesurées aux différentes échéances sont présentées sur la figure 4.4.

Au cours de la carbonatation accélérée, on constate des gains de masse de la zone carbonatée pour tous les échantillons. Ce gain de masse se stabilise dès les premières mesures (7 j). Le mortier U001 présente un gain de masse légèrement moins important alors que les mortiers G001 et G002 sont ceux qui ont le gain de masse le plus élevé. A 120 jours de carbonatation, les gains de masse des mortiers U001, G001 et G002 sont respectivement de 2.6%, 3.0% et 3.4%.

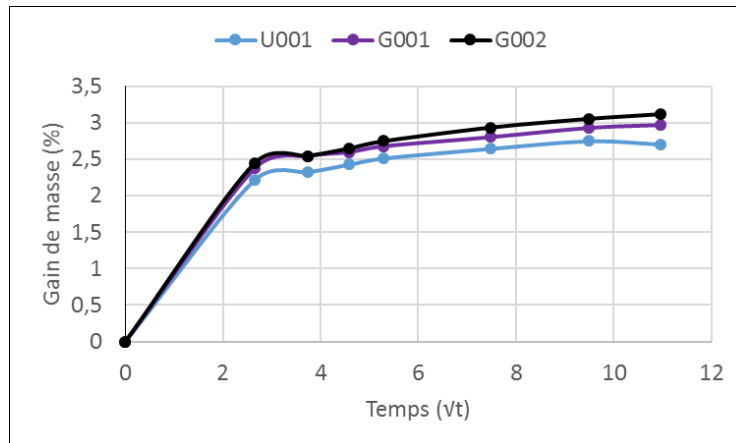


Figure 4-4 : Suivi de masse des trois échantillons au cours de la carbonatation accélérée

4.1.1.3 Vitesse ultrasonore et module dynamique

Dans cette étude, les mesures de vitesse ultrasonore ont été réalisées pour évaluer le développement du module élastique dynamique des mortiers au cours de la carbonatation.

Les mesures de la vitesse ultrasonore ont été faites sur les mêmes éprouvettes laissées dans l'enceinte de carbonatation. Ce sont les mêmes éprouvettes utilisées précédemment pour le suivi de masse. La mesure étant réalisée sur l'ensemble de l'éprouvette (zone saine et zone carbonatée), la vitesse ultrasonore de la zone carbonatée est estimée en exploitant la profondeur de carbonatation et la vitesse initiale de l'éprouvette saine. La vitesse ultrasonore dans la zone saine de l'échantillon est considérée non affectée.

Les vitesses ultrasonores des zones carbonatées des mortiers U001, G001 et G002 sont présentées à la figure 4.5.

Les résultats montrent que la vitesse ultrasonore du mortier U001 a subi une augmentation importante durant le début de la carbonatation, passant de 4200 m.s^{-1} à l'état initial à 4700 m.s^{-1} à 120 jours. Les vitesses ultrasonores des mortiers G001 et G002 sont similaires. De l'état initial à 120 jours de carbonatation, la vitesse ultrasonore du mortier G001 est passée de 3250 m.s^{-1} à 3541 m.s^{-1} et celle de G002 est passée de 3220 m.s^{-1} à 3470 m.s^{-1} . La variation de la vitesse ultrasonore est illustrée sur la figure 4.6. Le mortier U001 subit une hausse de la vitesse ultrasonore liée à la carbonatation plus nette que les mortiers G001 et G002 d'environ 12%. G001 a subi une augmentation plus élevée que G002, respectivement de 8.5% et 7.7%. La stabilisation est obtenue entre le 7^{ème} et le 14^{ème} jour.

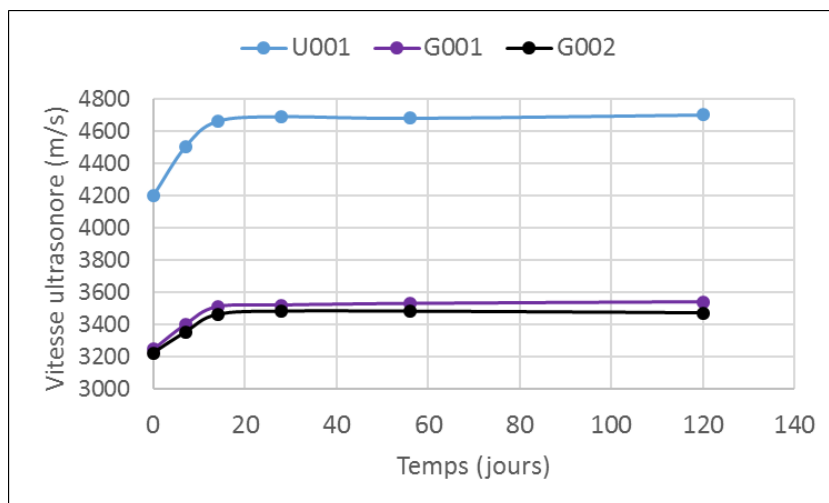


Figure 4-5 : Suivi de la vitesse ultrasonore brute des mortiers au cours de la carbonatation accélérée

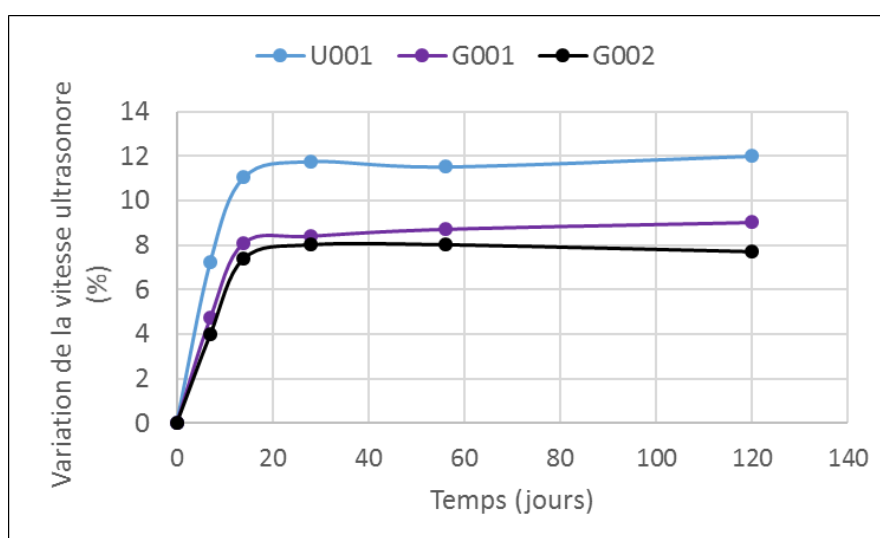


Figure 4-6 : Variation de la vitesse ultrasonore des mortiers au cours de la carbonatation accélérée

La figure 4.7 présente le module dynamique des mortiers calculé à partir des vitesses ultrasonores estimées dans la zone carbonatée.

On constate logiquement que les modules dynamiques suivent les mêmes tendances que les vitesses ultrasonores.

On obtient toujours le même module au cours de la carbonatation. On a bien un front qui avance et derrière le front on obtient une stabilisation.

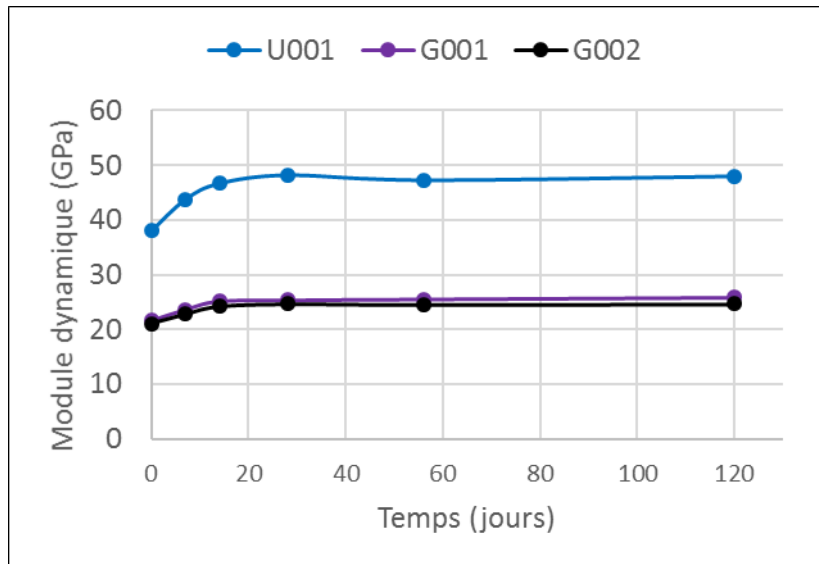


Figure 4-7 : Suivi du module dynamique des mortiers au cours de la carbonatation accélérée

4.1.1.4 Suivi pH

La figure 4.8 présente l'évolution du pH dans les pores du mortier jusqu'à 120 jours de carbonatation accélérée. Le pH est mesuré principalement sur la partie carbonatée des échantillons (fragments au milieu de la zone carbonatée). Deux fragments à l'état non carbonaté (0 jour) puis carbonatés (28, 56 et 120 jours) sont récupérés, réduits en poudre mis en solution et leur pH est mesuré.

Le pH mesuré à l'état initial (0 jour) des mortiers U001, G001 et G002 est respectivement environ 12.00, 11.70 et 11.80 ± 0.02 . Malgré les grandes proportions d'alcalins dans ces échantillons, leur pH initial est voisin, voire légèrement inférieur au pH d'équilibre d'un béton OPC sain qui est d'environ 12.5. Les résultats montrent que le pH diminue systématiquement avec le temps d'exposition au CO_2 . Cette diminution du pH de la solution porale des zones carbonatées des échantillons G001 et G002 est approximativement similaire. Elle est plus rapide avec les mortiers G001 et G002 à base de laitier/métakaolin qu'avec le mortier U001 à base de laitier activé. Cette diminution du pH est importante dans les premiers jours, suivie d'une stabilisation. A 28 jours, le pH de la solution porale des échantillons U001, G001 et G002 est de 11.54, 10.56, et 10.72 respectivement. Entre 56 et 120 jours la diminution du pH est moins importante qu'aux premiers jours. A 120 jours les valeurs du pH sont respectivement 11.15, 10.14 et 10.35. Entre 0 à 120 jours, les pH des échantillons U001, G001 et G002 ont respectivement chuté de 0.85, 1.45 et 1.56. On constate que jusqu'à 120 jours d'exposition au CO_2 , aucun des échantillons n'a atteint un pH inférieur à 10.

Ces résultats indiquent que le front détecté ne correspond pas à une fin de réaction. Le prélèvement pourrait ne pas être hyper précis vers la zone de transition. La zone est peu épaisse avec un prélèvement de matière dont la position reste aléatoire.

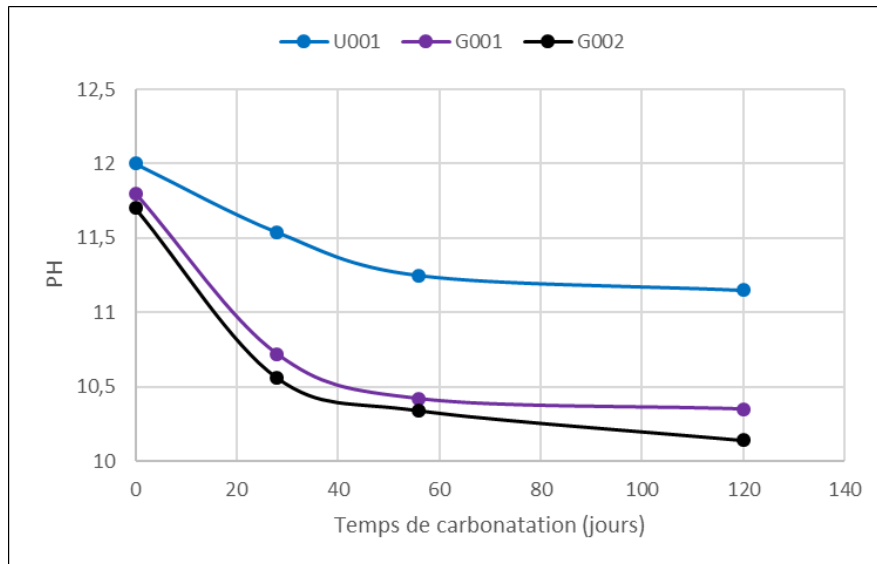
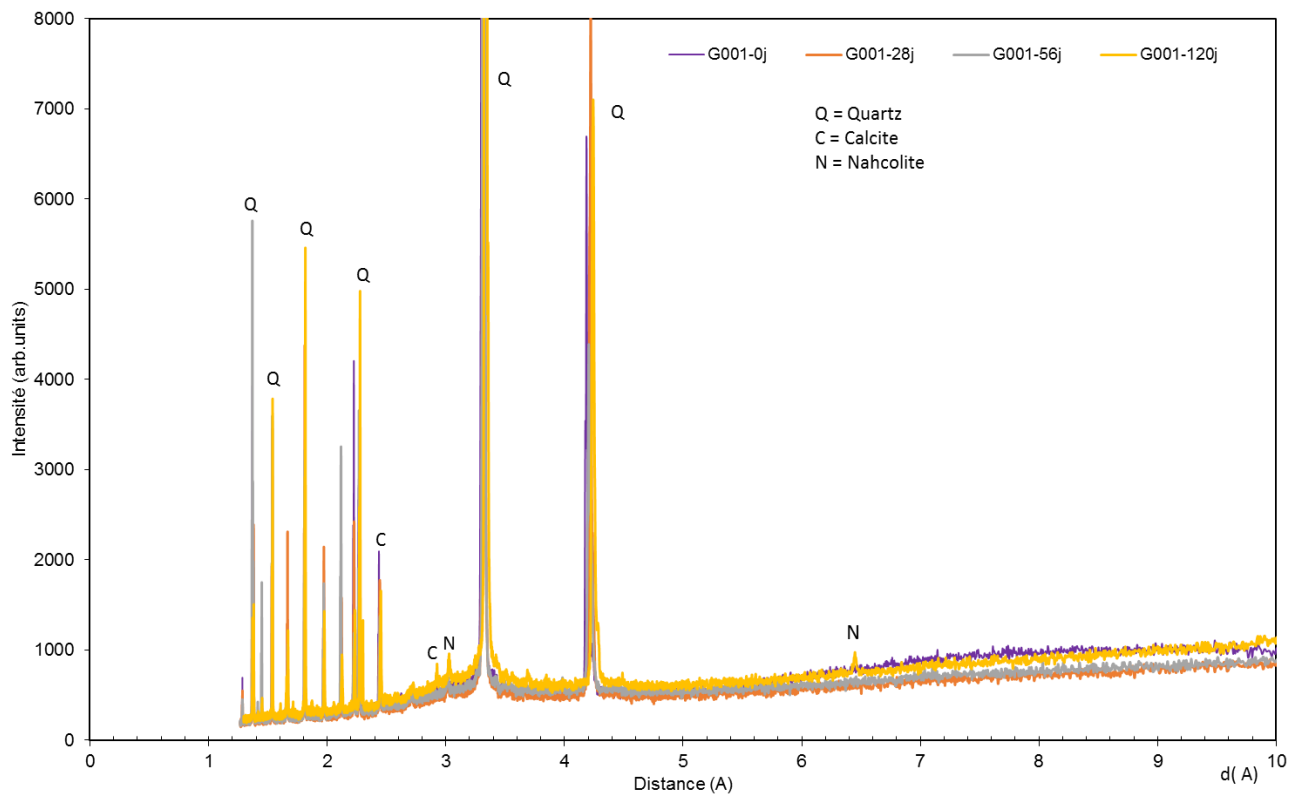
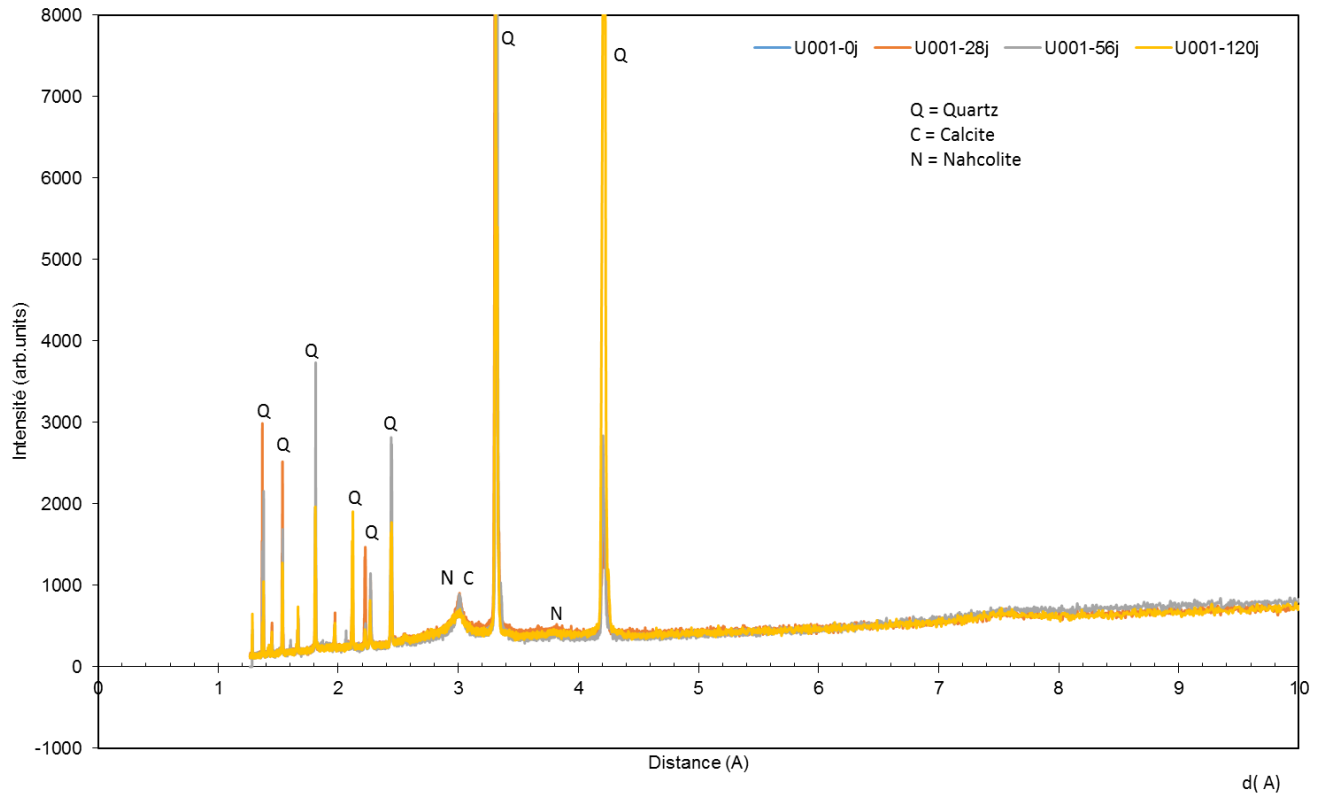


Figure 4-8 : Evolution du pH en fonction du temps de carbonatation

4.1.1.5 Etude de la structure interne des matériaux par Diffraction des Rayons X (DRX)

La figure 4.9 présente les résultats des tests de diffraction des rayons X réalisés sur les échantillons aux différentes échéances de carbonatation accélérée. Cette évaluation est faite sur la partie non carbonatée des échantillons à l'état initial et celles carbonatées aux échéances 28, 56 et 120 jours.

D'après ces résultats, on constate la superposition des diffractogrammes. Ceci montre des similarités entre les compositions des échantillons. A partir de ces diffractogrammes on observe une évolution des intensités ainsi que l'apparition et la disparition de certains pics. Ce changement est plus marqué à 120 jours de carbonatation. Les phases minéralogiques principales de l'état sain de l'échantillon U001 sont : le quartz (pic à 3.32Å) et la calcite (pic à 3.03Å). Pour les échantillons G001 et G002 les phases minéralogiques principales à l'état sain sont similaires à celles d'U001. A 28 et 56 jours de carbonatation, les mêmes phases minéralogiques sont trouvées dans tous les échantillons. A 120 jours de carbonatation, les diagrammes de DRX des trois échantillons indiquent la présence d'une nouvelle phase : le Nahcolite (pic à 3.01Å et 3.81Å), un acide anhydre de carbonate de sodium. Le Nahcolite (NaHCO_3) est une espèce très soluble qui s'est formé par la réaction d'une partie du sodium présente dans le système en réaction avec le CO_2 . U001 contient du carbonate de sodium initialement dans sa formulation. Le quartz proviendrait évidemment des granulats utilisés (sable normalisé). Les liants utilisés dans cette étude étant riches en calcium, une décalcification de la matrice est possible, formant ainsi des carbonates de calcium de la même manière que dans le ciment Portland. Ceci justifierait l'identification de Calcite.



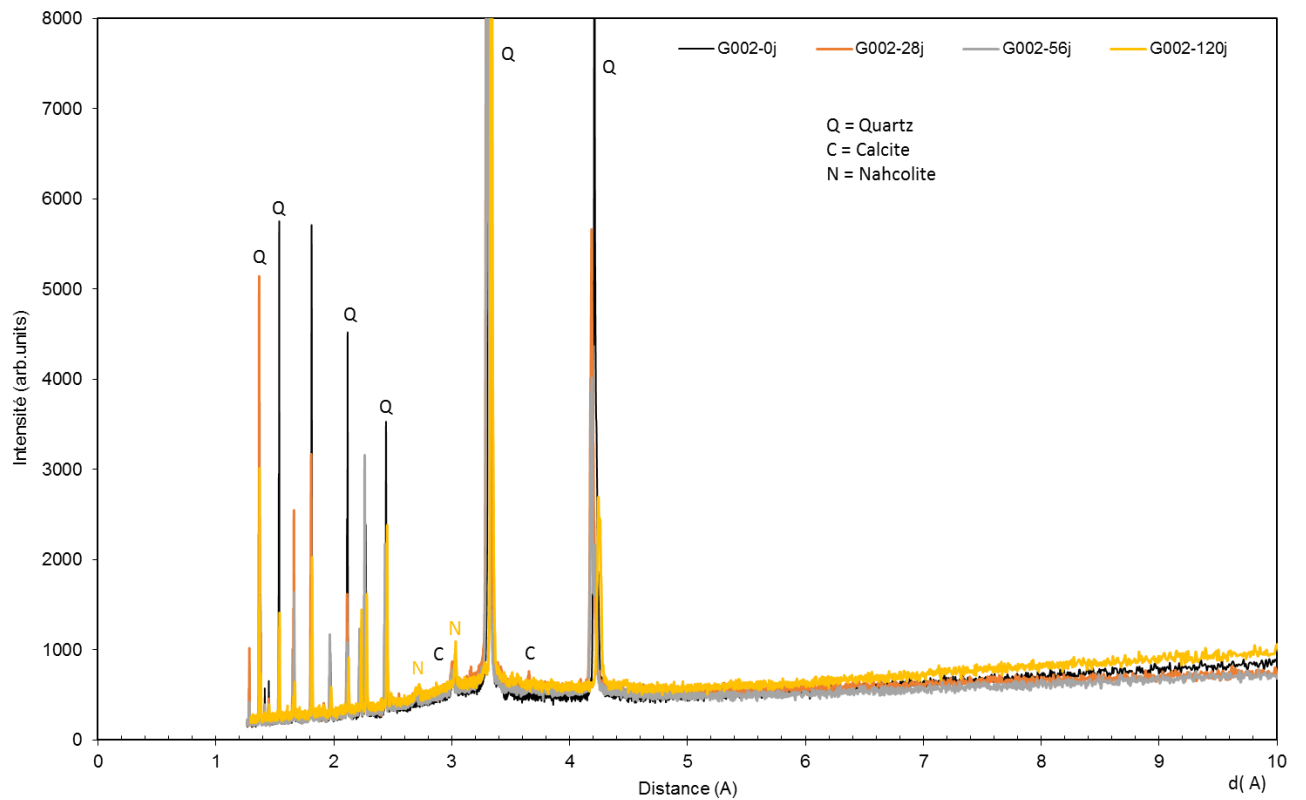


Figure 4-9 : Diffractogrammes des échantillons U001, G001 et G002 après 28, 56 et 120journs de carbonatation accélérée

A 120 jours de carbonatation on constate également l'apparition d'efflorescences (taches blanches) à la surface des échantillons (figure 4.10). Ces efflorescences peuvent être essentiellement dus à la migration des alcalins hors de l'échantillon puis à leur carbonatation.



Figure 4-10 : Apparition d'efflorescences à 120 jours de carbonatation accélérée

4.1.2 Discussions

Les résultats de la carbonatation accélérée montrent que l'épaisseur carbonatée se caractérise par le changement de couleur de l'indicateur chou rouge qui vire au gris/vert dans la zone non carbonatée et au jaune/incolore dans la zone carbonatée, à pH =12 environ. Cependant, avec la phénolphthaléine, le « front » de carbonatation n'est pas clair et, il n'est pas possible de mesurer la profondeur de pénétration à l'aide de cet indicateur. Ces essais montrent que le front de carbonatation est difficile à déterminer étant donné la grande solubilité et mobilité du carbonate de sodium [Criado et al., 2005]. Le pH de stabilisation est supérieur à 10, ce qui montre que l'indicateur coloré chou rouge est pertinent.

Les résultats de la profondeur de carbonatation accélérée (20% CO₂ et 70% HR à 20°C) à 3, 7, 14, 28, 56, 120 jours montrent que le mortier U001 à base de laitier activé présente une profondeur de carbonatation moins élevée (figure 4.2). Sa carbonatation croît régulièrement dans le temps tout en restant faible par rapport aux autres mortiers. La différence de profondeur de carbonatation des échantillons vient essentiellement de leur différence de porosité (tableau 4.1). Plus cette porosité est faible (U001) et la taille des pores réduites, plus la diffusion et la pénétration du CO₂ seront difficiles, et plus la profondeur de carbonatation sera limitée dans le temps. Au cours de la carbonatation, on constate que le mortier U001 présente le gain de masse le moins élevé. Ce gain de masse peut être dû à la formation des carbonates.

La teneur en CaO de l'échantillon U001 correspondant à un laitier activé est plus élevée. Une teneur élevée en CaO conduit à une augmentation de l'alcalinité du système, ce qui pourrait ralentir le processus de carbonatation et la baisse du pH. En effet plus la teneur en hydrates carbonatables est élevée et la porosité est faible, plus le matériau est capable de freiner « chimiquement et physiquement » la pénétration du front de carbonatation. Le principal produit de la réaction serait donc de la calcite. Les ions calcium libérés précipitent avec les ions carbonates pour former du carbonate de calcium.

Cependant, à 120 jours de carbonatation, on note que la formation de Nahcolite (NaHCO₃), un bicarbonate de sodium dans la solution porale carbonatée n'a pas réduit le pH à un niveau requis pour la dép passivation des renforts. Ces résultats sont en accord avec ceux de Bernal et al. (2016), qui ont montré dans leur étude de carbonatation accélérée de géopolymères qu'en conditions accélérées (concentrations de CO₂ compris entre 1% et 100%), la formation de Nahcolite (NaHCO₃) est favorisée. Ceci indique que des pressions partielles accrues de CO₂ modifient l'équilibre de réaction attendu dans des conditions de carbonatation naturelle et favorisent par conséquent des mécanismes qui peuvent conduire à une dégradation du matériau de manière disproportionnée par rapport à ce qui est susceptible de se produire en service. Dans cette étude, l'exposition dans une concentration élevée en CO₂ (20%) entraîne la formation de Nahcolite. La différence est conséquente car, d'après Pouhet (2016), les bicarbonates formés ne font pas baisser le pH en dessous de 10, ce qui est bien constaté ici.

Durant la période de carbonatation, les hydroxydes se lient à la structure et la formation de carbonate de calcium insoluble dans le réseau poreux contribue à augmenter la résistance. Lorsque le mortier est très riche en calcium, d'après Bakharev et al. (2001), une décalcification de la matrice est possible, ce qui conduit à la formation des carbonates de calcium de la même manière que dans le ciment Portland. L'activation de U001 par le carbonate de sodium aurait augmenté la quantité de calcite formée, ce qui

entraîne une diminution de la porosité, une augmentation nette de la vitesse ultrasonore et donc globalement de la résistance à la carbonatation.

Même si nous n'avons pas réalisé des essais de carbonatation de mortiers à base de ciment Portland, dans la littérature la quasi-totalité des travaux ont montré que les mortiers et bétons à base de laitiers activés par un silicate ou un hydroxyde de sodium se carbonatent plus vite que ceux à base de ciment Portland. Bakharev et al. (2001) et Puertas et al. (2006) ont montré que les mortiers et bétons à base de laitiers activés par un silicate ou un hydroxyde de sodium se carbonatent plus vite que des mélanges de ciment Portland. Le mécanisme de carbonatation n'est pas le même entre les laitiers activés et le ciment Portland (Bernal et al., 2008 ; Palacios et Puertas, 2006). Les bétons avec du ciment Portland se carbonatent moins vite en raison de la plus grande quantité de portlandite qui réagit avec le CO₂ ce qui ralentit la progression du front de carbonatation. La portlandite est le principal facteur permettant de tamponner la carbonatation des matrices cimentaires. De plus, le carbonate de calcium formé par le mécanisme de carbonatation occupe un volume molaire plus important, ce qui permet de densifier la microstructure en diminuant le nombre des pores plus petits (Litvan et Meyer, 1986). Ceci forme alors une barrière à la diffusion du CO₂. Ce phénomène ne serait pas observé ou moins marqué pour les matériaux à base de laitiers activés en raison d'absence de la Portlandite (Bakharev et al., 2001). Selon Litvan et Meyer (1986), la carbonatation des matériaux à base de laitier conduirait à la décalcification des C-A-S-H et à la formation de gel de silice générant une porosité plus grossière. Les résultats présentent une certaine similarité avec ceux de Venuat et al. (1968) et de Papadakis et al. (1992) pour un béton de ciment Portland. Ces auteurs ont montré que dans un béton plus le rapport E/L est faible (plus la porosité est faible) et moins la profondeur carbonatée est importante.

Les mortiers G001 et G002 à base de laitier/métakaolin présentent les profondeurs de carbonatation les plus élevées et la progression du front de carbonatation de ces deux mortiers est similaire. En effet, les mortiers G001 et G002 présentent une porosité à l'eau plus élevée que U001 (respectivement 19.3% et 21.5%, contre 16.7%). Les coefficients de carbonatation sont cohérents avec les tendances identifiées sur la porosité et l'absorption capillaire à l'eau de ces mortiers. Bernal et al. (2010) ont montré qu'un rapport E/L élevé (porosité élevée) contribue à une carbonatation rapide des mortiers laitier/métakaolin. D'autre part, cette progression pourrait également être causée par la concentration importante de CO₂ (20%) facilitant sa diffusion dans la porosité élevée des mortiers. On remarque que les matériaux se classent logiquement selon leur prise de masse croissante (figure 4.4) en lien avec leur porosité et leur absorption capillaire (G002 > G001 > U001). Les échantillons G001 et G002 les plus carbonatés présentent le gain de masse le plus élevé. Au-delà de ces observations, on note que quelle que soit la formulation, le suivi de masse montre que les échantillons semblent atteindre un état de carbonatation quasiment stabilisé dans la zone carbonatée dès 7 jours d'exposition.

D'autre part, le mortier G002 contenant une quantité plus élevée de métakaolin carbonate plus vite que le mortier G001. Ces résultats sont en accord avec ceux d'Adam (2009) qui a montré que la profondeur de carbonatation est plus élevée dans les AAM lorsque le niveau de remplacement du laitier GGBFS augmente. Bernal et al. (2010) ont étudié la carbonatation de mortiers laitier/métakaolin sous une teneur de 3% de CO₂, une température de 20°C et une humidité relative de 65%. Ces auteurs ont rapporté que l'incorporation de MK dans les liants formulés entraîne une augmentation de la profondeur de carbonatation et qu'après 540h tous les échantillons laitier/métakaolin étaient entièrement carbonatés.

Le coefficient de carbonatation plus élevé des échantillons G001 et G002 peut aussi s'expliquer par une plus faible teneur en CaO hydraté disponible pour réagir avec le CO₂, c'est-à-dire que la carbonatation peut se produire plus rapidement en raison de moins de matériaux disponibles en surface pour réagir avec le CO₂. On peut donc constater que la carbonatation dépend non seulement du rapport E/L mais aussi du liant utilisé. Même si la formation de calcite est identifiée dans les mortiers G001 et G002, leurs faibles vitesses ultrasonores pourraient être dues à leur forte porosité.

Comme pour l'échantillon U001, on constate que jusqu'à 120 jours d'exposition au CO₂, aucun des échantillons G001 et G002 n'a atteint un pH inférieur à 10. La formation de Nahcolite (NaHCO₃), dans la solution porale carbonatée de ces deux échantillons n'a pas réduit le pH à un niveau requis pour la dépassivation des renforts. Ceci limiterait ainsi le risque de corrosion par dépassivation d'une armature en acier. Comme dans les structures renforcées de ciment Portland, si le pH de la solution interstitielle des échantillons tombe en dessous de 9, les armatures en acier ne seront plus passivées (selon le diagramme de Pourbaix) (annexe 4.1) et seront donc sujettes à la corrosion. Ces résultats sont cohérents avec la conclusion de Davidovits (2005) selon laquelle les gammes de pH du béton géopolymère sont de 11.5-12.5 et 10.0-10.5, respectivement avant et après la carbonatation. Sur la base de ce résultat, Adam (2009) a conclu que dans le cas d'un béton géopolymère, un pH supérieur à 11, qui est une valeur sûre pour empêcher la corrosion de l'acier, serait atteint en utilisant un activateur alcalin et des matériaux d'aluminosilicates adéquats.

La formation de bicarbonates induit une efflorescence (migration des Na et carbonatation en surface) (figure 4.10). L'efflorescence ne constitue pas un réel problème de durabilité pour les structures en béton OPC. Cependant, elle pose de sérieux problèmes esthétiques, qui sont désormais bien maîtrisés grâce à l'utilisation d'agents anti-efflorescence. Les matériaux à base de laitiers activés et de laitier/métakaolin sont également soumis à ces problèmes, qui pourraient entraîner des dommages en surface. Cette question, qui mériterait une étude approfondie, est considérée comme une perspective de ce travail.

4.1.3 Conclusions

L'identification de la profondeur de carbonatation par le chou rouge est pertinente. Le chou rouge est plus adapté que la phénolphthaléine. La surface du mortier devient verte/grise avec le chou rouge lorsque le pH de la phase aqueuse est d'environ 12, mais reste jaune/incolore lorsque la carbonatation abaisse le pH en dessous de cette valeur.

La carbonatation accélérée de l'échantillon U001 à base du laitier UKR et des échantillons G001 et G002 à base de laitier/métakaolin s'avère rapide. Cette carbonatation accélérée est influencée par :

- La porosité : les échantillons G001 et G002 ayant une porosité plus importante que U001 ont les profondeurs de carbonatation les plus élevées. La porosité conditionne la résistance « physique » du matériau à la diffusion du CO₂. Une porosité faible est donc à privilégier.
- Le type de liant : la substitution du laitier par du métakaolin tend à augmenter la cinétique de carbonatation. Le métakaolin conduit à une augmentation de la sensibilité à la carbonatation des échantillons, il entraîne des pH réduits.

La carbonatation conduit à une précipitation des carbonates qui densifient les mortiers et conduit à augmenter les modules dynamiques.

Du point de vue minéralogique, la carbonatation accélérée engendre des modifications telles que la précipitation du carbonate de calcium et la formation du Nahcolite. Le principal produit de carbonatation est le Nahcolite qui est une espèce très soluble. Dans ces conditions de carbonatation,

la formation du Nahcolite n'a pas conduit à une diminution de pH inférieure à 10 à 120 jours, ce qui limite ainsi le risque de corrosion par dépassivation du renfort. Ainsi le risque de corrosion par carbonatation au sein des échantillons U001, G001 et G002 est négligeable.

Les résultats de cette étude apportent quelques réponses concernant la carbonatation, montrant notamment qu'elle ne nuit pas aux armatures en acier. Cependant, les risques d'efflorescence doivent être évalués pour être évités.

4.2 Gel Dégel

Les tests de gel/dégel ont été réalisés sur les mortiers de ciment Portland (C001), de laitiers activés (L001, UKR-U001, UKR-U002), de géopolymère (GP2) et de mortiers à base de laitier/métakaolin (G001, G002, G003). L'influence des cycles de gel et dégel dans l'eau, ainsi que les cycles de gel dans l'air et dégel dans l'eau sur les variations massiques, dimensionnelles et de vitesses ultrasonores des mortiers est évaluée. Les essais ont été réalisés sur des éprouvettes prismatiques 40 x 40 x 160 mm conservées dans des sacs plastiques et âgées de 28 jours. L'influence de l'augmentation de la teneur en air occlus des mortiers AAM sur la résistance au gel-dégel est également étudiée, le mortier G003 contenant initialement un agent hydrofuge provoquant un effet d'entraînement d'air. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, les propriétés physico-chimiques des mortiers sont différentes.

4.2.1 Résultats

4.2.1.1 Gel et dégel dans l'eau

Les tests de gel et dégel dans l'eau ont été réalisés sur les mortiers de ciment Portland (C001), de laitier activé (L001), de géopolymère (GP2) et de mortiers à base de laitier/métakaolin (G002, G003).

L'essai de gel/dégel réalisé conformément à la norme NF P18-424 consiste à effectuer 200 cycles de 6 heures (2 cycles par jour) de gel dans l'eau (-18 ± 2 °C) et de dégel dans l'eau ($+18 \pm 2$ °C) en enceinte climatique. Le cycle de gel/dégel utilisé se définit comme une suite alternée dans une enceinte climatique d'une période de gel de -18 °C pendant 4 heures et d'une période de dégel à $+18$ °C pendant 2 heures.

4.2.1.1.1 Apparence visuelle des échantillons

La [figure 4.11](#) montre l'aspect visuel des mortiers au cours des cycles de gel et dégel dans l'eau.

Les résultats montrent que l'aspect visuel du mortier L001 change très légèrement et celui de C001 n'a subi aucun changement. Le mortier GP2 a subi un endommagement très localisé à la surface, provoquant une perte de matière au niveau des arrêtes comme cela peut être observé sur les photos. Ce mortier présente d'importants endommagements macroscopiques avec des altérations de surface ou délitage de la zone superficielle ce qui se traduit par un écaillage important. Le mortier G002 a également subi un endommagement très localisé à la surface, provoquant une perte de matière au niveau des arrêtes. Les endommagements de G003 sont plus localisés à la surface qu'au niveau des arrêtes.

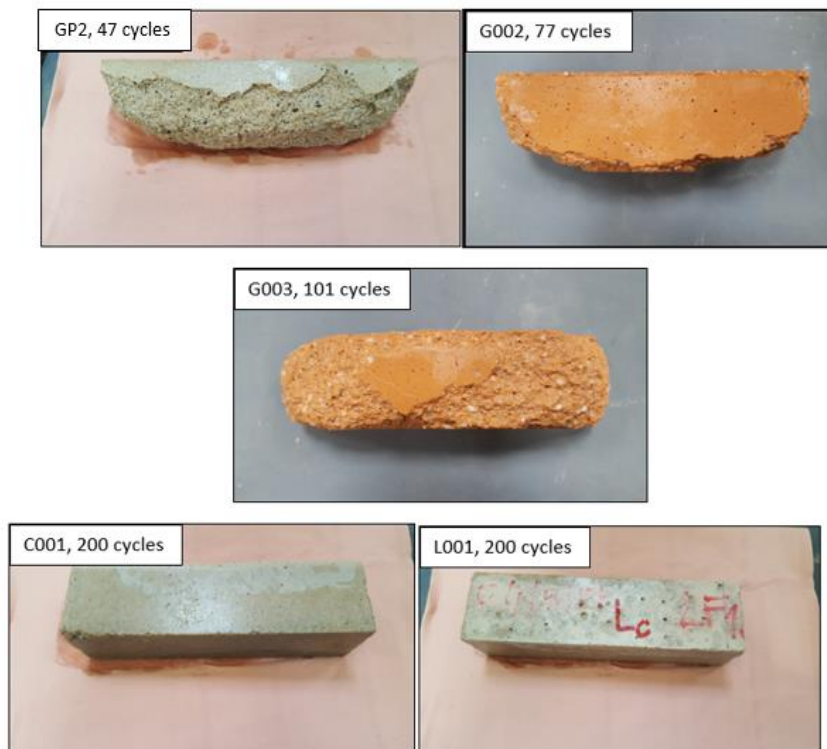


Figure 4-11 : Aspect visuel des mortiers GP2, G002, G003, C001 et L001 au cours des cycles de gel et dégel dans l'eau

4.2.1.1.2 Variation de masse

La figure 4.12 montre les résultats de la variation de masse des mortiers C001, L001, GP2, G002 et G003 exposés aux cycles de gel et dégel dans l'eau.

Durant les premiers cycles, l'augmentation initiale de la masse des échantillons est due à la pénétration d'eau dans le système poreux, les masses d'eau absorbées étant directement liées à leur porosité accessible à l'eau.

