



**HAL**  
open science

# Optimisation d'un matériau à activation alcaline à base de laitier et de sol argileux

Sylvain Louvel

► **To cite this version:**

Sylvain Louvel. Optimisation d'un matériau à activation alcaline à base de laitier et de sol argileux. Génie civil. Normandie Université, 2021. Français. NNT : 2021NORMC222 . tel-03405579

**HAL Id: tel-03405579**

**<https://theses.hal.science/tel-03405579>**

Submitted on 27 Oct 2021

**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.



Normandie Université

## THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité GENIE CIVIL

Préparée au sein de l'Université de Caen Normandie

**Optimisation d'un matériau à activation alcaline à base de laitier  
et de sol argileux**

**Présentée et soutenue par  
SYLVAIN LOUVEL**

**Thèse soutenue le 16/06/2021  
devant le jury composé de**

M. MAHFOUD BENZERZOUR	Professeur des universités, IMT Lille Douai	Rapporteur du jury
MME THOURAYA SALEM	Maître de conférences, EC.SUP.ING.TRAV.CONST. (ESITC)	Membre du jury
M. ALI NORDINE LEKLOU	Professeur des universités, Université de Nantes	Président du jury
M. MOHAMED BOUTOUIL	Directeur de recherche, Ecole sup.d'ingénieurs ESITC Caen	Directeur de thèse
M. MOUSSA GOMINA	Chargé de recherche au CNRS, ENSICAEN	Co-directeur de thèse

**Thèse dirigée par MOHAMED BOUTOUIL et MOUSSA GOMINA, Laboratoire de cristallographie et sciences des matériaux (Caen)**





# THESE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité GENIE CIVIL

Préparée au sein de l'ESITC Paris

## OPTIMISATION D'UN MATÉRIAU À ACTIVATION ALCALNE À BASE DE LAITIER DE HAUT-FOURNEAU ET DE SOLS ARGILEUX

Présentée et soutenue par  
Sylvain LOUVEL

Thèse soutenue publiquement le 16 juin 2021 devant le jury composé de		
Dr., Mohamed BOUTOUIL	Directeur de la Recherche, HDR, ESITC Caen	Directeur de thèse
Dr., Moussa GOMINA	Chargé de recherche, HDR, CRISMAT-CNRS	Codirecteur de thèse
Pr., Mahfoud BENZERZOUR	Adjoint au directeur du centre de recherche d'innovation et d'enseignement matériaux et procédés, HDR, IMT Lille Douai	Rapporteur
Pr., Ali-Nordine LEKLOU	Enseignant-Chercheur, HDR, IUT Saint-Nazaire	Rapporteur
Dr., Thouraya SALEM	Enseignant chercheuse, ESITC Paris	Examinatrice
Dr., Nassim SEBAIBI	Adjoint au directeur de la recherche, HDR, ESITC Caen	Membre invité

Thèse codirigée par Mohamed BOUTOUIL, laboratoire commun des ESITC,  
ESITC Caen

Thèse codirigée par Moussa GOMINA, CRISMAT



« La peur mène à la colère,  
La colère mène à la haine,  
La haine mène à la souffrance. »

*Star wars épisode I : La menace fantôme, 1999*

# Résumé

La valorisation de certains « sous-produits industriels », comme les laitiers de hauts-fourneaux, ou déchets de chantier, comme les terres excavées, peut-être une solution prometteuse dans le domaine du génie civil afin de réduire l'impact environnemental du béton. La réduction de l'impact environnemental due aux matières premières naturelles du béton s'avère une première solution permettant une réduction des émissions massives de gaz à effet de serre en plus d'aider au traitement ses propres déchets. L'utilisation des laitiers issus des hauts-fourneaux dans des matériaux à activation alcaline est déjà un sujet de recherche très prometteur, car une grande partie des matières premières sont des sous-produits industriels. C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail : l'optimisation d'un matériau utilisant l'activation alcaline de laitier avec squelette granulaire argileux.

Les objectifs principaux de ce travail étaient de vérifier la faisabilité et/ou d'optimiser un matériau à activation alcaline contenant des matières argileuses. Pour ce faire, plusieurs études ont été réalisées.