D'après les résultats, on constate que les mortiers C001 et L001 n'ont subi aucune perte de masse. Dès le premier cycle, ces échantillons ont absorbé 6% de masse d'eau. Leur masse est ensuite restée constante jusqu'à la fin des cycles de gel-dégel. L'échantillon GP2 présente une absorption de 11% au 1er cycle. Cette masse d'eau absorbée est restée constante jusqu'à 7 jours. Au-delà de 7 jours, GP2 a subi une perte de masse progressive estimée à -24% en 51 cycles. Pour G002 l'absorption est de 10% dès le 1er cycle et reste constante jusqu'au 27ème cycle. A partir du 27ème cycle on note une perte de masse progressive. Cette dernière s'effectue en différents paliers pour atteindre -19.7% au 99ème cycle. G003 présente l'absorption la plus importante au premier cycle. Cette absorption est passée de 11% au 1er cycle à 14% au 7ème cycle. A partir du 25ème cycle, l'échantillon subit une perte de masse de façon régulière estimée à 2.4 % à 101 cycles. Comparé à GP2 et G002, le mortier G003 est celui qui a subi la perte de masse la moins importante.

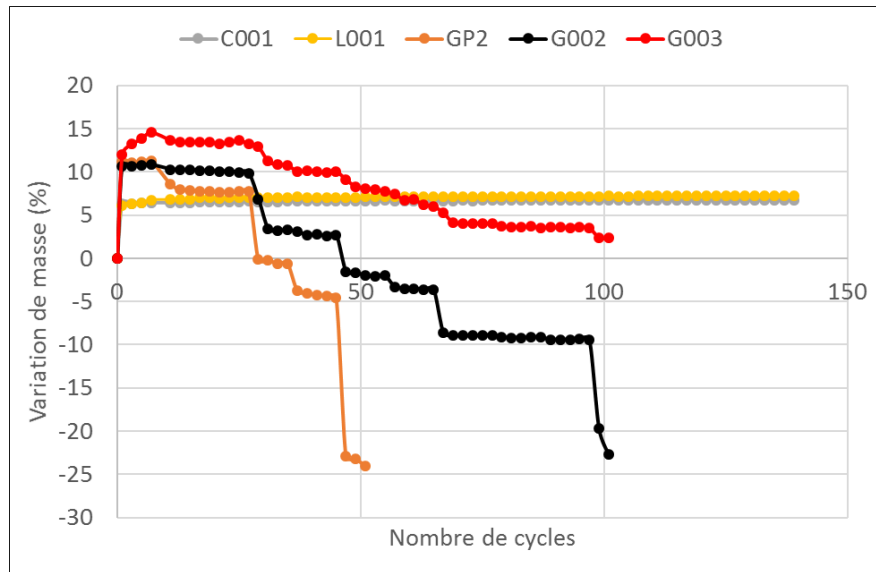


Figure 4-12 : Evolution massique des mortiers au cours des cycles de gel et dégel dans l'eau

4.2.1.1.3 Variation de longueur

La figure 4.13 montre les résultats d'évolution de longueur des mortiers C001, L001, GP2, G002 et G003 exposés aux cycles de gel et dégel dans l'eau.

Ces résultats montrent que jusqu'à 140 cycles de gel et dégel dans l'eau les mortiers C001 et L001 n'ont subi aucune variation de longueur. Ces deux échantillons présentent un comportement similaire. A partir du 25ème cycle GP2 a commencé à s'endommager. Cet endommagement s'est accru au 43ème cycle. La variation dimensionnelle est de -3.7% à 51 cycles de gel/dégel. Après 70 cycles, l'éprouvette a atteint une variation de longueur importante (-5.7%). La variation dimensionnelle de G002 est de -1.4% à 79 cycles. A 140 cycles, sa variation dimensionnelle est estimée à -2.3%. Le mortier G003 a subi une très faible variation dimensionnelle : -1% à 140 cycles. On note qu'au-delà de 95 cycles, les variations dimensionnelles des mortiers sont stabilisées.

Ces endommagements sont des endommagements essentiellement localisés à la surface entraînant une perte de matière au niveau des arrêtes des éprouvettes. La variation de longueur est donc essentiellement liée à de la perte de matière et non à une déformation.

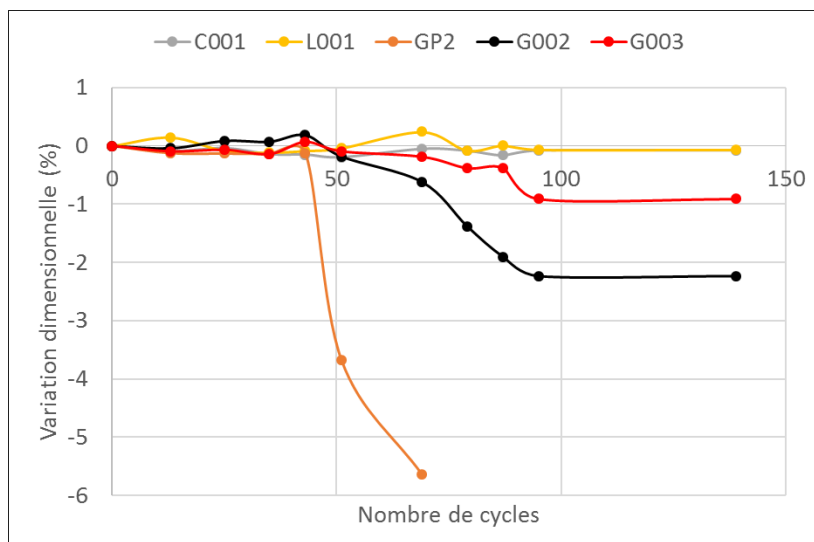


Figure 4-13 : Evolution de longueur relative longitudinale au cours des cycles de gel et dégel dans l'eau

4.2.1.1.4 Vitesse ultrasonore et module dynamique

Les vitesses ultrasonores sont susceptibles de retraduire le niveau d'endommagement global de l'éprouvette. La figure 4.14 montre les résultats de variation des vitesses ultrasonores des mortiers C001, L001, GP2, G002 et G003 exposés aux cycles de gel et dégel dans l'eau.

La vitesse ultrasonore dont la diminution permet de diagnostiquer une éventuelle altération du cœur de l'échantillon, ne montre aucun endommagement macroscopique des mortiers C001 et L001. Au premier cycle les vitesses ultrasonores de C001 et L001 sont respectivement de 4080 m.s^{-1} et 3600 m.s^{-1} . A 140 cycles, leurs vitesses sont passées respectivement à 4620 m.s^{-1} et 4065 m.s^{-1} . La variation de leur vitesse ultrasonore montre une augmentation de 13% et 12% respectivement. Cependant, une diminution de la vitesse ultrasonore des mortiers GP2, G002 et G003 par rapport à leur vitesse initiale est observée. Cette diminution n'est visible que quand ces éprouvettes sont fortement dégradées. Le mortier GP2 est celui qui a une chute de vitesse la plus importante. Sa vitesse ultrasonore est passée de 3178 m.s^{-1} à 1848 m.s^{-1} , soit une perte de 42% en 51 cycles. GP2 a une grande vulnérabilité aux cycles de gel-dégel et au-delà de 51 cycles, l'état de l'éprouvette ne permet plus de mesurer le temps de propagation. G002 présente une chute de 17% en 77 cycles de gel/dégel. Sa vitesse ultrasonore est passée de 2985 m.s^{-1} à 1845 m.s^{-1} soit une perte de 38% en 81 cycles. Au-delà de 81 cycles, le temps de propagation n'est plus mesurable. La vitesse de G003 est de 2074 m.s^{-1} au premier cycle et de 1424 m.s^{-1} à 105 cycles. Sa vitesse a chuté de 31% en 105 cycles.

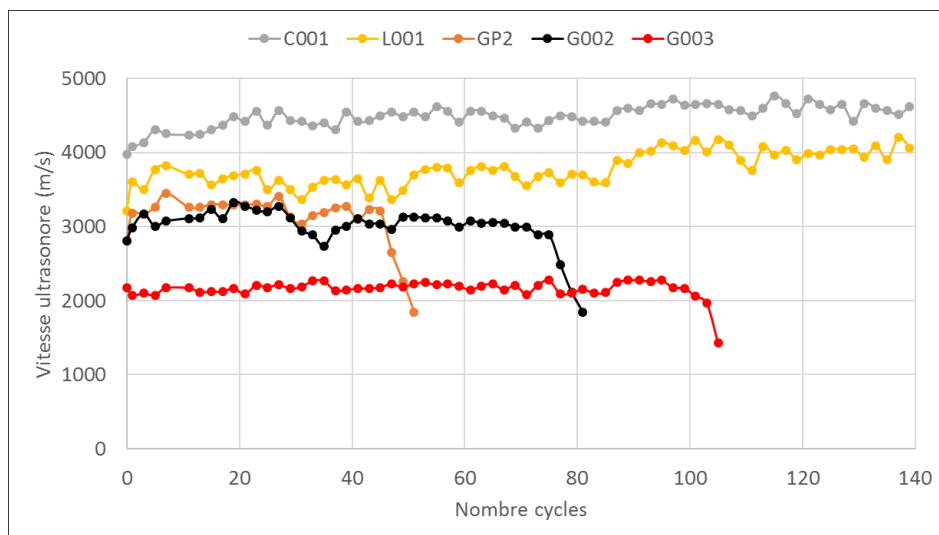


Figure 4-14 : Evolution des vitesses ultrasonores des mortiers au cours des cycles de gel et dégel dans l'eau

La figure 4.15 présente la variation du module d'élasticité dynamique des mortiers calculé à partir des vitesses ultrasonores en fonction du nombre de cycles de gel/dégel dans l'eau.

Malgré des masses volumiques assez différentes entre les différents mortiers (variation de la porosité), les allures des courbes d'évolution des modules dynamiques restent semblables à celle des vitesses ultrasonores. Elles conduisent à des interprétations assez semblables. L'augmentation progressive des modules de C001 et L001 au cours des cycles est certainement à associer à une potentielle resaturation puis à une poursuite de l'hydratation.

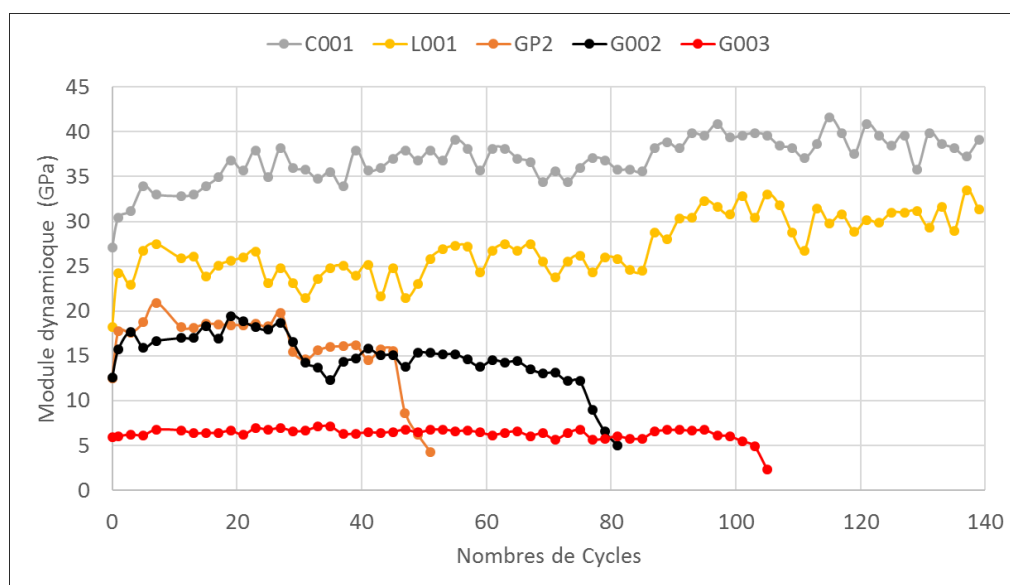


Figure 4-15 : Evolution du module dynamique des mortiers au cours des cycles de gel et dégel dans l'eau

4.2.1.1.5 Etude de la morphologie des mortiers par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Les figures 4.16, 4.17 et 4.18 présentent les images obtenues au Microscopie Electronique à Balayage sur les mortiers GP2, G002 et G003 respectivement avant et après cycles de gel et dégel dans l'eau. Les mortiers C001 et L001 qui n'ont pas subi de dégradations ne sont pas analysés au MEB. Les

résultats de la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) ne sont pas pris en compte dans cette analyse du fait de la présence majoritaire du sable (quartz).

En regardant les images obtenues entre l'état sain (A, B, C, D) et l'état dégradé (A1, B1, C1, D1) du mortier GP2, on constate qu'il existe une différence de morphologie entre les matrices. L'état sain est assez compact et homogène alors que l'état dégradé est caractérisé par plus de microfissuration. La comparaison de la microstructure avant et après altération (51 cycles) du mortier GP2 révèle la présence de dommages. Des microfissures inter granulaires sont observées (images B1, C1 et D1). Sur l'image D1, les microfissures contournent les grains passant entre la matrice et les agrégats. Un chemin de fissuration se distingue. La phase liante est alors moins continue. Les nouvelles phases cristallines prennent naissance dans la porosité existante et en particulier dans les fissures.

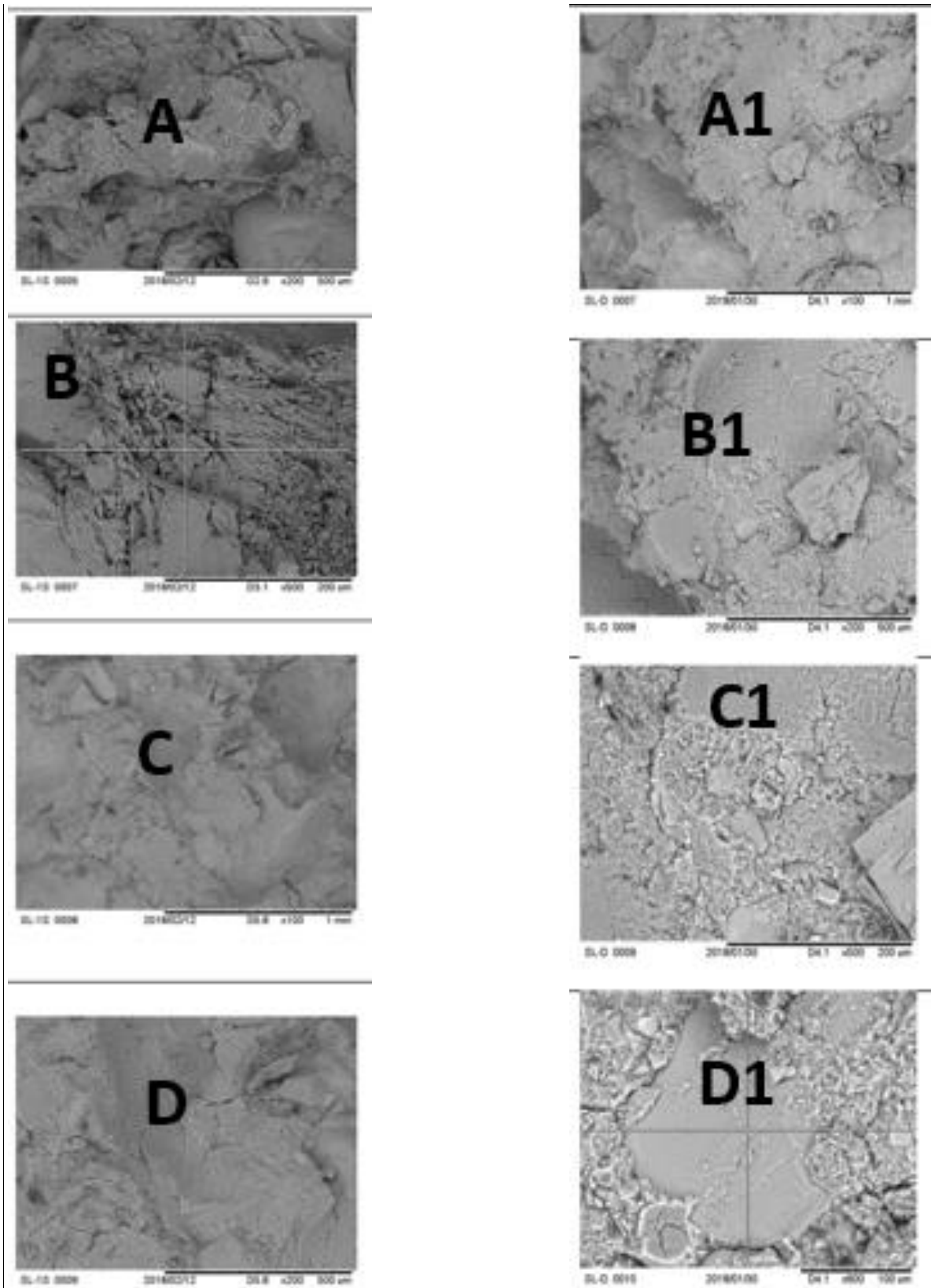


Figure 4-16 : MEB du mortier GP2 à grossissement 100, 200 et 500 : à (gauche) mortier sain et à (droite) mortier dégradé

La [figure 4.17](#) montre les images MEB du mortier G002 avant et après gel et dégel dans l'eau. D'après ces résultats, on constate que le mortier G002 dégradé a perdu une grande partie de sa cohésion (images A1, D1). La partie saine est plus continue (A, B, C). L'effet du gel-dégel se manifeste par le décollement progressif de petites particules qui ont souvent la forme de petites écailles. La dégradation du mortier pourrait être due à l'altération des phases du silicate de sodium, entraînant une décohésion et une fissuration du matériau.

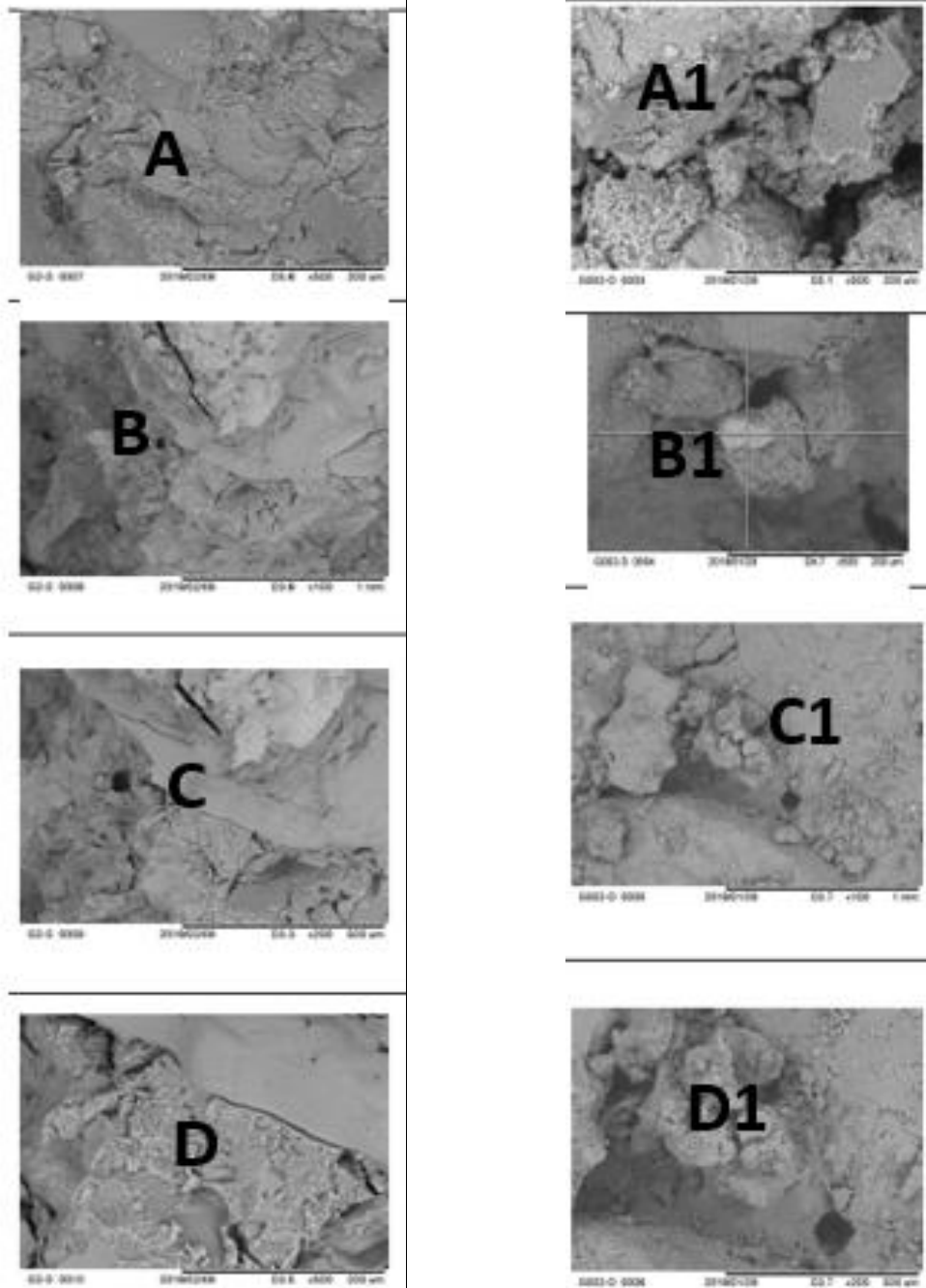


Figure 4-17 : MEB du mortier G002 à grossissement 100, 200 et 500 : à (gauche) mortier sain et à (droite) mortier dégradé

La **figure 4.18** montre les images MEB du mortier G003 avant et après gel et dégel dans l'eau. Les images MEB montrent qu'avant gel/dégel la matrice du mortier G003 est macroporeuse. Cette macroporosité est reliée au rôle entrainé d'air de l'hydrofuge. La porosité est élevée (A, B, C, D). Le mortier G003 dégradé est caractérisé par une porosité sensiblement plus importante (image A1, C1, D1).

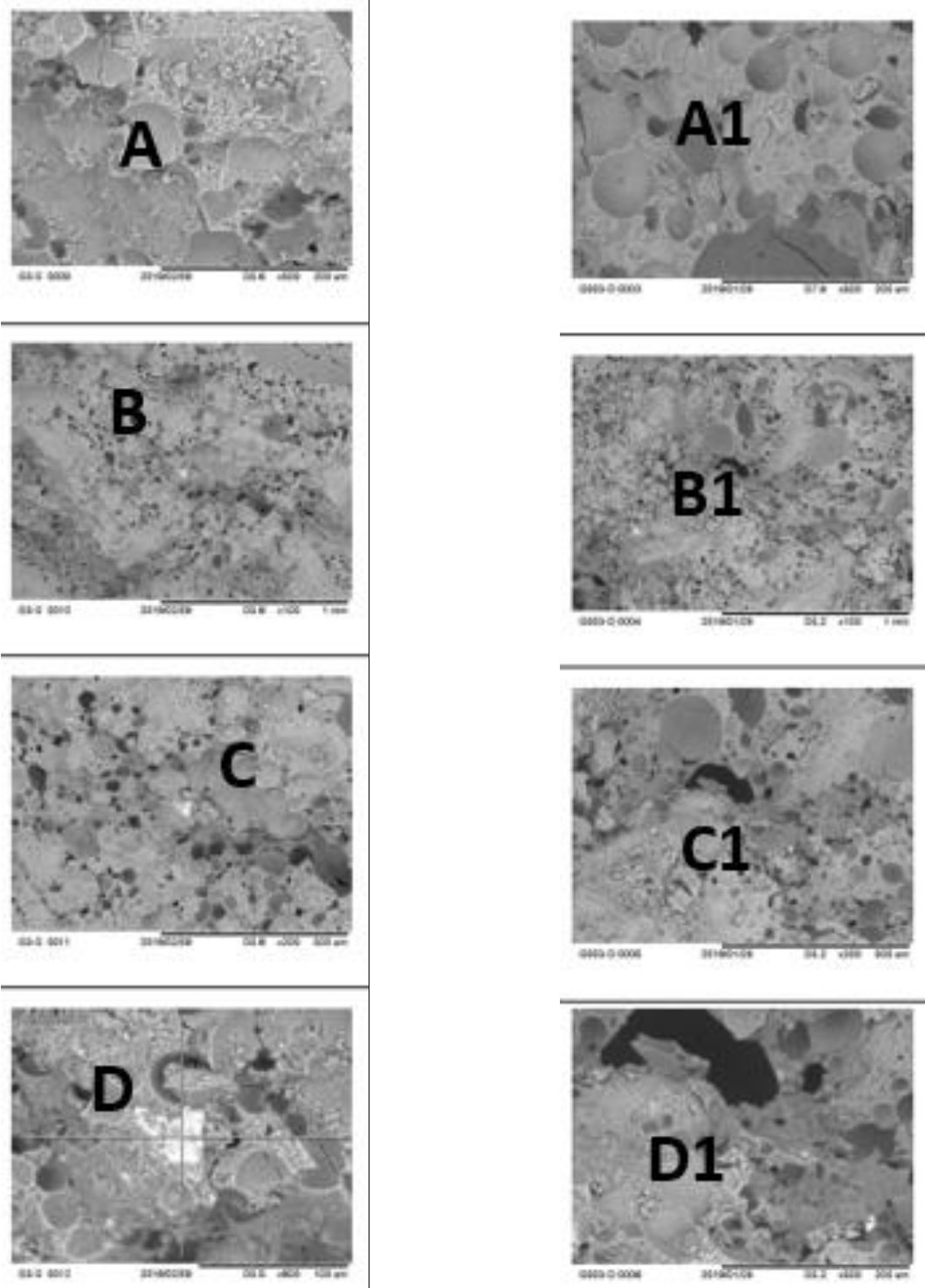


Figure 4-18 : MEB du mortier G003 à grossissement 100, 200, 500 et 800: à (gauche) mortier sain et à (droite) mortier dégradé

4.2.1.2 Gel à l'air et dégel dans l'eau

Les tests de gel à l'air et dégel dans l'eau ont été réalisés sur les mortiers de ciment Portland (C001), de laitier activé (U001, U002), de géopolymère (GP2) et de mortiers à base de laitier/métakaolin (G001).

L'essai de gel/dégel réalisé conformément à la norme NF P18-425 consiste à effectuer 200 cycles de 6 heures (2 cycles par jour) de gel dans l'eau (-18 ± 2 °C) et de dégel dans l'air ($+18 \pm 2$ °C) en enceinte climatique. Le cycle de gel/dégel utilisé se définit comme une suite alternée dans une enceinte climatique d'une période de gel de -18 °C pendant 4 heures et d'une période de dégel à $+18$ °C pendant 2 heures.

4.2.1.2.1 Apparence visuelle des échantillons

D'après les résultats présentés sur la [figure 4.19](#) on constate que, pour l'ensemble des mortiers C001, U001, U002, GP2 et G001, aucun signe d'endommagement macroscopique n'a été détecté jusqu'à 200 cycles de gel/dégel. Les légers effritements observés sur les bords du mortier U001 ne sont pas liés aux cycles de gel/dégel mais au démoulage de l'éprouvette.



Figure 4-19 : Aspect visuel des mortiers C001, U001, U002, GP2 et G001 au cours des cycles de gel dans l'air et dégel dans l'eau

4.2.1.2.2 Variation de masse

La [figure 4.20](#) montre les résultats de la variation de masse des mortiers exposés aux cycles de gel à l'air et dégel dans l'eau.

Ces résultats montrent que tous les mortiers ont absorbé de l'eau. Les mortiers C001 et U001 sont saturés dès leur 3^{ème} cycle de gel/dégel. A cette échéance, leur absorption d'eau est approximativement similaire et respectivement de 6.4% et 6.2%. Ces valeurs sont proches de celles identifiées lors des cycles de gel et dégel dans l'eau sur C001. Au-delà de cette échéance leur masse est restée constante jusqu'à 205 cycles. Le mortier U002 est celui qui absorbe le moins d'eau et il n'est saturé qu'à partir du 9^{ème} cycle. A cette échéance son absorption d'eau est de 5.0% et sa masse est par la suite restée constante jusqu'à la fin des cycles. Les résultats montrent également que dès le 1^{er}

cycle de gel/dégel, il existe une prise de masse importante des mortiers GP2 et G001 et respectivement égale à 11.3% et 7.3%. Ces échantillons sont saturés en eau dès leur premier cycle. Au-delà de cette échéance leur masse est restée constante jusqu'à 205 cycles de gel/dégel.

La faible absorption d'eau des mortiers C001, U001 et U002 pourrait être expliquée par une faible porosité. La forte absorption d'eau des mortiers GP2 et G001 reste insuffisante pour causer leur dégradation.

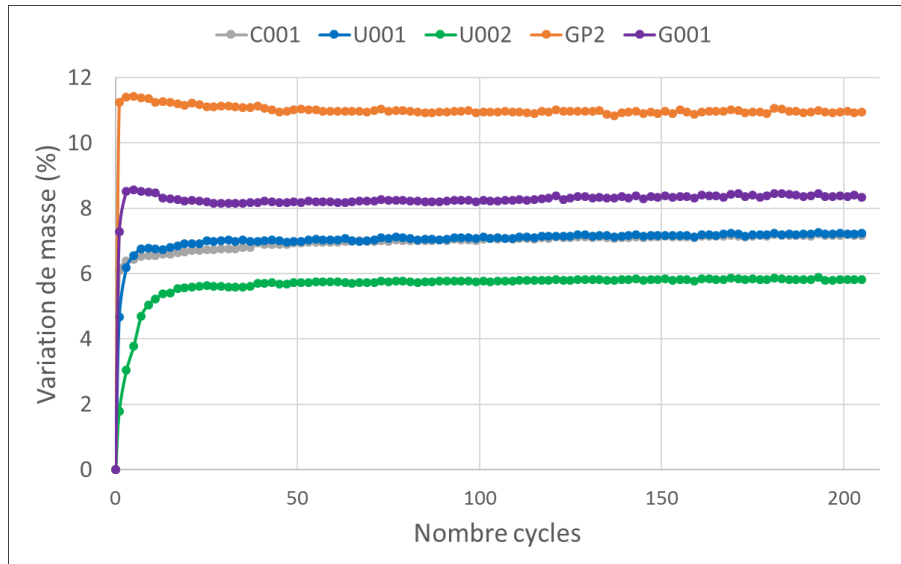


Figure 4-20 : Evolution massique des mortiers au cours des cycles de gel dans l'air et dégel dans l'eau

4.2.1.2.3 Variation de longueur

La figure 4.21 montre les résultats de la variation de longueur des mortiers C001, U001, U002, GP2 et G001 exposés aux cycles de gel à l'air et dégel dans l'eau.

D'après ces résultats, on constate que les variations dimensionnelles des mortiers restent inférieures à 1%.

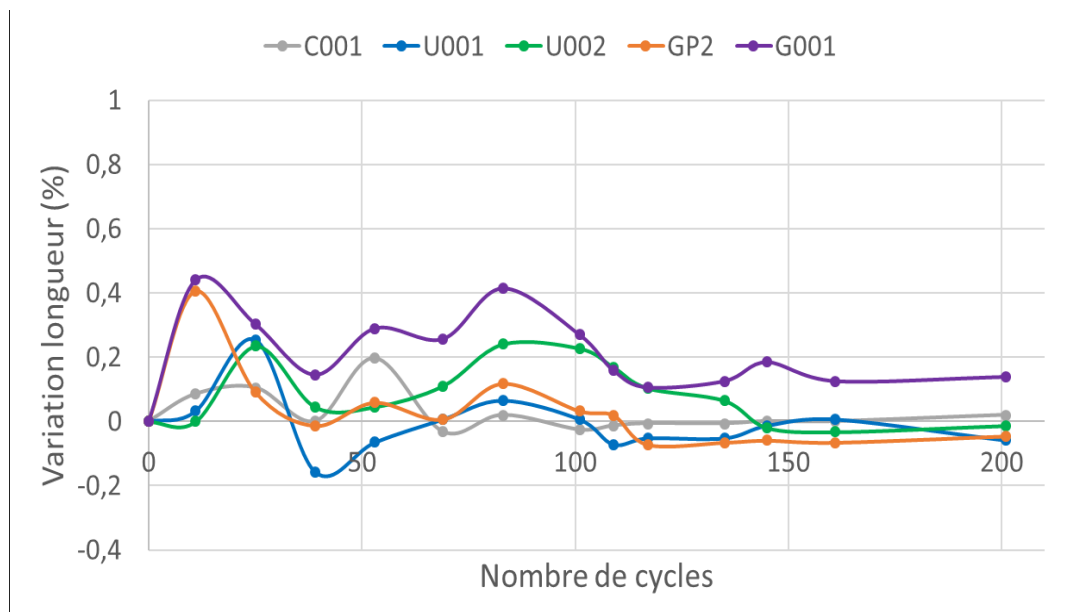


Figure 4-21 : Evolution de longueur relative longitudinale au cours des cycles de gel dans l'air et dégel dans l'eau

4.2.1.2.4 Vitesse ultrasonore et module dynamique

La [figure 4.22](#) montre les résultats de variation des vitesses ultrasonores des mortiers exposés aux cycles de gel à l'air et dégel dans l'eau.

D'après ces résultats on constate que, pour l'ensemble des échantillons C001, U001, U002, GP2 et G001, aucun signe d'endommagement microscopique n'a été détecté jusqu'à 200 cycles de gel/dégel. La vitesse ultrasonore de C001 est passée de 4014 m.s⁻¹ à l'état initial à 4600 m.s⁻¹ à 200 cycles, soit une augmentation de 13%. On constate que cette augmentation est similaire pour les cycles de gel dans l'eau et dégel dans l'eau. Les vitesses ultrasonores de U001 et U002 ont respectivement augmenté de 24% et 20%. On constate qu'à 200 cycles de gel/dégel, les mortiers à base de laitiers activés ont des vitesses ultrasonores plus élevées que le mortier de ciment Portland. Les vitesses ultrasonores élevées de ces mortiers pourraient être dû à la résaturation des mortiers et la poursuite des réactions de durcissement.

On constate que GP2 et G001 ont les vitesses ultrasonores les plus faibles. Cependant malgré leur porosité élevée, ces mortiers ont vu leur vitesse ultrasonore augmenter au cours des cycles de gel/dégel. La vitesse ultrasonore du mortier géopolymère GP2 est passée de 2600 m.s⁻¹ à l'état initial à 2900 m.s⁻¹ à 200 cycles. Quant au mortier G001, sa vitesse est passée de 2900 m.s⁻¹ à 3500 m.s⁻¹ soit une augmentation de 17%.

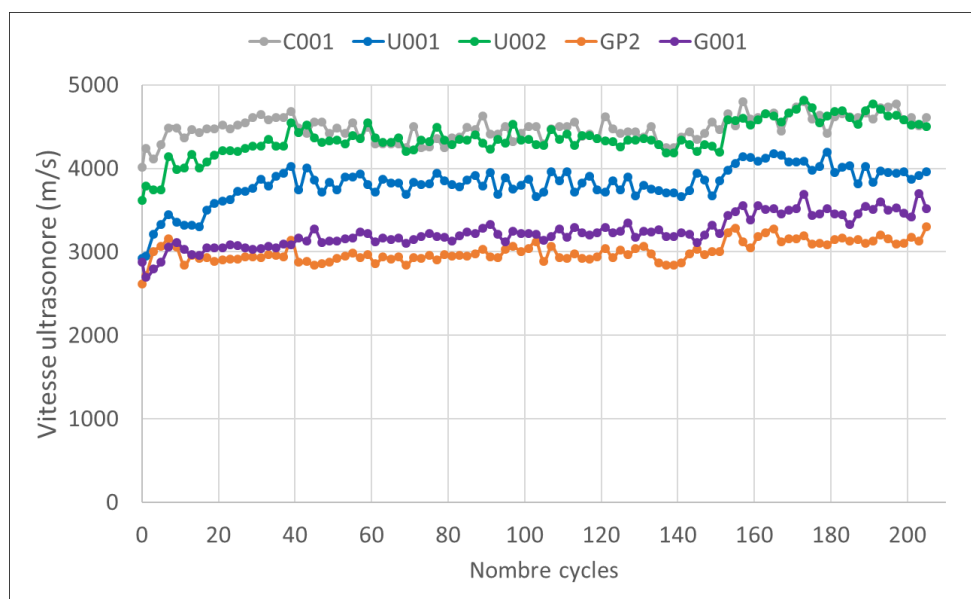


Figure 4-22 : Evolution des vitesses ultrasonores au cours des cycles de gel dans l'air et dégel dans l'eau

La [figure 4.23](#) présente l'évolution du module d'élasticité dynamique des mortiers calculée à partir des vitesses ultrasonores.

Pour l'ensemble des mortiers C001, U001, U002, GP2 et G001, aucun signe d'endommagement microscopique n'a été détecté jusqu'à 200 cycles de gel/dégel. Les modules dynamiques suivent la même tendance que la variation de la vitesse ultrasonore.

Le module dynamique de C001 est passé de 28GPa à l'état initial à 38GPa après 200 cycles de gel/dégel. Contrairement aux cycles de gel dans l'eau et dégel dans l'eau le module dynamique de C001 a subi une évolution plus faible (10GPa contre 13GPa). Ceci pourrait être dû au gel dans l'air entraînant une

désaturation partielle et un ralentissement de l'hydratation. Pour U001 et U002, à 200 cycles, la variation de leur module dynamique est plus importante, avec une augmentation de 13GPa et 14GPa respectivement. Après 200 cycles, les mortier GP2 et G001 ont les augmentations de modules dynamiques les plus faibles, respectivement 6GPa et 8GPa. Le module de GP2 durant les cycles de gel à l'air et dégel dans l'eau est plus élevé comparé à celui de GP2 durant les cycles de gel et dégel dans l'eau qui n'était plus mesurable après 51 cycles.

Dans tous les cas, l'évolution du module dynamique ne montre pas de signe d'endommagement. Aucune diminution du module d'élasticité dynamique n'a été constaté. Ces résultats montrent une certaine aptitude des mortiers à résister au gel interne dans la masse des éprouvettes.

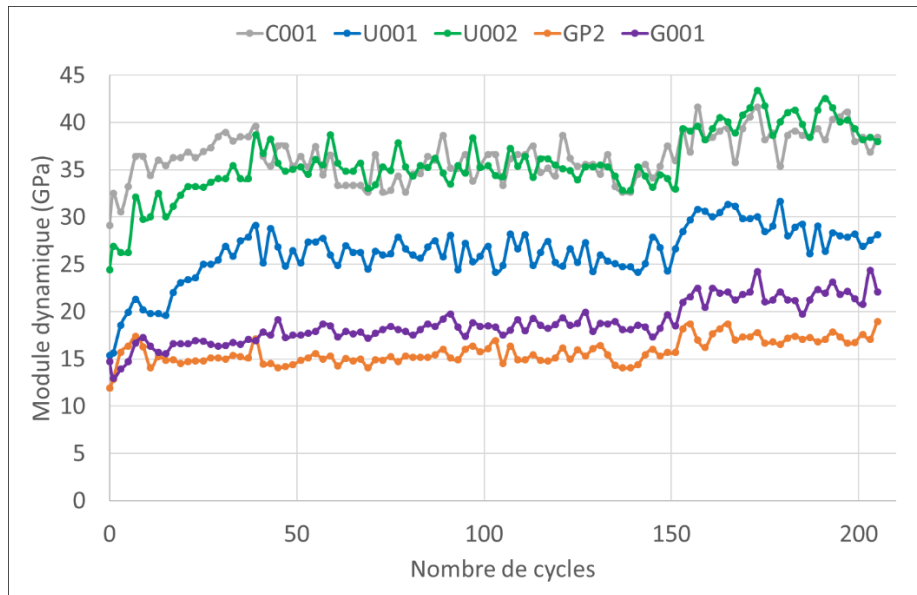


Figure 4-23 : Evolution du module dynamique des mortiers au cours des cycles de gel à l'air et dégel dans l'eau

La figure 4.24 permet d'analyser l'évolution du module dynamique en fonction de la masse d'eau absorbée des mortiers pendant les cycles de gel à l'air et dégel dans l'eau.

D'après ces résultats, on constate que jusqu'à 6% d'eau absorbée, les modules dynamiques des mortiers C001 et U001 restent respectivement constants à 29GPa et 15GPa. Au-delà, la masse d'eau absorbée n'augmente que très légèrement tandis que le module dynamique continue à évoluer. Le module dynamique du mortier U002 reste constant à 26GPa jusqu'à 5% d'eau absorbée. Sa masse d'eau absorbée n'évolue aussi que très légèrement au-delà de 5% tandis que son module dynamique continue à augmenter pour atteindre 42GPa. Le mortier GP2 est celui qui a la masse d'eau absorbée la plus importante (11%) mais le module dynamique le plus faible.

On constate que les mortiers qui absorbent le plus d'eau (plus poreux) sont fort logiquement ceux dont le module dynamique est le plus faible.

Le module dynamique est sensible au degré de saturation, principalement lorsqu'on se rapproche de la saturation.

Par contre, l'augmentation de module à masse constante ne peut s'expliquer que par une rigidification des matrices des mortiers durant les cycles de gel dégel. Cette rigidification est notable pour l'ensemble des compositions testées.

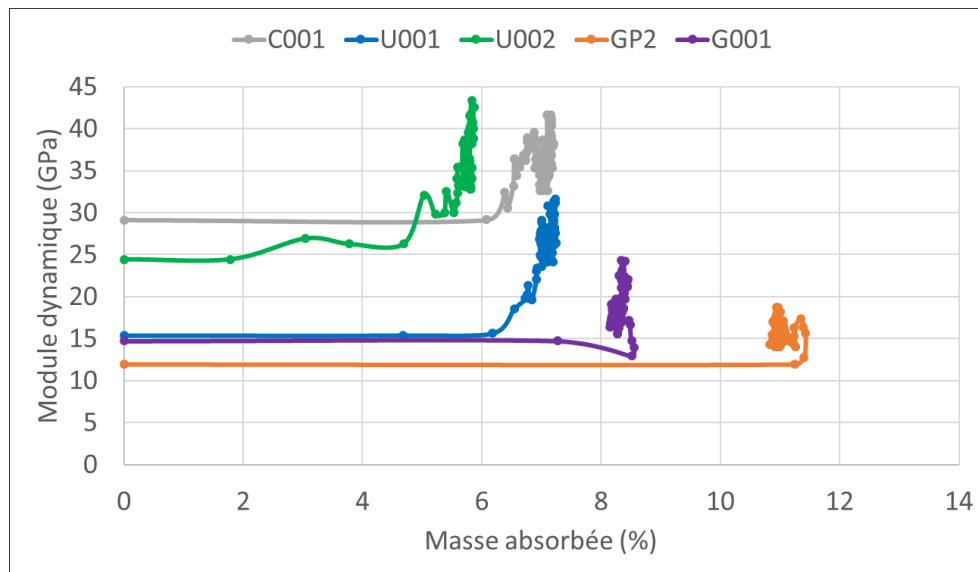


Figure 4-24 : Masse d'eau absorbée en fonction du module dynamique des échantillons

4.2.2 Discussions

Au cours des cycles de gel et dégel dans l'eau, l'évolution de la perte de masse est généralement le paramètre utilisé pour caractériser la dégradation. Dans cette étude, les mortiers C001 à base de ciment Portland et L001 à base de laitier activé ne subissent aucune perte de masse (figure 4.12). On constate que les mortiers C001 et L001, qui ont une porosité faible, sont les moins sensibles aux cycles de gel-dégel dans l'eau. Une diminution du rapport E/L a tendance à diminuer la taille des pores, conduisant à moins d'eau gelée à une température donnée, car la glace a besoin d'une température plus basse pour se former dans des pores plus petits (Gagné et Linger, 2008). Ces deux mortiers restent intacts face aux cycles de gel et dégel dans l'eau. Leur aspect visuel ne subit aucun changement (figure 4.19). Les résultats montrent également que, jusqu'à 140 cycles de gel dégel, C001 et L001 ne subissent aucune variation de longueur. Malgré une absorption capillaire élevée à l'eau (chapitre 3), le mortier L001 n'a pas subi d'endommagement durant les cycles de gel/dégel. Ceci pourrait indiquer que la résistance au gel-dégel dépend finalement en grande partie de la porosité et non de l'absorption capillaire. L'augmentation du module dynamique pourrait être attribuée à une hydratation continue des mortiers. Ces résultats sont en accord avec ceux de Fu et al. (2011) sur la résistance au gel/dégel de bétons AAM à base de laitiers (AAS). Ces auteurs ont montré une excellente résistance au gel/dégel de ces matériaux avec des pertes de masses inférieure à 1%. Ils ont constaté également que les couches superficielles des dégâts de gel-dégel étaient très minces et qu'après 300 cycles les bétons ont conservé une structure monolithique.

Les comparaisons de la résistance au gel/dégel entre le laitier activé et le ciment Portland ne sont pas souvent disponibles dans la littérature mais, lorsqu'elles le sont, il semble que les résultats convergent vers des conclusions similaires, c'est-à-dire que les matériaux à base de laitiers activés présentent un comportement similaire ou meilleur que celui de l'OPC (Gifford et Gillott, 1996 ; Krivenko, 1992 ; Sun, 2005 ; Sun et Wu, 2013 ; Brooks et al., 2010). Ces résultats sont également en accord avec ceux de Douglas et al. (1992), Gifford et Gillott (1996b) qui ont montré que les systèmes de laitiers activés ont une très bonne résistance au gel.

L'altération de C001 en gel dans l'air et dégel dans l'eau n'a pas induit plus de dégradation que lors du gel et dégel dans l'eau.

Par manque d'éprouvettes livrés par l'industriel, les mortiers U001 et U002 à base de laitiers activés n'ont pas été testés au gel et dégel dans l'eau mais seulement au gel à l'air et dégel dans l'eau. Jusqu'à 200 cycles de gel/dégel, l'aspect visuel de U001 et U002 ne montre aucun signe d'endommagement macroscopique. La faible absorption d'eau de ces mortiers est essentiellement liée au remplissage de leur faible porosité. U001 et U002 n'ont subi aucun endommagement, aucune diminution du module d'élasticité dynamique n'ayant été constatée. Le module augmente même durant les cycles de gel/dégel. Cette augmentation du module dynamique des mortiers U001 et U002 pourrait être due à une saturation et une hydratation continue des mortiers durant leur dégel dans l'eau.

Le mortier géopolymère GP2 est plus vulnérable aux cycles de gel et dégel dans l'eau et subit la plus grande altération. Étant donné que ce matériau est poreux, il est fortement affecté par le gel. L'ampleur des endommagements de ce mortier est en lien avec sa porosité ouverte et son absorption capillaire importantes. Les dommages liés aux cycles gel/dégel sont dépendants de ces propriétés physiques. Le chapitre précédent a montré que, lors de tests d'absorption, le rapport de porosité saturée sur porosité ouverte est proche de 1 pour le mortier GP2. La perte de résistance au gel du mortier GP2 pourrait être liée à sa forte saturation en eau. Au fur et à mesure que les cycles gel/dégel s'écoulent, des microfissures apparaissent. L'eau contenue dans les pores capillaires est susceptible de migrer pendant les phases de gel. Dans la zone atteinte par le gel, des cristaux de glace se forment dans les plus gros capillaires, créant un déséquilibre thermodynamique qui va déclencher une migration de l'eau des capillaires les plus fins vers les capillaires dans lesquels l'eau est gelée. L'eau dans les capillaires plus fins reste à l'état liquide. Avec l'apparition de microfissures inter granulaires dans le mortier GP2, la pression hydraulique générée par l'eau non gelée ne sera pas libérée et augmentera, provoquant des contraintes de traction dans l'environnement. La structure poreuse ne permet pas au mortier d'être résistant au gel au-delà de 51 cycles. Ces résultats sont en accord avec ceux de Bucher et al. (2011) qui ont étudié la résistance au gel d'un béton géopolymère à base de métakaolin activé par une solution de silicate de sodium et d'hydroxyde de sodium, sans AEA. Leur test de gel-dégel basé sur la norme française NF P18-424 est réalisé sur des éprouvettes de 7cm x 7cm x 28cm (testées à 28 jours). Ces auteurs ont constaté que l'absence d'AEA entraînait d'importantes pertes de masse du béton géopolymère après seulement 40 cycles de gel-dégel.

Au MEB, des microfissures inter granulaires sont observées dans le mortier GP2 (figure 4.16) après un certain nombre de cycles. La phase liante est moins continue, entraînant une structure poreuse avec un chemin de fissuration, ce qui se traduit par une importante chute du module dynamique. La formation de microfissures au sein de la microstructure et la perte de matière au niveau des arrêtes du mortier sont à l'origine de la diminution du module dynamique.

Les cycles de gel dans l'air et dégel dans l'eau n'ont pas induit de dégradation de GP2, contrairement aux cycles de gel et dégel dans l'eau qui ont induit une dégradation importante du mortier. Le gel à l'air et dégel dans l'eau étant un gel modéré, l'agression du mortier est moins intense. L'aspect visuel de GP2 ne montre aucun signe d'endommagement macroscopique. Cet échantillon est saturé en eau dès les premiers jours et sa prise de masse importante est principalement liée au remplissage de sa grande porosité. La forte absorption d'eau reste toutefois insuffisante pour causer la dégradation. Ce mortier n'a subi aucun endommagement : pas de perte de masse, ni de longueur ni de diminution de

module dynamique. L'évolution du module dynamique de ce mortier ne montre pas de signe d'endommagement microscopique. Le module d'élasticité dynamique n'a pas diminué.

Le mortier G001 n'a pas été testé au gel et dégel dans l'eau. Ce mortier présente une porosité et une absorption capillaire élevées qui facilite la saturation durant les immersions. Malgré tout, l'évolution du module dynamique de ce mortier ne montre pas de signe d'endommagement. Il augmente même durant les cycles de gel/dégel. G001 contenant initialement du laitier, l'augmentation de son module dynamique pourrait être due à une hydratation continue. Le gel modéré n'induit pas une dégradation de ce mortier.

L'échantillon G002 à base de laitier/métakaolin, avec une porosité élevée et une grande absorption capillaire, est sensible aux cycles de gel-dégel. Les essais d'absorption capillaire ont montré que le rapport de porosité saturée sur porosité ouverte est aussi très proche de 1. L'addition d'ettringite dans G002, liant le plus fin parmi les liants, n'a pas empêché le remplissage complet des pores. La structure poreuse ne permet pas au mortier d'être résistant au gel au-delà de 100 cycles. Habituellement, les dommages surviennent lorsque le matériau est saturé et que sa structure de pores ne lui permet pas de résister aux contraintes dues à la formation de la glace (Cyr et Pouhet, 2015). La dégradation de la phase liante dans un mortier dont le rapport S/L est faible pourrait être due à un manque d'accommodation de l'eau de congélation dans le réseau poreux.

Les images MEB montrent que le mortier G002 dégradé a perdu presque toute sa cohésion. L'effet du gel-dégel se manifeste par le décollement progressif de petites particules (figure 4.17). La dégradation du mortier pourrait être due à l'altération des phases du silicate de sodium, entraînant une décohésion et une fissuration du matériau, ce qui se traduit par une diminution importante de son module dynamique (60%) après seulement 81 cycles.

L'endommagement moins élevé du mortier G003 à base de laitier/métakaolin peut très probablement être attribué à l'utilisation de l'hydrofuge malgré sa porosité très élevée (34%). L'additif hydrofuge induit un effet d'entraînement de l'air. Ce produit crée des « petites bulles » uniformément réparties. En effet, les « petites bulles » créent des vases d'expansion, qui évitent que le mortier ne se dégrade (pression interne). L'effet moussant pourrait également induire ce phénomène. Cela est particulièrement utile dans les zones soumises aux aléas climatiques (gel-dégel). Comme les bulles d'air ne sont pratiquement jamais complètement remplies d'eau, de la glace peut se former sans créer une pression interne excessive. Même si le mortier G003 a le degré de saturation le plus élevé au début du test, la vitesse de perte de résistance au gel est ralentie par l'agent entraîneur d'air. Ceci pourrait indiquer que la résistance au gel-dégel dépend finalement en grande partie de l'effet AEA et non de la porosité. Ces résultats sont en accord avec ceux de Škvára et al. (2005) et Gifford et Gillott (1996b) qui ont montré que l'ajout d'un entraîneur d'air aux AAM induit une légère amélioration aux cycles de gel-dégel. De plus le mortier G003 a une masse volumique réelle plus faible que les autres mortiers testés. Ce qui est conforme avec les travaux de Brooks et al. (2010) portant sur l'étude de la perte de masse du béton léger AAM qui a montré que le béton avec une densité plus faible donnait de meilleurs résultats en ce qui concerne les résistances aux cycles de gel-dégel. Cependant, nos résultats sont en désaccord avec ceux de Rostami et Brendley, (2003) qui ont montré que l'ajout d'un agent entraîneur d'air aux bétons AAM semble avoir l'effet inverse. D'après ces auteurs, les mélanges contenant des AEA couramment utilisés pour augmenter la durabilité au gel-dégel n'augmentaient pas la durabilité des matériaux alcali activés. Les échantillons AAM avec AEA présentent une légère desquamation

après 40 cycles de gel-dégel, tandis que ceux sans AEA ne montrent pas d'écaillage. Cela est probablement dû au fait que l'entraînement d'air a considérablement réduit la résistance à la compression de l'AAM et que la structure de pores uniforme et stable qui augmente la durabilité ne soit pas formée. L'effet des agents d'entraînement d'air sur la durabilité au gel/dégel des AAM reste toujours un sujet de discussion.

Malgré l'ajout d'AEA, G003 est moins performant que le mortier de ciment Portland C001 sans AEA. En effet, une porosité relativement élevée peut conduire à une durabilité au gel-dégel médiocre, même si le béton contient de l'air entraîné (Gagné et Linger, 2008). D'après ces auteurs, des rapports E/L inférieurs à 0,5 (pour les bétons avec AEA) ou 0,3 (pour les bétons sans AEA), sont généralement nécessaires pour atteindre un niveau de durabilité acceptable. D'après le chapitre précédent, les mortiers G002 et G003 sont caractérisés par une gamme de rapport r/r_f sensiblement identique. Contrairement au mortier G002 où la pression hydraulique générée par l'eau non gelée pourrait provoquer des contraintes de traction dans l'environnement, pour le mortier G003, les bulles d'air semblaient soulager cette pression hydraulique.

L'ajout d'un hydrofuge (effet AEA) a permis au mortier G003 de résister à 105 cycles de gel-dégel et de conserver plus de 34% de son module élastique. Il convient de noter que l'effet AEA s'est avéré être le moyen le plus efficace pour réduire le risque d'endommagement du mortier par l'action du gel. L'agent hydrofuge a permis d'obtenir un matériau poreux. La morphologie du réseau poreux est importante et elle influence la résistance.

4.2.3 Conclusions

Dans cette étude, on constate que le cycle de gel dans l'eau et de dégel dans l'eau est l'essai le plus sévère et le plus sollicitant.

Les mortiers C001 et L001 respectivement à base de ciment Portland et de laitier activé sont ceux qui résistent le mieux aux cycles de gel-dégel. Ces échantillons n'ont subi aucune perte de masse et de longueur et leur module dynamique a augmenté de 13GPa et 12GPa respectivement.

Le mortier géopolymère GP2 et les mortiers G002 et G003 à base de laitier/métakaolin sont les plus sensibles aux cycles de gel-dégel dans l'eau. GP2 se dégrade plus rapidement et n'a pas pu résister au-delà de 51 cycles. L'aspect visuel de ces trois mortiers montre des pertes de matière au niveau des arrêtes ainsi que des pertes de longueur. Ces dégradations s'accompagnent de chutes importantes de leur module dynamique. Même si sa perte de module dynamique est élevée, le mortier G003 avec entraîneur d'air se dégrade moins vite que GP2 et G002. Il parvient à résister jusqu'à 100 cycles. L'intérêt de l'entraîneur d'air dans ce type de formulation est clairement mis en évidence. Les images au MEB révèlent pour ce type d'AAM des microfissures inter granulaires et une décohésion qui sont à l'origine de la chute de résistance au gel des mortiers.

Cependant, pendant les cycles de gel à l'air et dégel dans l'eau, les mortiers C001, U001, U002, GP2 et G001 n'ont subi aucun endommagement : pas de perte de masse, ni de longueur ni de diminution de module dynamique. Le gel à l'air et dégel dans l'eau étant un gel modéré, l'agression des mortiers est moins intense.

Finalement, bien que les matériaux aient des compositions différentes, on constate que les éprouvettes sont plus sensibles au gel-dégel dans l'eau (gel sévère) qu'au gel dans l'air et dégel dans l'eau (gel modéré).

4.3 Attaque sulfatique interne

Les tests d'attaque sulfatique interne (inclusion de Phosphogypse) ont été réalisés sur les mortiers à base de laitier/métakaolin : G001, G001Lv1, G001Lv2 ainsi que les mortiers G0011, G0011Lv1 et G0011Lv2. Les mortiers G001 et G0011 ne contiennent pas de phosphogypse et ont un rapport E/L de 0.51 et S/L de 3. Les mortiers G001Lv1 et G0011Lv1 en contiennent 25g et ont un rapport E/L de 0.42 et S/L de 2.90. G001Lv2 et G0011Lv2 en contiennent 50g et ont un rapport E/L de 0.55 et S/L de 2.55.

Les essais ont été réalisés sur des éprouvettes prismatiques 40x40x160 mm. L'objectif de l'étude est d'analyser l'influence de la teneur en phosphogypse sur les évolutions massiques, dimensionnelles et de modules dynamiques des mortiers. Afin d'accélérer la cinétique des potentielles réactions, les échantillons ont subi deux cycles de séchage à 60°C et d'immersion à l'eau à 20°C dès leur démoulage. Chaque cycle correspond à 7 jours de séchage suivi de 7 jours d'immersion. Les échantillons sont ensuite immergés durablement pour analyser leur dégradation.

4.3.1 Résultats

4.3.1.1 apparence visuelle des échantillons

On note qu'après 100 jours d'immersion, les échantillons G001Lv2 et G0011Lv2 (figure 4.25) contenant le plus de phosphogypse présentent un faïençage à mailles combiné avec de légères fissures à la surface. Cependant, la surface des échantillons G001, G001Lv1, G0011 et G0011Lv1 ne révèle aucune anomalie. La texture des mortiers est similaire à celle de mortiers sains.





Figure 4-25 : Observation visuelle de la surface des échantillons après 100 jours d'immersion

4.3.1.2 Suivi de masse

La figure 4.26 présente la variation de masse relative des mortiers au cours des deux cycles de séchage/immersion (28 jours).

Les résultats montrent que la variation de masse relative du mortier de ciment Portland C001 est moins importante que celle des AAM. Au cours du séchage à 60°C la perte de masse est d'environ -6% alors qu'au cours de l'immersion à l'eau le gain de masse est d'environ +7%. La perte de masse des autres échantillons est d'environ -10% durant le séchage et leur gain de +11% durant l'immersion. Il semble que les échantillons ont récupéré la totalité de l'eau perdue pendant le séchage. Pour les mortiers étudiés, les temps de séchage et d'humidification choisis lors de ces essais sont suffisamment long pour assurer une réversibilité des phénomènes. Les différences de reprise en eau peuvent être dues à la porosité plus élevée des échantillons à base de laitier/métakaolin.

La figure 4.27 montre l'évolution de la variation de masse des mortiers au cours de l'immersion finale réalisée après le second cycle de séchage/immersion. Les données sont ici exprimées en référence à la première mesure effectuée en fin de second cycle. Même si les variations de masse des échantillons restent très faibles (inférieures à 1.2%) car ils se sont saturés en fin de cycle, on constate qu'à 112 jours d'immersion, le mortier de ciment Portland C001 a la plus faible absorption d'eau (0.5%). Les échantillons G001 et G0011 ne contenant pas de phosphogypse possèdent les gains de masse faibles (environ 0.8%). G001Lv1 et G0011Lv1 contenant 25 g de phosphogypse ont les gains de masse les plus élevés et respectivement de 1.2% et 1%. Les échantillons G001Lv2 et G0011Lv2 ont également des gains de masse approximativement égaux (0.7%).

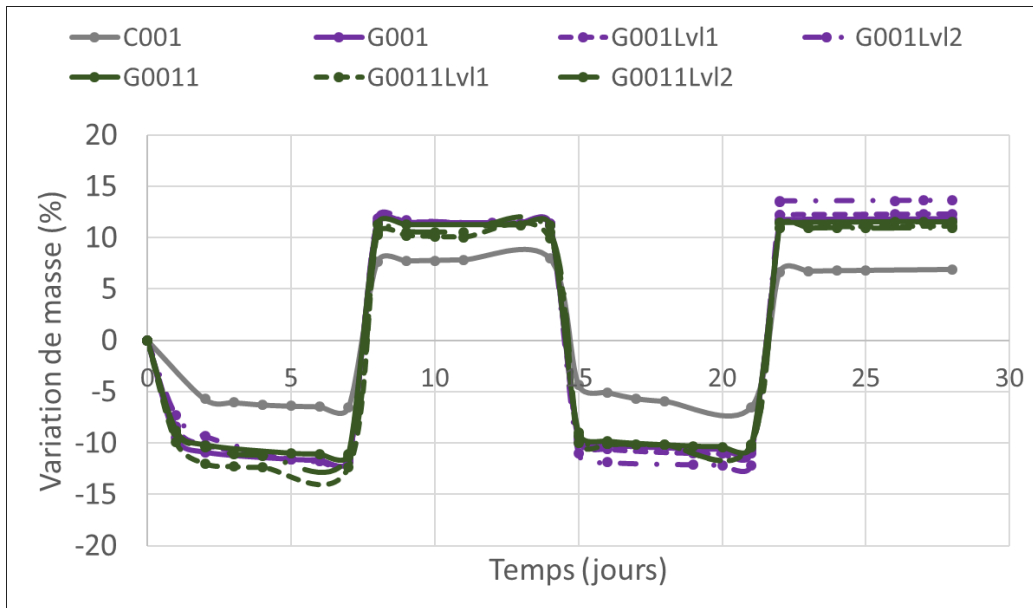


Figure 4-26 : Variation de la masse relative des mortiers pendant les 2 cycles de séchage/immersion

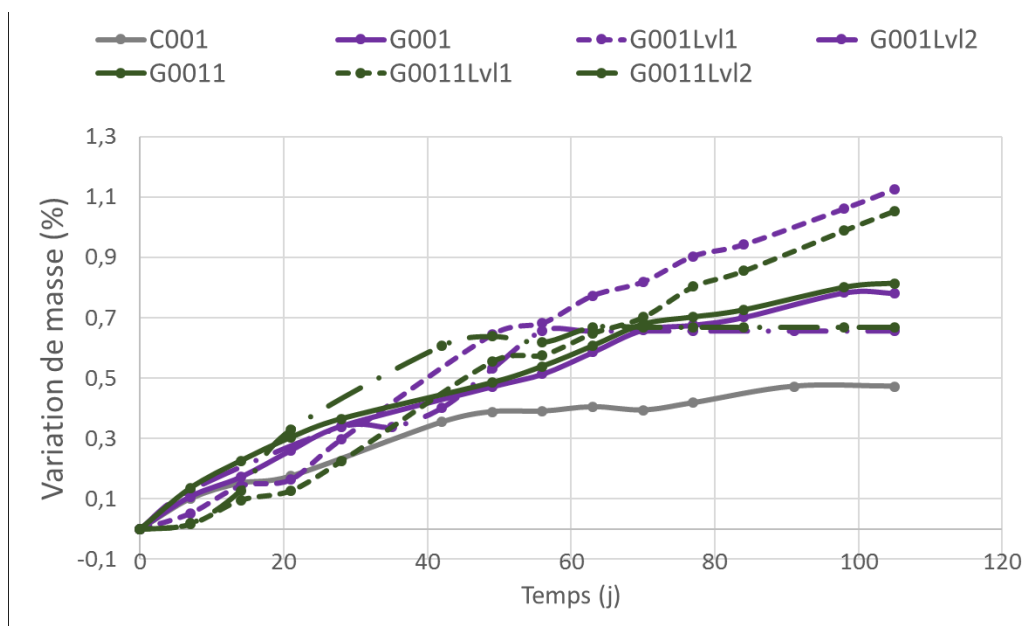


Figure 4-27 : Variation de la masse relative des mortiers au cours de l'immersion finale

4.3.1.3 Retrait/gonflement des échantillons

Les résultats des déformations longitudinales des échantillons immergés dans l'eau sont présentés sur la figure 4.28.

D'après ces résultats, on constate qu'à 112 jours d'immersion, les déformations longitudinales correspondent à un faible gonflement des échantillons à base de laitier/métakaolin (comprises entre 200 et 300 $\mu\text{m}/\text{m}$), exceptés G001Lv2 et G0011Lv2. Ces deux derniers échantillons ont subi un faible retrait, respectivement de -96 $\mu\text{m}/\text{m}$ et -135 $\mu\text{m}/\text{m}$. Le gonflement du mortier de ciment Portland ne

contenant pas de phosphogypse est faible : $+130\mu\text{m/m}$. L'addition de phosphogypse n'a pas provoqué un gonflement élevé des échantillons AAM. Ces gonflements n'atteignent pas le seuil d'admission de $400\mu\text{m/m}$ correspondant au critère de qualifications des expansions résiduelles.

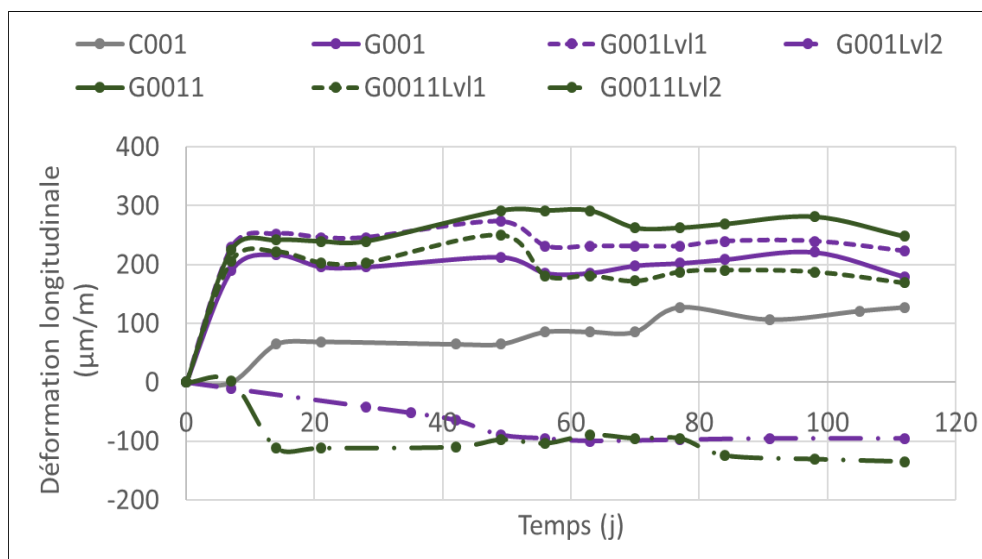


Figure 4-28 : Déformations longitudinales des mortiers au cours de l'attaque sulfatique interne

4.3.1.4 Vitesse ultrasonore et module dynamique

La figure 4.29 montre l'évolution de la vitesse ultrasonore des échantillons immergés et la figure 4.30 montre l'évolution de leur module dynamique.

L'évolution des vitesses ultrasonores relatives des différents échantillons est influencée par la formulation des mortiers. Le mortier C001, bien qu'il ait le module dynamique le plus élevé (41.8 GPa), subi une faible augmentation de vitesse ultrasonore (+10% à 112 jours). On note une augmentation importante des vitesses ultrasonores des échantillons G0011 et G0011Lv1 dès les premiers jours d'immersion. A 112 jours d'immersion, leur vitesse ultrasonore a respectivement augmenté de 25.7% et de 25.3%. Ces augmentations de vitesse peuvent être dues à une poursuite de l'hydratation des laitiers dès les premiers jours d'immersion. Cependant l'augmentation de vitesse de G001Lv2 et G0011Lv2 est moins importante. A 112 jours, leur vitesse a respectivement augmenté de 12% et 11%. Ces deux échantillons chargés en sulfate de calcium ont le module dynamique le plus faible, respectivement 16.5 GPa et 14.5 GPa.

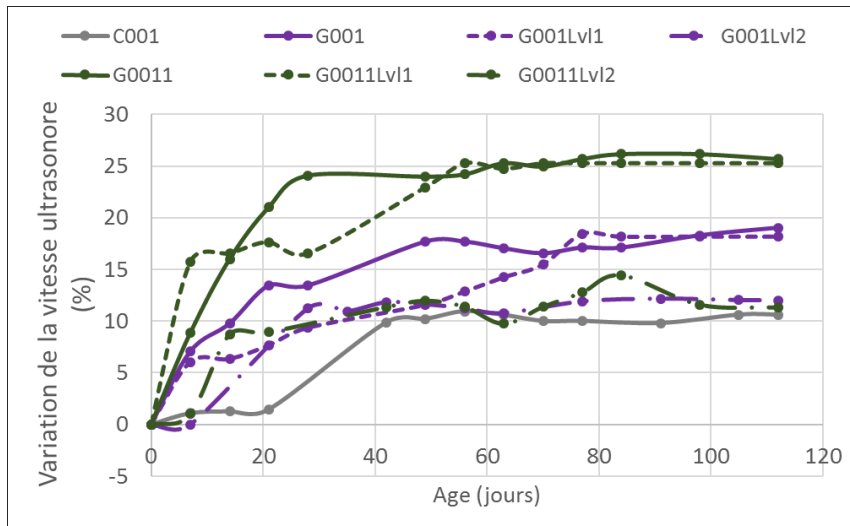


Figure 4-29 : Evolution relative de la vitesse ultrasonore des mortiers au cours de l'attaque sulfatique interne

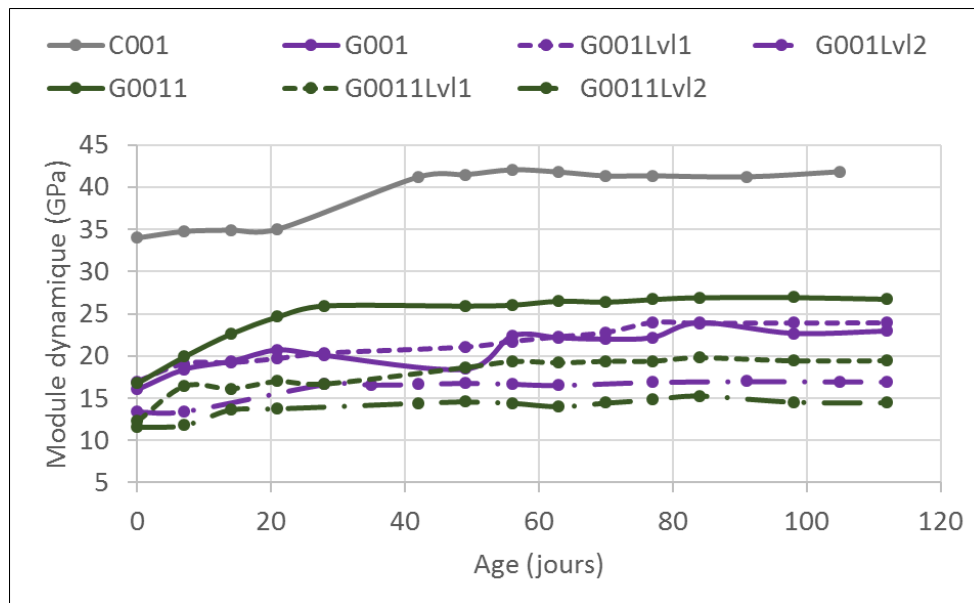


Figure 4-30 : Evolution du module dynamique des mortiers au cours de l'attaque sulfatique interne

4.3.2 Discussions

Avant l'immersion finale, les échantillons ont subi deux cycles de séchage à 60°C et d'immersion dans l'eau à 20°C. Ces cycles sont sensés accélérer la cinétique de la réaction avec le sulfate de calcium. En présence de ciment Portland, ce type de protocole conduit à la formation d'ettringite générant un gonflement des éprouvettes. La phase de séchage favorise la diffusion d'ions au sein de la porosité ouverte et provoque des écarts aux équilibres lors de la montée en température. La phase d'immersion permet d'humidifier le matériau séché et elle favorise éventuellement la libération d'ions dits actifs et physiquement liés à la surface des C-S-H (Odler, 1980 ; Divet, 2001-a). Le séchage réalisé à haute température (60°C) suivi d'une immersion dans l'eau provoque d'importants mouvements d'eau. Les résultats montrent que le mortier de ciment Portland C001 subit un faible gonflement. Bien qu'il ait le module dynamique le plus important, ce mortier subit une faible augmentation de vitesse ultrasonore.

Pour les mortiers G001 et G0011 ne contenant pas de phosphogypse, le gonflement mesuré est faible (environ 200µm/m) et aucune faïence n'a été observée à leur surface. Les échantillons G001Lv1 et G0011Lv1 contenant une faible quantité de phosphogypse résistent à l'attaque sulfatique interne. Pour ces échantillons, on constate un gain de masse plus élevé (1.2%) (figure 4.27). Cependant, les mesures des déformations longitudinales indiquent un faible gonflement de ces échantillons (environ 200µm/m). Ces gonflements n'atteignent pas le seuil d'admission de 400µm/m correspondant aux critères de qualifications des expansions résiduelles. Aucune faïence n'a été observée à leur surface. A 100 jours d'immersion, les échantillons G001Lv2 et G0011Lv2 contenant la plus grande quantité de phosphogypse présentent un gain de masse faible (0.7%) ainsi que des faïencages à la surface comme le montre la figure 4.25. Malgré cela, même si ces échantillons ont le module dynamique le plus faible, ils restent intacts au cœur, aucune chute de leur résistance n'a été constatée. Ce faible module dynamique de G001Lv2 et G0011Lv2 pourrait être dû à la quantité élevée de phosphogypse ajoutée qui aurait entraîné une inhibition de la réaction. Cependant, il semble que les matériaux étudiés ne gonflent pas à l'attaque sulfatique interne. Les processus de détérioration dus à l'attaque sulfatique interne sont différents entre le ciment Portland et les AAM.

Dans cette étude, trois hypothèses pourraient expliquer ce comportement des mortiers.

En effet, dans les matériaux cimentaires, les réactions alcali-granulats (RAG) ont lieu suite à l'interaction entre les ions hydroxydes dans la solution poreuse et la silice réactive dans le granulats. Les produits de ces réactions sont des gels expansifs qui créent des contraintes et, par la suite, des fissures dans le matériau (Multon, 2009).

Dans cette étude, la formation d'un faïencage maillé sur la surface des mortiers G001Lv2 et G0011Lv2 pourrait être associée à l'alcali-réaction qui est une réaction chimique qui met en jeu des zones dispersées dans le matériau. Cette hétérogénéité se traduit au niveau macroscopique par de larges fuseaux d'expansion.

La survenue de contraintes internes dues à l'alcali-réaction et provoquant des dommages sont le résultat de trois étapes consécutives : dissolution de la silice réactive, expansion du gel formé, et propagation du gel dans le réseau poreux. Ces trois étapes conduisent à la saturation du volume poreux et donc à l'apparition de tensions internes endommageant l'échantillon. Ainsi, si l'une de ces étapes ne se déroule pas, cela pourrait expliquer l'absence de détérioration de certains échantillons. Les mortiers G001Lv2 et G0011Lv2 ont des quantités très élevées en phosphogypse. Hors, une faible concentration en calcium devrait être bénéfique pour atténuer la réaction alcali-silice, car elle peut empêcher la gélification de la silice (Vayghan et al., 2016). Malgré que le rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de ces deux échantillons soit élevé, cela ne suffit pas pour expliquer les résultats.

Dans ces mortiers, la silice une fois dissoute réagira avec les alcalins de la solution interstitielle pour former un gel alcalin-silice. Ce gel de silice alcaline adsorbe en outre l'eau produisant une expansion et une fissuration des agrégats et de la pâte. Cependant, la présence de gel n'est pas nécessairement associée à un gonflement, quelle que soit sa nature. Multon et al. (2009) ont montré que, selon la taille des grains réactifs, les gels pourraient ne pas induire de gonflement par alcali-réaction. La porosité de la pâte est suffisante pour donner au gel suffisamment d'espace pour diffuser dans la pâte sans exercer de contrainte excessive sur le squelette solide et donc sans provoquer de gonflement. Il y a plus d'espace pour faire croître le gel en raison d'une porosité plus élevée (E/L élevé des mortiers G001Lv2 et G0011Lv2).

On pense que le calcium joue un rôle important dans le développement de gels ASR expansifs (Rajabipour et al. 2015), bien que son influence reste controversée. Ces résultats sont en accord avec Pouhet (2016) qui a étudié l'influence du calcium sur la réaction alcali-granulat des géopolymères et a montré qu'aucun gonflement n'a été mesuré et que les expansions étaient négligeables, indiquant une influence nulle de l'ajout de calcium. D'après lui, la légère expansion a probablement été causée par l'immersion et non par l'addition de calcium. Il existe également un gel ASR non gonflant, qui se forme dans des agrégats riches en calcium. Monteiro et al. (1997) ont étudié le mécanisme de l'ASR et ont constaté que le calcium réduit la capacité de gonflement du gel ASR.

Le sable utilisé dans cette étude est un sable normalisé siliceux utilisé dans les mortiers selon la norme EN 196-1. Ce sable de quartz est généralement considéré comme non réactif en ce qui concerne l'alcali-réaction, bien qu'il puisse se dilater légèrement dans des conditions d'essai accélérées (Gao et al. 2013). Une teneur élevée en alcalins peut sans aucun doute augmenter le risque de RAG. Cependant, ce risque n'est valable que lorsque l'agrégat est réactif aux alcalins (Tanzer et al., 2017).

Toutefois certains doutes peuvent être exprimés quant à savoir si les faïences observées sont dues à l'alcali-réaction ou non.

Dans la littérature, les résultats liés aux réactions alcali-granulats (RAG) des AAM divergent autour de la performance de ces matériaux par rapport à ce phénomène.

La deuxième hypothèse est liée au fait que le retrait de séchage est très important dans ce type de matériaux. Il se peut que le matériau se soit fissuré avant même de subir un gonflement. Le gonflement dû au gel de l'alcali-réaction ou de la réaction sulfatique interne n'a pas pu compenser le retrait de séchage. En outre, les mortiers G001Lvl2 et G0011Lvl2 ont des quantités de sable moins élevées, ce qui favorise leur fissuration. La dégradation de la phase liante dans un mortier dont le rapport S/L est faible pourrait être due à un manque d'accommodation de l'eau dans le réseau poreux.

D'autre part, même si les faïences et fines fissures formées sont apparues durant l'immersion finale, elles pourraient être facilitées et causées par la température de séchage à 60°C. Il serait probablement nécessaire de sécher les échantillons de mortiers à une température inférieure à 60°C.

Une température de séchage comprise entre la température ambiante et 60°C est couramment retenue dans le cas d'études portant sur l'alcali réaction.

La troisième hypothèse pourrait être liée à la DEF. Pavoine (2003) a montré que dans le cas du béton de ciment Portland, la limite basse du domaine de température critique dans lequel la température joue un rôle déterminant vis-à-vis de la DEF, est de 70°C. Hors, des essais réalisés par Lane et Ozyildirim (1999) ont montré qu'un étuvage réalisé à une température de 55°C était insuffisant pour provoquer une réaction de gonflement interne.

Dans cette étude, aucune expansion des mortiers n'est notée. Donc il n'y aurait pas de formation retardée de l'ettringite ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$). Dans le cas des OPC, Sylla (1988) a montré que la formation d'ettringite aux extrémités des fissures crée une pression expansive conduisant à l'extension des fissures. D'après Pavoine (2003), la formation différée de l'ettringite met en jeu des réactions chimiques au sein de la solution interstitielle du béton. Cette réaction chimique n'implique pas de sites réactifs dispersés dans le béton.

L'augmentation du module dynamique des échantillons peut être due d'une part à la cure thermique à 60°C et d'autre part à l'immersion qui a engendré une hydratation continue des échantillons. Ces résultats sont en accord avec ceux de Talling et Brandstetr (1989) qui ont mis en évidence le fait que

le développement de la résistance des matériaux alcali activés était sensible à la température et à l'humidité relative du milieu dans lequel l'éprouvette durcit. Malgré un rapport E/L faible (0.42) de G0011Lv1, son module dynamique est moins élevé que celui du mortier G0011 de rapport E/L = 0.50. L'activation avec un rapport massique $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 / \text{NaOH}$ faible (1.08) pourrait être à l'origine de ce module moins élevé. Rappelons que l'échantillon G0011 a un rapport massique $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 / \text{NaOH}$ plus élevé (1.76). La résistance mécanique augmente avec le rapport massique de la solution alcaline $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 / \text{NaOH}$ (Hervé, 2013). Un rapport massique plus faible engendre généralement un ralentissement des réactions de géopolymérisation/hydratation et une résistance mécanique faible. En général, lorsque le degré de géopolymérisation/hydratation augmente, la rigidité augmente également (Karakoc et al., 2014).

Dans la littérature, aucune étude n'est encore disponible sur l'attaque sulfatique interne des matériaux alcali activés.

4.3.3 Conclusions

Les conclusions du test d'attaque sulfatique interne sont les suivantes :

- Les cycles de séchage/immersion ont induit un faible gonflement des mortiers de ciment Portland ainsi qu'une faible augmentation de la vitesse ultrasonore.
- Durant l'immersion finale, les échantillons G001 et G0011 ne contenant pas de phosphogypse, et ceux de G001Lv1 et G0011Lv1 contenant une faible quantité de phosphogypse ont un gonflement mesuré similaire et faible (environ $200\mu\text{m/m}$). Aucun faïencage maillé n'a été observé sur la surface de ces échantillons. Une augmentation importante de vitesse ultrasonore est obtenue sur les échantillons G0011 et G0011Lv1.
- Les échantillons G001Lv2 et G0011Lv2 contenant une grande quantité de phosphogypse ont subi un retrait. Des faïences et de fines fissures sont observées à leur surface. Pour ces mortiers, certains doutes peuvent être exprimés quant à savoir si les faïences observées sont dues à l'alcali-réaction ou non. L'augmentation de la vitesse ultrasonore de ces échantillons est moins importante et leurs modules dynamiques sont les plus faibles.
- Cette étude a montré que la teneur en phosphogypse a une influence sur les évolutions massiques, dimensionnelles et de modules dynamiques des mortiers.