Une optimisation d'une matrice liante à base de laitier de hauts-fourneaux et une solution d'activation de silicate de soude (« waterglass ») a été réalisée. Cette optimisation a été réalisée sur des mortiers à squelette granulaire sableux en utilisant un plan d'expériences centré réduit. Le ratio de l'émission de dioxyde de carbone sur la résistance mécanique en compression a permis de déterminer une formulation de solution d'activation optimale. Cette optimisation a aussi permis d'étudier l'influence de paramètres de la solution d'activation sur un matériau à squelette granulaire sableux. Une formule optimale a été prédite par le modèle à  $48,66 \text{ (kg}_{\text{CO}_2\text{-e}}/\text{m}^3)/\text{MPa}$  et les résultats expérimentaux ont validé cette formulation avec des valeur à  $49,90 \text{ (kg}_{\text{CO}_2\text{-e}}/\text{m}^3)/\text{MPa}$ .

Des études préliminaires de faisabilités sur l'activation alcaline d'un sol argileux non traité ont été menées. Pour ce faire, un sol argileux originaire de Normandie ainsi ont été mélangé avec une solution de waterglass. Plusieurs formulations, avec plusieurs concentrations de la solution d'activation ont ainsi été préparées. Les résistances à la compression inférieures à 2 MPa et les comportements à l'état frais n'ont pas été jugés

## Résumé

satisfaisants pour continuer sur cette base. Cependant les observations ont montré une réaction de l'argile en présence de solution d'activation. Ces travaux ont, de plus, permis de faire ressortir la difficulté d'utilisation des paramètres de formulations, utilisant les ratios molaires des principales espèces, couramment utilisés.

La formulation utilisant la solution optimisée par le plan d'expérience a finalement servi de référence dans une étude comparative entre plusieurs mortiers. Plusieurs squelettes granulaires ont été ainsi testés, dont certains argileux. A l'état frais ils entraînent une baisse de la maniabilité. Les résistances mécaniques à la compression et en flexion, à 7 et 28 jours, ont montré que l'utilisation de squelette granulaire même faiblement argileux pouvaient entraîner une chute plus ou moins conséquente des performances mécaniques. Une étude calorimétrique a permis de constater qu'une trop forte proportion d'argile retardait ou empêchait les réactions chimiques, tandis qu'à plus faible dose celle-ci était « normal ». Cette différence sur les réactions chimiques est aussi visible par des analyses thermogravimétriques des mortiers à 7 et 28 jours.

# Remerciements

Tout d'abord je remercie Dr. Mohamed BOUTOUIL de l'ESITC Caen et Dr. Moussa GOMINA du CRISMAT pour leur encadrement et tous leurs conseils qui ont permis la réalisation de ce travail. De même un grand merci à mes encadrants Dr Mariane AUDO et Dr Nassim SEBAIBI, qui ont joués leur rôle d'encadrants à merveille. Merci à vous deux pour avoir su trouver les mots juste tant dans la relecture de ce manuscrit que dans la vie de tous les jours. Merci.

Un grand remerciement au membre du jury de thèse, Pr. Mahfoud BENZERZOUR, Pr. Ali-Nordine LEKLOU et Dr. Thouraya SALEM pour avoir accepté d'évaluer ce travail.

Je remercie aussi toute l'équipe de l'ESITC Paris et plus particulièrement M. Oliver AUCOUTURIER et Dr. Sabrina PERLO pour avoir financé et aidé à la concrétisation de ce projet. De plus, la découverte de l'enseignement et l'encadrement des élèves réalisé à vos coté a été un immense plaisir. Je tiens aussi à remercier l'ESITC Caen et M Jérôme LEBRUN pour m'avoir accueilli chaleureusement au sein de l'établissement.

Sur un plan plus personnel\*, Je tiens à remercier toutes les collègues de l'école et du labo. Merci donc à Fouzia, Aurélie, Amal, Malo et Karim, ainsi qu'aux autres EC. Je rajoute aussi Séverine, pas vraiment EC mais bon ... (tu m'en veux ? tant pis =P ). Merci aussi (et pas des moindres) aux ex post doc, Valy et Papi Sam ... (je n'ai même pas les mots pour finir cette phrase). Petite dédicace aux anciens thésards Mad, Olivier, Tuan Anh, et Huyen, bon courage à vous et, tout le meilleurs pour vos futurs projets. Gros soutient à ce qui me suivent et plus particulièrement à mon ex coloc de bureau, Marine. Et, en « hors catégorie », je tiens à souligner l'apport non négligeable à ma santé mentale de Johan, Juju et Cruella, merci à vous d'avoir été là.

## Remerciements

De même ce travail n'aurait pas été possible sans le soutien inconditionnelle de mon papa, de ma maman, de ma famille, de ma belle-famille et de mes amis, mais aussi grâce ceux qui sont partis avant et pendant ce voyage. Merci à vous de m'avoir permis d'arriver là, de m'avoir aidé et soutenu.

A toute personnes non cité (ou bêtement oublié) qui se reconnaît, à toi, merci.

Bis repetita placent, pour ma cheffe, mon maitre, mon sensei. Bien que tu te sois tourner vers un autre univers que celui de l'enseignement et de la recherche, j'espère que tu sauras faire preuves, avec toutes les personnes qui auront besoin de tes lumières, d'autant de patience et de pédagogie que tu n'en as eu avec moi. Merci, sincèrement.

Et enfin, je tiens à te remercier, Toi, ma plus belle découverte. Tu es, comme toute ces grande avancée humaine, arrivée dans l'Histoire par hasard. Sauf que toi, tu es arrivé dans la mienne d'histoire, et tu m'as fait avancer en tant qu'humain. Tu m'as offert, ce dont tous thésards rêvent : 3 (plus ou moins) merveilleux chats, un adorable chien et des très jolis poissons. Tu m'as aidé, me supporte et je l'espère, m'aimera encore longtemps. Je ne sais pas ce que l'avenir nous réserve, mais si nous avons résisté à nos thèses et alors je pense qu'on est bien parti. Pour tout ça merci et ... Liza, je t'aime.

\* Les titres et noms de famille qui suivent ont été volontairement omis afin de ne pas surencombré les remerciements, pas de pleurnicherie, merci <3

# Table des matières

Résumé .....	2
Remerciements.....	4
Introduction générale .....	10
Chapitre I Synthèse bibliographique .....	14
I 1. Avant-propos .....	15
I 2. Introduction.....	15
I 3. Utilisation et chronologie moderne des Matériaux à Activation Alcaline (MAA)....	16
I 4. Définition des MAA .....	18
I 4 1. Géopolymères ou MMA ?.....	18
I 4 2. Principaux précurseurs .....	19
I 4 3. Différentes solutions d'activation.....	24
I 4 4. Processus de prise.....	26
I 5. Etat frais et durci des MAA .....	33
I 5 1. Etat frais .....	33
I 5 2. Etat durci.....	35
I 6. Point environnemental .....	40
I 7. Valorisation des terres excavées .....	42
I 7 1. Exemple avec les chantiers du Grand-Paris .....	42
I 7 2. Compositions d'une argile .....	43
I 8. Conclusion.....	45
Chapitre II Matériaux et méthodes .....	47
II 1. Introduction.....	48
II 2. Matériaux.....	48
II 2 1. Laitier de haut fourneau .....	48

II 2 2.	Sols et sables.....	48
II 3.	Matériels et méthodes .....	54
II 3 1.	Optimisation de la phase liante .....	54
II 3 2.	Changement de la phase granulaire .....	57
II 3 3.	Séchage des échantillons par solvant organique .....	58
II 3 4.	Inductively Coupled Plasma- Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES) .....	59
II 3 5.	Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG).....	60
II 3 6.	Calorimétrie semi-adiabatique (calorimètre de Langavant).....	61
II 3 7.	Essais au mini cône (Essais de béton équivalent) .....	63
II 3 8.	Essais mécaniques .....	63
II 3 9.	Granulométrie .....	64
II 3 10.	Mesure de la porosité accessible à l'eau et de la masse volumique .....	64
II 4.	Conclusion.....	66
Chapitre III	Optimisation de la phase liante par un plan d'expériences .....	69
III 1.	Introduction.....	70
III 2.	Plan d'expériences centré réduit .....	70
III 2 1.	Outils de contrôle du modèle.....	77
III 2 2.	Résultats et discussion .....	79
III 2 3.	Modèles de résistance mécanique en compression.....	79
III 2 4.	Résultats du modèle d'optimisation mécanique et environnementale à 7 jours . .....	95
III 3.	Affaissement, Porosité et Densité .....	100
III 3 1.	Analyse des modèles complets.....	100
III 3 2.	Etude des coefficients .....	101
III 4.	Conclusion.....	105
Chapitre IV	Modification de la charge granulaire .....	107