Il serait important de compléter les résultats par des examens microscopiques pour vérifier qu'aucun produit délétère ne s'est formé dans ces mortiers.

Il serait aussi important d'envisager un séchage des échantillons à des températures inférieures et supérieures à 60°C et d'évaluer leur comportement à l'attaque sulfatique interne avec inclusion de phosphogypse.

4.4 Durabilité en milieux agressifs externes : attaque à l'acide sulfurique et au sulfate d'aluminium

Les tests en milieux agressifs externes ont été réalisés sur les mortiers de ciment Portland (C001), de laitiers activés (HUKR-U001, HUKR-U002) et les mortiers à base de laitier/métakaolin (G001, G002, G003). Les essais ont été réalisés sur des éprouvettes prismatiques 40x40x160 mm conservées dans des sacs plastiques et âgées de 28 jours.

L'attaque du béton par les sulfates et les acides est un processus très complexe et plusieurs facteurs comme le type de cation lié au sulfate ou à l'acide, la concentration en sulfate ou en acide et la période d'exposition peuvent affecter la résistance des mortiers alcali activés. L'influence du type de milieu et sa concentration sur les variations de masse, dimensionnelles et les performances mécaniques des mortiers est évaluée et les produits de la réaction sont identifiés en utilisant la diffraction de rayons X.

Les échantillons ont été exposés dans deux milieux agressifs : acide sulfurique (H_2SO_4) et sulfate d'aluminium ($Al_2(SO_4)_3$). Afin d'attaquer les échantillons, deux concentrations pour chaque solution ont été testées, 5% et 10% en volume. Ces deux concentrations induisent des concentrations en sulfate de loin supérieures à celles rencontrées dans les eaux usées, dans certains sols et certaines eaux souterraines. Ces concentrations sont choisies pour que la cinétique de la réaction soit compatible avec des délais d'étude raisonnables.

4.4.1 Résultats

4.4.1.1 Attaque à l'acide sulfurique

4.4.1.1.1 Apparence visuelle des échantillons

La [figure 4.31](#) montre les conséquences de l'immersion complète des échantillons dans l'acide sulfurique à 5% et à 10%. L'auscultation visuelle de la surface des échantillons montre que :

- Les mortiers de ciment Portland C001 ont été gravement détériorés. Dans la solution [H_2SO_4 (5%)], on constate un déchaussement important des quartz du mortier (Photo A1). Après 35 jours d'immersion dans la solution [H_2SO_4 (10%)], C001 s'est presque complètement désagrégé (Photo A2).
- Dans la solution [H_2SO_4 (5%)], les échantillons U001 et U002 (photo B1) présentent des fissures plus ou moins grandes,
- Dans la solution [H_2SO_4 (10%)], la surface des échantillons U001 et U002 (photo B2 et B3) est fortement attaquée par l'acide. Entre les grains de sable, la surface est couverte d'une couche blanche très dense, probablement du gypse qui s'est formé suite au passage en solution du Ca. Les grains de sable se retrouvent très peu liés par la matrice et se détachent très aisément. On observe un gonflement des échantillons. La surface des échantillons présente d'importantes fissures. On note une forte détérioration des échantillons, les dommages étant visibles à une plus grande profondeur. La détérioration commence à partir de la surface

exposée à l'acide et progresse vers l'intérieur. Contrairement à C001 qui se désagrège dans la solution acide, les échantillons U001 et U002 éclatent et perdent leurs arrêtes.

- Dans la solution H_2SO_4 (5%), il y'a la formation d'un gel à la surface des échantillons G001, G002 et G003 (photo C1), durant les premiers jours d'immersion,
- Dans la solution H_2SO_4 (10%), la surface des échantillons G001, G002 et G003 est légèrement altérée (photo C2). Cependant on n'observe ni gonflement ni fissuration. Les dommages macroscopiques sont nettement inférieurs à ceux des mortiers à base de ciment Portland et de laitiers activés.

On constate ainsi que ces trois familles d'échantillons ont des comportements différents face à l'attaque à l'acide sulfurique. Les solutions d'acides sont renouvelées tous les 15 jours, on constate une dérive sensible du pH (1-2) durant ces 15 jours.

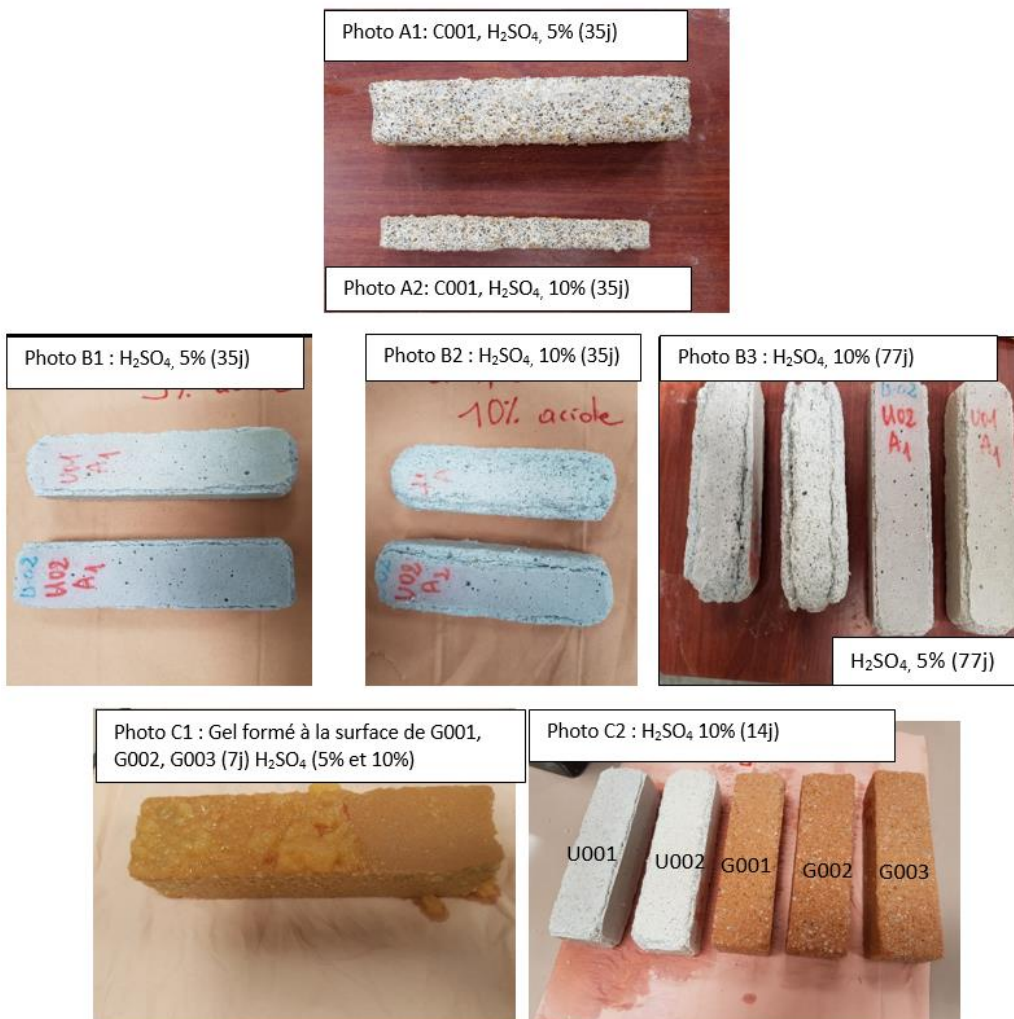


Figure 4-31 : Observation visuelle de l'état des échantillons immergés dans une solution d'acide sulfurique à 5% et à 10%

4.4.1.1.2 Suivi de masse

La figure 4.32 montre l'évolution de la masse des mortiers immergés dans l'eau, dans l'acide sulfurique concentré à 5% et à 10% pendant 168 jours. Dès les 7 premiers jours d'immersion dans l'eau, on constate une augmentation de masse pour l'ensemble des échantillons, excepté C001. Au-delà de 7 jours, leur masse reste constante. Le mortier de ciment Portland C001 n'a subi qu'un très léger gain de masse durant toute sa phase d'immersion. En effet, contrairement aux autres échantillons, C001 dans sa phase de maturation était immergé dans l'eau jusqu'à 28 jours. A 168 jours d'immersion dans l'eau, le gain de masse des mortiers U001 et U002 est similaire et plus élevé que celui de C001, respectivement de 3,3% et 3,2%. Le gain de masse des mortiers G001, G002 et G003 est plus élevé. A 7 jours, le gain de masse de ces échantillons est respectivement de 6.1%, 8.1% et 9.2%. Cette forte augmentation de masse des mortiers dès les premiers jours s'explique par une maturation en conditions étanches associée à leur grande porosité à l'eau. Leur gain de masse reste logiquement lié à leur porosité ouverte.

Dans la solution acide à 5%, C001 a subi une perte de masse régulière et importante. A 105 jours d'immersion, sa perte de masse est environ 80%. Au-delà de cette échéance, l'état de l'échantillon ne permet plus de mesurer sa masse. Cette perte de masse est due à un phénomène accéléré de lixiviation qui s'accroît avec le temps. Les mortiers U001 et U002 ont subi un gain de masse durant les 35 premières jours d'immersion. Cependant, au-delà de 35 jours, U001 a subi une perte de masse. L'augmentation de masse de U002 est passée de 2.4% à 7 jours à 7% à 168 jours. Quant à U001, son gain de masse est passée de 8% à 35 jours à 3.5% à 168 jours. A 7 jours d'immersion dans la solution à 5% d'acide, les échantillons G001, G002 et G003 ont subi un gain de masse respectivement de 3.6%, 4.9% et 6.7%. Cependant, au-delà de 7 jours, on constate une perte de masse permanente et élevée des échantillons. A 168 jours, les variations de masse de G001, G002 et G003 sont respectivement -0.1%, -1% et 2.3%. On constate ainsi que G003 perd moins de masse alors que G002 présente la perte de masse la plus importante.

Comme dans la solution à 5% d'acide, le mortier C001 a subi une perte de masse permanente et importante dans la solution à 10% d'acide. Dès 42 jours d'immersion, sa perte de masse est d'environ 91%. Contrairement à C001, les échantillons U001 et U002 ont subi un gain de masse croissante jusqu'à 35 jours d'immersion dans la solution à 10% d'acide. A 35 jours, leur gain de masse est respectivement d'environ 10% et 11%. Au-delà de cette échéance, U001 et U002 ont subi une perte de masse régulière et élevée. A 91 jours d'immersion, leur perte de masse est respectivement -15.5% et -14.5%. Au-delà de 91 jours, les mortiers U001 et U002 sont devenus tellement fragiles qu'il n'est plus possible de prendre des mesures au-delà de cette échéance. Dès les premiers jours d'immersion dans la solution d'acide à 10%, les mortiers G001 et G002 n'ont pas subi de gain de masse mais une perte de masse permanente. A 21 jours d'immersion, leur perte de masse est respectivement de -1.3% et -2%. Entre 21 et 168 jours d'immersion leur perte de masse est restée globalement stable. Contrairement à G001 et G002, l'échantillon G003 a subi un gain de masse dès ses premiers jours d'immersion. A 7 jours, son gain de masse est 3.5%. Au-delà de cette échéance sa masse n'a pas évolué et s'est stabilisée jusqu'à 168 jours d'immersion.

A terme, on note que les échantillons (G001, G002 et G003) à base de laitier/métakaolin sont plus résistants à l'attaque acide à 10% que ceux à base de laitiers activés (U001 et U002) et de ciment Portland (C001). Les résultats montrent également la sévérité de l'attaque à l'acide sulfurique à 10%.

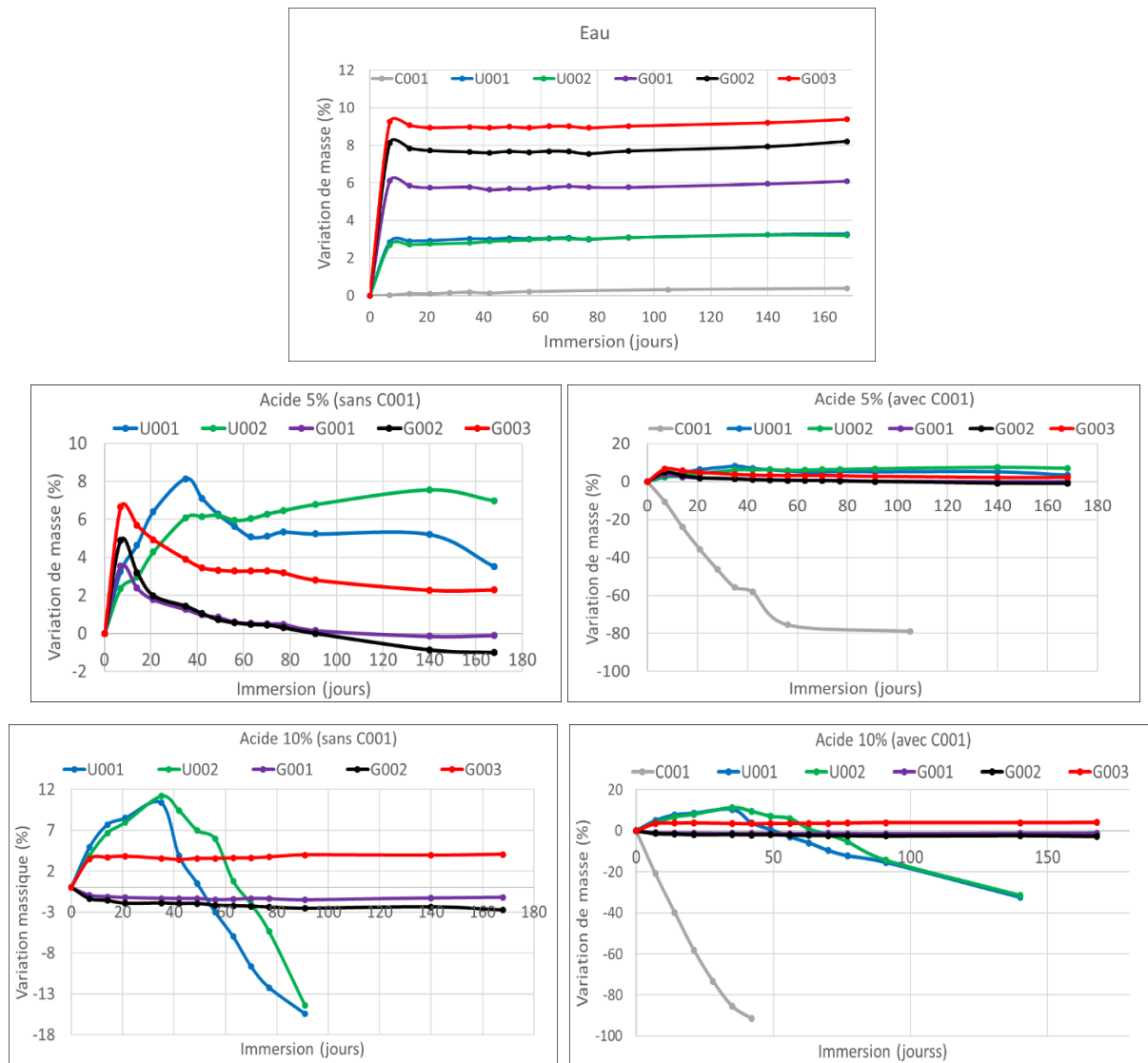


Figure 4-32 : Variation de masse brute des mortiers immergés dans l'eau et dans une solution d'acide sulfurique concentrée à 5% et à 10%

On essaie de découpler l'effet de l'acide et de l'eau sur les mortiers de laitiers activés et de laitier/métakaolin en déduisant du gain de masse mesuré la part liée à l'absorption d'eau. Les résultats présentés sur la figure 4.33 correspondent aux gains de masse sans intégrer l'effet de l'absorption d'eau. Ces résultats permettent d'enrichir l'interprétation.

En enlevant l'effet de l'absorption d'eau on constate que :

- Entre 7 et 168 jours d'immersion dans la solution acide à 5%, le mortier U001 a subi une faible perte de masse (-0.23%) alors que U002 a subi un gain de masse (environ +4%).
- Les mortiers laitier/métakaolin immergés dans la solution acide à 5% ne subissent pas de gain de masse durant les 7 premiers jours d'immersion mais une perte de masse. Entre 7 et 168 jours les pertes de masse des mortiers G001, G002 et G003 sont respectivement de -6.19%, -10.40% et -5.92%.

Les mêmes tendances sont observées lorsque les échantillons sont immergés dans la solution acide 10%.

Les mortiers U001 et U002 ont subi une prise de masse durant les 35 jours premiers jours. Au-delà de cette échéance, U001 et U002 ont subi une perte de masse régulière et élevée. A 91 jours d'immersion, leur perte de masse est respectivement -18.50% et -17.50%.

Dans le cas des mortiers G001, G002 et G003 une perte de masse rapide est constatée à 7 jours d'immersion. Cette perte de masse reste stable jusqu'à la fin de l'essai. A 168 jours d'immersion dans la solution acide à 10%, les pertes de masses des mortiers G001, G002 et G003 sont respectivement de -7.31%, -12.16% et -4.20%.

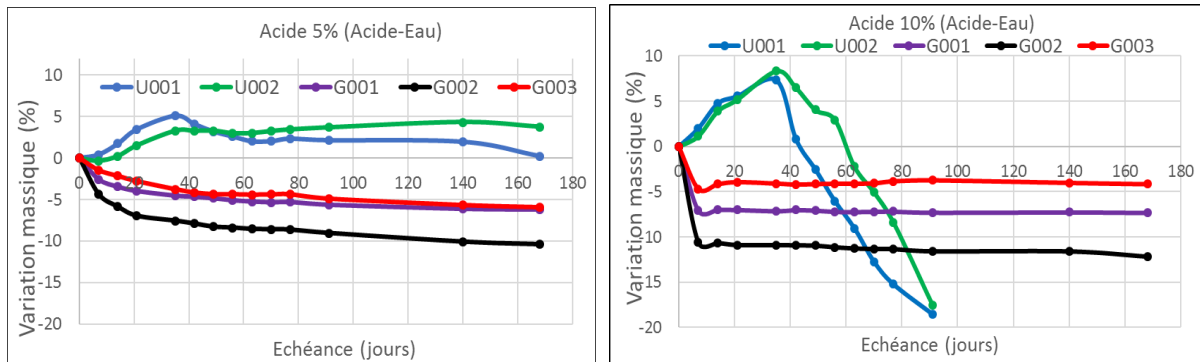


Figure 4-33 : Variation de masse des mortiers après déduction du gain de masse dû à l'absorption d'eau

4.4.1.1.3 Variation dimensionnelle

Les résultats des variations de longueur relatives des échantillons immergés dans l'eau et dans les solutions d'acides concentrées à 5% et à 10% sont présentées sur la figure 4.34.

D'après ces résultats, on constate que les mesures n'indiquent pas de gonflement des échantillons immergés dans l'eau. Leur gain de masse élevée mesurée précédemment correspond essentiellement au remplissage de la porosité et non au gonflement des mortiers, ceux-ci étant initialement loin d'un état sec. Le gonflement des échantillons est très faible (de l'ordre de 100 $\mu\text{m}/\text{m}$).

Dans la solution à 5% d'acide, on constate que C001 n'a pas subi de gonflement mais une perte de longueur élevée. A 105 jours, cette dernière est d'environ -13%. Durant les 7 premiers jours d'immersion, aucune variation de longueur n'est constatée pour U001 et U002. Cependant au-delà de cette échéance les échantillons ont subi un gonflement. A 42 jours, leur gonflement est respectivement de 2.6% et 1.8%. Entre 42 et 168 jours, le gonflement de ces échantillons est resté quasiment stable. Pour les échantillons G001, G002 et G003 on constate que leurs variations de longueur sont très faibles.

Dans la solution à 10% d'acide, on constate également que C001 n'a pas subi de gonflement mais une perte de longueur régulière et élevée qui est de l'ordre de -17% à 105 jours. A 42 jours, on note un gonflement élevé des échantillons U001 et U002, qui est d'environ 4.5% et 4.2% respectivement. On constate donc que ces échantillons ont subi un gonflement plus important dans la solution acide à 10%. Au-delà de 42 jours, U001 et U002 ont subi une perte de longueur importante mais qui reste néanmoins moins élevée que celle du mortier C001. A 168 jours leur perte de longueur est respectivement d'environ -8% et -6.5%.

Comme dans la solution à 5% d'acide, on constate que les échantillons G001, G002 et G003 présentent des variations de longueur très faibles dans la solution à 10% d'acide. A 168 jours d'immersion, ces dernières sont respectivement 0.3%, -0.4% et -0.3%.

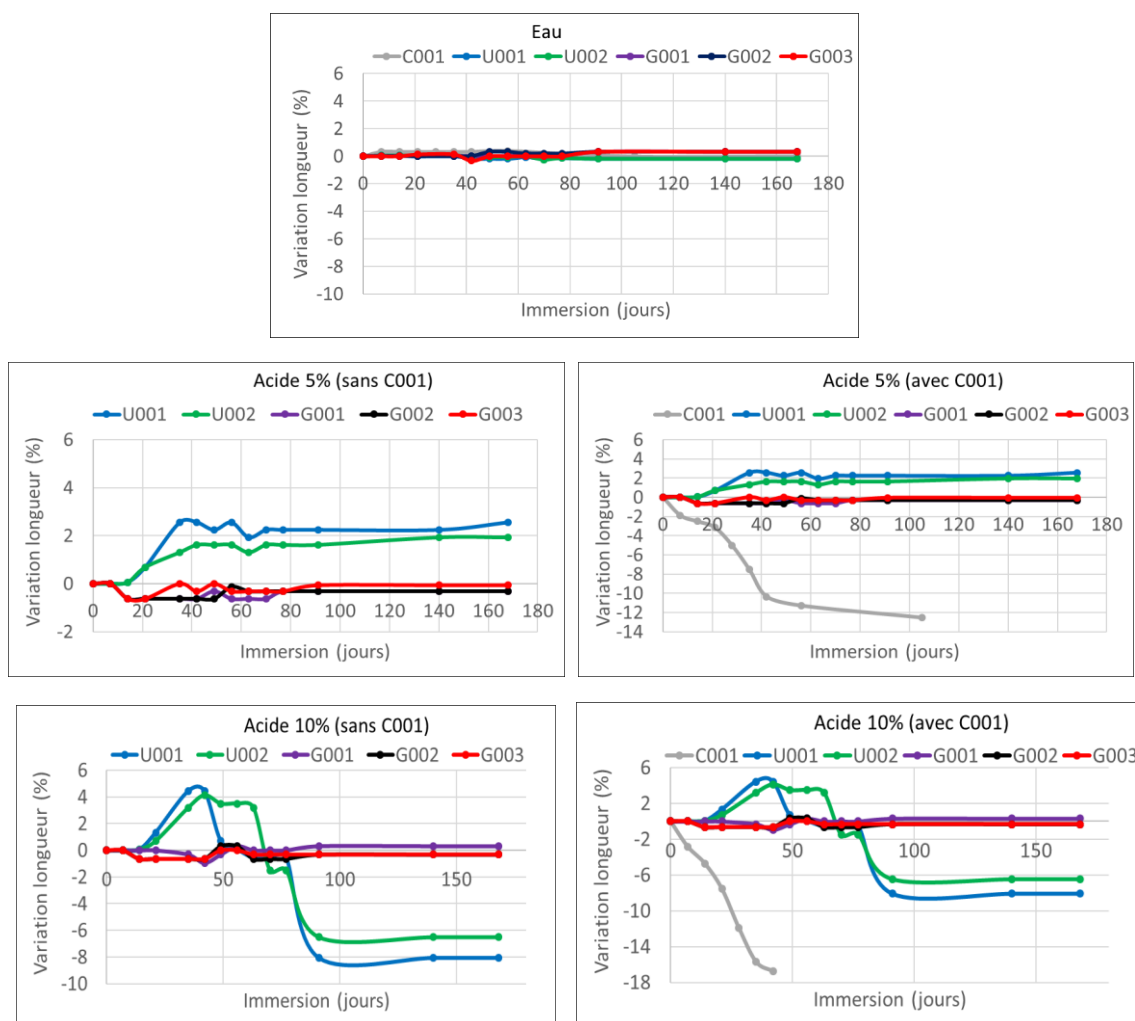


Figure 4-34 : Variation de longueur des mortiers immergés dans l'eau et dans une solution d'acide sulfurique concentrée à 5% et à 10%

4.4.1.1.4 Variation de la vitesse ultrasonore

La figure 4.35 présente les résultats de variation de la vitesse ultrasonore mesurée sur des échantillons immergés dans l'eau et dans les solutions acides à 5% et 10%.

Dans le cas de l'immersion dans l'eau, le mortier C001 qui était initialement mûré dans l'eau, présente une augmentation de la vitesse ultrasonore peu élevée. Entre 7 et 21 jours la vitesse ultrasonore a augmenté de 5% et est restée constante jusqu'à 168 jours. On note une augmentation importante de vitesse ultrasonore des échantillons U001 et U002 dès les premiers jours d'immersion. A 7 jours d'immersion, leur vitesse ultrasonore a respectivement augmenté de 37.5% et de 45%. L'augmentation est plus importante pour U002. Au-delà de cette échéance, les résultats restent quasiment stables. Ces augmentations de vitesse peuvent être dues à l'effet de saturation de la porosité et à la poursuite de l'hydratation des laitiers dès les premiers jours d'immersion dans l'eau.

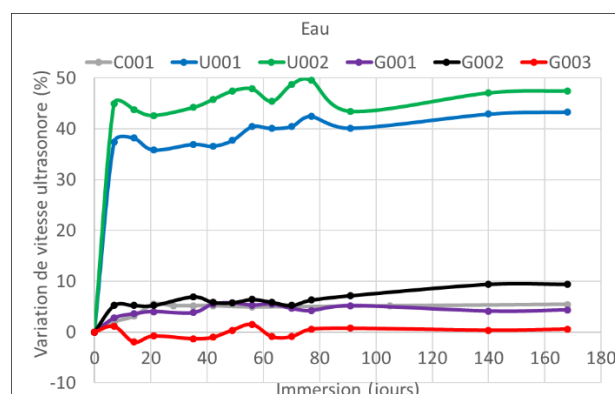
Les échantillons G001, G002 et G003 immergés dans l'eau ont des variations de vitesses ultrasonores différentes. A 168 jours, leurs vitesses ont respectivement augmenté de 4.3%, 9.4% et 0.6%. G003 est celui dont l'augmentation de vitesse est la moins importante. On constate que C001 a une augmentation moins importante que G002 mais similaire à G001 et plus importante que G003. Ceci peut être dû à l'addition ettringitique qui a favorisé la poursuite de l'hydratation de G002.

Dans la solution d'acide à 5% et dès les premiers jours, C001 subit une perte de vitesse ultrasonore importante. Cette perte est d'environ -24.5% à 28 jours et -48% à 105 jours d'immersion. Au-delà de 105 jours il n'est plus possible de mesurer la vitesse vu l'état fragile et dégradé de l'échantillon. Les laitiers activés U001 et U002 subissent une augmentation de vitesse ultrasonore respectivement de 6% et 13.6% à 56 jours d'immersion. Cependant, entre 56 et 168 jours, les vitesses de ces échantillons chutent régulièrement. Une importante perte de vitesse ultrasonore est notée pour les échantillons G001, G002 et G003 immergés dans H₂SO₄ (5%). Entre 7 et 168 jours, les variations de vitesses de ces échantillons sont respectivement passées de -10.6% à -50%, de -5% à -39%, et de -8.7% à -56.6%. L'échantillon G003 est celui qui a la plus importante chute de vitesse. On constate ainsi que malgré une longueur quasi stable, ces échantillons voient leur rigidité décliner sérieusement.

Comparé aux mortiers de ciment Portland (C001) et de laitier/métakaolin (G001, G002 et G003), ces résultats montrent que les laitiers activés (U001 et U002) résistent mieux à l'attaque acide à 5%.

En revanche dans la solution acide à 10%, dès les premiers jours d'immersion, tous les échantillons ont subi d'importantes pertes de vitesses. Le mortier C001 a subi une perte de vitesse brutale et très élevée jusqu'à 42 jours d'immersion. A cette période sa perte de vitesse est d'environ -65%. Les laitiers activés U001 et U002 ont subi des chutes importantes de vitesse, passant respectivement de -11.2% à -63.7% et de -5% à -51% entre 7 et 77 jours. Au-delà de 77 jours, l'état de ces échantillons ne permet pas de mesurer leur vitesse ultrasonore. On constate ainsi que la perte de vitesse de U001 est plus élevée que celle de U002. Entre 7 et 168 jours, les variations de vitesses des échantillons G001, G002 et G003 sont respectivement passées de -15.5% à -66.8%, de -5.8% à -61.7% et de -13.4% à -70.2%. Comme dans solution acide à 5%, on constate que G002 est plus résistant que G001 jusqu'à 168 jours d'immersion dans la solution acide à 10%. G003 est celui qui a encore la plus importante perte de vitesse dans la solution acide à 10%. Ceci pourrait être dû au déchaussement des grains par l'acide sulfurique. Malgré leurs pertes de vitesses très élevées, on constate que ces échantillons sont les seuls à pouvoir résister jusqu'à 168 jours d'immersion.

Globalement on constate que les laitiers résistent à l'attaque acide à 5% mais sont plus vulnérables à l'attaque acide à 10%. Toutefois, tous les échantillons ont une grande vulnérabilité à l'attaque acide à 10%.



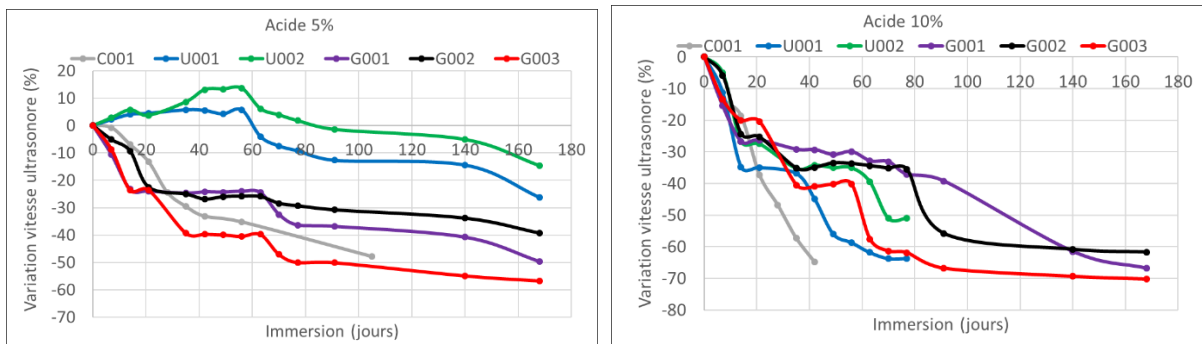


Figure 4-35 : Variation de la vitesse ultrasonore des mortiers immergés dans l'eau et dans les solutions d'acide sulfurique à 5% et à 10%

4.4.1.1.5 DRX

Les produits de surface des échantillons qui étaient en contact avec la solution d'acide sulfurique à 5% et à 10% sont examinées par diffraction des rayons X (DRX).

Pour les mortiers de ciment Portland C001 et de laitiers activés U001 et U002, la matière recueillie est celle qui est obtenue après grattage de la surface écaillée et fissurée. Pour les échantillons G001, G002 et G003, deux matières ont été recueillies : le gel qui s'est formé à la surface des échantillons durant les 7 premiers jours d'immersion et la matière lixiviée à 168 jours dans l'acide à 5%. Aucune matière n'a pu être récupérée pour les échantillons G001, G002 et G003 immergés dans l'acide à 10%.

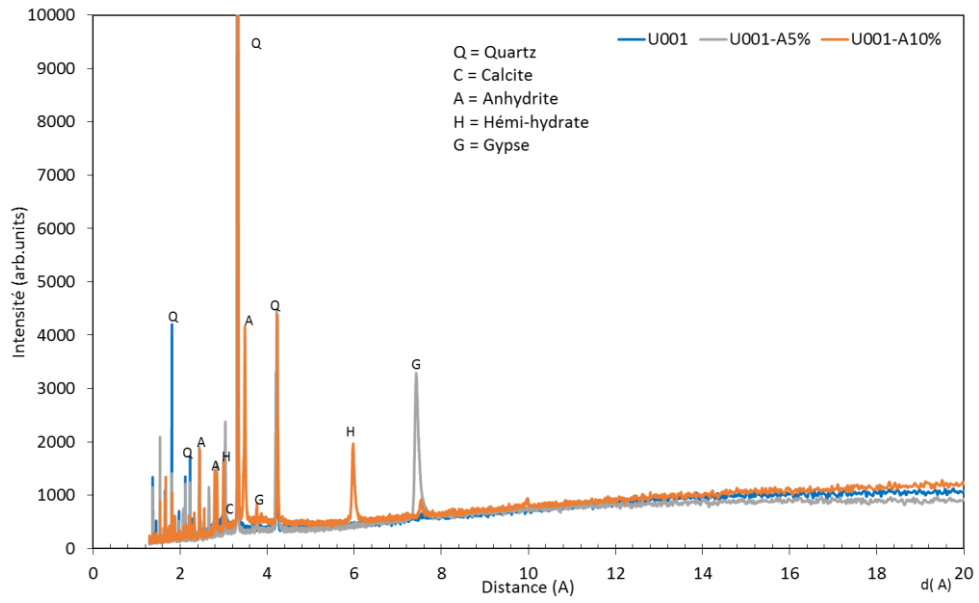
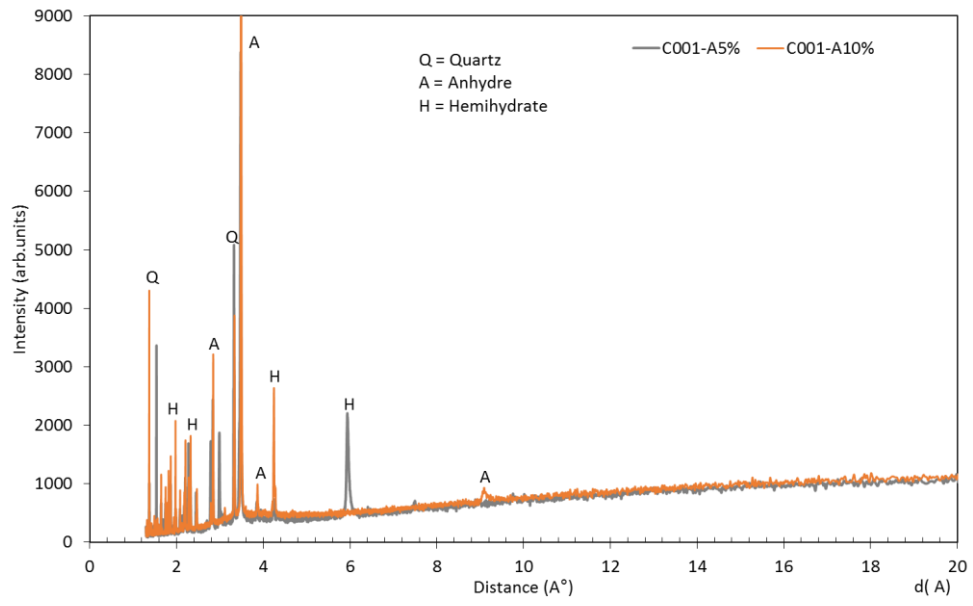
Les matières recueillies sont d'abord séchées puis finement broyées.

Quant aux échantillons immergés dans l'eau, aucune matière n'a été récoltée, la surface n'étant pas altérée.

Des analyses réalisées sur les échantillons avant attaque acide servent de référence.

La figure 4.36 rassemble les résultats obtenus sur les prélèvements des échantillons C001, U001 et U002 après 168 jours d'immersion dans les solutions acides sulfurique à 5% et à 10%.

L'analyse DRX permet d'identifier différents produits de dégradation. La superposition des diffractogrammes montre des disparités entre les compositions des échantillons avant et après immersion à l'acide. Ces diffractogrammes permettent d'observer l'apparition de nouveaux pics. Pour C001, les phases minéralogiques principales après 168 jours d'immersion, sont l'Anhydrite (CaSO_4) [3.87Å, 3.48Å, 1.98Å] et l'Hémi-hydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) [5.99Å, 3.21Å, 2.79Å]. Pour U001, les phases minéralogiques principales avant immersion sont la silice sous forme de Quartz (SiO_2) [4.24Å, 3.34Å, 1.81Å] et la Calcite (CaCO_3) [3.04Å, 2.85Å, 1.86Å]. Après 168 jours d'immersion, on note l'apparition de nouvelles phases telles que le Gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [7.51Å, 3.13Å, 2.61Å] pour l'attaque acide à 5% et l'Anhydrite (A), l'Hémi-hydrate (H) pour l'attaque acide à 10%. Les mêmes phases minéralogiques (excepté l'Hémi hydrate) sont observées sur l'échantillon U002 avant et après immersion. La présence de ces trois formes de sulfate de calcium pourrait être dû au séchage à 105°C de l'échantillon prélevé. Elles sont donc à relier à une formation de gypse. La phase de quartz (Q) observée dans tous les échantillons est due au sable utilisé pour fabriquer les mortiers. La formation de gypse est très probablement due à la décalcification de la phase C-(A)-S-H dans l'échantillon provoquée par l'attaque au H_2SO_4 . Dans ce cas, le gypse formé n'a pas provoqué l'écaillage et la désintégration comme il l'a fait dans le mortier OPC. Au lieu de cela, le gypse a provoqué des contraintes internes qui ont finalement conduit à l'expansion et à la fissuration de la couche corrodée.



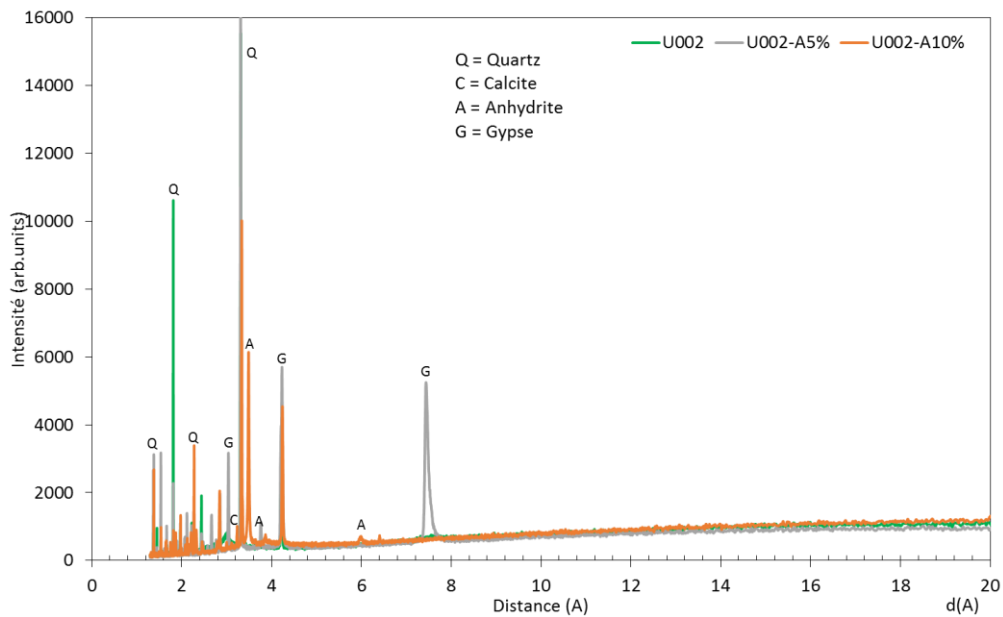
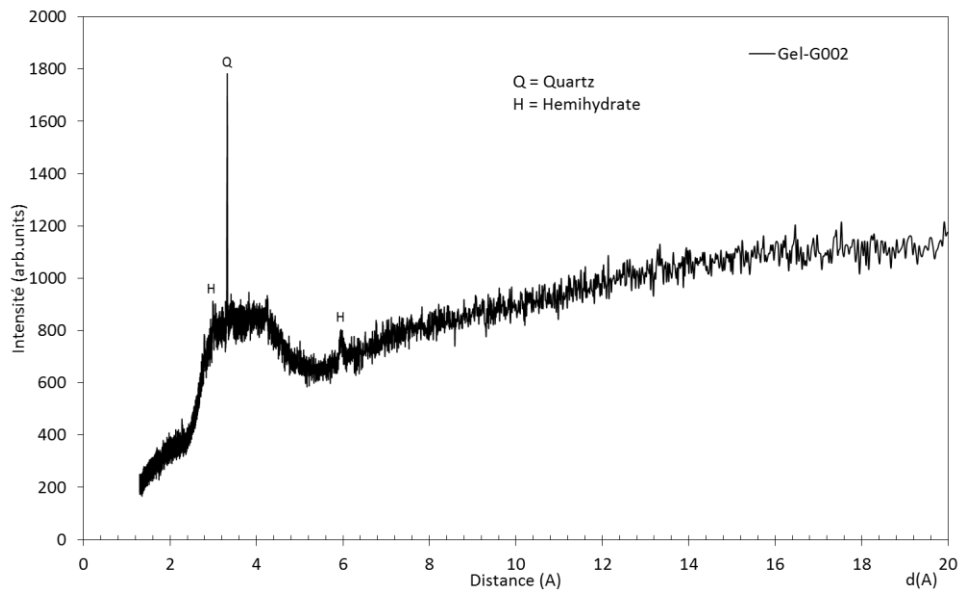
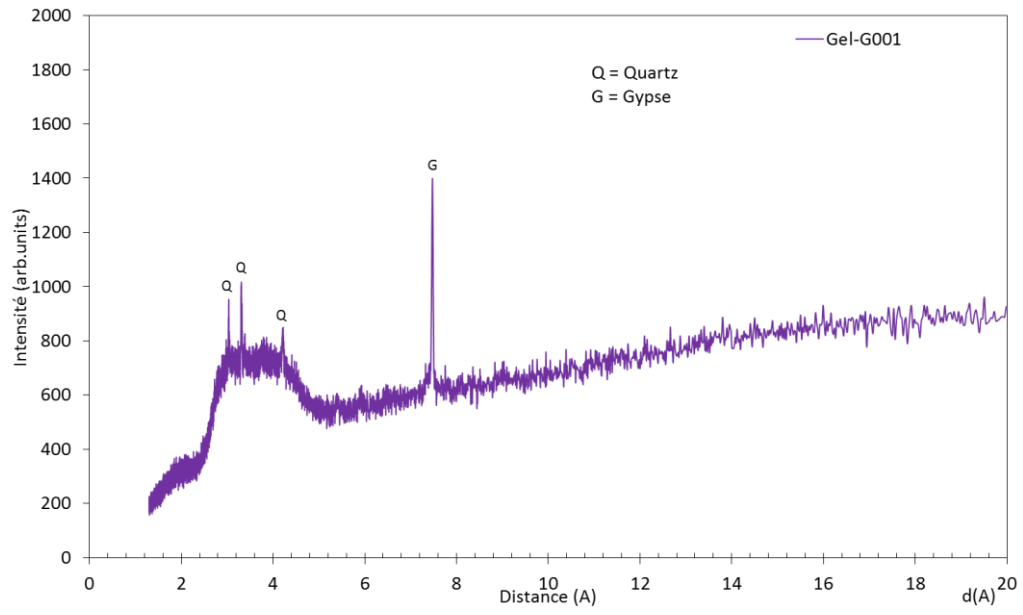


Figure 4-36 : Diagrammes de DRX des échantillons C001, U001 et U002 en contact avec l'acide sulfurique à 5% et à 10% à 168 jours

La figure 4.37 présente les diffractogrammes obtenus sur les échantillons G001, G002 et G003 à 7 jours d'immersion dans la solution acide sulfurique à 5%. Le matériau analysé ici est le gel formé à la surface des échantillons durant les 7 premiers jours d'immersion.