IV 1.	Introduction.....	108
IV 2.	Test de réactivité des sols .....	109
IV 3.	Test de formulation.....	110
IV 3 1.	Maniabilité .....	111
IV 3 2.	Aspect visuel.....	111
IV 3 3.	Résistance mécanique.....	112
IV 4.	Analyses photographique des MAA avec substitution par un squelette granulaire argileux .....	113
IV 4 1.	Echantillons avec substitution par le « sol 2» après coulage .....	113
IV 4 2.	Analyse des éprouvettes de MAA avec substitution par le « sol 1 » après rupture mécanique.....	113
IV 5.	Propriétés mécaniques des MAA avec substitution par un squelette granulaire argileux .....	115
IV 5 1.	Essais de compression et de flexion à 7 jours .....	115
IV 5 2.	Essais de flexion et de compression à 28 jours .....	116
IV 6.	Résultats de l'analyse thermogravimétrique des MAA avec substitution par un squelette granulaire argileux .....	118
IV 6 1.	Analyses des résultats à 7 jours.....	118
IV 6 2.	Analyses des résultats à 28 jours.....	120
IV 7.	Résultats de la calorimétrie semi-adiabatique (calorimètre de Langavant) des MAA avec substitution par un squelette granulaire argileux.....	123
IV 8.	Conclusion.....	126
	Conclusions générales et perspectives.....	129
	Références bibliographiques .....	133
	Listes des figures, tableaux et équation.....	145
	Annexes.....	151



# Introduction générale

## Introduction générale

Dans le contexte général du réchauffement climatique sur la réduction des émissions de gaz à effet de serre, l'une des pistes étudiées est axée sur les matériaux et liants à faible impact carbone. Dans le cadre de ces travaux de thèse, les Matériaux à Activation Alcaline (MAA) ou géopolymère sont une des pistes privilégiées pour atteindre cet objectif. En effet, ces matériaux possèdent des propriétés mécaniques équivalentes et des propriétés physico-chimiques supérieures à celle des matériaux cimentaires (OPC) qui sont aujourd'hui les plus communément utilisés (Facheco-Torgal et al., 2015; Provis & Deventer, 2013). De plus, l'utilisation des matériaux locaux intervient significativement sur la diminution de l'empreinte carbone dans les constructions par la diminution de la durée de transport nécessaire entre la zone d'extraction et le lieu de construction. L'objectif principal des travaux de recherche, vise à tester l'utilisation de sols argileux comme squelette argileux dans des MMA. Afin d'y parvenir, une nouvelle méthode d'optimisation mécanique et environnementale a été utilisée ; le plan expérimental factoriel centré réduit. Ce manuscrit s'organise en quatre chapitres avant la conclusion générale et perspectives de la thèse.

Dans le **premier chapitre**, une étude bibliographique centrée sur les matériaux à Activation Alcaline (MAA) est menée. Il commence en présentant une chronologie non exhaustive et des différentes utilisations des MAA, pour se poursuivre sur les différents éléments composant et processus de prises lié au MAA. Ensuite les caractéristiques au état frais et durcis de ces matériaux sont présentées, ainsi qu'un point sur l'aspect environnemental de ces matériaux. Pour finir ce chapitre, un rapide panorama de la valorisation des terres excavées des chantiers du Grand Paris est tracé.

Le **second chapitre** se concentrera sur les matériaux utilisés, sur les différentes techniques expérimentales et les outils d'analyse utilisés dans nos études ainsi que sur le choix ayant conduit à l'utilisation de ces analyses

Le **troisième chapitre** est consacré à l'étude et l'optimisation d'une matrice à activation alcaline à base de laitier de hauts fourneaux en s'appuyant sur l'utilisation d'un plan d'expérience factoriel centré réduit pour déterminer l'influence de certains paramètres choisis de la solution d'activation et sur l'apport d'un traitement thermique. Ce plan d'expériences factoriel centré réduit et les outils d'analyses utilisés sont présentés. Une analyse de l'influence des paramètres influents sur les résistances mécaniques en compression sera menée et l'optimisation mécanique et environnementale de la matrice

## Introduction générale

liante sera réalisée. Une dernière partie exposera les résultats de modèle portant sur l'affaissement, la porosité et sur la masse volumique des différentes formulations.

Enfin, le **quatrième chapitre** se concentrera sur les études des impacts des squelettes granulaires argileux. Les travaux préliminaires à l'utilisation du plan d'expérience, qui ont permis de tester la réactivité de sols argileux en présence de solutions d'activations, et ainsi de choisir les techniques expérimentales appropriées y sont tout d'abord présentées. Ensuite la faisabilité d'une substitution partielle ou totale du squelette granulaire sableux par un argileux est présentée. Des mesures de résistance mécanique en compression et en flexion, ainsi qu'une étude calorimétrique sont rapportées, afin de déterminer les conséquences de cette substitution.

## Introduction générale

## Chapitre I Synthèse bibliographique

## I 1. Avant-propos

La recherche scientifique associée au génie civil utilise principalement les symboles de la chimie des ciments. Dans ce rapport, les formules ayant recours à cette notation seront donc notées en italique. Le Tableau I-1 présente les symboles de cette notation.

Tableau I-1 Symboles utilisés en chimie cimentaire

Désignation	Formule chimique	Notation cimentaire
<b>Silice</b>	SiO <sub>2</sub>	<i>S</i>
<b>Oxyde de calcium (Chaux vive)</b>	CaO	<i>C</i>
<b>Oxyde d'aluminium</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<i>A</i>
<b>Oxyde de fer (III)</b>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<i>F</i>
<b>Eau</b>	H <sub>2</sub> O	<i>H</i>
<b>Oxyde de soufre</b>	SO <sub>3</sub>	<i>S̄</i>
<b>Dioxyde de carbone</b>	CO <sub>2</sub>	<i>C̄</i>

## I 2. Introduction

Le béton à base de ciment portland (OPC) est le moyen le plus utilisé de nos jours dans le domaine du génie civil car il présente une bonne résistance en compression après durcissement qui lui confère un large choix dans leur utilisation. En effet, le béton apporte une vraie souplesse au niveau du processus, procédés et possibilités de fabrication avec un coût relativement faible.

Les Matériaux à Activation Alcaline (MAA) présenté par Glukhovsky en 1959 sont un substitut alternatif aux bétons à ciment Portland utilisé pour des constructions dans les blocs communistes. En 1979, Davidovits a déposé le nom « géopolymère », après l'invention et l'étude d'un polymère inorganique ayant pour caractéristique principale une grande résistance au feu. Dans les années 1980, le terme « ciment de géopolymère » est finalement utilisé pour décrire ce nouveau type de liant sur la base de ces travaux (Davidovits, 1994; Favier, 2014; Pouhet, 2015; Provis & Deventer, 2013).

### I 3. Utilisation et chronologie moderne des Matériaux à Activation Alcaline (MAA)

L'utilisation des MAA dans le domaine de la construction remonte aux années 1950 en URSS. Afin de remédier à la crise de ciment Portland qui affectait le pays, Glukhovsky, en 1959, a développé un liant alcalin à base de laitier. De manière intéressante, comme le reporte Palomo et al., ces bâtiments présentés en Figure I-1 semblent être durables (Favier, 2014; Palomo et al., 2014; Pouhet, 2015).



Figure I-1 Bâtiment construit en matériaux à activation alcaline (A- Lipetsk, Russie 1994 B- et C- Mariupol, Ukraine 1960 ; photos issues de Favier, 2014 et Palomo et al., 2014)

Dans les années 1970, le terme de « géopolymère » est déposé par Davidovitz. L'un de ses produits, le Pyrament® développé avec la société Lone Star Industries Inc constitué d'un mélange de géopolymère et de ciment Portland est notamment utilisé dans le cadre de chantiers militaires américains, dont un exemple est présenté en Figure I-3.