L'analyse DRX des échantillons montre différents produits de dégradation. Ces résultats montrent également des disparités entre les compositions des trois échantillons. Après seulement 7 jours d'immersion on note l'apparition de nouvelles phases. Pour G001 du Quartz (Q) et du Gypse (G) sont identifiés. Du Quartz (Q) et de l'Hémi hydrate (H) sont trouvés dans l'échantillon G002. Pour G003, les phases minéralogiques principales identifiés sont le Quartz (Q), le Gypse (G) et le Natron ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) [6.91Å, 5.39Å, 4.20Å]. La présence du Natron pourrait indiquer une carbonatation de l'échantillon. L'analyse du gel montre également la formation d'une grosse partie amorphe dans les échantillons G001 et G002.



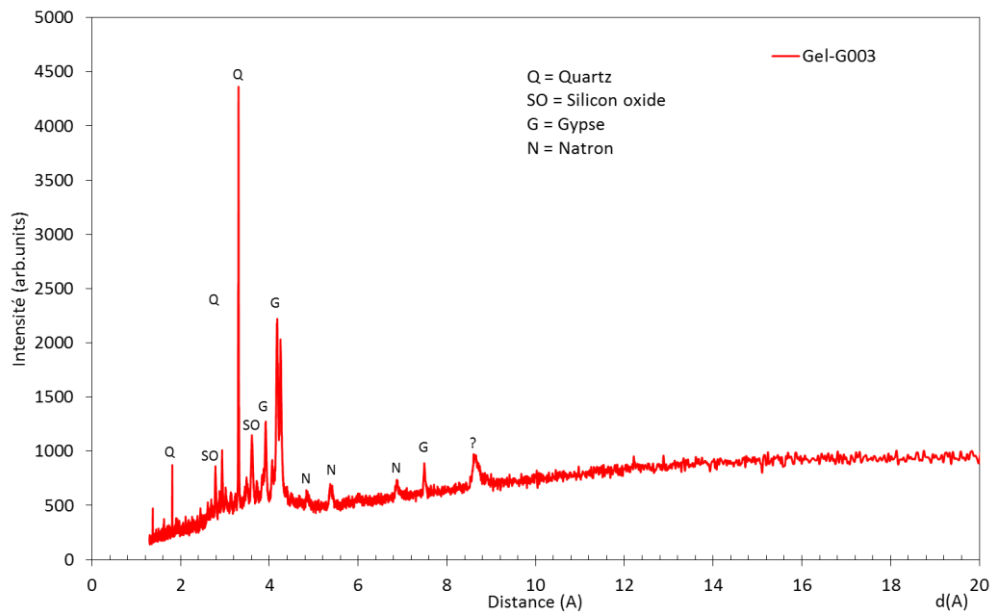
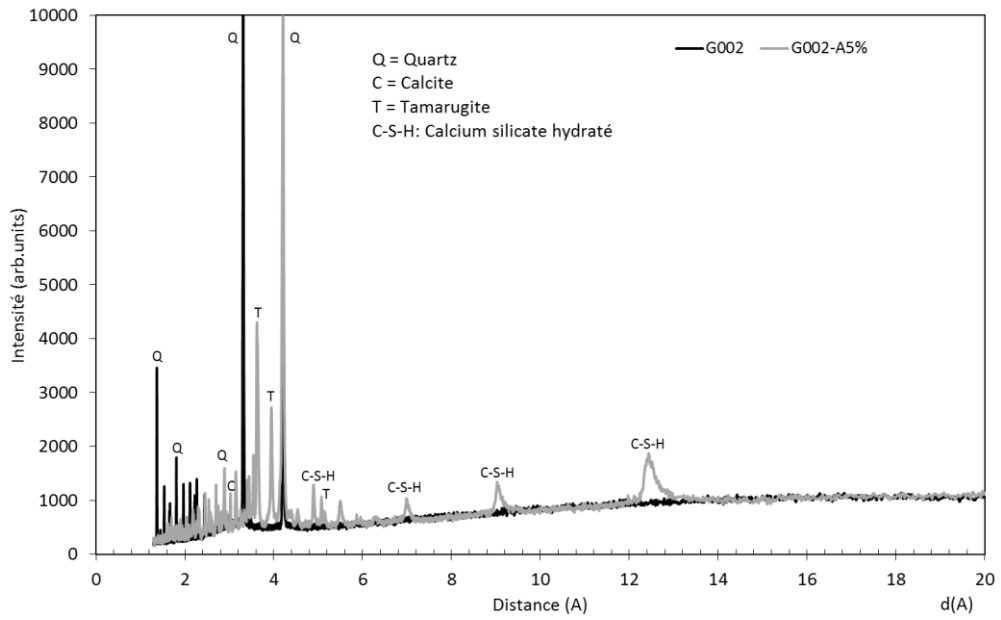
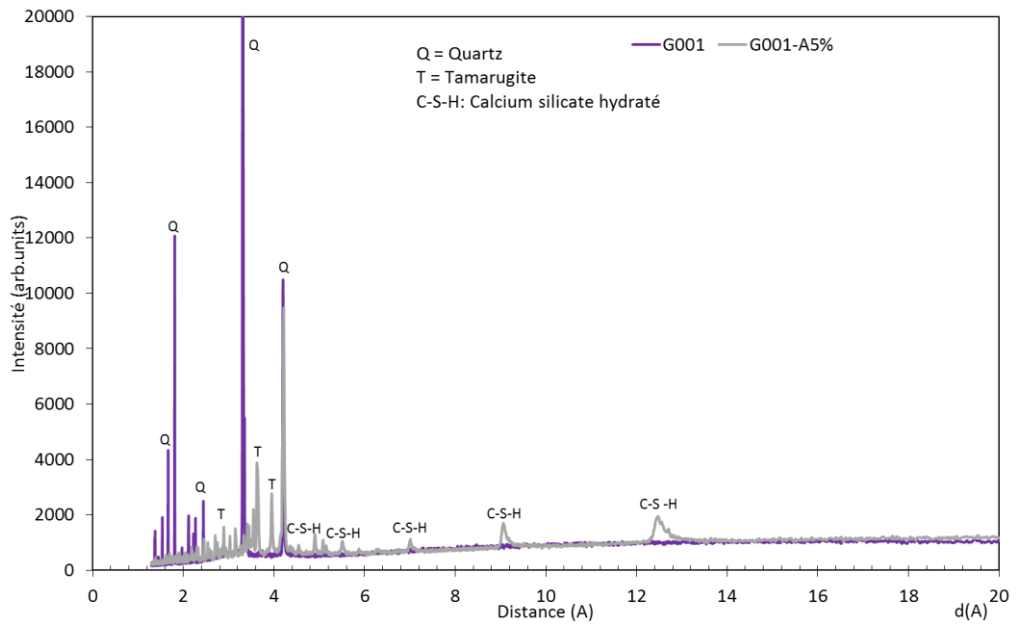


Figure 4-37 : Diagrammes de DRX du gel formé sur les échantillons G001, G002 et G003 en contact avec l'acide sulfurique (5%) à 7 jours

La figure 4.38 présente les diffractogrammes obtenus sur les échantillons G001, G002 et G003 après 168 jours d'immersion dans la solution acide sulfurique (5%). L'analyse est faite sur la matière lixiviée après 168 jours.

L'analyse DRX des échantillons montre différents produits de dégradation. Les diffractogrammes permettent aussi d'observer l'apparition de nouveaux pics. Pour l'échantillon G001, avant l'immersion, le Quartz (Q) est dominant. Après 168 jours d'immersion on note l'apparition de nouvelles phases telles que le Silicate de Calcium Hydraté (C-S-H) et la Tamarugite (T) ($\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Pour G002, les phases minéralogiques principales avant immersion sont la silice sous forme de Quartz (Q) et la Calcite (C). Après 168 jours d'immersion, la formation de Tamarugite, un aluminosulfate de structure sodique est identifiée à 5.52Å et 4.91Å . Le large pic observé à environ $12,60\text{Å}$, 4.55Å et 2.89Å correspond à un Silicate de Calcium Hydraté ($\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) faiblement cristallin. Les mêmes phases minéralogiques sont observées sur l'échantillon G003 avant et après immersion. On constate que ces trois échantillons contiennent approximativement les mêmes phases minéralogiques après 168 jours d'immersion à l'acide 5%.



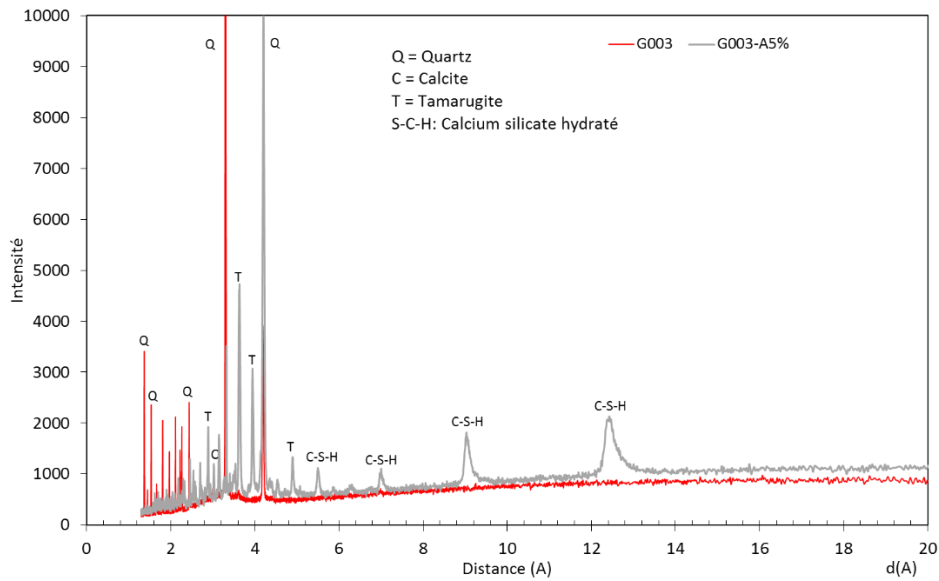


Figure 4-38 : Diagrammes de DRX des échantillons G001, G002 et G003 en contact avec l'acide sulfurique (5%) à 168 jours

4.4.1.2 Attaque au sulfate d'aluminium

4.4.1.2.1 Apparence visuelle des échantillons

La figure 4.39 montre les conséquences de l'immersion complète des échantillons dans les solutions de sulfate d'aluminium à 5% et à 10%. L'auscultation visuelle des mortiers à base de ciment Portland montre la présence d'une couche superficielle blanchâtre. Les mortiers C001 immergés dans la solution sulfate à 10% montrent une légère desquamation. Cependant, la surface des autres échantillons ne présente aucun signe d'altération dans les solutions $[(Al_2(SO_4)_3, (5\% \text{ et } 10\%)]$. On note toutefois la formation de petits points blancs à la surface des mortiers U001, U002 et d'une très fine couche blanche à la surface des mortiers G001, G002 et G003. Ces petits points et couche superficielle peuvent être dus à une efflorescence (carbonatation des alcalins en surface) ou à la réaction du sulfate avec la matrice. L'efflorescence est souvent observée dans les matériaux alcali activés en raison de la migration de l'ion sodium Na^+ à la surface. Les solutions sont renouvelées tous les 15 jours et on ne constate aucune dérive du pH qui reste à 3-4 durant ces 15 jours. Le sulfate d'aluminium est un bon tampon, il ne libère pas de produit.

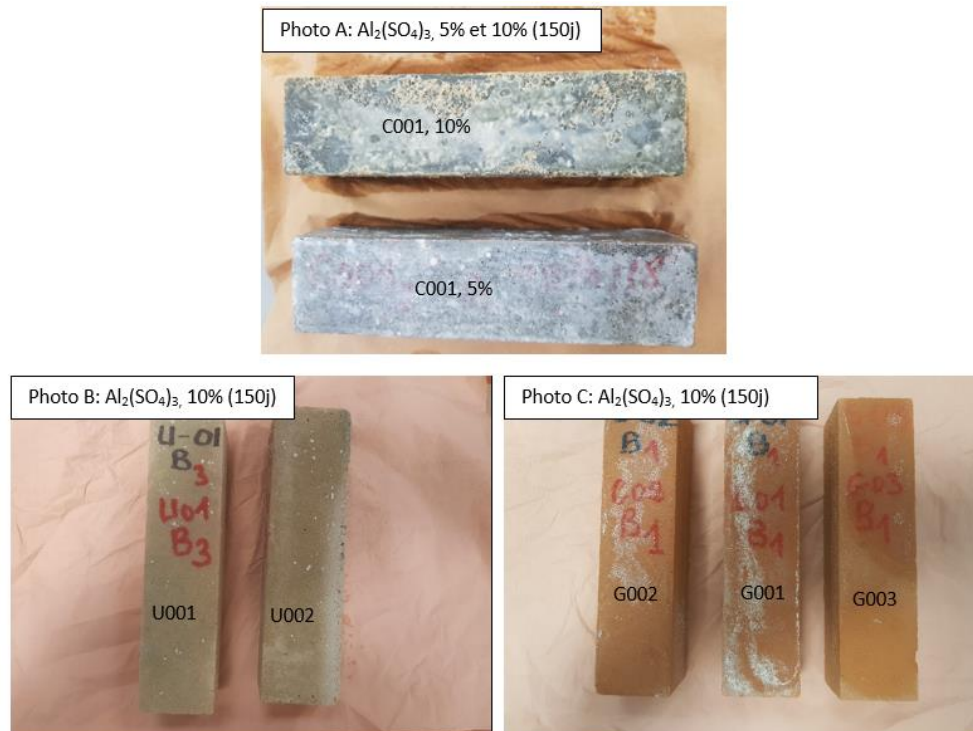


Figure 4-39 : Observation visuelle de la surface des échantillons immergés dans des solutions de sulfate d'aluminium à 5% et à 10%

4.4.1.2.2 Suivi de masse

La figure 4.40 présente l'évolution de la masse des mortiers immergés dans les solutions de sulfate d'aluminium à 5% et à 10% pendant 168 jours.

Dès les premiers jours d'immersion dans la solution sulfate d'aluminium à 5%, on constate une augmentation de masse pour l'ensemble des échantillons, excepté C001 dont l'augmentation reste très faible. Cet échantillon n'a subi qu'un très léger gain de masse durant toute sa phase d'immersion (1.3% à 168 jours). Les échantillons U001 et U002 ont respectivement subi un gain de masse de 2.7% et 1.6% à 7 jours. Au-delà de cette échéance, leur masse n'a quasiment pas évolué. Les échantillons G001, G002 et G003 sont ceux qui ont les gains de masse les plus importants dès les premiers jours. A 7 jours, leur gain est respectivement de 6.8%, 9.2% et 9.6%. Au-delà de cette échéance leurs masses n'ont que très légèrement diminuées et sont par la suite restées constantes entre 35 et 168 jours. On constate donc que pour l'ensemble des échantillons, excepté C001, le gain de masse n'a eu lieu que durant les 7 premiers jours d'immersion.

On constate également les mêmes tendances dans la solution de sulfate d'aluminium à 10%. Les gains de masse les plus élevés n'ont eu lieu que durant les 7 premiers jours d'immersion. A 7 jours, on obtient pour C001 un gain de 1.5%. Hormis C001, les échantillons U001 et U002 sont ceux qui ont les gains de masse les moins importants. A 7 jours, on obtient pour U001 un gain de 2.6% qui passe à 3% à 168 jours. Pour U002, à 7 jours, on obtient un gain de 2.2% qui passe à 2.7% à 168 jours. Les échantillons G001, G002 et G003 ont respectivement un gain de 6.4%, 8.3% et 9.6% à 7 jours. Au-delà de 14 jours, G001 subit une légère diminution de masse. Cependant, entre 21 et 168 jours, la masse des échantillons G002 et G003 est restée quasiment constante.

On constate donc globalement un même gain de masse dans les solutions de sulfate d'aluminium à 5% et à 10%. Comme précédemment, ces gains de masse qui semblent être liés à la porosité des échantillons correspondent au remplissage de cette dernière.

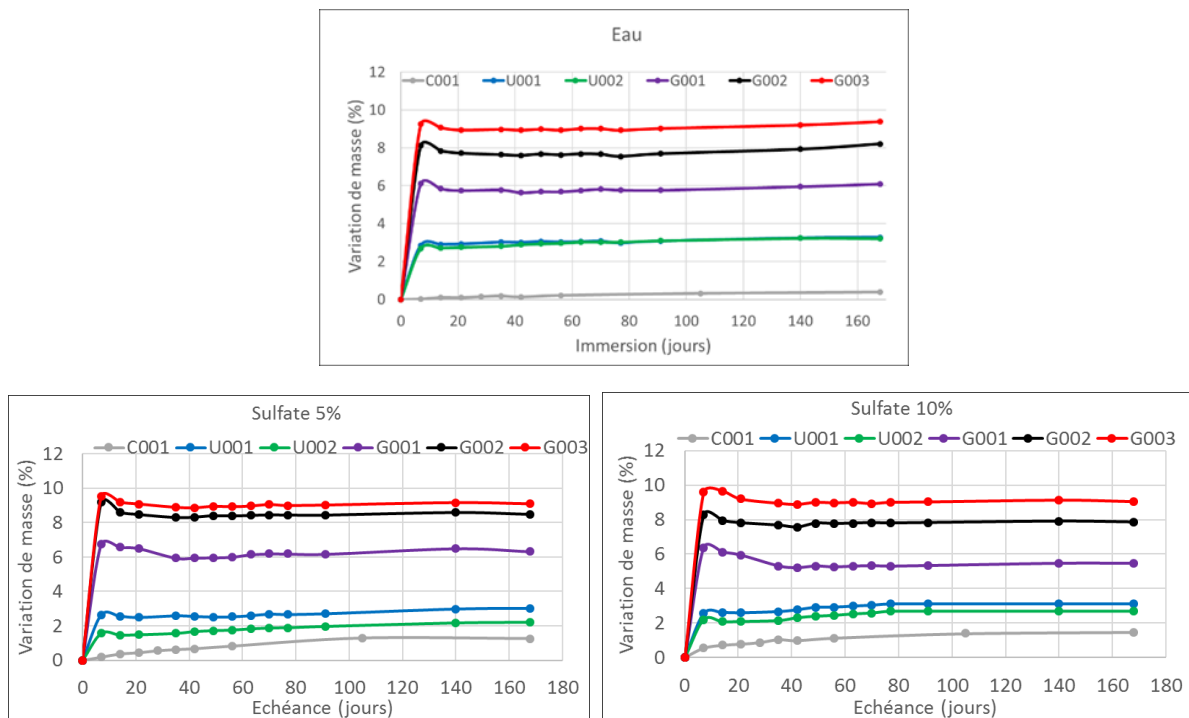


Figure 4-40 : Variation de masse des mortiers immergés dans l'eau et dans une solution de sulfate d'aluminium à 5% et à 10%

Comme précédemment, quand on enlève la perte liée à l'absorption d'eau on obtient les résultats présentés à la figure 4.41. Les résultats montrent que les gains de masse observés sont uniquement liés à l'absorption d'eau et non à un effet de l'exposition au sulfate.

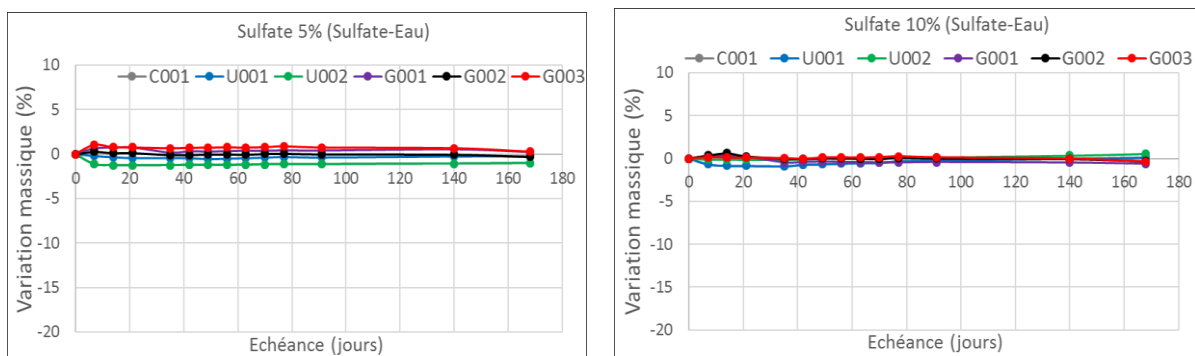


Figure 4-41 : Variation de masse des mortiers après déduction de la quantité d'eau absorbée dans la porosité

4.4.1.2.3 Variation dimensionnelle

Les résultats de variation dimensionnelle des échantillons immergés dans les solutions de sulfate d'aluminium à 5% et à 10% sont présentés sur la figure 4.42.

D'après ces résultats, on constate que les mesures n'indiquent ni gonflement ni perte de longueur des échantillons immergés dans les solutions de sulfate d'aluminium à 5% et à 10%. On constate donc que les gains de masse élevés mesurés précédemment sur les échantillons G001, G002 et G003 correspondent au remplissage de la porosité avec un gonflement très faible.

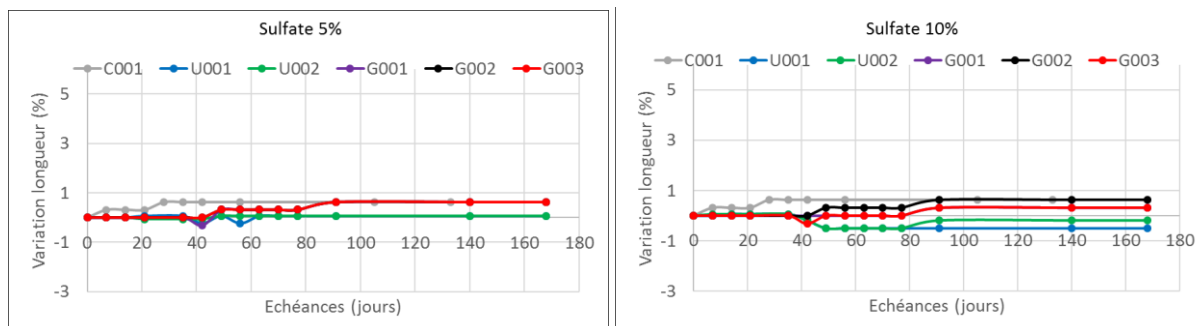


Figure 4-42 : Variation de longueur des mortiers immergés dans une solution de sulfate d'aluminium à 5% et à 10%

4.4.1.2.4 Variation de la vitesse ultrasonore

La figure 4.43 présente les résultats de la variation de la vitesse ultrasonore des échantillons immergés dans des solutions de sulfate d'aluminium à 5% et à 10%.

Dans la solution de sulfate d'aluminium à 5%, le mortier C001, qui était initialement mûré dans l'eau, n'a subi aucune variation de vitesse ultrasonore. On note une augmentation importante de la vitesse ultrasonore des échantillons U001 et U002 dès les premiers jours d'immersion. A 7 jours d'immersion, leur vitesse ultrasonore a respectivement augmenté de 19% et de 23.4%. Au-delà de cette échéance, U001 voit cette variation augmenter pour atteindre 22.3% à 168 jours. Cependant l'augmentation de vitesse ultrasonore de U002 est plus importante. A 168 jours, sa vitesse ultrasonore a augmenté de 38.4%. Ces augmentations de vitesse peuvent être dû à une hydratation des laitiers dès les premiers jours d'immersion dans la solution de sulfate à 5%. Comparés aux laitiers activés, les mortiers G001, G002 et G003 ont des variations de vitesses ultrasonores moins importantes. A 7 jours d'immersion, leurs vitesses ultrasonores ont respectivement augmenté de 3.3%, 7.3% et 4%. Au-delà de cette échéance, les vitesses ultrasonores des échantillons G002 et G003 sont quasiment restées stables. Cependant on constate que l'échantillon G001 ne contenant pas d'addition ettringitique a subi une légèrement diminution entre 7 et 77 jours.

On constate également les mêmes tendances dans la solution de sulfate d'aluminium à 10%. La vitesse ultrasonore de C001 n'a quasiment pas varié. Comme précédemment, on note une augmentation importante de la vitesse ultrasonore des échantillons U001 et U002 dès les premiers jours d'immersion. A 7 jours, on obtient pour U001 une augmentation de 25.6% qui passe à 37.4% à 168 jours. Pour U002, on obtient une augmentation de 43.8% qui passe à 49.6% à 168 jours. Les échantillons G001, G002 et G003 ont les variations de vitesses ultrasonores les plus faibles. A 7 jours d'immersion, leurs vitesses ultrasonores ont respectivement augmenté de 4%, 6% et 1.2%. Au-delà de cette échéance, les vitesses des échantillons G002 et G003 sont quasiment restées stables tandis que celle de G001 a légèrement diminuée.

Ces résultats montrent que les échantillons ne sont pas vulnérables à l'attaque au sulfate d'aluminium à 5% et à 10%.

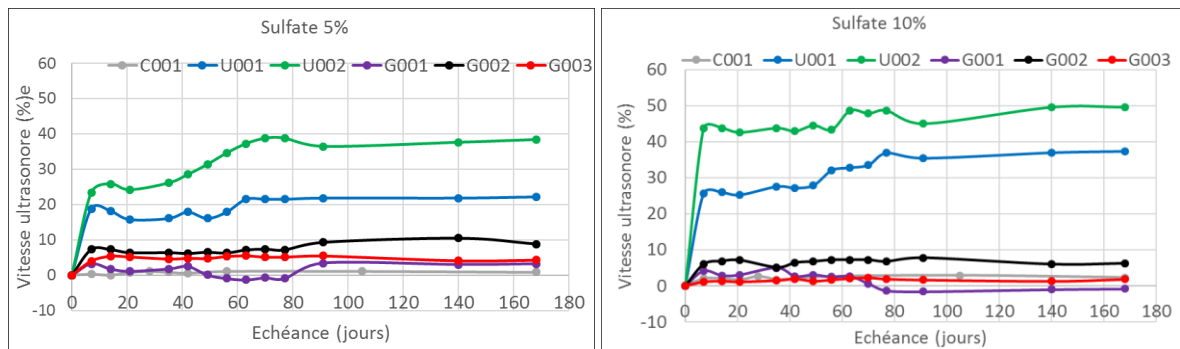


Figure 4-43 : Variation de la vitesse ultrasonore des mortiers immergés dans une solution de sulfate d'aluminium à 5% et à 10%

4.4.1.2.5 DRX

Des prélèvements de surface des échantillons C001 qui étaient en contact avec la solution de sulfate d'aluminium à 10% sont examinées par diffraction des rayons X (DRX). La matière recueillie est celle qui s'est formé à la surface des échantillons après 168 jours d'immersion. La matière recueillie est d'abord séchée à 105°C pendant 24h puis finement broyée, passant en totalité au tamis de 125µm. Aucune matière n'a pu être récupérée pour les échantillons C001 immergés dans la solution de sulfate d'aluminium à 5%.

Quant aux autres échantillons U001, U002, G001, G002 et G003, aucune matière n'a été récoltée dans les solutions de sulfate d'aluminium à 5% et à 10%, la surface n'étant pas altérée.

La figure 4.44 présente les diffractogrammes obtenus sur les échantillons C001 après 168 jours d'immersion dans la solution de sulfate d'aluminium à 10%. Les phases minéralogiques principales après 168 jours d'immersion sont le quartz (Q), la Bassanite (B1) qui est un sulfate de calcium hémihydraté ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) et le Bayerite (B2) de composition $\text{Al}(\text{OH})_3$. La Bassanite (B1) est identifié à $[5.98\text{Å}, 3.46\text{Å}, 2.79\text{Å}]$ et le Bayerite (B2) est identifié à $[4.36\text{Å}, 3.19\text{Å}, 1.98\text{Å}]$.

La formation de la Bassanite est très probablement due à la décalcification de la phase C-S-H de l'échantillon provoquée par l'attaque au sulfate d'aluminium à 10%. Cependant, cette légère décalcification n'est que superficielle, elle n'induit pas une baisse de la vitesse ultrasonore de l'échantillon C001.

L'hydroxyde d'aluminium $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ est simplement lié à la précipitation de l'aluminium apporté par le sulfate d'aluminium.

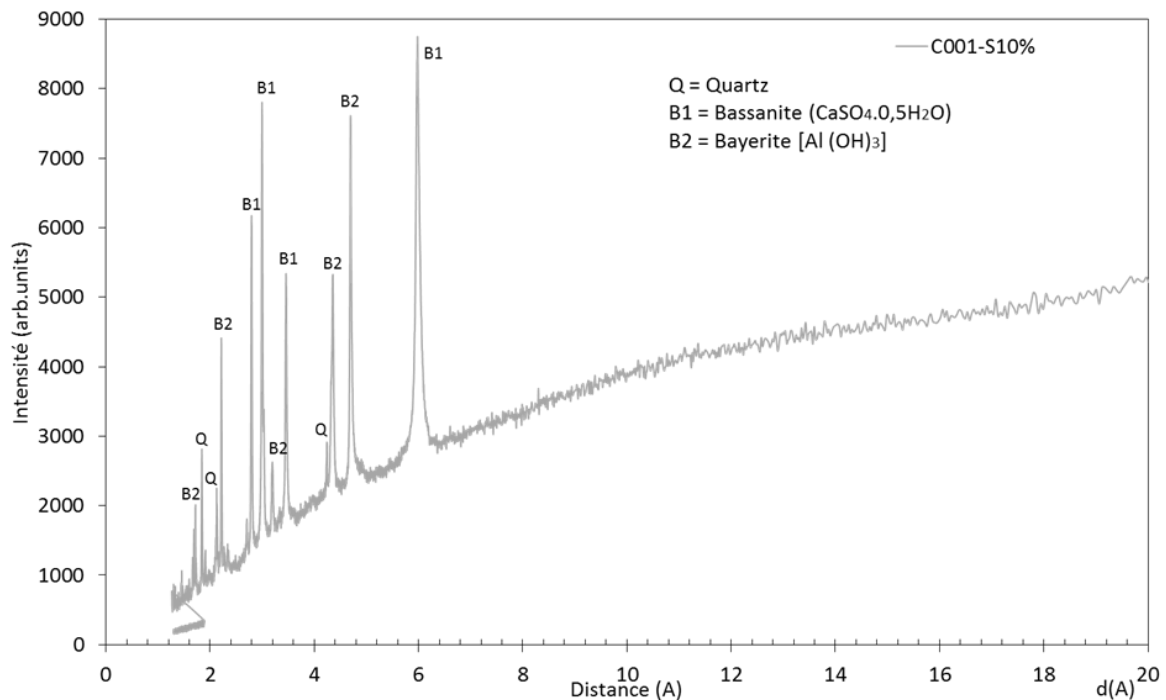


Figure 4-44 : Diagrammes de DRX du prélèvement de surface de l'échantillon C001 en contact avec le sulfate d'aluminium à 10% à 150 jours

4.4.2 Discussions

Le mortier de ciment Portland C001 dans la phase de maturation est initialement immergé dans l'eau pendant 28 jours, ce qui fait qu'il est déjà saturé en eau avant le début de l'essai d'immersion des échantillons. En conséquence, dans les solutions acides à 5% et à 10%, les mortiers de ciment Portland C001 ont subi une perte de masse continue. Ces pertes de masse sont dues à un phénomène de lixiviation qui s'accroît avec le temps et conduisent à une érosion des mortiers. Les mortiers ont été gravement détériorés. On constate un déchaussement important des quartz. Après 35 jours d'exposition aux solutions acides, les mortiers C001 s'ont complètement désagrégés. Des produits de réaction découlent de cette dégradation. La réaction entre l'hydroxyde de calcium ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ou le Ca lixivié présent dans ces échantillons et l'acide sulfurique peut former du gypse. Ces résultats sont en accord avec ceux de Zhang et al. (2018) qui ont montré que ces composés formés pouvaient entraîner une perte de résistance, une expansion et une fissuration, mais également une desquamation des couches de surface des mortiers de ciment Portland. La détérioration est attribuée à l'effet de couplage de H^+ et SO_4^{2-} . D'une part, l'attaque H^+ conduit à la décomposition de produits d'hydratation tels que le C-S-H et l'ettringite et à leur conversion ; d'autre part, le SO_4^{2-} réagit avec les produits d'hydratation du ciment pour générer du gypse, ce qui provoque la corrosion expansive de la microstructure (Sata et al., 2012). L'attaque acide conduit ainsi à la précipitation du gypse et à la décalcification du C-S-H (Sata et al., 2012). La décalcification du C-S-H détruit la capacité de liaison du C-S-H et entraîne une perte d'adhérence et de résistance dans le mortier. D'après Aliques Granero (2018), le processus de corrosion dans un système OPC est un phénomène semblable à l'érosion. La solution acide entre d'abord en contact avec la surface de l'échantillon et initie l'attaque par un processus d'échange ionique entre H_3O^+ de la solution acide et Ca^{2+} venant principalement de la portlandite présente dans l'échantillon. Cela induit une diminution du pH local près de la surface exposée, provoquant une

déstabilisation du liant. En conséquence, le gel C-S-H dans la surface exposée à l'acide subit un type d'appauvrissement en calcium connu sous le nom de phénomène de décalcification, induisant la formation d'un hydrogel de silice amorphe. Le C-S-H modifié devient un gel de silice soluble dans l'acide instable, ramollissant la couche corrodée. Pendant ce temps, les ions Ca^{2+} diffusant vers la solution réagissent avec les ions SO_4^{2-} dans la solution acide et commencent à former des cristaux de gypse dans les régions proches de la surface. Le gypse expansif formé génère des contraintes internes qui se propagent dans toute la partie la plus faible, qui est, dans ce cas, la couche corrodée, ce qui entraîne son effritement. Enfin, ce processus permet à l'acide sulfurique d'attaquer la surface nouvellement exposée jusqu'à ce que l'échantillon se détériore complètement.

Ainsi, ce phénomène se traduit par une importante perte de longueur des échantillons. La diminution importante de la vitesse ultrasonore du mortier C001 (figure 4.35) est due à la lixiviation, ainsi qu'à la dissolution des substances calciques de la pâte de mortier, ce qui entraîne une augmentation de la porosité de l'échantillon et une diminution de la cohésion entre les agrégats. Avec l'acide sulfurique à 10%, les endommagements sont plus sévères. Les processus de désagrégation du ciment Portland sont fonction de la concentration de la solution acide (Gagné, 2004). La détérioration de la pâte de l'échantillon C001 est sévère et elle part de l'extérieur et se poursuit vers l'intérieur, entraînant des dommages de la structure interne et finalement une rupture complète de la matrice (Chen et al., 2013). La couche superficielle des mortiers cimentaires est ramollie et endommagée. Aucun pic caractéristique de la portlandite et de l'ettringite n'a été détecté à l'analyse DRX de C001, suggérant la conversion de la portlandite et de l'ettringite en gypse. Cela est conforme aux résultats d'Attiogbe et Rizkalla (1988).

Immergés dans la solution acide sulfurique à 5%, U001 et U002 ont enregistré un gain de masse. Les échantillons qui ont les porosités les plus importantes sont ceux qui ont les gains de masse les plus importants. Ce gain est donc dû à une saturation de la porosité de la matrice (sans incidence sur la longueur des échantillons) et au dépôt de gypse se formant suite à la réaction entre le laitier (ou plus précisément le Ca du laitier) et l'acide sulfurique. Les laitiers activés subissent une hydratation importante durant leurs premiers jours d'immersion entraînant une augmentation de leur vitesse ultrasonore. A 168 jours, on note la formation de gypse. La formation de gypse a aussi été rapporté dans les travaux de Lee et Lee, (2016) et Allahverdi et Skvara, (2005) lorsque les matériaux contiennent un liant riche en calcium. Cette formation de gypse est dû à la réaction entre le cation calcium (Ca^{2+}) dissous et l'anion sulfate (SO_4^{2-}) qui pénètre dans l'échantillon à partir de la solution acide. Le changement de longueur est essentiellement lié à un gonflement (figure 4.34). Au-delà de 35 jours d'immersion, U001 et U002 présentent de légers écaillages et des fissures de surface plus ou moins grandes. Malgré ces fissures aux bords des échantillons, les vitesses ultrasonores ne sont pas affectées jusqu'à 56 jours d'immersion. Ce qui indique que le cœur de l'échantillon reste intact. On note même une légère hausse de leur vitesse ultrasonore jusqu'à 56 jours. D'après (Bernal et al., 2012), l'augmentation de la résistance peut être due à la maturation qui a lieu au cœur du mortier. Ces bonnes performances de ces matériaux exposés aux solutions acides sulfuriques (5% et 10%) sont dues aux faibles teneurs en Ca dans le laitier comparé au ciment Portland (Bakharev et al., 2003). Ces résultats sont en accord avec ceux de Allahverdi et Skvara, (2001), Bernal et al. (2012), Bakharev et al. (2003), Shi, (2003), Shi et Stegemann, (2000) qui ont tous montré que les matériaux à base de laitier activé résistent mieux à l'attaque acide sulfurique que ceux à base de ciment Portland et que leurs pertes de résistances sont faibles.

Dans la solution acide sulfurique à 10%, on obtient un gonflement des échantillons U001 et U002 suivie par une perte de masse élevée. De grandes fissures aux bords des échantillons sont également observées. La surface des échantillons est fortement attaquée par l'acide. Entre les grains de sable, la surface est couverte d'une couche blanche très dense. Les grains de sable se retrouvent très peu liés par la matrice et se détachent très aisément. La surface des échantillons présente d'importants écaillages et fissures. On note une forte détérioration des échantillons, les dommages sont produits à une plus grande profondeur. Contrairement à C001 qui se désagrège dans la solution acide, les échantillons U001 et U002 restent monolytiques mais s'érodent.