Figure I-2 Chantier du University of Queensland's Global Change Institut (issu de [geopolymer.org](http://geopolymer.org))

## Synthèse bibliographique

En 2000 la société australienne Zeobond commercialise le E-crete®, un ciment à activation alcaline. En 2013, dans le même pays, le « University of Queensland's Global Change Institut », présenté en Figure I-2, est le premier bâtiment public à utiliser un béton à base du laitier activé, notamment pour ses poutres préfabriquées. En 2014, le Brisbane West Wellcamp Airport en Australie est construit en utilisant 70 000 tonnes de ciment géopolymère ; tandis qu'en France en 2015, la société Hoffmann Green Cement Technologies est créée afin de produire du ciment à activation alcaline.



*Figure I-3 Utilisation du Pyrament® (issu de geopolymers.org)*

### I 4. Définition des MAA

#### I 4 1. Géopolymères ou MMA ?

Les deux termes « géopolymères » et « matériaux à activation alcaline » restent à ce jour le terrain d'une profonde scission dans la communauté scientifique. En effet, pour Davidovits, il existe une différence fondamentale entre ces deux expressions. Les géopolymères ne peuvent pas être représentés comme un sous-ensemble des MAA puisque, contrairement à ces derniers, ils ne sont pas formés d'un gel d'hydrates, mais bien d'une chaîne de polymère basée sur des unités aluminates et silicates, avec une cristallisation visible en diffraction à rayon X. À l'inverse, comme présenté sur la Figure I-4, Provis et Van Deventer classent les géopolymères comme correspondant à une sous-catégorie des MAA dont les teneurs en calcium sont relativement faibles (Provis & Deventer, 2013). Les auteurs Provis et Deventer précisent que cette représentation est simplifiée et qu'elle ne saurait traduire la complexité structurale de ces matériaux. Cependant, elle reste un bon outil de vulgarisation permettant la comparaison entre le ciment Portland et les géopolymères.

Aujourd'hui, c'est cette appellation « géopolymère » qui est majoritairement utilisée dans la littérature scientifique dans le domaine du génie civil. La majorité des sources scientifiques utilisées dans ce chapitre utilise ce terme. Afin de respecter les choix des auteurs et pour les articles l'employant, les termes ont donc été gardés dans ce chapitre. Néanmoins, dans ces travaux de thèse, les termes géopolymère et MAA seront utilisés avec une connotation égale.

## Synthèse bibliographique

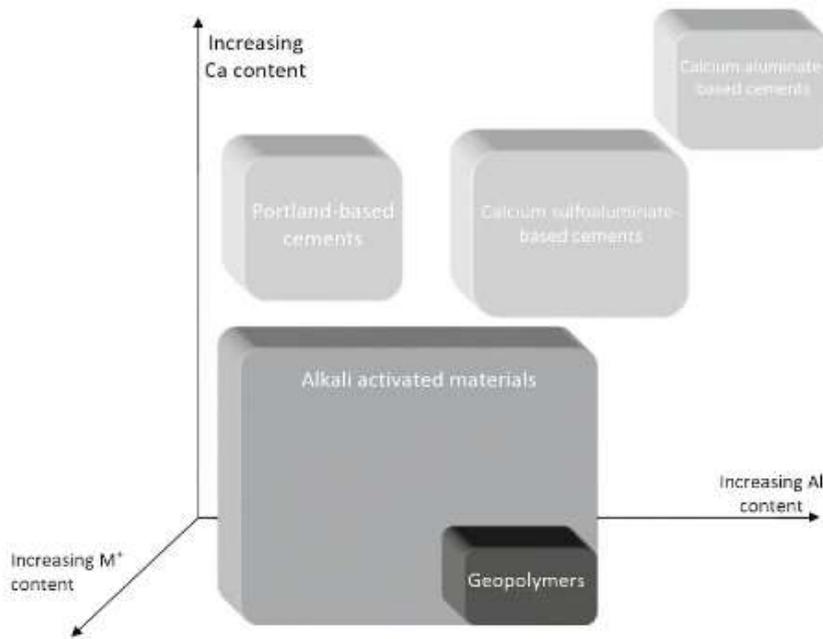


Figure I-4 Schéma comparatif des différences chimiques entre liants ( $M^+$  représentant un ion alcalin, issu de Provis and Deventer, 2013)

### 1 4 2. Principaux précurseurs

Les MAA sont des liants inorganiques nécessitant une activation chimique pour la formation de leur matrice liante. Les précurseurs sont nombreux mais partagent tous une caractéristique commune : des teneurs élevées en aluminates et silicates amorphe. Ainsi, les laitiers de hauts fourneaux, le métakaolin, les cendres volantes, ou encore les pouzzolanes, sont des matériaux particulièrement intéressants pour l'activation alcaline puisqu'ils présentent une très grande réactivité due à leur structure amorphe obtenue après vitrification.

Dans un diagramme ternaire, la présente ces matériaux ainsi que d'autres matériaux couramment utilisés dans le domaine du génie civil (Lothenbach *et al.*, 2011). La Figure I-5 présente quant à elle les phases amorphes de ces précurseurs qui apparaissent sous la forme d'un halo de diffraction, parfois nommé « bosse », à la diffraction aux rayons X (DRX) (Lee *et al.*, 2017 ; Pouhet 2015).

## Synthèse bibliographique

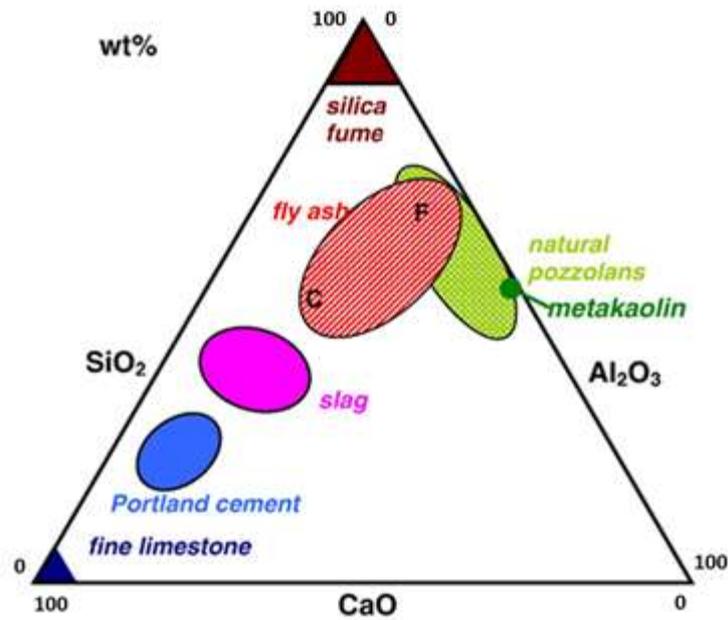


Figure I-5 Diagramme ternaire CaO, SiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> des principaux liants issus de Lothenbach, et al. 2011

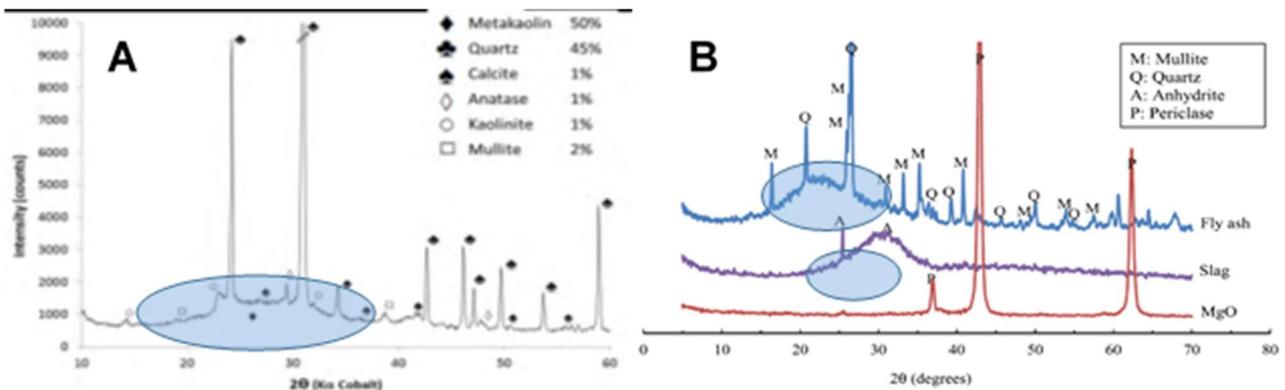


Figure I-6 A- DRX d'un métakaolin (Pouhet, 2015) B- DRX de scorie et de cendres volantes issu de Lee et al., 2017

De manière générale, les types de précurseurs utilisés dans les MAA varient selon les disponibilités locales. Le but étant d'obtenir des matériaux écologiques, les MAA devrait normalement être constitués majoritairement de précurseurs proches géographiquement de leur lieu d'utilisation final.