En effet, la solution acide entre d'abord en contact avec les surfaces des échantillons, abaissant le pH local dans la zone proche de la surface du mortier en raison d'un processus d'échange d'ions entre H_3O^+ et Ca^{2+} . Comme dans le cas du mortier OPC, cela entraîne une baisse ou déplétion calcique du gel C-A-S-H. La réaction d'échange d'ions se produit avec une attaque électrophile des liaisons Si-O-Al par des protons acides, entraînant la formation d'une charpente imparfaite hautement siliceuse dans la surface exposée (Allahverdi et Skvára 2005). Pendant ce temps, les ions Ca^{2+} diffusant vers la solution acide réagissent avec les ions SO_4^{2-} dans la solution, entraînant le dépôt de cristaux de gypse sur la surface de l'échantillon. Contrairement au C-S-H soluble dans l'acide observé dans le mortier OPC, le C-A-S-H du mortier au laitier activé est moins soluble dans l'acide, permettant à la couche altérée de rester plus stable à la surface du mortier. Les mortiers contenant du C-A-S-H ont un pH à l'équilibre plus élevé retardant la réaction. On pourrait s'attendre à ce que cette couche altérée agisse comme une couche protectrice, inhibant ainsi le processus de corrosion. Néanmoins, cette couche est assez perméable et la pénétration de l'acide s'est produite sans aucun obstacle, provoquant une augmentation de l'épaisseur de la couche altérée. Le gypse expansif génère des contraintes se propageant à travers la zone altérée plus faible, induisant des fissures sur les bords de l'éprouvette en diagonale. La progression de la solution acide pénétrant l'échantillon au fil du temps provoque une détérioration progressive du mortier, exprimée comme un énorme phénomène d'expansion. L'échantillon s'érode lorsque l'acide a atteint le cœur. La différence entre le processus de dégradation dans les laitiers activés et le ciment Portland est probablement due à la nature des composés contenant du calcium formés dans le mortier de laitier activé, tels qu'un gel C-S-H à faible teneur en calcium (C-A-S-H), les hydrotalcites et C_4AH_{13} (Huanhai et al., 1993 ; Puertas et al., 2007 ; Bernal et de Gutiérrez, 2011) qui sont différents de la portlandite et de l'ettringite formés dans le ciment Portland. Les dommages sont principalement dus à la formation de gypse qui est le produit de réaction. La couche de gypse précipitée est facilement lessivée ce qui induit une perte de masse considérable. Pendant que l'attaque se poursuit, une grande partie des composants du laitier est par la suite décomposée et lessivée.

Après l'attaque acide, la plupart des produits trouvés dans les échantillons sont de nouveaux produits, ce qui indique la faible résistance des mortiers au laitier activé aux attaques acides. Ceci se traduit par d'importantes pertes de vitesses ultrasonores des échantillons. Comme le montre les diffractogrammes de DRX, l'ettringite n'a pas été trouvé dans les échantillons. Ceci pourrait être dû à un séchage très important de la matière. D'autre part, ceci pourrait être dû au faible rapport Ca/Si des liants (Ismaël et al., 2013) et de la faible quantité d'Al disponible pour la formation d'ettringite. Ces résultats vont dans le sens de ceux de Lee et Lee, (2016) qui n'ont pas identifié la formation de l'ettringite après l'attaque acide de matériaux à base de laitiers activés.

On constate toutefois que comparé à U001, le mortier U002 dont la porosité est moins importante résiste mieux à l'attaque acide.

Dans le cas des mortiers laitier/métakaolin exposés à la solution acide sulfurique à 5%, on observe un gain de masse des échantillons G001, G002 et G003 durant les 7 premiers jours d'immersion (figure 4.32). Ce gain est dû au remplissage de la porosité. Cependant, en découplant l'effet de l'acide et de l'absorption d'eau les mortiers subissent des pertes de masse durant les 7 premiers jours. Cette perte de masse des échantillons est due à un phénomène de lixiviation. Dans la solution acide à 10%, la lixiviation totale des mortiers a été stabilisée dès les 7 premiers jours d'immersion. Ceci montre la sévérité de l'acide à 10%. Malgré leur porosité et absorption capillaire à l'eau élevées, ces échantillons ont des pertes de masse moins élevées que le mortier de ciment Portland C001. Ces faibles pertes de masse s'expliquent par leur faible teneur en calcium comparée à celle des mortiers à base de ciment. On constate même que l'échantillon G003 contenant une très faible teneur en Ca et dont la porosité est très élevée (34%) est celui dont la perte de masse est plus faible à l'acide sulfurique à 10%. Comparé à G001 et G002, l'endommagement moins élevé de G003 peut très probablement être attribué à l'utilisation de l'hydrofuge et à son effet entraîneur d'air favorable à l'effet vase d'expansion, qui évite que le mortier ne se dégrade (sous l'effet de la croissance cristalline).

Dans la solution acide sulfurique à 5% il y'a la formation d'une couche superficielle (gel) dans les 7 premiers jours d'immersion. Cette couche constitue une barrière qui empêche toute corrosion supplémentaire des noyaux internes non corrodés. Ce gel dense pourrait ralentir la diffusion de l'acide dans la matrice dès les premiers jours. Ces résultats sont en accord avec ceux de Shi et Stegemann, (2000) et de Shi, (2003) qui ont montré que le mécanisme de dégradation à l'attaque acide des matériaux alcali activés entraîne la formation d'un gel siliceux dense qui ralentit la diffusion de l'acide dans la matrice. On constate, dans cette étude, que les mortiers G001, G002 et G003 produisent une couche protectrice dense de gel tandis que les mortiers de ciment Portland C001 laissent une couche poreuse. Une teneur différente en calcium pourrait être responsable de cet effet. Cependant, le gel formé révèle la présence du Quartz, du Gypse et une grosse partie amorphe visiblement siliceuse (figure 4.37). Après 168 jours d'immersion on note l'apparition de nouvelles phases telles que le Silicate de Calcium Hydraté (C-S-H) et la Tamarugite ($\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), un aluminosulfate de structure sodique. Du natron ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) est également identifié dans G003. La présence du natron pourrait indiquer une carbonatation de l'éprouvette ou de l'échantillon lors de la phase de séchage de la matière. On remarque ainsi, que les matériaux AAM à base de laitier/métakaolin peuvent produire des gels C-S-H durant l'attaque acide. Ismail et al. (2014) ont montré que le gel C-S-H formé est probablement du gel C-A-S-H. Cette attaque engendre la précipitation du gypse durant les 7 premiers jours d'immersion et la décalcification des C-S-H aux âges plus avancés. La présence du Tamarugite traduit une désalumination qui induit la dépolymérisation du réseau. Cette désalumination est liée à une substitution des cations par les H^+ , et engendre la formation de précipités de cations dans la solution. Ainsi la solution acide pénètre dans les pores et affaiblit les liaisons chimiques. La diminution de la vitesse ultrasonore observée dans ces échantillons durant l'attaque acide s'explique par cette dépolymérisation. Malgré leur perte de vitesse ultrasonore très élevée, on constate que les échantillons G001, G002 et G003 à base de laitier/métakaolin sont les seuls à pouvoir résister jusqu'à 168 jours d'immersion à la solution acide à 10%. L'auscultation visuelle de la surface des échantillons G001, G002 et G003 montre qu'elle est légèrement corrodée. Ceci pourrait être dû à une lixiviation du calcium et du sodium : les cations de sodium, présents pour l'équilibre des charges, sont remplacés par les H^+ de la solution qui attaquent en même temps les liaisons Si-O-Al et en éjectent l'aluminium. Cependant on n'observe ni gonflement ni fissuration externe des mortiers, ce qui est cohérent avec le fait que les variations de longueur mesurées sont très faibles. Les dommages superficiels sont

nettement inférieurs à ceux des mortiers à base de ciment Portland et de laitiers activés. Ces mortiers ont un ration Ca/Si plus faible que celui du ciment portland, ce qui rend leur structure moins sensible à la dissolution dans un milieu acide.

Pour l'attaque au sulfate d'aluminium concentré à 5% et à 10%, on constate dès les 7 premiers jours d'immersion, une augmentation de masse pour l'ensemble des échantillons, excepté C001 dont l'augmentation reste très faible. Comme précédemment, ces gains de masse correspondent au remplissage de la porosité, les échantillons les plus poreux sont ceux qui ont les gains de masse les plus élevés. En découplant l'effet du sulfate et de l'absorption d'eau les mortiers ne subissent pas de gain de masse. Ce qui est cohérent avec les mesures de variation de longueur qui ne montrent pas de gonflement des échantillons. L'auscultation visuelle des mortiers à base de ciment Portland montre la présence d'une couche superficielle blanchâtre et une légère desquamation (figure 4.39). Après 168 jours d'immersion dans la solution sulfate d'aluminium à 10%, l'analyse DRX révèle la présence de phases minéralogiques telles que la Bassanite (Gypse), un composé de sulfate de calcium hémihydraté ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) et le Bayerite (B2), un minéral de composition $\text{Al}(\text{OH})_3$.

La formation du gypse est très probablement due à la décalcification de la phase C-S-H de l'échantillon provoquée par l'attaque au sulfate d'aluminium à 10%. Cependant, cette légère décalcification n'est que superficielle, elle n'induit pas une baisse de la vitesse ultrasonore de l'échantillon C001.

La surface des autres échantillons ne présente aucun signe d'altération. On note toutefois la formation de petites taches blanches à la surface des mortiers U001, U002 et d'une très fine couche blanche à la surface des mortiers G001, G002 et G003. Ces petites taches blanches et fine couche superficielle peuvent être dus à l'efflorescence. Cette efflorescence observée sur la surface externe, peut-être dû à la réaction du sulfate avec la matrice. L'efflorescence est souvent observée dans les matériaux alcali activés en raison de la migration de l'ion sodium Na^+ à la surface. Néanmoins, le cœur des échantillons C001, U001 et U002 reste intact, aucune baisse de vitesse ultrasonore n'a été constatée. On remarque même une augmentation de celle-ci pour les mortiers à base de laitiers activés, due à une hydratation continue. La légère baisse de vitesse de G001 est à relier à l'absence d'addition ettringitique et donc à une géopolymérisation moins avancée. Les mortiers à base de laitiers activés ont montré de meilleures performances que les autres mortiers en raison de la différence de composition chimique. Ces résultats sont en accord avec ceux d'Aliques Granero (2018) mais dans le cas de l'attaque au sulfate de sodium. Cet auteur a montré que l'attaque au sulfate de sodium n'a aucune influence sur la microstructure des systèmes de laitiers activés. Aucune expansion n'a aussi été observée, montrant une grande résistance de ces systèmes à l'attaque au sulfate de sodium.

4.4.3 Conclusions

Les conclusions du test d'attaque à l'acide sulfurique obtenues dans ce projet sont les suivantes :

- Les résultats révèlent différents processus de détérioration dans les trois systèmes, le taux de corrosion augmentant avec l'augmentation de la concentration d'acide et du temps d'exposition.
- Les échantillons de ciment Portland ont montré une grande perte de masse et une importante diminution de leurs dimensions, aboutissant finalement à leur désintégration complète (dans le cas de la concentration d'acide sulfurique à 10% après 168 jours d'exposition).

- Les échantillons à base de laitiers activés sont caractérisés par une expansion avec des gains de masse et de dimensions, entraînant finalement des fissures internes mais en conservant l'intégrité des échantillons.
- Bien que les processus de détérioration des systèmes OPC et de laitiers activés soient différents, le gypse se révèle être le principal produit de l'attaque acide. La différence pourrait probablement être liée à la nature du gel C-S-H dans le système OPC, qui est différent du C-A-S-H dans le système des laitiers activés notamment concernant le pH des systèmes laitiers activés caractérisés par un pH plus faible.
- Quant au système laitier/métakaolin, un léger changement a été détecté en terme d'inspection visuelle. De légers changements de masse et de dimensions ont également été observés, suggérant que le matériau était capable de résister à l'attaque acide. Une importante diminution de la vitesse ultrasonore a cependant été observée, indiquant une corrosion du système conduisant à sa perte de résistance. Malgré les faibles changements de masses et de dimensions, le système laitier/métakaolin n'a pas pu conserver ses résistances.
- La dégradation est essentiellement due à la déstabilisation du C-S-H et du C-A-S-H puis à la formation de gypse lors de la réaction du sulfate avec le calcium libéré.

Les conclusions du test au sulfate d'aluminium sont les suivants :

- Les échantillons de ciment Portland ont montré la formation d'une couche blanche superficielle composée de gypse et de bayerite. Ils restent résistants à cœur. Aucune chute de vitesse ultrasonore n'a été détecté.
- Quant aux systèmes laitiers activés et laitier/métakaolin, aucun changement n'a été détecté en terme d'inspection visuelle. Une importante augmentation de la vitesse ultrasonore du système laitiers activés a cependant été observée en raison de la resaturation et de l'hydratation continue des échantillons. L'attaque au sulfate d'aluminium a peu d'effet. Les sulfates présents ne parviennent pas à déstabiliser les C-S-H et C-A-S-H.

Les résultats montrent que la sévérité de l'attaque à l'acide sulfurique est plus élevée que celle induite par le sulfate d'aluminium. Avec l'attaque au sulfate d'aluminium, les changements insignifiants dans les masses et les dimensions des échantillons des trois systèmes, suggèrent que le matériau est capable de résister à l'attaque au sulfate d'aluminium.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale

Aujourd'hui, l'industrie de la construction est relativement ouverte à l'application de l'approche performantielle pour le choix des matériaux. Ce contexte a ouvert la porte à l'émergence d'un grand nombre d'innovations. La revue de la littérature montre ainsi tout l'intérêt que porte aujourd'hui la communauté scientifique internationale aux matériaux alcalis activés (AAM) comme composant des matériaux de construction.

C'est dans ce contexte que cette thèse a été réalisée. L'aptitude des AAM à remplacer le ciment Portland (OPC) pour la production de matériaux de construction pour le génie civil est abordée en focalisant sur différent aspect de la durabilité. La demande industrielle associée à ce travail a imposé un cahier des charges qui peut paraître contraignant mais elle a aussi encouragé la compréhension de certaines spécificités que présentent ces matériaux.

Deux principaux aspects ont été abordés dans ce projet de recherche : les propriétés physico-chimiques et mécaniques des AAM (chapitre 3) et leur durabilité (chapitres 4).

Plusieurs sources de laitiers (UKR et conventionnels) et de métakaolins ainsi que plusieurs compositions de solutions d'activation et d'adjuvants ont été utilisées. Leurs influences sur les propriétés et la durabilité ont été étudiées. L'objectif principal était de comprendre le comportement des AAM quelles que soient les matières premières utilisées afin de mieux anticiper sur ses dégradations lorsqu'ils sont soumis à des conditions d'exploitations sévères.

A partir de ce travail de thèse, les conclusions principales vis-à-vis des propriétés physico-chimiques et mécaniques et les performances vis-à-vis des tests de durabilité (carbonatation, gel dégel, attaque acide et sulfate) sont présentées en distinguant chaque type de liant : à base de laitier activé, de liant géopolymère ou du couplage laitier/métakaolin.

Les laitiers activés

Les résultats ont permis de montrer que certains mortiers de laitiers activés se caractérisent par des temps de prise plus court que ceux de l'OPC. Le temps de prise dépend du type de laitier utilisé et de la réactivité avec l'activateur alcalin. L'ajout de gypse dans ce type de liant constitue un paramètre d'ajustement vis-à-vis du temps de prise. Un excès de gypse semble cependant pénalisant. La formulation de ARG103 semble constituer un dosage satisfaisant. Globalement les laitiers formulés UKR, produit par le partenaire industriel, se caractérisent par un temps de prise ciblé court. Du point de vue économique, la réduction du temps de prise est un avantage pour la construction et la préfabrication.

Les pâtes de laitiers activés se caractérisent par un retrait chimique plus faible que celui de l'OPC et ne présentent pas une évolution similaire à celle de l'OPC. Curieusement, le gonflement de certaines pâtes de laitiers activés est constaté dans les premières heures de réaction puis le gonflement laisse place rapidement à un retrait. Trois mécanismes peuvent expliquer ces résultats. Un effet thermique sur la pâte en cours de réaction peut conduire à un tel résultat par dilatation thermique mais aucune augmentation notable de température n'est constatée durant l'essai. Ce phénomène semble plus probablement lié à une formation retardée de produits de réaction. Le gonflement est-il alors lié à

l'apparition d'une espèce minérale spécifique qui disparaît ensuite ? Dans ce cas, le gonflement temporaire serait suivi par un retrait chimique qui se développe sur toute la durée du test. La troisième possibilité est que la formation d'une espèce minérale avec gonflement est suivi d'une seconde réaction caractérisée par un fort retrait chimique. Trancher entre ces trois explications possibles nécessiterait des investigations plus précises.

Le retrait chimique des pâtes de laitiers activés, noté à 72 heures, dépend du type de laitier utilisé. Le retrait est plus grand en présence d'un laitier plus réactif. Comme pour le temps de prise, l'ajout de gypse affecte le retrait chimique. Un gonflement caractéristique prend le pas sur la cinétique de retrait. L'ajout de gypse constitue un paramètre d'ajustement vis-à-vis du retrait chimique.

Les mesures de retrait endogène au très jeune âge effectuées avec un moule ondulé montrent que les cinétiques de retrait des mortiers de laitiers activés sont assez différentes. Le rapport E/L ne suffit à expliquer ces différences et c'est bien la nature du laitier qui prédomine.

Pour la mesure du retrait « endogène + dessiccation » à l'état durci, deux protocoles de mesures ont été développés. Pour le premier protocole, les éprouvettes sont uniquement conservées dans des sacs plastiques mais ils ne sont pas scellés alors que pour le second protocole, les éprouvettes sont scellées uniquement avec du papier d'aluminium. Pour chaque protocole, les mortiers à base de laitiers activés présentent un retrait plus élevé que celui de l'OPC. Cependant, en présence du troisième protocole (éprouvettes scellées avec du papier aluminium et conservés dans des sacs plastiques), le retrait endogène s'avère moins important. Pour tous les protocoles utilisés, les échantillons conservés à 23°C (salle sèche) montrent des retraits plus élevés que ceux conservés à 20°C. Les mortiers de laitiers activés présentent un rapport E/L plus faible que celui de l'OPC et se distinguent par un retrait endogène significativement plus important.

Durant les cycles de séchage/immersion, les mortiers de laitiers activés et d'OPC présentent des variations de masse semblables. Le retrait de séchage (dessiccation) des mortiers de laitiers activés est plus élevé que celui de l'OPC.

Lors du test de retrait empêché, le développement rapide du retrait « endogène + dessiccation » des mortiers de laitiers engendre leur fissuration précoce. Les données produites à l'aide de ce test restent peu disponibles dans la littérature pour des mortiers de laitiers activés. Les résultats présentés constituent donc des travaux originaux. Ils permettent de mettre en évidence toute la pertinence du protocole de mesure de retrait empêché proposé dans notre étude.

L'étude des propriétés telles que la porosité et l'absorption capillaire a permis de caractériser la structure porale des différents mortiers et ainsi souligner les différences de morphologie obtenues entre les laitiers activés et l'OPC. Les mortiers à base de laitiers activés formulés avec un rapport E/L plus bas ont des porosités ouverte proches de celles des mortiers d'OPC. L'ajout d'une quantité modérée de gypse permet, malgré un rapport E/L plus élevé, de réduire leur porosité. Les résultats ont montré que la substitution du carbonate de sodium par le fluorure de sodium permet de réduire la porosité.

Le protocole de mesure de l'absorption capillaire s'avère particulièrement adapté. Les mortiers de laitiers activés uniquement avec le silicate de sodium liquide, plus réactif, et sans additifs ont développé une absorption capillaire et une sorptivité plus élevées que celles de l'OPC. En outre, la porosité saturée en eau des mortiers de laitiers activés est proche de celle du ciment Portland mais avec des plages de rayons de pore différentes. À 24h, la proportion de porosité saturée mesurée pour le mortier OPC est très proche de 1 alors que la saturation de la porosité de certains mortiers de laitiers

activés est loin d'être atteinte. Les propriétés des laitiers ne dépendent ainsi pas uniquement du rapport E/L mais dépendent aussi du type d'activateur alcalin et d'ajout d'additifs. L'intérêt de l'introduction d'un adjuvant hydrofuge a pu être discuté.

Les performances mécaniques ont été étudiées en fonction de la nature du liant et des conditions de cure. Les résistances obtenues pour les laitiers activés sont supérieures à celles obtenues avec le ciment Portland. Le rapport E/L variable influe fort logiquement sur le comportement mécanique. L'effet de la température de cure est sensible pour les laitiers, la cure à 23°C fournissant les résistances les plus élevées. Le facteur température du milieu est bien favorable au développement des propriétés mécaniques.

Il est intéressant de constater que la relation entre résistances en compression et en flexion reste semblable pour tous les liants utilisés (OPC, laitiers activés et laitier/métakaolin) et quelle que soit l'échéance de la mesure.

Durant les essais de carbonatation accélérée à 20% de CO₂ et 70% d'HR, il est constaté que La zone carbonatée est caractérisée par une prise de masses notable coordonnée à une évolution des caractéristiques (vitesse acoustique). Le phénomène de carbonatation s'apparente à l'avancée d'un front. La carbonatation accélérée des mortiers s'avère rapide et sa progression dépend de la porosité et de la nature du liant. Une progression en racine carrée du temps reste licite.

La carbonatation rapide des mortiers de laitiers activés UKR engendre une réduction limitée du pH. Dans ces conditions de carbonatation, la formation de Nahcolite n'a pas conduit à une diminution de pH inférieure à 10 à 120 jours.

L'identification de la profondeur de carbonatation à l'aide du chou rouge est donc plus adaptée que le marquage avec la phénolphthaléine. Avec ce marqueur, la surface des mortiers devient verte/grise lorsque le pH de la phase aqueuse est d'environ 12, mais reste jaune/incolore lorsque la carbonatation abaisse le pH en dessous de cette valeur.

En conséquence, dans ces conditions de carbonatation, le risque de corrosion par dépassivation des aciers de renfort est évité.

Les essais de gel/dégel consistant à effectuer 200 cycles de 12 heures (2 cycles par jour) de gel dans l'eau (- 18 ± 2 °C) et de dégel dans l'eau (+ 18 ± 2 °C) ont montré que les mortiers de laitiers activés présentent un comportement similaire que celui de l'OPC. Les mortiers de laitiers activés n'ont subi aucune dégradation. Il en est de même durant les cycles de gel dans l'air et dégel dans l'eau. Les échantillons restent intacts et leur aspect visuel n'a subi aucun changement. Les systèmes de laitiers activés ont donc une très bonne résistance au gel.

Les tests d'attaque à l'acide sulfurique ont révélé différents processus de détérioration. En référence, les mortiers d'OPC se sont complètement détériorés à l'attaque acide à 5% et à 10%. Les mortiers subissent une perte de masse continue et une désintégration complète. On constate un déchaussement important des quartz et le calcium (provenant du laitier) est complètement lessivé, laissant derrière le silicium comme élément principal.

Durant les mêmes tests, les mortiers à base de laitiers UKR sont caractérisés par une expansion associée à des gains de masse, entraînant finalement des fissures internes mais tout en conservant l'intégrité des échantillons. Contrairement à l'OPC qui se désagrège, les mortiers de laitiers activés restent monolithiques mais s'érodent. Bien que les processus de détérioration des systèmes OPC et de

laitiers activés soient différents, le gypse s'est révélé être le principal produit de l'attaque par l'acide sulfurique. Les mortiers à base de laitier UKR résistent notablement mieux que ceux d'OPC.

Pour l'attaque au sulfate d'aluminium à 10% une légère desquamation est constatée pour l'OPC ainsi que la formation du gypse, toutefois, les échantillons restent résistants à cœur. Les mortiers de laitiers UKR ne présentent aucun signe d'altération microscopique et macroscopique à l'attaque au sulfate d'aluminium à 5% et 10%. Une importante augmentation de leur vitesse ultrasonore a été même observée. On note toutefois une légère efflorescence à la surface des échantillons.

Les géopolymères

Comme pour les mortiers à base de laitiers activés, certains mortiers géopolymères se caractérisent par un temps de prise plus court que celui d'OPC. Le temps de prise ne dépend pas uniquement du rapport E/L mais du type et de la réactivité du métakaolin utilisé.

Les pâtes géopolymères ont un retrait chimique plus faible que celui de l'OPC et ne présentent pas une tendance similaire à celle de l'OPC. Le retrait chimique des géopolymères est influencé par le rapport E/L et le type de métakaolin. Un rapport E/L élevé induit un retrait chimique élevé dans notre cas du fait que le métakaolin Burgess Optipozz, plus réactif, est aussi le liant qui demande plus d'eau pour assurer sa maniabilité par rapport au métakaolin Argical M1000.

Le retrait endogène des mortiers géopolymères est faible au jeune âge. Leur retrait ne dépend pas uniquement du rapport E/L mais aussi de la réactivité du métakaolin.

Le retrait « endogène + dessiccation » des géopolymères, mesuré sur des temps plus long, est plus élevé que celui de l'OPC. Dans le cas où la dessiccation est possible (protocole 1 et 2), le retrait apparent devient plus conséquent. Les rapports E/L de ces mortiers étant plus élevés, le retrait de dessiccation est favorisé. Ce retrait apparent dépend aussi du type de silicate utilisé comme activateur. Le silicate de sodium solide engendre moins de retrait de dessiccation que le silicate de sodium liquide malgré un rapport E/L légèrement supérieur.

Les géopolymères sont sensibles à la température de cure. En conséquence, le retrait apparent est diminué à perte de masse donnée si on augmente la température de cure. Une meilleure géopolymérisation conduit donc à limiter le retrait apparent.

Dans le cas d'un retrait « endogène + dessiccation », l'essentiel du retrait est associé à une perte de masse d'eau faible (de l'ordre de 1%). Ces retraits n'évoluent plus au-delà de 40 jours malgré la poursuite de l'évaporation de l'eau. Les mortiers géopolymères n'ayant pas été testés avec le protocole 3 (retrait endogène à l'état durci), le retrait endogène n'a pu être identifié.

Vis-à-vis du retrait des éprouvettes durcies, il apparait clairement une différence entre l'OPC et les géopolymères. Les cycles de séchage/immersion montrent clairement que les géopolymères se comportent physiquement comme une éponge. Durant la première phase de séchage/immersion, les géopolymères présentent une perte de masse et un retrait de séchage coordonné plus élevée que celui de l'OPC. Cependant, durant la deuxième phase de séchage/immersion, les mortiers géopolymères sont caractérisés par un retrait de séchage faible, mais sensible.

Enfin, le développement d'un retrait « endogène + dessiccation » élevé pour les géopolymères s'est traduit par une fissuration rapide et une ouverture de fissure élevée au test de retrait empêché.

Les mortiers géopolymères présentent une porosité, une absorption capillaire et une proportion de porosité saturée en eau nettement plus importante que celles de l'OPC. L'influence des paramètres de formulation des mortiers géopolymères n'a pas significativement affecté leur porosité. La température de cure et le type de silicate (solide ou liquide) n'ont également pas eu d'effet significatif sur leur porosité. Activés avec le silicate liquide, les géopolymères ont une proportion de porosité saturée la plus élevée et une plage de rayon de pores plus large. La cure à 23°C a engendré une diminution de l'absorption capillaire et de la sorptivité des géopolymères et a permis de réduire la proportion de porosité saturée d'eau. Les résultats permettent d'introduire le facteur température du milieu lors de la cure comme un élément essentiel vis à vis l'absorption capillaire des géopolymères.

Les résistances en compression et en flexion des géopolymères testés sont moins élevées que celles de l'OPC. Le rapport E/L légèrement variable des géopolymères ainsi que le rapport massique $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 / \text{NaOH}$ influent le comportement mécanique. L'effet de la température de cure (23°C) ou (20°C) et du rapport E/L ne suffit à expliquer ces différences et c'est bien la nature du liant, sa réactivité, qui prédomine. Cependant, l'élévation de la température de cure est logiquement bénéfique aux résistances des géopolymères.

Les mortiers géopolymères sont plus sensibles aux cycles de gel et dégel dans l'eau que ceux d'OPC et se dégradent plus rapidement. Les cycles engendrent des pertes de matière au niveau des arrêtes ainsi que des réductions de longueur. L'ampleur des endommagements des mortiers géopolymères est en lien avec leur porosité ouverte et leur absorption capillaire importantes ainsi que leur forte aptitude à la saturation par l'eau. Contrairement aux cycles de gel et dégel dans l'eau, les cycles de gel dans l'air et dégel dans l'eau n'ont pas induit de dégradation des mortiers géopolymères. Leur propriété à absorber rapidement de l'eau (forte sorptivité) est probablement associée à une capacité à rapidement relarguer de l'eau lors d'une émergence ce qui permet de comprendre que le gel à l'air et dégel dans l'eau correspond à des conditions de gel plus modérées.

Les mélanges laitier/métakaolin

Les mortiers à base de laitier/métakaolin ont un temps de prise plus court que celui de l'OPC. La teneur en eau ne suffit pas à expliquer ce temps de prise court, le rapport E/L des mortiers étant presque similaire. Pour ces mortiers, une teneur importante en métakaolin serait à l'origine du temps de prise court.

Le retrait endogène de ces mortiers laitier/métakaolin, testés uniquement avec le protocole 3, le plus pertinent, est plus faible que celui de l'OPC. Une fois de plus, le rapport E/L approximativement similaire des deux mélanges ne suffit à expliquer ces différences et c'est bien la nature du liant qui prédomine. La cure à 20°C engendre un gonflement durant les premiers jours alors que la cure à 23°C entraîne un léger retrait.

Certains mortiers de laitier/métakaolin présentent une porosité et une absorption capillaire inférieures à celles de l'OPC. Avec un rapport S/L identique, l'utilisation d'un activateur alcalin à base de silicate de potassium permet de réduire la porosité. L'introduction d'un liant ettringitique mais avec un rapport S/L faible entraîne une augmentation de la porosité mais pas une modification drastique de l'absorption capillaire. Les mortiers contenant des additifs présentent les structures les plus intéressantes en termes de porosité, d'absorption capillaire et de sorptivité. L'additif hydrofuge induit un effet d'entraînement de l'air et augmente la porosité mais limite la remontée capillaire.

L'introduction d'additifs anti-mousse (PDMS) contribue à réduire la porosité et provoque une faible absorption. L'utilisation combinée de produits additifs tels que l'hydrofuge, le PDMS et le stéarate de calcium entraîne une absorption d'eau limitée et lente. Ces ajouts améliorent de manière significative l'imperméabilité des mortiers en réduisant la porosité, la connectivité et en induisant des surfaces hydrophobes. Certains mortiers sont caractérisés par une gamme de porosité caractérisée par un rapport r/r_f sensiblement identique entre eux mais le changement de type d'activateur (silicate de sodium en silicate de potassium) permet de réduire ce rapport. Sans additifs, les mortiers à base de laitier/métakaolin ont une gamme de porosité très étendue. L'étude a souligné que les produits hydrophobes et silicone peuvent améliorer la porosité et l'absorption capillaire des mortiers de laitiers/métakaolin, ce qui peut augmenter considérablement leur durabilité.

Comme pour les mortiers de laitiers activés, l'identification de la profondeur de carbonatation des mortiers de laitier/métakaolin est réalisable avec le chou rouge. Jusqu'à 120 jours d'exposition au CO_2 , aucun des échantillons de laitier/métakaolin n'a atteint un pH inférieur à 10. La carbonatation des mortiers de laitier/métakaolin ne nuit pas aux armatures en acier placées dans ce type de mortier. L'avancement du front de carbonatation est rapide et évolue en racine carrée du temps. Cet avancement est aussi rapide que celui constaté pour le mortier de laitier activé. Les mortiers atteignent très tôt un état de carbonatation quasiment stabilisé dans la zone carbonatée. L'introduction du métakaolin dans la formulation contenant du laitier induit essentiellement une diminution du pH mais ne modifie pas drastiquement les conditions de carbonatation.

Les mortiers à base de laitier/métakaolin sont aussi plus sensibles aux cycles de gel et dégel dans l'eau que ceux d'OPC. L'effet de l'addition d'ettringite a été testé mais n'a pas empêché leur dégradation. L'endommagement des mortiers semble plus guidé par la structure porale et le rapport S/L que par le rapport E/L. L'introduction d'un hydrofuge engendrant un effet d'entraînement d'air a permis de ralentir la perte de résistance durant les cycles de gel-dégel. L'intérêt de cet ajout dans ce type de formulation est clairement mis en évidence. Cependant, les mortiers (pour différentes valeurs de E/L, de S/L ou type de liant) n'ont subi aucune dégradation durant les cycles de gel dans l'air et dégel dans l'eau montrant ainsi qu'ils sont insensibles au gel modéré.

Comme les mortiers d'OPC, les mortiers de laitier/métakaolin sans gypse et les mortiers de laitier/métakaolin avec une faible teneur en gypse résistent à l'attaque sulfatique interne. Ils ne subissent aucun endommagement macroscopique et ne développent qu'un faible gonflement. Un rapport E/L élevé ainsi qu'une teneur en gypse élevée engendrent par contre des faïençages à la surface des mortiers. Cependant, ces faïençages n'induisent pas une perte des performances mécaniques des mortiers. Les mortiers à base de laitier/métakaolin montrent donc une bonne résistance à l'attaque sulfatique interne.

Les mortiers laitier/métakaolin résistent mieux à l'attaque à l'acide sulfurique à 5% et à 10% que l'OPC. Les mortiers laitier/métakaolin immergés dans l'acide sulfurique à 5% forment très tôt une couche superficielle (gel) ralentissant la diffusion de l'acide dans la matrice. A 168 jours d'immersion dans l'acide à 5% et à 10%, les mortiers sont légèrement corrodés en surface et ne présentent ni gonflement ni fissuration mais perdent leurs performances mécaniques. Les dommages macroscopiques sont nettement inférieurs à ceux des mortiers d'OPC. Les mortiers laitier/métakaolin ayant des porosités plus élevées que celles de l'OPC, les dégradations sont essentiellement liées à la nature du liant et aux additifs hydrofuges.

Les mortiers à base de laitier/métakaolin sont également plus résistants à l'attaque au sulfate d'aluminium à 5% et à 10% que l'OPC. La surface des échantillons ne présente aucun signe d'altération, contrairement à l'OPC qui développe une légère desquamation associée à la formation du gypse. Les mortiers laitier/métakaolin ne développent aucune dégradation macroscopique et microscopique et présentent même des performances mécaniques plus élevées que celles de l'OPC.

Synthèse des conclusions

L'ensemble des résultats liés aux propriétés physico-chimiques, mécaniques et de durabilité des différents mortiers AAM testés est récapitulé dans le [tableau 1](#).

Tableau 1 : Résumé des propriétés des matériaux alcali activés

■ Retraits en un coup d'œil!

	Ciment	Laitiers activés	Géopolymères	Mélanges
Retrait chimique	+	+	+	
Retrait endogène	+	-	-	+
Retrait endogène + dessiccation	+	-	-	
Retrait dessiccation	+	-	-	

■ Durabilité de nos matériaux en un coup d'œil!

+ = meilleur - = moins bon

	Ciment	Laitiers activés	Géopolymères	Mélanges
Porosité	+	+	+	+
Résistance mécanique	+	+	+	
Carbonatation		+		+
Gel/dégel	+	+	+/-	+/-
Sulfate d'aluminium	+	+		+
Acide sulfurique	-	+/-		+/-
RSI	+			+

Les résultats de ce travail de thèse montrent que les AAM au sens large constituent une alternative viable aux matériaux cimentaires, grâce notamment à leurs bonnes propriétés physico-chimiques et mécaniques et à leur durabilité lorsqu'ils sont exposés à la carbonatation accélérée, à l'environnement de gel, aux attaques acides et sulfates ainsi qu'à la réaction sulfatique interne avec inclusion de phosphogypse.

En attendant l'introduction d'une nouvelle norme européenne spécifique aux laitiers, l'entreprise HGCT, en s'appuyant sur les résultats de ces travaux de thèse, a décidé de passer par une Evaluation Technique de Produits et Matériaux (ETPM) réalisée par le Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB), avant de basculer vers une Appréciation technique d'expérimentation (Atex).

Du point de vue environnemental, les Inventaires de Cycle de Vie (ICV) publiés récemment par la société HGCT sur la base INIES (base nationale de référence sur les caractéristiques environnementales et sanitaires pour le bâtiment) ont montré que l'empreinte carbone des liants de laitiers UKR est significativement réduite par rapport au ciment traditionnel.

Perspectives

L'apport de la connaissance des matériaux alcali activés apporté par cette thèse ouvre différentes perspectives pour des axes de futures recherches, centrées sur la compréhension scientifique de ces matériaux, ou sur des enjeux industriels spécifiques :

Objectif scientifique

Dans ce projet, certains points peuvent mériter une étude complémentaire.

L'étude a montré que certains mortiers avaient des temps de prise très rapide. Ce phénomène pourrait causer des problèmes sur un chantier de construction. Pour ces formulations et dans le cas de températures élevées, ceci peut constituer un réel obstacle à leur utilisation. Afin d'adapter ces matériaux aux applications visées, il convient de trouver une méthode pour réguler leur temps de prise.

Des essais de calorimétrie pour compléter les mesures de retrait au jeune âge ont été effectués à l'externe mais n'ont pas été concluants. Ces essais auraient pu nous renseigner sur la courbe de quantité de chaleur (ou de montée en température) sur les 3 premiers jours. Il serait donc important de mener des essais de calorimétrie pour vérifier les phases de gonflement des pâtes de laitiers activés.

La question du fluage des AAM est encore peu étudiée dans la littérature. D'importance cruciale pour la caractérisation du comportement face au retrait par exemple, cette question nécessite de mener des études approfondies. Une compréhension du fluage donnerait ainsi des indications pour l'évaluation de la sensibilité à la fissuration des AAM.

Les résultats de cette étude apportent quelques réponses concernant la carbonatation, montrant notamment qu'elle ne nuit pas aux armatures en acier. Toutefois, dans des conditions de carbonatation naturelle, des carbonates différents pourraient se former et conduire à un pH plus faible. Il serait nécessaire de vérifier cela dans des conditions plus proches de la carbonatation naturelle. De plus, les risques d'efflorescence doivent être évalués pour être évités. Une étude serait nécessaire pour comprendre le rôle et le devenir des alcalins dans le système durci.

Réaliser des attaques sulfatiques à l'aide de solutions de sulfate de sodium peut permettre d'enrichir l'étude. Cependant, le sulfate de sodium présente un pH d'équilibre en solution plus élevé que le sulfate d'aluminium. Il serait probable de constater une dégradation moins intense que dans le cas du sulfate d'aluminium. De tels résultats restent à confirmer.

Pour l'attaque sulfatique interne avec inclusion de phosphogypse, le domaine des températures de séchage inférieures à 60°C et supérieures à 60°C n'a pas été étudié. Des essais devraient être réalisés dans ce sens, ce qui pourrait éventuellement apporter une réponse aux hypothèses évoquées dans cette étude pour expliquer le comportement des mortiers. Il serait nécessaire de procéder à des analyses microstructurales des mortiers, afin d'expliquer les comportements macroscopiques observés.

Enfin, les mêmes outils peuvent être envisagés pour faciliter le passage de l'étude de l'étape pâte et mortier à la compréhension du comportement dans un béton.

Objectif industriel

Dans ce projet de recherche, des résultats d'optimisation prometteurs ont été obtenus en variant les paramètres de formulation. L'introduction d'adjuvants a été un enjeu de taille et a renforcé la position des AAM parmi les choix offerts. Ceci ouvre la porte à plusieurs applications et réduit la dépendance à des matières premières spécifiques. Le développement d'agents anti-retrait pour les AAM ouvrira également la porte à plusieurs applications.

Étant donné le réel avantage que représente les liants à base de laitiers UKR et de laitier/métakaolin qui résistent au gel/dégel, une étude approfondie sur des structures massives pourrait révéler des applications très intéressantes dans les zones de constructions exposées au gel. La durabilité aux cycles gel/dégel des laitiers UKR est comparable à celle des mortiers de ciment Portland. Dans l'optique d'une utilisation sur le terrain, un passage à l'échelle supérieure est inévitable. D'ores et déjà, des industriels comme LG Béton et BPE Services (groupe Minier) expérimentent ce nouveau ciment UKR, en vue de réalisations en partenariat avec Eiffage Construction Grands Projets. Edycem suit la même voie, mais pour développer des produits d'aménagements urbains.

La carbonatation des AAM a montré qu'elle ne nuit pas aux armatures en acier. La même conclusion pourrait être faite pour les structures impactées par la carbonatation pour des applications dans le domaine du bâtiment et des ouvrages d'art. D'ailleurs, la société HGCT a mis à disposition du Groupe GCC son ciment H-UKR afin de réaliser, in situ, une dizaine de voiles en béton armé.

En ce qui concerne la résistance aux sulfates des AAM, pratiquement tous les mélanges se sont avérés très performants. Une étude plus approfondie dans le cas de structures massives pourrait permettre d'envisager des applications très intéressantes dans les zones de construction exposées aux sulfates (fondation). Potentiellement, ces matériaux conviennent également à d'autres applications où une haute résistance aux acides est requise, par exemple dans les structures agricoles, cependant, cela doit être vérifié par des tests avec des acides organiques. Ces matériaux conviennent également pour les applications de réparation des réseaux d'égouts, où l'attaque d'acide sulfurique biogénique est la principale cause de dégradation.

Références

ACI Committee 201 (1992), Guide to Durable Concrete, ACI Manual of concrete practice.

Adam A.A. (2009), "Strength and durability properties of alkali activated slag and fly ash-based geopolymer concrete", RMIT University Melbourne, Australia, pp. 79-89

Afridi M.U.K., Ohama Y., Iqbal M.Z. et Demura K. (1990), "Morphology of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in polymer-modified mortars and effect of freezing and thawing action on its stability". Cement and Concrete Composites, Vol. 12, pp. 163-173.

Ait-Mokhtar A. (2002), "Durabilité des matériaux, Transfert d'agents agressifs dans les matériaux cimentaires". Habilitation à diriger des recherches en sciences.

Aïtcin P.C., Neville, A.M., Acker, P. (1997), "Integrated view of shrinkage deformation", *concrete international*, vol.19, no9, pages 35-41.

Albitar M., Mohamed Ali M. S., Visintin P., Drechsler M. (2017), "Durability evaluation of geopolymer and conventional concretes", *Construction and Building Materials* 136, 374-385.

Al-Dulaijan S.U., Maslehuddin M., Al-Zahrani M.M., Sharif A. M., Shameen M., Ibrahim M. (2003), "Sulfate resistance of plain and blended cements exposed to varying concentrations of sodium sulphate", *Cement & Concrete Composites*, 25: 429-437.

Al-Amoudi O. S. B., Maslehuddin M., Rasheeduzzafar (1993), "Permeability of concrete-influential factors", In: *Proceedings of the 4th International Conference on Deterioration and Repair of Reinforced Concrete in the Arabian Gulf, Bahrain*, vol. II. p. 717–33.

Allahverdi A., and Skvara F. (2000), "Acidic corrosion of hydrated cement based materials. Part 1. Mechanism of the phenomenon". Prague, Institute of Chemical Technology – Academy of Sciences of the Czech Republic, *Ceramics-Silikaty*, n° 44 (3), pp. 114-120.

Allahverdi A. and Skvara F. (2001), "Nitric acid attack on hardened paste of geopolymeric cements - Part 1", *Ceram. Silik.*, 45 (2001), pp. 81-88.

Allahverdi A. and Skvara F. (2001), "Nitric acid attack on hardened paste of geopolymeric cements - Part 2", *Ceram. Silikaty*, vol. 45, no. 4, pp. 143-149.

Allahverdi A. and Skvara F. (2005), "Sulfuric acid attack on hardened paste of geopolymer cements Part 1. Mechanism of corrosion at relatively high concentrations", *Ceram. Silik.*, 49, pp. 225-229.

Allahverdi A., Mehrpour K., Kani E. N. (2008), "Taftan pozzolan-based geopolymer cement", *IUST Int J Eng Sci* ;19 :1-5

Allahverdi A., Kani E. N., Yazdanipour M. (2011), "Effects of blast-furnace slag on natural pozzolan-based geopolymer cement", *Ceramics-Silikaty*; 55(1):68-78

Allahverdi A. Kani, E.N., Hossain K.M.A., and Lachemi, M. (2014), "Methods to control efflorescence in alkali-activated cement-based materials". In: *Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars and Concretes*, Editors: F. Pacheco-Torgal, J. Labrincha, C. Leonelli, A. Palomo, P. Chindaprasit, Woodhead Publishing Limited, Cambridge (UK), in press

Ali M.B., Saidur, R. et Hossain, M.S. (2011), "A review on emission analysis in cement industries", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(5), pp.2252-2261.

Al-Otaib S. (2008), "Durability of concrete incorporating GGBS activated by waterglass", *Constr. Build. Mater.* 22 (10), 2059-2067.

Aligizaki K. (2014), "Pore Structure of Cement-based Materials: Testing, Interpretation and Requirements", Taylor and Francis, Britain.

Aliques-Granero J. (2018), "Study of the durability of alkali-activated concretes", PhD thesis, Sherbrooke (Québec) Canada.

Aliques-Granero J., Tognonvi T.M., Tagnit-Hamou, A. (2017), "Durability test methods and their application to AAMs: case of sulfuric-acid resistance", *Mater. Struct.* 50, 36.

Aliapur (2009), "Positionnement des pneus usagés parmi les grands combustibles".

Alonso S., and Palomo A. (2001), "Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio", *Materials Letters*, vol. 47, issues 1-2, pp. 55-62.

Andersson R., and Gram H. E. (1987), "Properties of alkali activated slag concrete", *Nord. Concr. Res.*, no.6, pp. 7-18.

Andrew R.M. (2018) "Global CO₂ emissions from cement production", *Earth Syst. Sci. Data* 10, pp. 195-217.

Andrade Lima L.R.P., Bernardez L.A. (2011), "Characterization of the lead smelter slag in Santo Amaro", Bahia, Brazil, *J. Haz. Mat.* 189, 692-699.

ASTM C1012 (2018), "Standard Test Method for Length Change of Hydraulic-Cement Mortars Exposed to a Sulfate Solution"

ASTM C1608-17 (2014), "Standard Test Method for Chemical Shrinkage of Hydraulic Cement Paste".

ASTM C1698-09 (2014), "Standard Test Method for Autogenous Strain of Cement Paste and Mortar".

ASTM C1012 (2018), "Standard test Method for length change of hydraulic cement mortars exposed to a sulfate solution", ASTM International, West Conshohocken, PA.

ASTM C267-01 (2012), "Standard Test Methods for Chemical Resistance of Mortars, Grouts, and Monolithic Surfacing and Polymer Concretes", ASTM International, West Conshohocken, PA.

ASTM D114 (2003), "Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water", ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania.

Atiş C.D., Bilim, C., Çelik, Ö., Karahan, O. (2009), "Influence of activator on the strength and drying shrinkage of alkali-activated slag mortar", *Constr. Build. Mater.* 23, 548–555.

Attiogbe E.K. et Rizkalla S.H. (1988), "Response of concrete to sulfuric acid attack". *ACI Materials Journal*, 85 (6), pp.481-488.

Aydin S. and Baradan B. (2014), "Effect of activator type and content on properties of alkali-activated slag mortars", *Compos. Part B Eng.*, vol. 57, pp. 166-172.

Badar M. S., Kupwade-Patil, K., Bernal, S. A., Provis, J. L., Allouche, E. N. (2014). Corrosion of steel bars induced by accelerated carbonation in low and high calcium fly ash geopolymers. *Construction and Building Materials*, 61: 79-89.

Bakharev T., Sanjayan, J. G., and Chen, Y. (1999), "Alkali activation of Australian slag cements," *Cem. Concr. Res.*, vol. 1, no. 29, pp. 113-120.

- Bakharev T., Sanjayan, J.G., Cheng, Y.B.B. (2000), "Effect of admixtures on properties of alkali activated slag concrete", *Cem. Concr. Res.*, vol. 30, no. 9, pp 1367-1374.
- Bakharev T., Sanjayan, J. G., Cheng, Y. B. (2001), "Resistance of alkali-activated slag concrete to carbonation", *Cem. Concr. Res.*, 31(9), 1277-1283.
- Bakharev T., Sanjayan J.G., Cheng Y.B. (2002), "Sulfate attack on alkali-activated slag concrete", *Cem. Concr. Res.*, 32 (2), pp. 211-216.
- Bakharev T., Sanjayan J. G., and Cheng Y. B. (2003), "Resistance of alkali activated slag concrete to acid attack", *Cem. Concr. Res.*, vol.33, no..10, pp. 1607-1611.
- Bakharev T. (2005), "Resistance of geopolymer materials to acid attack", *Cem. Concr.Res.* 35, 658-670.
- Balczár I., Korim T., Dobrádi, A. (2015) "Correlation of strength to apparent porosity of geopolymers-understanding through variations of setting time", *Constr. Build. Mater.* 93, 983–988
- Balcikanli M., Ozbay E. (2016), "Optimum design of alkali activated slag concretes for the low oxygen/chloride ion permeability and thermal conductivity", *Compos. B Eng.*, 91, pp. 243-256
- Balayssac J. P., Détriché C. H., Grandet J. (1993), "Intérêt de l'essai d'absorption d'eau pour la caractérisation du béton d'enrobage", *Materials and Structures*, Vol. 26, No 158, pp. 226-230.
- Baron J. et Ollivier J.P., (1992), "La Durabilité des Bétons", Presses de l'ENPC, Paris.
- Baroghel-Bouny V., Godin J. (1998), "Nouvelle approche expérimentale du retrait de dessiccation des pâtes et des bétons durcis ordinaires et à très hautes performances", *Bulletin des laboratoires des Ponts et Chaussées*, n°218.
- Barsoum M. W., Ganguly A., and Hug, G. (2006), "Microstructural Evidence of reconstituted Limestone Blocks in the great pyramids of Egypt", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, no. 12, pp. 3788-3796.
- Barbosa V. F. F. and Mackenzie, J. D. (2003), "Synthesis and thermal behavior of potassium sialate geopolymers", *Mater. Lett.*, vol. 57, no. 9-10, pp. 1477-1482.
- Barbosa V. F. F., Mackenzie, K. J. D., and Thaumaturgo C. (2000), "Synthesis and characterization of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: Sodium polysialate polymers", *Int. J. Inorg. Mater.*, vol. 2, no. 4, pp. 309-317.
- Bazant Z.P. (1972), "Thermodynamics of hindered adsorption and its implications for hardened cement paste and concrete" *Cem. Concr. Res.*, vol.2, no. 1, pp. 1-16.
- Benboudjema F., Darquennes, A. (Mai 2005), "Fissuration par retrait généré dans les ouvrages en béton armé", *Techniques de l'ingénieur*, Ref : C2255 V1.
- Beddoe R. E. and Dorner H. W. (2005), "Modelling acid attack on concrete: Part I. The essential mechanisms", *Cem. Concr. Res.*, Vol. 35, No. 12, pp. 2333-2339.
- Ben-Yair M. (1974), "The effect of chlorides on concrete in hot and arid regions", *Cement and Concrete Research*, 4 (3):405-16.

Beltzung F., and Wittmann, F. H. (2005), "Role of disjoining pressure in cement based materials", *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, no. 12, pp. 2364-2370.

Bernal S.A., Rodríguez E., Mejía de Gutiérrez R., Rose V., Puertas F., Delvasto S. (2008), "Carbonation behavior of mortar produced by alkali-activation of a granulated blast furnace slag", *Proceedings of 23rd International Conference on Solid Waste Technology and Management*, Widener University, Philadelphia, PA.

Bernal S. A., De Gutierrez R., Delvasto S. (2010) "Performance of an alkali-activated slag concrete reinforced with steel fibers", *Construct. Build. Mater.*, 24, pp. 208-214

Bernal S. A., de Gutierrez R. M., Provis J. L., Rose V. (2010), "Effect of silicate modulus and metakaolin incorporation on the carbonation of alkali silicate-activated slags", *Cement and Concrete Research*, 40(6): 898-907.

Bernal S. A., Provis, J. L., Rose, R., and Mejia de Gutierrez, R. (2011), "Evolution of binder structure in sodium silicate-activated slag-metakaolin blends", *Cem. Concr. Compos.*, vol. 33, no.1, pp. 46-54.

Bernal S.A., Mejía de Gutiérrez R., Pedraza A.L. (2011) "Effect of binder content on the performance of alkali-activated slag concretes", *Cement Concr. Res.*, 41, pp. 1-8

Bernal S. A., Mejia de Gutierrez R. and Provis J. L. (2012), "Engineering and durability properties of concretes based on alkali activated granulated blast furnace slag/metakaolin blends", *Constr. Buid. Mater.*, vol. 33, pp. 99-108.

Bernal S. A., Provis J. L., Brice D. G., Kilcullen A., Duxson P., Van Deventer, J. S. (2012), "Accelerated carbonation testing of alkali-activated binders significantly underestimates service life: the role of pore solution chemistry", *Cement and Concrete Research*, 42(10): 1317-1326.

Bernal S.A., Provis J.L., Walkley B., San Nicolas R., Gehman J.D., Brice D.G., Van Deventer J.S. (2013) "Gel nanostructure in alkali-activated binders based on slag and fly ash, and effects of accelerated carbonation", *Cem. Concr. Res.* 53, 127–144.

Bernal S.A. (2014), "The resistance of alkali-activated cement-based binders to carbonation". In: *Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars and Concretes*, Editors: F. Pacheco-Torgal, J. Labrincha, C. Leonelli, A. Palomo, P. Chindaprasit, Woodhead Publishing Limited, Cambridge (UK)

Bernal S.A., San Nicolas R., Provis JL, De Gutierrez RM, van Deventer J.S. (2014) "Natural carbonation of aged alkali-activated slag concretes". *Mater Struct* 47(4):693-707

Bernal S.A., Provis, J.L. (2014) "Durability of alkali- activated materials: progress and perspectives", *J. Am. Ceram. Soc.*, 97, pp. 997-1008

Bernal S.A., Pacheco-Torgal F., Labrincha J., Leonelli, C., Palomo, A., Chindaprasit, P. (2016), "The Resistance of Alkali-Activated Cement-Based Binders to Carbonation", *Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge (UK), pp. 319-332.

Bensted J. (2000), "Efflorescence-prevention is better than cure". *Concrete*, 34(8): 40-1

Bégué P., Gagné R. (2004), "Relations écaillage/sorptivité des bétons confectionnés à l'aide de ciments aux ajouts : Étude préliminaire", *Document interne*, Université de Sherbrooke, 13 p.

Bhatty J., Taylor P. (2006), "Sulfate resistance of concrete using cements or supplementary cementitious materials", Portland Cement Association SN2916a.

Bissonnette B. (2019), "Cours retrait et fissuration du béton (thème 6)", Université Laval, Québec.

Bogas J. A., Brito, J., Cabaço, J., (2014), "Long-term behaviour of concrete produced with recycled lightweight expanded clay aggregate concrete", *Construction and Building Materials*, vol. 65, pp. 470-479.

Bouasker M., Mounanga P., Turcry P., Loukili A., Khelidj A. (2008) "Chemical shrinkage of cement pastes and mortars at very early age: Effect of limestone filler and granular inclusions", *Cem. Concr. Compos.*, 30 13–22

Brinker C.J., Scherrer G.W. (1990), "The physics and chemistry of sol-gel processing", Sol science San Diego: Academic Press,

Brooks J.J. (1989), "Influence of mix proportions, plasticizers and superplasticizers on creep and drying shrinkage of concrete", *Mag. Concr. Res.*, vol. 41, n°148, pages 145-153.

Brooks J.J. and Neville A. (1992), "Creep and shrinkage of concrete as affected by admixtures and cement replacement materials", *Spec. Publ.*, vol. 135, pp 19-36.

Brooks R, Bahadory M, Tovia F and Rostami H. (2010) "Properties of alkali-activated fly ash: high performance to lightweight", *International Journal of Sustainable Engineering*, 3 (3), 211–218,

Bucher R., Cyr M., Idir R. and Habert G. (2011), "Etude de durabilité et analyse de cycle de vie des géopolymères à base de verre de recyclage et de métakaolin (in French)", Université de Toulouse.

Bulletin des laboratoires des ponts et chaussées - 225 - Mars-Avril (2000) - RÉF. 4316 -PP. 41.50

Campbell D. H. and Folk R. L. (1991), "Ancient Egyptian Pyramids – Concrete or Rock", *Concr. Int.*, vol. 13, no. 8, pp.28, 30-39.

Candlot E. (1906), "Ciments et chaux hydrauliques. Fabrication, propriétés, emploi", 3ième édition, Librairie polytechnique Ch. Béranger, Edition Paris, p. 408.

Carde C. (2007), "Pathologie l'Ettringite", *Bétons n°9*, pages 75-76.

Carlson R.W., and Reading T.J. (1988), "Model of studying shrinkage cracking in concrete building walls", *ACI Structures journal*, vol. 85, p. 395-404.

Cao J., Chung D.D.L. (2002), "Damage evolution during freeze–thaw cycling of cement mortar, studied by electrical resistivity measurement", *Cem. Concr. Res.*, 32 (10), pp. 1657-1661.

Chabannet M. (1994), "Gel interne de matrices cimentaires sous sollicitation mécanique - Intérêt du métakaolin". Thèse: Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 314p.

Chang J.J., Yeih W. and Hung C. C. (2005), "Effects of gypsum and phosphoric acid on the properties of sodium silicate based alkali activated slag pastes", *Cem. Concr. Compos.*, vol. 27, no. 1, pp. 85-91.

Chaussadent T., Baroghel-Bouny V., Hornain H., Rafai N. et Ammouche A. (2000), "Effects of water-cement ratio of cement pastes on microstructural characteristics related to carbonation process". In:

Malhotra.V, éditeur: 5th C.A.N.M.E.T./A.C.I.International Conference on durability of concrete, pages 523-237, Barcelogne (Espagne). A.C.I.

Chaussadent T. (1999), "Etat des lieux et réflexions sur la carbonatation du béton armé", Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Paris.

Chen W., Brouwers H.J.H. (2006), "The hydration of slag, part 1: reaction models for alkali-activated slag", *J. Mater. Sci.*, 42, pp. 428-443

Chi M. and Huang R. (2013), "Binding mechanism and properties of alkali-activated fly ash/slag mortars", *Constr. Build. Mater.* 40 (3), 291-298.

Chihaoui R. (2008), "Durabilité des matériaux cimentaires vis-à-vis d'un environnement chimiquement agressif", Mémoire de Magister- USTMB d'Oran.

Chloup-Bondant M., Evrard O. (1998), "Tricalcium aluminate and silicate hydration. Effect of limestone and calcium sulfate", P. Colombet (Ed.), *Proceedings of the 2nd international conference on nuclear magnetic resonance spectroscopy of cement-based materials*, Springer Verlag, Berlin, pp. 295-308

Cioffi R., Maffucci L., Santoro, (2003), "Optimization of geopolymer synthesis by calcination and polycondensation of a kaolinitic residue", *Ressource, Conservation and Recycling* 40, 27-38.

Collins F., Sanjayan J.G. (1999), "Strength and shrinkage properties of alkali-activated slag concrete containing porous coarse aggregate", *Cem. Concr. Res.* 29, 607-610.

Collins F., Sanjayan J.G. (2000), "Effect of pore size distribution on drying shrinkage of alkali-activated slag concrete", *Cement Concr. Res.*, 30, pp. 1401-1406.

Collins F., Sanjayan J. (2001), "Microcracking and strength development of alkali activated slag concrete", *Cem. Concr. Compos.* 23, 345-352.

Collins F., Sanjayan J.G. (2008), "Unsaturated capillary flow within alkali activated slag concrete", *J. Mater. Civ. Eng.*, 20, pp. 565-570.

Collins F., Sanjayan J.G. (2010), "Capillary shape: influence on water transport within unsaturated alkali activated slag concrete", *J Mater Civil Eng*, 22, pp. 260-266.

Conciatori D., (2005), "Effet du microclimat sur l'initiation de la corrosion des aciers d'armature dans les ouvrages en béton armé", Thèse de doctorat, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse, 250 p.

Copeland L.E. et Bragg R.H. (1955), "Self-desiccation in Portland Cement Pastes", *Research Department bulletin RX052*, Portland Cement Association.

Cormick Mc A.V. and Bell A. T. (1989), "The solution chemistry of zeolite precursors.", *Catalysis Reviews- Science and Engineering* 31, 97-127.

Cowie J., and Glasser F. P. (1992), "The reaction between cement and natural waters containing dissolved carbon dioxide", *Advances in cement research*, 4 (15): 119-134.

Criado, M., Palomo, A., Fernández-Jiménez, A. (2005) "Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products", *Fuel*, 84(16): 2048-2054

Criado M., Fernandez-Jimenez A., de la Torre A.G., Aranda M.A.G., Palomo A. (2007), "An XRD study of the effect of the SiO₂/Na₂O ratio on the alkali activation of fly ash", *Cem. Concr. Res.* 37, 671-679.

Criado M., Fernandez-Jimenez A., Palomo A., Sobrados I., Sanz J. (2008), "Effect of the SiO₂/Na₂O ratio on the alkali activation of fly ash. Part II: Si-29 MAS-NMR survey", *Microporous Mesoporous Mater.* 109, 525-534.

Cyr M., Idir R. & Poinot T. (2012), "Properties of inorganic polymer (geopolymer) mortars made of glass cullet", *Journal of Materials Science*, 47(6), pp.2782-2797.

Cyr M., Pouhet R. (2015), "The frost resistance of alkali-activated cement-based binders", In book: *Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes*, pp.293-318.

Damtoft J.S., Lukasik J., Herfort D., Sorrentino D., Gantner E. M. (2008), "Sustainable development and climate change initiatives", *Cement and Concrete Research*, 38(2), pp.115-127.

Davidovits J. (1979), "Synthesis of new high-temperature geo-polymers for reinforced plastics/composites", In *PACTEC'79*, Society of Plastics Engineers. Brookfield Center, USA, pp. 151-154.

Davidovits J. (1982), "Mineral Polymer and Methods of Making Them", US4349386A.

Davidovits J. (1987), "Ancient and modern concretes. What is the real difference?" *Concrete International*, 9(12), pp.23-28.

Davidovits J. and Morris M. (1988), "The Pyramids: An Enigma Solved, 1st ed. Hippocrene Books.

Davidovits J. and Comrie D. (1988), "Archaeological long-term durability of hazardous waste disposal: preliminary results with geopolymer technologies", *Geopolymer '88*, 125-134.

Davidovits J., Douglas C. C., Paterson J. H. and Ritcey D. J. (1990), "Geopolymeric Concretes for Environmental Protection", *Concrete International*, 12 (7), 30-40.

Davidovits J. (1991), "Geopolymers: inorganic polymeric new materials", *Journal of thermal analysis and Calorimetry* 37, 1633-1656.

Davidovits J. (1994), "NAST award 1994: GEOPOLYMERS: Inorganic polymeric new materials," *J. Materials Education*, vol. 16, no. 2&3.

Davidovits J. (1994b), "Properties of geopolymer cement", Published in proceedings first international conference on alkaline cement and concretes, scientific research institute on binder and materials, Kiev state technical university, Kiev, Ukraine, 131-149.

Davidovits J. and Davidovits F. (2001), "The Pyramids: An Enigma Solved 2nd revise". J. Davidovits, ed., Saint-Quentin, France: Editions J. Davidovits.

Davidovits J. and Davidovits P. J. (2002), "30 years of successes and failures in geopolymer applications. Market trends and potential breakthroughs", in *Geopolymer Conference*, pp. 1-16.

Davidovits J. (2005), "Geopolymer, Green Chemistry and Sustainable Development Solutions": *Proceedings of the World Congress Geopolymer*, Geopolymer Institute, 9-15.

Davidovits J. (2011), "Geopolymer Chemistry and Applications", Institute Géopolymère, Saint-Quentin, France.

De Ceukelaire V., Nieuwenburg D. (1993), "Accelerated carbonation of a blast-furnace cement concrete". *Cem. and Concr. Res.*, vol.23, pp 442-452.

Deir E., Gebregziabihier B.S., Peethamparan S. (2014), "Influence of starting material on the early age hydration kinetics, microstructure and composition of binding gel in alkali activated binder systems", *Cem. Concr. Compos.* 48, 108-117

Delate J. and Facy G. (1995), "Des bétons antiques aux géopolymères adopté de la revue arts et métiers", *Geopolymer Institute* 180, 8-16.

Delisle J.P., Alou F. (1978), "Matériaux de construction 1", Ecole polytechnique Fédérale de Lausanne.

De Silva P., Crenstel K.S., Sirvisatnanon V. (2007), "Kinetics of geopolymerisation: Role of Al_2O_3 and SiO_2 ", *Cement and Concrete Research* 37, 512-518.

DeSouza J., Hooton R.D., Bickley J.A. (1997), "Evaluation of laboratory drying procedures relevant to field conditions for concrete sorptivity measurements", *Cement, Concrete and Aggregates*, Vol. 19, No 2, pp. 59-63.

DeSouza J., Hooton R.D., Bickley J.A. (1998), "A field test for evaluating high performance concrete covercrete quality", *Canadian Journal Civil Engineering* 25, 551-556;

Diaz E.I., Allouche E.N., Eklund S. (2010), "Factors affecting the suitability of fly ash as source material for geopolymers". *Fuel* 89, 992-996.

Divet L. (2001a), "Les réactions sulfatiques internes au béton : contribution à l'étude des mécanismes de la formation différée de l'ettringite", *Etudes et Recherches des Laboratoires des Ponts et Chaussées, Ouvrages d'Art*, n° 40, 227p.

Divet, L. (2002), "Bulletin des laboratoires des ponts et chaussées", réf. 4447, 240 : 87-94.

Douglas E., Bilodeau A. and Malhotra V. M. (1992), "Properties and Durability of Alkali-Activated Slag Concrete", *ACI Materials Journal*, 89, 509-516.

Dreux G., Festa J. (1998), "Nouveau guide du béton et de ces constituants", Editions eyrolles, 416p.

Dupain R., Lanchon R., Arroman S.J.C. (2000), "Granulats, sols, ciments et béton", Edition Casteilla, Paris, France, 226p.

Duxson P., Provis J. L., Lukey G. C., Mallicoat S. W., Kriven W. M. and van Deventer J. S. J. J. (2005), "Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties", *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 269, no. 1-3, pp. 47-58.

Duxson P., Grant C. Lukey J., van Deventer S.J. (2006), "Thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part 1 – Physical evolution", *Journal of Non-Crystalline Solids* 352, 5541-5555.

Duxson P., Provis J.L., et al. (2007), "The role of inorganic polymer technology in the development of green concrete", *Cement and Concrete Research*, 37(12), pp.1590-1597.

Džunuzović N., Komljenović M., Nikolić V., Ivanović T. (2017), "External sulfate attack on alkali-activated fly ash blast furnace slag composite", *Construction and Building Materials* Volume 157, 30, Pages 737-747.

El Idrissi A. C. (2016), "Géopolymérisation et activation alcaline des coulis d'injection : structuration, micromécanique et résistance aux sollicitations physico-chimiques", thèse de doctorat, Université de Nantes.

Fang G., Bahrami H., Zhang M. (2018), "Mechanisms of autogenous shrinkage of alkali-activated fly ash-slag pastes cured at ambient temperature within 24 h", *Constr. Build. Mater.* 171, 377-387

Ferraris C.F. and Wittmann F.H. (1987), "Shrinkage mechanisms of hardened cement paste", *Cem. Concr. Res.*, vol. 17, no. 3, pp. 453-464.

Fernández-Jiménez A. and Puertas F. (1997), "Alkali-activated slag cements: Kinetics studies", *Cement and Concrete Research*, 27(3), pp.359–368.

Fernandez-Jiménez A., Puertas F., Sobrados I. and Sanz J. (2003), "Structure of calcium silicate hydrates formed in alkaline-activated slag: influence of the type of alkaline activator", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 86, no. 8, pp. 1389-1394.

Fernandez-Jiménez A., Palomo A. and Criado M. (2005), "Microstructure development of alkali-activated fly ash cements: A descriptive model", *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, no. 6, pp. 1204-1209.

Fernández-Jiménez A., Palomo A., Sobrados I., Sanz J. (2006), "The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes", *Microporous Mesoporous Mater.* 91 (2006) 111–119.

Figg J.W. (1979), "Chemical attack on hardened concrete, effect of sulphates and chlorides", *Bull Inst Corros Sci Technol*, 75 (12-23).

Fraay, A.L.A., Bijen, J.M., De Haan, Y.M. (1989), "The reaction of fly ash in concrete: a critical examination". *Cem. and Concr. Res.* 19: 235-246.

Frigione G, Sersale R. (1983), "Gypsum in blast-furnace slag cements". *Am Ceramic Soc Bull* 62(11): 1275-1279

Fu Y., Cai L., Yonggen W. (2011), "Freeze-thaw cycle test and damage mechanics models of alkali-activated slag concrete", *Construction and Building Materials*, 25(7), pp.3144-3148.

Gagné R. and Linger L. (2008), "La durabilité des bétons en ambiance hivernale rigoureuse", in *La durabilité des bétons – Bases scientifiques pour la formulation de bétons durables dans leur environnement*, 2nd Ed. Paris, Presses de l'école nationale des Ponts et Chaussées (ENPC).

Gagné R. (2004), "Durabilité et réparation du béton", *Cours Maîtrise de génie civil*, Université de Sherbrooke, Canada.

Gallé C. (2001), "Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry: A comparative study between oven-, vacuum-, and freeze-drying", *Cem. and Concr. Res.*, 31(10):1467-1477.

Garcia-Lodeiro I., Palomo A., Fernández-Jiménez A., Macphee D.E. (2011), "Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary diagram $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ ", *Cem. Concr. Res.*, 41, pp. 923-931.

Garcia-Lodeiro I. and Fernandez-Jiménez A. (2015) "An overview of the chemistry of alkali-activated cement-based binders - Part 2", in *Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars and Concretes*, pp. 19-47.

Gartner E. (2004), "Industrially interesting approaches to "low- CO_2 " cements", *Cement and Concrete Research*, 34(9), pp.1489–1498.

Gao X., Cyr M., Multon S., Sellier A. (2013), "A comparison of methods for chemical assessment of reactive silica in concrete aggregates by selective dissolution". *Cement and Concrete Composites*. 37: 82-94.

Gao X., Yu Q.L., Brouwers H.J.H. (2016), "Assessing the porosity and shrinkage of alkali activated slag-fly ash composites designed applying a packing model", *Construction and Building Materials* 119, 175-184.

Ge Z. (2015), "Concrete Admixture (second ed.)", Chemical industry Publishing House, Beijing, pp. 187-188 (in Chinese).

Gifford P.M. and Gillott J.E. (1996b), "Freeze-Thaw Durability of Activated Blast-Furnace Slag Cement Concrete". *ACI Materials Journal*, 93(3), pp.242-245.

Glasser F. P., Marchand J., Samson E. (2008), "Durability of concrete - degradation phenomena involving detrimental chemical reactions", *Cem. and Concr. Res.*, 38(2): 226-246.

Glukhowsky V.D. (1959), "Soil Silicates", Kiev, Ukraine: Gosstroj Publishers.

Glukhowsky V.D. (1965), "Soil Silicates: Properties, Manufacturing technology and applications", *Doct. Tech. Sc. Degree Thesis*, Civil Engineering Institute. Kiev, Ukraine.

Glukhovsky V.D., Pakhomov V.A. (1978), "Slag-Alkali Cements and Concretes", *Budivel'nik Publishers*, Kiev, in Russian.

Glukhovsky V. D. (1979), "Alkaline and Alkaline-Alkali-earth Hydraulic Binders and Concretes", Kiev, USSR, Vysscha Shkola Publisher.

Glukhovsky V. D., Rostovskaja G. and Rumyna G. V. (1980), "High strength slag-alkaline cements", in *7th International Congress on the Chemistry of Cement*, vol.3, pp. 164-168.

Glukhovsky V.D. (1981), "Slag-Alkali Concretes Produced from Fine-Grained Aggregate", *Vishcha Shkola*, Kiev, USSR, in Russian.

Glukhovsky V.D., Krivenko P.V., Rumyna G.V. and Gerasim chuk V.L. (1988), "The Manufacture of Concretes and Structures from Slag Alkaline Binders", Kiev, USSR, Budivel'nik Publisher.

Goual M. S. and Rabehi M. (2015), "Contribution à la caractérisation de la porosité ouverte du béton d'enrobage : Relation entre la résistance à la compression, la profondeur de carbonatation et l'absorption initiale des bétons", *Mémoire MAGISTER en Génie Civil*, Université Amar Telidji à Laghouat, Algérie.

Grube H., Rechenberg W. (1989), "Durability of concrete structures in acidic water". *Cem. Concr. Res.*, vol. 19, n° 5, p 783-792.

Gu P., Fu Y., Ping X., Beaudoin J.J. (1994), "Characterization of surface corrosion of reinforcing steel in cement paste by low frequency impedance spectroscopy", *Cem. Concr. Res.*, 24, p. 1013.

Guide technique (2003), "Recommandations pour la durabilité des bétons durcis soumis au gel", Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, ISSN 1151-1516, numéro J 1050342.

Habert G., Espinose de Lacaillerie J.B. & Roussel N. (2011), "An environmental evaluation of geopolymer based concrete production : reviewing current research trends", *Journal of Cleaner Production*, 19(11), pp.1229-1238.

Hall C. (1989), "Water sorptivity of mortars and concretes: a review", *Magazine of Concrete Research*, 41, No. 147, June, 5 1-61.

Hammer T. A. (1999), "Test methods for linear measurement of autogenous shrinkage before setting, Autogenous shrinkage of concrete", E. Tazawa, dir., EFN Spon and Routledge, New York, pages 143-154.

Hansen W. (1987), "Drying shrinkage mechanisms in Portland cement paste", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 70, n°5, pages 323-328.

Harjito D. and Rangan B. V. (2005), "Development and properties of low-calcium fly ash-based geopolymer Concrete", Research report GC1. Faculty of Engineering, Curtin University of Technology Perth, Australia, 94p.

Hazrati K. (1998), "Étude des mécanismes de transport de l'eau par absorption capillaire dans les matériaux cimentaires usuels et de haute performance", Thèse de doctorat, Université Laval, Québec, Canada, 205 p.

He T. (2003), "Concrete Admixture", Shanxi science and technology Publishing House, Xi'an, pp. 165-166 (in Chinese).

Hermann E., Kunze C., Gatzweiler R., Kiebig G. and Davidovits J. (1999), "Solidification of various radioactive residues by geopolymers with special emphasis on long-term stability", *Geopolymer '99 Proceedings*, 211-228.

Hervé T. K. (2013), "Elaboration et caractérisation de ciments géopolymères à base de scories volcaniques", Thèse de doctorat, Université de Yaoundé, Cameroun.

Hewlett P.C. (2004), "Lea's chemistry of cement and concrete", Elsevier Butterworth-Heinemann.

Hill J., Byars E.A., Sharp J.H., Lynsdale C.J., Cripps J.C., Zhou Q. (2003), "An experimental study of combined acid and sulfate attack of concrete", *Cem. Concr. Compos*, 25, pp. 997-1003.

Hobbs D. W. (2001), "Concrete deterioration: causes, diagnosis, and minimising risk", *International Materials Reviews*, 46(3): 117-144.

Hojati M., Radlinska A. (2017), "Shrinkage and strength development of alkali-activated fly ash-slag binary cements", *Constr. Build. Mater.*, 150, 808-816.

Holt E. E. (2001), "Early age autogenous shrinkage of concrete", VTT Publication 446, Technical Research Center of Finland, Espoo, page 194.

Hornain H. (1976), "Carbonatation accélérée et résistances mécaniques" In : Rilem International Symposium, Carbonation of Concrete, Cement and Concrete Association, Slough, paper 5.2.

Hua C. (1992), "Analyse et modélisation du retrait d'autodessiccation de la pâte de ciment durcissante", Thèse de doctorat, L'école Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, page 160.

Hua X., van Deventer J.S.J. (2003), "The effect of alkali metals on the formation of geopolymeric gels from alkali-feldspars", *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 216, pp. 27-44.

Huang L., Hua J., Kang M., Zhou F., Luo Q. (2019), "Capillary tension theory for predicting shrinkage of concrete restrained by reinforcement bar in early age", *Construction and Building Materials*, vol. 210, pp. 63-70.

Huanhai Z. et al. (1993), "Kinetic study of hydration of alkali-activated slag", *Cement and Concrete Research*, 23, pp.1253-1258.

Hu Y., Tang Z., Li W., Li Y., Tam V. W.Y. (2019), "Physical-mechanical properties of fly ash/GGBFS geopolymer composites with recycled aggregates", *Constr. Build. Mater.*, 226, 139-151.

Iler R. K. (1979), "The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry", John Wiley and Sons, New York.

International Conference on Solid Waste Technology and Management (2008), Widener University, Philadelphia, PA.

Ismail I., Bernal S.A., Provis J.L., San Nicolas R., Brice D.G., Kilcullen A.R., Hamdan S., van Deventer J.S.J. (2013), "Influence of fly ash on the water and chloride permeability of alkali-activated slag mortars and concretes", *Constr. Build. Mater.*, 48, pp. 1187-1201.

Ismail I., Bernal S.A., Provis J.L., Hamdan S., van Deventer J.S. (2013), "Microstructural changes in alkali activated fly ash/slag geopolymers with sulfate exposure", *Mater. Struct.*, 46 (3), pp. 361-373.

Ismail I., Bernal S.A., Provis J.L., San Nicolas R., Hamdan S., Van Deventer J.S.J. (2014), "Modification of phase evolution in alkali-activated blast furnace slag by the incorporation of fly ash", *Cem. Concr. Compos.* 45, 125-135.

ISO 13320 (2019), "Analyse granulométrique - Méthodes par diffraction laser".

Izaguirre A., Lanas J., Álvarez J.I. (2009), "Effect of water-repellent admixtures on the behaviour of aerial lime-based mortars", *Cement and Concrete Research* 39, 1095-1104.

Jacobsen S. et Sellevold E.J. (1995), "Rapid freeze/thaw testing of concrete - Pore structure changes by cracking and healing", *Concrete under severe conditions: environment and loading*, Ed. by K. Sakai, N. Banthia et O.E. Gjorv, Londres: E & FN Spon, Vol.1, pp. 114-125.

Janz M. (1997), "Methods of measuring the moisture diffusivity at high moisture levels", Thèse de doctorat, University of Lund, Lund Institute of Technology, Suède, 72 p.

Jensen O.M., Hansen P.F. (2001), "Water-entrained cement-based materials I. Principles and theoretical background", *Cement Concr. Res.* 31, 647-654.

Jin F., Gu K., and Al-Tabbaa A. (2014), "Strength and drying shrinkage of reactive MgO modified alkali-activated slag pastes", *Constr. Build. Mater.*, vol. 51, pp. 395-404.

Jiang W., Silsbee M.R., Breval E., Roy D.M. (1997), "Alkali activated cementitious materials in chemically aggressive environments", in: K.L. Scrivener, J.F. Young (Eds.), *Mechanisms of Chemical Degradation of Cement-Based Systems*, E & FN Spon, London, pp. 289-296.

Jiang Z., Sun Z. and Wang P. (2005), "Autogenous relative humidity change and autogenous shrinkage of high performance cement pastes, *Cem. Concr. Res.*, 35, pp. 1539-1545.

Jiang R., Zhang P., Zhao T.J. (2010), "Study on the waterproof and anti-chloride effect of metal soap on concrete", *New Building Mater.*, 37, pp. 61-64 (in Chinese).

Juenger M.C.G., Winnefeld F., Provis J.L., Ideker J. (2011), "Advances in alternative cementitious binders" *Cem. Concr. Res.*, 41, pp. 1232-1243.

Karakoç M.B., Türkmen I., Maras M.M., Kantarci F., Demirboga F., Toprak M.U. (2014), "Mechanical properties and setting time of ferrochrome slag based geopolymer paste and mortar", *Construction and Building Materials* 72, 283-292.

Kendall K., Howard A.J., Birchall J.D. (1983), "The relation between porosity, microstructure and strength, and the approach to advanced cement-based materials", *Philos. Trans. Royal Soc.*, 310, pp. 139-151.

Kerbouche (2009), "Influence des ajouts minéraux sur les résistances mécaniques et la durabilité des mortiers", *Mémoire de Magister- l'ENSET d'Oran*.

Khelidji A., Loukili A. and Bastian G. (1998), "Etude expérimentale du couplage hydro-chimique dans les bétons en cours de maturation : incidence sur les retraits", *Mater. Struct.*, vol. 31, no. 9, pp 588-594.

Komljenović M., Bašcarević Z., Marjanović N., Nikolić V. (2013), "External sulfate attack on alkali-activated slag", *Construction and Building Materials* Volume 49, Pages 31-39

Kosmatka S. H., Kerkhoff B., Hooton R. D., McGrath R. J. (2011), "Dosage et contrôle des mélanges de béton", *Manuel d'application, méthodes et matériaux*, Cement Association of Canada, 8e édition Canadienne, pages 149-165.

Komnitas K., Zaharaki D. (2007), "Geopolymerisation: a review and prospects for the minerals industry", *Minerals Engineering* 20, 1261-1277.

Kresse P. (1989), "Coloured concrete and its enemy: efflorescence", *Chemistry and Industry*. 93-5.

Krivenko P. V. (1992), "Alkaline cements", 9th International Congress on the Chemistry of Cement, 482-488.

- Krivenko P. (1994), "Alkaline cements", In First Int. Conf. Alkaline Cem. and Concr., Kiev, Ukraine, pp. 122-129.
- Krizana D., Zivanovic B. (2002), "Effects of dosage and modulus of water glass on early hydration of alkali-slag cements", *Cem. Concr. Res.*, 32, pp. 1181-1188.
- Kuenzel C., Vandeperre L.J., Donatello S., Boccaccini A.R., Cheeseman C. (2012), "Ambient temperature drying shrinkage and cracking in metakaolin-based geopolymers", *J. Am. Ceram. Soc.*, 95, pp. 3270-3277.
- Kühl H. (1908), "Slag cement and process of making the same", p.2.
- Kukko H. and Mannonen R. (1982), "Chemical and mechanical properties of alkali-activated blast furnace slag (F-concrete)", *Nord. Concr. Res.*, No. 1, 16.1–16.16.
- Kumarappa D.B., Peethamparan S. (2017), "Quantification of Drying Shrinkage in Alkali- Activated Slag Mortars and Validating the Efficiency of Various Shrinkage Mitigation Methods", *Transportation Research Board 96th Annual Meeting*, No. 17-04788.
- Kumarappa D.B., Peethamparan S., Ngami M. (2018), "Autogenous shrinkage of alkali activated slag mortars: Basic mechanisms and mitigation methods", *Cem. and Concr. Res.* 109.
- Lane D. S. & Ozyildirim H. C. (1999), "Evaluation of the Potential for internal sulfate attack through adaptation of ASTM C 342 and the Duggan test", *Cement, Concrete, and Aggregates*, Vol. 21, n° 1, pp. 43-58.
- Larive C. (1997), "Apports combinés de l'expérimentation et de la modélisation à la compréhension de l'alcali-réaction et de ses effets mécaniques", *Thèse Structures et Matériaux*, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, 327 p.
- Law D.W., Adam A.A., Molyneaux T.K. (2012), "Durability assessment of alkali activated slag (AAS) concrete", *Mater. Struct.*, 45, pp. 1425-1437.
- Lea F. M. (1970), "The chemistry of cement and concrete", Edward Arnold.
- Lecomte I. (2006), "Optimisation de matériaux cimentaires alcalins à base de laitier de haut-fourneau", Liège : Université de Liège.
- Lee N.K., Jang J.G., Lee H.K. (2014), "Shrinkage characteristics of alkali-activated fly ash/slag paste and mortar at early ages", *Cem. Concr. Comp.*, vol. 53, pp 239-248.
- Lee N.K., Lee H.K. (2015), "Reactivity and reaction products of alkali-activated, fly ash/ slag paste", *Constr. Build. Mater.* 81, 303-312.
- Lee N.K., Lee H.K. (2016), "Influence of the slag content on the chloride and sulfuric acid resistances of alkali-activated fly ash/slag paste", *Cem. Concr. Compos.*, 72, pp. 168-179.
- Li N., Shi C., Wang Q., Zhang Z., Zuo Y. (2017), "Composition design and performance of alkali-activated cements", *Mater. Struct.*, 50 (3), p. 178.

Li Q., Yang K., Yang C. (2019), "An alternative admixture to reduce sorptivity of alkali-activated slag cement by optimising pore structure and introducing hydrophobic film", *Cement Concr. Res.*, vol. 95, Pages 183-192.

Li Z., Li S. (2018), "Carbonation resistance of fly ash and blast furnace slag based geopolymer concrete", *Construction and Building Materials* 163, 668-680.

Li Z., Zhang S., Zuo Y., Chen W., Ye G. (2019), "Chemical deformation of metakaolin based geopolymer", *Cement and Concrete Research*, 120, 108-118.

Liew Y.M., Kamarudin H., Mustafa Al Bakri A.M., Binhussain M., Luqman M., Khairul Nizar I., Ruzaidi C.M., Heah C.Y. (2011), "Influence of Solids-to-liquid and Activator Ratios on Calcined Kaolin Cement Powder", *Physics Procedia* 22, 312-317.

Lion M. (2019), « Etude du lien entre sorptivité et capillarité pour différents types de bétons », 24ème Congrès Français de Mécanique Brest, 26 au 30 Août.

Litvan G.-G. (1975), "Phase Transitions of Adsorbates VI - Effect of Deicing Agents on the Freezing of Cement Paste". *Journal of the American Ceramics Society*, 58 (1-2), pp. 26-30.

Litvan G.-G. (1978), "Freeze-Thaw Durability of Porous Building Materials. Durability of Building Materials and Components". R-J. Sereda et G.-G. Litvan, Éditeurs. American Society for Testing and Materials Special Technical Publication STP 691, pp. 455-463.

Litvan G.G., Meyer A. (1986), "Carbonation of granulated blast furnace slag cement concrete during twenty years of field exposure", *Actes, 7th International Congress on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Additives in Concrete*, Madrid, American Concrete Institute Special Publication, Vol. 2, pp. 1442-1462.

Lloyd R.R., Provis J.L., Smeaton K.J., van Deventer J.S.J. (2009), "Spatial distribution of pores in fly ash-based inorganic polymer gels visualised by Wood's metal intrusion" *Microporous Mesoporous Mater.*, 126, pp. 32-39.

Lloyd R.R., Provis J.L., van Deventer J.S.J. (2012), "Acid resistance of inorganic polymer binders. 1. Corrosion rate", *Mater. Struct.*, 45, pp. 1-14.

Lura P. (2003), "Autogenous deformation and internal curing of concrete", Ph.D. Thesis, Delft University Press, Delft, The Netherlands.

Lura P., Jensen O.M., Weiss J. (2009), "Cracking in cement paste induced by autogenous shrinkage", *Mater. Struct.* 42, 1089-1099.

Ma Y.W. (2013), "Microstructure and Engineering Properties of Alkali Activated Fly Ash", (PhD thesis), Delft University of Technology, Delft, The Netherlands.

Ma Y., Ye G. (2015), "The shrinkage of alkali activated fly ash", *Cem. Concr. Res.* 68, 75-82

Mackenzie K. J. D. (2012), "What are these things called geopolymers? A physicochemical perspective", in *Advances in Ceramic Matrix Composites IX*, Hoboken, NJ, USA, John Wiley and Sons, pp. 173-186, Inc.

Mahmud H. (2010), "Absorption and permeability performance of Selangor rice husk ash blended grade 30 concrete" J. Eng. Sci. Technol., 5, pp. 1-16.

Maryoto A. (2017), "Resistance of concrete with calcium stearate due to chloride attack tested by accelerated corrosion", Proc. Eng., 171, pp. 511-516.

Marzouk H., Kajiou J. (1994), "Effects of freezing and thawing on the tension properties of high-strength concrete", Mater. J., 91(6).

Mehta P. K. (1973), "Mechanism of expansion associated with ettringite formation", Cement and Research, 3(1):1-6.

Meng-Cheng C., Wang K., Li X. (2013), "Deterioration mechanism of cementitious materials under acid rain attack", Engineering Failure Analysis 27, 272-285.

Merah A., Krobbba B. (2017), "Effect of the carbonation and the type of cement (CEM I, CEM II) on the ductility and the compressive strength of concrete", Construction and Building Materials 148 (2017) 874-886.

Mermerdas K., Manguri S., Nassani D. E., Oleiwi S. M. (2017), "Effect of aggregate properties on the mechanical and absorption characteristics of geopolymers mortar", Engineering Science and Technology, an International Journal, Volume 20, Issue 6, Pages 1642-1652.

Meyers S.L. (1949), "Effects of Carbon Dioxide on hydrated Cement and Concrete". Roch Products, 52, 96-98.

Mindess S., Young J.F., Darwin D. (2003), "Propriétés des Bétons", Concrete, Second Edition, Prentice-Hall, 644 p. Neville, A.M. (2000), Eyrolles, 806 p.

Miragliotta R. (2000), "Modélisation des processus physico-chimiques de la carbonatation des bétons préfabriqués-prise en compte des effets de paroi ». Thèse de doctorat, Université de la Rochelle.

Mobili A., et al., (2016), "Metakaolin and fly ash alkali-activated mortars compared with cementitious mortars at the same strength class", Cem. Concr. Res. 88, 198-210.

Monteiro P.J.M., Wang K., Sposito G., Dos Santos M.C., de Andrade W.P. (1997), "Influence of mineral admixtures on the alkali-aggregate reaction", Cem. Concr. Res., 27 (12), pp. 1899-1909.

Multon S., Sellier A., Cyr M. (2009), "Chemo-mechanical modelling for prediction of alkali silica reaction (ASR) expansion", Cement and Concrete Research. 39: 490-500.

Myers R. J., Bernal S. A., San Nicolas R. and Provis J. L. (2013), "Generalized structural description of calcium-sodium aluminosilicate hydrate gels: the cross-linked substituted tobermorite model.", Langmuir vol. 29, no.17, pp. 5294-5306.

Naseroleslami R., Nemati Chari M. (2019), "The effects of calcium stearate on mechanical and durability aspects of self-consolidating concretes incorporating silica fume/natural zeolite", Construction and Building Materials 225, 384-400.

Neto A. A. M., Cincotto M. A. and Repette W. (2008), "Drying and autogenous shrinkage of pastes and mortars with activated slag cement," Cement and Concrete Research, no. 38.

Neville A. M. (1996), "Properties of concrete", J. Wiley.

Neville A. (2004), "The confused world of sulfate attack on concrete", *Cement and Concrete Research*, 34: 1275-1296.

NF EN 196-3 (2017), "Méthodes d'essai des ciments - Partie 3 : détermination du temps de prise et de la stabilité".

NF EN 12504-4 (2005), "Essais pour béton dans les structures - Partie 4 : détermination de la vitesse de propagation du son".

NF P18-459 (2010), "Béton - Essai pour béton durci - Essai de porosité et de masse volumique".

NF EN 12390-3 (2019), "Essais pour béton durci-Partie 3 : Résistance à la compression des éprouvettes"

NF EN 196-1 (2016), "Méthodes d'essais des ciments - Partie 1 : Détermination des résistances"

NF P 15-433 (1994), "Méthodes d'essais des ciments - Détermination du retrait et du gonflement".

NF P 18-424 (2008), "Bétons - Essai de gel sur béton durci - Gel dans l'eau - Dégel dans l'eau"

NF P 18-425 (2008), "Bétons - Essai de gel sur béton durci - Gel dans l'air - Dégel dans l'eau"

Nicol A. (1950), "Aperçu bibliographique sur les agents et les causes de la corrosion du béton", *Revue des Matériaux de Construction*, No 414 et 415.

Noushini A., Castel A. (2016), "The effect of heat-curing on transport properties of low-calcium fly ash-based geopolymer concrete", *Construction and Building Materials* 112, 464-477.

Norsuzailina M. S. and Sinin H. (2013), "Efflorescence Phenomenon on Concrete Structures", *Advanced Materials Research* 626: 747-750.

Odler I. (1980), "Interaction between gypsum and C-S-H phase formed in C3S hydratation", 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, Vol. 4, pp. 493-495.

Okada E., Hisaka M., Kazama Y. et Hattori K. (1981), "Freeze thaw resistance of Superplasticized concretes". *American Concrete Institute Special Publication* 68, pp.215-231.

Ollivier J. P., Torrenti J.M. (2008), "La structure poreuse des bétons et les propriétés de transfert", Presses de l'école nationale des ponts et chaussées.

Ollivier J.P. and Vichot A. (2008), "La durabilité des bétons : Bases scientifiques pour la formulation de bétons durables dans leur environnement", Presses de l'École nationale des ponts et chaussées (In French).

Pacheco-Torgal F., Castro-Gomes J. & Jalali S. (2008b), "Properties of tungsten mine waste geopolymeric binder", *Construction and Building Materials*, 22(1), pp.1201-1211.

Pacheco-Torgal F., Castro-Gomes J. & Jalali S. (2009), "Tungsten mine waste geopolymeric binder: Preliminary hydration products investigations", *Construction and Building Materials*, 23(1), pp.200-209.

Pacheco-Torgal F. and Jalali S. (2010), "Resistance to acid attack, abrasion and leaching behavior of alkali-activated mine waste binders", *Mater Struct*, 4 (1), pp. 65-70.

Pacheco-Torgal F., Abdollahnejad Z., Camões A.F., Jamshidi M., Ding Y. (2012), "Durability of alkali-activated binders: a clear advantage over Portland cement or an unproven issue?", *Constr Build. Mater.* 30, 400-405.

Pacheco-Torgal F. et al. eds. (2015), "Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars and Concretes", Elsevier Ltd.

Rajabipour F. et al. (2015), "Alkali-silica reaction: Current understanding of the reaction mechanisms and the knowledge gaps". *Cement and Concrete Research*, 76, pp.130-146.

Palacios M. and Puertas F. (2006), "Effect of carbonation on alkali-activated slag paste", *Journal of the American Ceramic Society*, 89(10): 3211-3221.

Palacios M., Puertas T. (2007), "Effect of shrinkage-reducing admixtures on the properties of alkali-activated slag mortars and pastes", *Cem. Concr. Res.* 37, 691-702.

Palomo A. and Glasser F. P. (1992), "Chemically-bonded cementitious materials based on metakaolin", *Br. Ceram. Trans. J.*, vol.91, pp. 107-112.

Palomo A., Blanco-Varela M. T. T., Granizo M. L. L., Puertas F., Vazquez T., and Grutzeck M. W. W. (1999), "Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin", *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, no. 7, pp. 997-1004.

Pascal. P. (1968), "Nouveau traité de chimie minérale. Propriétés physiques de l'analyse carbonique", volume 8 Masson, Paris.

Pascual A. B. (2014), "Élaboration de nouveaux liants minéraux pour la formulation de bétons écologiques et durables", Université de Sherbrooke.

Papakadis V.G., Fardis N.M., Vayenas C.G. (1992), "Effect of composition environmental factors and cement-lime mortar coating on concrete carbonation", *Materials and Structures*, (25):293-304.

Pavlik V. and Uncik S. (1997), "The rate of corrosion of hardened cement pastes and mortars with additive of silica fume in acids", *Cem. Concr. Res.*, Vol. 27, no.11, pp. 1737-1745.

Pavoine A. (2003), "Evaluation du potentiel de réactivité des bétons vis-à-vis de la formation différée de l'ettringite", Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie.

Péra J., Husson S., Guilhot B. (1999), "Influence of finely ground limestone on cement hydration", *Cem Concr Comp*, 21 (2), pp. 99-105.

Pertué A., Mounanga P., Khelidj A. (2007), "Influence de la température et du rapport Eau/Ciment sur le retrait empêché des pâtes de ciment au jeune âge", 25e rencontres de l'AUGC, 23-25 Mai, Bordeaux.

Perera D.S., Uchida O., Vance E.R., Finnie K.S. (2007), "Influence of curing schedule on the integrity of geopolymers", *J. Mater. Sci.*, 42, pp. 3099-3106.

Pietersen H.S. (1993), "Reactivity of fly ash and slag in cement", PhD thesis, Delft University of Technology.

Pickett and Gerald (1947), "Effect of gypsum content and other factors on shrinkage of concrete prism" ACI, J. Proc. vol. 44, n°10, pages 149-176.

Pigeon M. (1984), "Microstructure et résistance au gel des ciments et bétons". Thèse de Doctorat : Université de P. et M. Curie, Paris 6, 340 p.

Pihlajavaara S.E. (1968), "Some results of the effect of carbonation on the porosity and pore size distribution of cement past". Materials and Structures, 1(6) :521-526.

Pihlajavaara S.E. (1976), "An experimental study of the effect of carbonation on the strength of concrete". In: Rilem International Symposium, Carbonation of Concrete, Cement and Concrete Association, Slough, paper 4.5.

Planel D. (2002), "Les effets couplés de la précipitation d'espèces secondaires sur le comportement mécanique et la dégradation chimique des Bétons", Thèse de doctorat en génie civil, Université de Marne La Vallée, France.

Ployaert C. (2006), "Recommandations pour la construction en béton des ouvrages d'épuration des eaux", Febelcem.

Ployaert C. (2009), "Durabilité des bétons par la maîtrise de l'absorption d'eau", FEBELCEM Fédération de l'Industrie Cimentière Belge.

Plummer L. N. & Busenberg E. (1982), "The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO₂-H₂O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O", Geochimica and Cosmochimica Acta 46 (6): 1011-1040.

Pollet V., Dooms B., Mosselmans G. (2007), "Les dossiers du CSTC" - N° 3-cahier n°2-page 7.

Pouhet R. (2015), "Formulation and durability of metakaolin-based geopolymers", Thèse de doctorat de l'INSA Toulouse.

Pouhet R., Cyr M. (2016), "Carbonation in the pore solution of metakaolin-based geopolymer", Cement and Concrete Research 88, 227-235.

Pourbaix M. (1974), "Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions".

Powers T.-C. (1949), "The Air Requirement of Frost-Resistance Concrete", Proceedings of the Highway Research Board, 29, pp. 184-211.

Powers T.-C. et HELMUTH R.-A. (1953), "Theory of Volume Changes in Hardened Portland Cement Paste During Freezing", Proceedings of the Highway Research Board, 32, pp. 285-297.

Provis J.L., Lukey G.C., van Deventer J.S.J. (2005), "Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? A reexamination of existing results, Chem. Mater. 17, 3075-3085.

Provis J.L., van Deventer J.S.J. (2007), "Geopolymerisation kinetics.1. In-situ energy-dispersive X-ray diffractometry", Chemical Engineering Science 62, 2309-2317.

Provis J. L., Yong S. L., and Duxson P. (2009), "Nanostructure/microstructure of metakaolin geopolymers", in *Geopolymers*, Elsevier, pp. 72-88.

Provis J.L., Myers R.J., White C.E., Rose V., van Deventer J.S.J. (2012), "X-ray microtomography shows pore structure and tortuosity in alkali-activated binders", *Cem. Concr. Res.* 42, 855-864.

Provis J.L. & van Deventer J.S.J. (2013), "AAM Alkali-Activated Materials": State of the art, RILEM TC 224.

Provis J. L. and Bernal S. A. (2014), "Geopolymers and Related Alkali-activated Materials", *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 44, no.1, pp. 299-327.

Provis J.L., Palomo A. & Shi C. (2015), "Advances in understanding alkali-activated materials", *Cement and Concrete Research*, 78, pp.110-125.

Pu X.C., Gan C.C., Wang S.D., Yang C.H. (1988), "Summary Reports of Research on Alkali-Activated Slag Cement and Concrete", vol. 1-6, Chongqing Institute of Architecture and Engineering, Chongqing.

Puertas F., Martínez-Ramírez S., Alonso S., Vázquez T. (2000), "Alkali-activated fly ash/slag cements: Strength behaviour and hydration products", *Cem. Concr. Res.* 30, 1625-1632.

Puertas F., Amat T., Fernández-Jiménez A., Vázquez T. (2003), "Mechanical and durable behavior of alkaline cementmortars reinforced with polypropylene fibres", *Cem. Concr. Res.* 33, 2031-2036.

Puertas F., Palacios M., Vázquez T. (2006), "Carbonation process of alkali-activated slag mortars", *J. Mater. Sci.* 41, 3071-3082.

Puertas F., Palacios M. & De Gutiérrez R. (2007), "Morteros de Escoria Activada Alcalinamente", *Propiedades y Durabilidad*. In 2° Congresso Nacional de Argamassas de Construção, Portugal.

Puligilla S., Mondal P. (2013), "Role of slag in microstructural development and hardening of fly ash-slag geopolymer", *Cem. Concr. Res.* 43, 70-80.

Purdon A. O. (1940), "The action of alkalis on blast furnace slag", *J. Soc. Chem. Ind.*, vol. 59, *Trans. Commun.*, pp. 191-202.

Qixian L., Bungey J. (1996), "Using compression wave ultrasonic transducers to measure the velocity of surface waves and hence determine dynamic modulus of elasticity for concrete", *Constr. Build. Mater.* 10 (4), 237-242.

Rahier H., Simons W., Van Mele B. and Biesemans M. (1997), "Low temperature synthesized aluminosilicate glasses Part III Influence of the composition of the silicate solution on production, structure and properties", *J. Mater. Sci.*, vol. 32, no.9, pp. 2237-2247.

Rajabipour F. et al. (2015), "Alkali-silica reaction: Current understanding of the reaction mechanisms and the knowledge gaps", *Cement and Concrete Research*, 76, pp.130-146.

Rashad A.M. (2013), "A comprehensive overview about the influence of different admixtures and additives on the properties of alkali activated fly ash", *Mater. Des.*, vol. 53, pp. 1005-1025.

Rees C.A., Provis J.L., Lukey G.C., van Deventer J.S.J. (2007), "Attenuated total reflectance Fourier transform infrared analysis of fly ash geopolymer gel aging", *Langmuir* 23, 8170-8179.

Ribeiro A., Goncalves A., Carrajola A. (2006), "Effect of shrinkage reduction admixtures on the pore structure properties of mortars", *Mater. Struct.* 39, 179-187.

Richardson I. G., Brough A. R., Groves G. W., and Dobson C. M. (1994), "The characterization of hardened alkali-activated blast-furnace slag pastes and the nature of the calcium silicate hydrate (C-S-H) phase", *Cem. Concr. Res.*, vol.24, no.5, pp. 813-829.

Rodrigue A., Duchesne J., Fournier B., Bissonnette B. (2018), "Influence of added water and fly ash content on the characteristics, properties and early-age cracking sensitivity of alkali-activated slag/flyash concrete cured at ambient temperature", *Constr. Build. Mater.* 171, 929-941.

Rostami H. and Brendley W. (2003), "Alkali ash material: a novel fly ash-based cement". *Environmental science & technology*, 37(15), pp.3454-7

Rostami M., Behfarnia K. (2017), "The effect of silica fume on durability of alkali activated slag concrete", *Construct. Build. Mater.*, 134, pp. 262-268.

Roy D.M. (1999), "Alkali-activated cements Opportunities and challenges", *Cement and Concrete Research*, 29(2), pp.249-254.

Roy D.M., Idorn G.M. (1982), "Hydration, structure, and properties of blast furnace slag cements", mortars, and concrete, *ACI Mater. J.* 79 (12), 444-457.

Runzhang Y. (1988), "Study on structure and latent hydraulic activity of slag and its activation mechanism", *Silicates industriels*, (4): 55-59.

Sadouki H., Regnault P. et Rastagi P.K. (1988), "Analyse numérique et holographique de l'endommagement d'un matériau composite induit par l'incompatibilité de ses phases". *Matériaux et Techniques*, septembre-octobre, pp. 27-32.

Sagoe-Crentsil K., Weng L. (2007), "Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part II. High Si/Al ratio systems", *J. Mater. Sci.*, 42 (9), pp. 3007-3014.

Samouh H., Soive A., Rozière E. and Loukili A. (2016), "Experimental and numerical study of size effect on long-term drying behavior of concrete: influence of drying depth", *Mater. Struct.*, vol. 49, no. 10, pp 4029-4048.

Samson G., Cyr M., Gao X. X. (2017), "Formulation and characterization of blended alkali-activated materials based on flash-calcined metakaolin, fly ash and GGBS", *Constr. Build. Mater.*, 144, 50-64.

San Nicolas R., Cyr M., Escadeillas G. (2013), "Characteristics and applications of flash metakaolins", *Appl. Clay Sci.* 83-84, 253-262.

Sanjuan M. A., Andrade C., and Cheyrezy M. (2003), "Concrete carbonation tests in natural and accelerated conditions", *Advances in Cement Research*, 15(4): 171-180.

Sant G., Kumar A., Patapy C., Le Saout G. and Scrivener K. (2012), "The influence of sodium and potassium hydroxide on volume changes in cementitious materials", *Cem. Concr. Res.*, vol. 42, no.11, pp-1447-1455.

Sant G., Lura P., Weiss J. (2006), "Measurement of volume change in cementitious materials at early ages: review of testing protocols and interpretation of results". *Transport Res Rec: J Transport Res. Board*, 1979:21-9.

Santhanam M., Cohen M.D., Olek J. (2001), "Sulfate attack research-whither now?", *Cem. Concr. Res.*, 31, pp. 845-851.

Sarkar S., Mahadevan S., Meeussen J.C.L., Van der Sloot H., Kosson D.S. (2010), "Numerical simulation of cementitious materials degradation under external sulfate attack", *Cement and Concrete Composites*, 32, 241-252.

Sata V., Sathonsaowaphak A., Chindaprasirt P. (2012), "Resistance of lignite bottom ash geopolymer mortar to sulfate and sulfuric acid attack", *Cem. Concr. Compos.* 34, 700-708.

Sato T., Goto T., Sakai K. (1983), "Mechanism for reducing drying shrinkage of hardened cement by organic additives", *CAJ Rev.* 5, 52-55.

Sathonsaowaphak A., Chindaprasirt P., Pimraksa K. (2009), "Workability and strength of lignite bottom ash geopolymer mortar", *Journal of Hazardous Materials* 168, 44-50.

Schneider M., Romer M., Tschudin M., Bolio H. (2011), "Sustainable cement production-present and future", *Cem. Concr. Res.*, 41 (7), pp. 642-650.

Shah S.P., Krguller M.E., Sarigaphuti M. (1992), "Effects of shrinkage-reducing admixtures on restrained shrinkage cracking of concrete", *ACI Mater. J.* 89 (3), 289-295.

Shi C. (1996), "Strength, pore structure and permeability of alkali-activated slag mortars", *Cem. Concr. Res.*, vol. 26, no. 12; pp. 1789-1799.

Shi C. (1996), "Some factors affecting early hydration of alkali-activated slag mortars," *Cement and Concrete Research*, vol. 3, no. 26, pp. 439-447.

Shi C. and Stegemann J. (2000), "Acid corrosion resistance of different cementing materials", *Cem. Concr. Res.*, vol. 30, no. 5, pp.803-808.

Shi C. (2003), "Corrosion resistance of alkali activated slag cement", *Adv. Cem. Res.*, vol. 15, no. 2, pp. 77-81.

Shi C., Krivenko P.V. and Roy D. (2005), "Alkali-Activated Cements and Concretes", Abingdon, Taylor & Francis.

Shi C., Roy D., Krivenko P. (2006), "Alkali-activated cements and concretes", CRC Press, New York.

Shi J. (2012), "Response of geopolymer concrete to environmental loads", PhD Thesis, Louisiana Tech University Ruston, LA.

Skalny J. and Pierce J. S. (1998), "Sulphate attack issues", Seminar on sulphate mechanisms, Quebec City, Quebec, Canada, October 5 and 6.

Skurchinskaya Zh. and Belitsky I. V. (1989), "The regulation of setting processes in the slag-alkaline binders", in III National Scientific and Practical Conference on Slag-Alkaline Cements, Concretes and Structures, V D Glukhovskiy (ed.), Kiev, USSR, I, 143-145.

Škvara F., Jilek T., Kopecky L. (2005), "Geopolymer materials based on fly ash", *Ceramics - Silikáty* 49 (3) 195-204.

Steinerova M. (2011), "Mechanical properties of geopolymer mortars in relation to their porous structure". *Ceramics - Silikaty*, 55(4), pp.362-372.

Sun P. and Wu H.C. (2013), "Chemical and freeze-thaw resistance of fly ash-based inorganic mortars", *Fuel*, 111, 2013, pp.740-745.

Sun P. (2005), "Fly ash based inorganic polymeric building materials", PhD Thesis, Wayne State University, Detroit, MI.

Sylla H.M. (1988), "Reactions in hardened cement paste under heat treatment", *Beton Dusseldorf* Volume 38, Issue 11, Pages 449-454.

Talling B. and Brandstetr J. (1989), "Present State and Future of Alkali-Activated Slag Concretes", *ACI SP*, vol. II, no. 114, pp. 1519-1546.

Tänzer R., Jin Y., Stephan D. (2017), "Effect of the inherent alkalis of alkali activated slag on the risk of alkali silica reaction", *Cem. Concr. Res.*, 98, pp. 82-90.

Tarek K. Aly, Jay G. Sanjaya, "Effect of gypsum on free and restrained shrinkage behaviour of slag-concretes subjected to various curing conditions", *Materials and Structures* (2008) 41:1393-1403.

Taylor H.F.W., Gollop R.S. (1997), "Some chemical and microstructural aspects of concrete durability", K.L. Scrivener, J.F. Young (Eds.), *Mechanisms of Chemical Degradation of Cement-Based Systems*, E & FN Spon, London, pp. 177-184.

Tazawa E., Miyazawa S. et Kasai T. (1995), "Chemical shrinkage and autogenous shrinkage of hydrating cement paste", *Cement and Concrete Research*, Vol 25, No 2, pages 288-292.

Temuujin J., Van Riessen A. (2009), "Effect of fly ash preliminary calcination on the properties of geopolymer", *Journal of Hazardous Materials* 164, 634-639.

Tenoutasse N. et Marion A.M. (1989), "Influence of industrial by-products on the porosity of hydrated Portland cement". *Proceeding of the 3rd Internatinal Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzola*, in *Concrete*, ACI SP-114, Ed. by V.M. Malhotra, Vol.1, pp. 33-40.

Thiery M. (2005), "Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires, prise en compte des effets cinétiques et des modifications microstructurelles et hydriques", Thèse de doctorat, Paris, LCPC 2005.

Thokchom S., Ghosh P. and Ghosh S. (2009), "Resistance of fly ash based geopolymer mortars in sulfuric acid", *J Eng Appl Sci*, 4 (1), pp. 65-70.

Thomas R.J., Lezama D., Peethamparan S. (2017), "On drying shrinkage in alkali-activated concrete: Improving dimensional stability by aging or heat-curing", *Cem. Concr. Res.* 91, 13-23.

Thomson W.L.X. (1871), "On the equilibrium of vapour at a curved surface of liquid", *Lond Edinb Dublin Philos Mag J Sci*, 42 (282), pp. 448-452.

- Timkovich, Yu V. (1986), "Genesis of structure and strength of the slag alkaline cements and concretes", PhD Thesis, Kiev Civil Engineering Institute, Kiev, USSR.
- Torres S.M., Sharp J.H., Swamy R.N., Lynsdale C.J., Huntley S.A. (2003), "Long term durability of Portland limestone cement mortars exposed to magnesium sulfate attack", *Cem Concr Compos*, 25, pp. 947-954.
- Tremblay H.H. (2009), "Ecaillage des bétons contenant des ajouts cimentaires", M.SC. Université Laval, 2009.
- Turcry P., Loukili A., Haidar K., Pijaudier-Cabot G., Belarbi A. (2006), "Cracking tendency of self-compacting concrete subjected to restrained shrinkage; experimental study and modelling", *Journal of Materials in Civil Eng.*, vol. 18, n° 1, p. 46-54
- Turner L.K. & Collins F.G. (2013), "Carbon dioxide equivalent (CO₂-e) emissions: A comparison between geopolymer and OPC cement concrete", *Construction and Building Materials*, 43, pp.125-130.
- Uzdowski E. (1982), "Reactions and Equilibria in the Systems CO₂-H₂O and CaCO₃-CO₂-H₂O (0° 50° C)", A Review. *Neues Jahrbuch für Mineralogie-Abhandlungen*, 148-171.
- USGS (2017), "US geological Survey: Mineral commodity summaries: Cement", Available at: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/cement>.
- Valsaraj K.T. (1996), "Elements of environmental engineering: thermodynamic sand kinetics". CRC Press, BocaRaton, 649p.
- Van Deventer J. S. J., Provis J. L., Duxson P. and Lukey G. C. (2007), "Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products", *J. Hazard. Mater.*, vol. 139, no. 3, pp. 506-513.
- Van Jaarsveld J.G.S., van Deventer J.S.J, Lorenzen L. (1999), "The potential use of geopolymeric materials to immobilize toxic metals: part I Theory and applications", *Minerals Engineering* 10, 659-669.
- Vayghan A. G., Rajabipour F., Rosenberger J. L. (2016), "Composition–rheology relationships in alkali-silica reaction gels and the impact on the Gel's deleterious behavior, *Cem. Concr. Res.*, 83, pp. 45-56.
- Venuat M., Alexandre J. (1968), "De la carbonatation du béton-Partie II", *Revue Des Matériaux de Construction*, pp 469-481, 639 (1968).
- Wang S.D. (2000), "The role of sodium during the hydration of alkali-activated slag", *Adv Cem Res*, 12, pp. 65-69.
- Wang S. D. and Scrivener K. L. (1995), "Hydration products of alkali-activated slag cement", *Cem. Concr. Res*, vol.25, no.3, pp. 561-571.
- Wang Y., Liu X., Zhang W., Li Z., Zhang Y., Li Y., Ren R. (2019), "Effects of Si/Al ratio on the efflorescence and properties of fly ash based geopolymer", *Journal of Cleaner Production*.
- Washburn E.W. (1921), "The dynamics of capillary flow", *Physical Review*, Vol. 17, No 3, pp. 273-283.

Wassermann R., Katz A., Bentur A. (2009), "Minimum cement content requirements: a must or a myth?" *Mater. Struct.* 42 (7), 973-982.

Weng L., Sagoe-Crentsil K., Broun T., Song S. (2005), "Effects of aluminates on the formation of geopolymers", *Materials Sciences and Engineering B* 117, 163-168.

Weng L., Sagoe-Crentsil K. (2007), "Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: part I-low Si/Al ratio systems", *J. Mater. Sci.*, 42 (9), pp. 2997-3006.

Weng L., Sagoe-Crentsil K. (2007), "Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: part II-high Si/Al ratio systems", *J. Mater. Sci.* 42, 2997-3006.

XP P 18-458 (2008), "Essai pour béton durci, Essai de carbonatation accélérée : Mesure de l'épaisseur de béton carbonaté".

Xu H., Provis J.L., Van Deventer J.S., Krivenko P.V. (2008), "Characterization of aged slag concretes", *ACI Mater J* 105(2):131-139.

Yang T.R., Chang T., Chen B., Jeng Y., Wei-Lun L. (2012), "Effect of alkaline solutions on engineering properties of alkali-activated GGBFS paste", *J Mar Sci Technol*, 20 (3), pp. 311-318.

Yang K.-H., Song J.-K. & Song K.-I. (2013), "Assessment of CO₂ reduction of alkali-activated concrete", *Journal of Cleaner Production*, 39, pp.265-272.

Yang K., Magee C.H., Nanukuttan B. (2016), "Establishment of a preconditioning regime for air permeability and sorptivity of alkali-activated slag concrete", *Cement Concr. Compos.*, 73, pp. 19-28.

Yang T., Zhu H., Zhang Z. (2017), "Influence of fly ash on the pore structure and shrinkage, characteristics of metakaolin-based geopolymer pastes and mortars", *Construction and Building Materials*, vol. 153, pp. 284-293.

Yip C.K. (2004), "The role of calcium in geopolymerization". PhD Thesis, University of Melbourne, Australia, 389p.

Yip C.K., Lukey G.C., van Deventer J.S.J. (2005), "The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation", *Cem. Concr. Res.*, 35 (9), pp. 1688-1697.

Yip C.K., Lukey G.C., Provis J.L., van Deventer J.S.J. (2008), "Effect of calcium silicate sources on geopolymerisation", *Cem. Concr. Res.* 38 (4), 554-564.

Young J.F., Berger R.L., Breese J. (1974), "Accelerated curing of compacted calcium silicate mortars on exposure to CO₂", *J. Am. Ceram. Soc.* 57 (9) (1974) 394-397.

Zein Al-Abideen H. M. (1998), "Concrete practices in the Arabian Peninsula and the Gulf", *Mater Struct*, 31:275-280.

Zhang T., Gao P., Luo R., Guo Y., Wei J., Yu Q. (2013), "Measurement of chemical shrinkage of cement paste: Comparison study of ASTM C 1608 and an improved method", *Construction and buildings materials*, 48, 662-669.

Zhang Z, Provis J.L., Reid A., Wang H. (2014), "Geopolymer foam concrete: an emerging material for sustainable construction", *Constr. Build. Mater.* 56, pp. 113-127.

Zhang W., Yao X., Yang T., Zhang Z. (2018), "The degradation mechanisms of alkali-activated fly ash/slag blend cements exposed to sulphuric acid", *Construction and Building Materials*, vol. 186, pp. 1177-1187.

Zhou J., Ye G., Van Breugel K. (2006), "Hydration of Portland cement blended with blast-furnace slag at early stage". *Proceedings of RILEM symposium, Quebec City, Canada*.

Zuhua Z., Xiao Y., Huajun Z., Yue C. (2009), "Role of water in the synthesis of calcined kaolin-based geopolymer", *Applied Clay Science*, vol. 43, issue 2, pp. 218-223.

Annexes

Fax reçu de : 8825 88 43 54

LAFARGE CIMENT CRC

87-84-89 89:26

Page 2/3

M^r Bianchi



CEM I 52,5 N CE PM-ES-CP2 NF

Fiche produit technique

Usine du TEIL

NF EN 197-1 NF P 15-317 XP P15-319 NF P 15-311

CE NF

NF EN 196-10

N° de certificat CE : 0333-CPO-1203

*** Constituants et composition du ciment**

Principaux (%)		Secondaires (%)		Sulfate de calcium (%)		Additifs (g/t)	
Clinker	87	Calcène (L)	3	Gypse	2,7	Agent de mouture	AMA 14 380
C3S	65,02	C4AF	6,63				
C3A	4,05	C2S	17,86				

*** Caractéristiques physiques et mécaniques**

	Valeur usine moyenne	Limites applicables à chacun des résultats (Réf : NF EN 197-1)		Limites applicables à chacun des résultats (Réf : annexe 1 du règlement de certification NF002)	
		minimum	maximum	minimum	maximum
Résistance à la compression 1 jour (MPa)	18,5				
Résistance à la compression 2 jours (MPa)	32,9	18		18	
Résistance à la compression 28 jours (MPa)	66,6	50		50	
Retrait à 28 jours (µm/m)	590				
Début de prise (min)	162	40		60	
Stabilité (mm)	0,4		5		5
Masse volumique (g/cm ³)	3,17				
Surface spécifique Blaine (cm ² /g)	3815				
D12h (J/g)	188				
D41h (J/g)	286				
L*	63,3				

*** Caractéristiques chimiques (%)**

REMARQUE: Valeurs limites applicables à chacun des résultats (Réf : NF EN 197-1, NF P 15-317, XP P 15-319)

	Valeur usine moyenne			Valeur usine moyenne			Valeur usine moyenne	
	MOYENNE	MAXI		MOYENNE	MAXI		MOYENNE	MAXI
SiO ₂	22,48		S-	< 0,10	0,20	Insolubles	0,16	0,75
Al ₂ O ₃	2,85	8,00	Cl	< 0,10	0,10	CO ₂	1,11	
Fe ₂ O ₃	2,18		Perte au feu	1,51	3,00	CaO libre	0,48	
CaO	67,04		TiO ₂	ND			Valeur usine moyenne	Coeff var (%)
MgO	1,00	3,00	Cr VI	< 2 PPM	2 PPM	Alcalins totaux	0,21	0,09
K ₂ O	0,20		P ₂ O ₅	0,20		Na ₂ Oeq	0,21	
Na ₂ O	0,98		Non dosé	0,36				
SO ₃	2,13	2,50	\$	< 23,5	23,50			
Total : 100								

Ces valeurs, tirées de notre autocat, permettent de vérifier la conformité de notre produit aux spécifications normatives et donnent une indication pour les caractéristiques complémentaires. Elles ne constituent pas un engagement sur les résultats à venir.

Ⓜ : Caractéristique modifiée / fiche précédente ND : non dosé Révision N° : 16 du 02/03/2009

Le Teil : livraison en sacs et en vrac

Page 1/1

87-84-89 89:42

POINT P RENNESHOUS

Fax reçu par : 8299658816

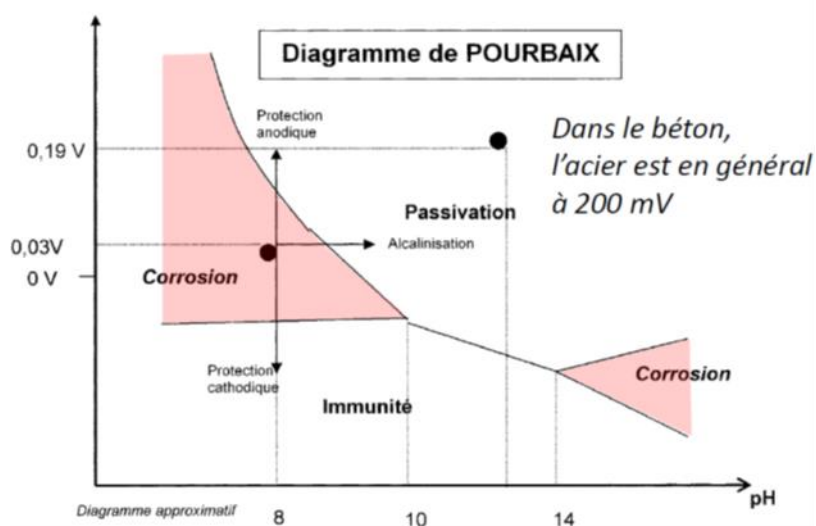
Annexe 2.1: Fiche technique du ciment CEM I

Annexe 3.1 : Valeurs de la résistance à la compression des mortiers C001, L001, GP1 et GP2

Echéance	C001	L001-20	L001-23	GP1-20	GP1-23	GP2-20	GP2-23
1	15.6	--	--	10.4	22.4	8.6	16.4
3	29.1	30.3	36.9	27.3	36.6	23.8	26.8
7	37.9	36.4	41.5	30.9	36.9	26.7	29.6
14	45.3	47.9	51.9	38.9	39.4	32.7	33.7
28	53.4	57.7	60.2	43.1	48.7	37.4	38.8
56	61.0	62.8	67.4	48.4	51.1	41.3	43.3
120	68.8	71.2	74.6	52.3	55.3	46.7	48.6

Annexe 3.2 : Valeurs de la résistance à la flexion des mortiers C001, L001, GP1 et GP2

Echéance	C001	L001-20	L001-23	GP1-20	GP1-23	GP2-20	GP2-23
1	3.8	0.6	0.8	1.3	4.0	2.0	3.4
3	5.6	4.7	5.8	4.4	5.8	4.0	5.4
7	6.4	6.2	7.3	6.2	6.7	5.2	5.6
14	7.5	7.9	8.8	6.6	6.9	5.8	5.8
28	8.2	8.8	9.5	7.2	7.7	6.3	6.3
56	9.7	9.7	10.1	8.0	8.3	7.4	7.8
120	9.8	10.8	10.9	8.7	8.9	8.3	8.4



Annexe 4.1 : Diagramme de Pourbaix