## Synthèse bibliographique

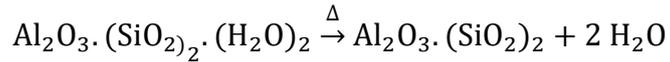
### *1 4 2 1 Laitiers de Haut-Fournaux*

Les scories sont des sous-produits de la production métallurgique. Dans le cas de la sidérurgie, les scories pauvres en fer sont plutôt connues sous l'appellation de laitier de haut-fourneaux. Ces matériaux sont obtenus par récupération de la matière surnageant au-dessus du métal en fusion, qui subit par la suite une trempe à l'eau ou à l'air. C'est cette trempe qui limite la formation de cristaux et augmente la réactivité potentielle du matériau.

### *1 4 2 2 Métakaolin*

Le métakaolin est un liant pouzzolanique issu de la transformation par traitement thermique du kaolin (présenté en Équation I-1) (Magniont, 2010; Pouhet, 2015). Les liants pouzzolaniques sont généralement utilisés avec de la chaux car ils réagissent et font prise en sa présence.

## Synthèse bibliographique



*Équation I-1 Déshydratation de la kaolinite*

Actuellement, il existe principalement deux méthodes de calcination :

- Le kaolin est chauffé à 600°C dans un four rotatif traditionnel continu pendant 4 à 5 heures ;
- Le kaolin est broyé, puis présenté au-dessus d'une flamme à 700°C pendant seulement quelques secondes (calcination flash). Cette technique est souvent présentée comme moins énergivore que la première (Magniont, 2010; Pouhet, 2015).

Ces traitements permettent à certains composants parfaitement cristallisés de repasser en phase vitreuse, ce qui rend le matériau plus réactif en géopolymérisation. C'est cette instabilité chimique qui permet au matériau d'être par la suite plus réactif en présence de chaux ou d'activateur alcalin.

### *1 4 2 3 Cendre volante*

Les cendres volantes sont des sous-produits issus principalement de la combustion du charbon. Ces cendres sont classées selon leurs teneurs en impureté par l'ASTM C 618 (Tableau I-2) (ASTM, 2017). En France, la norme NF EN 450-1 définit ces matériaux, cependant la nomenclature américaine semble être plus utilisée (AFNOR, 2012b).

*Tableau I-2 Composition limite selon l'ASTM C-618 (ASTM C618 2017)*

<b>Cendres volantes</b>		
	<b>Classe F</b>	<b>Classe C</b>
<b>SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	≥ 70%	≥ 70%
<b>CaO</b>	≤ 7%	≤ 20%
<b>Perte au feu</b>	≤ 4%	≤ 4%

## Synthèse bibliographique

De nombreuses études sur les géopolymères à base de cendres volantes sont réalisées sur des cendres volantes de type F qui ont la particularité d'être quasiment dénuées de calcium (Gunasekara *et al.*, 2015; Guo *et al.*, 2010; Palomo *et al.*, 1999; Rangan *et al.*, 2006; Yao *et al.*, 2016). Toutefois, une étude a déjà été réalisée à base de cendres volantes de type C, plus riches en calcium (Guo *et al.*, 2010). Avec ce type de cendres volantes, la réaction de géopolymérisation entraîne une formation de *C-A-S-H*, qui se mélange parfaitement à la structure classique des géopolymères.

### *1 4 2 4 Activation de fillers calcaires*

Les analyses DTG (Derivative ThermoGravimetric) des fillers calcaires activés montrent des composés du type  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , ainsi que de la portlandite  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , en plus du composant initial : le calcaire (Gallias *et al.*, 2015). L'activation à la soude et à température ambiante permet d'obtenir un matériau solide. En effet, ce dernier présente des résistances mécaniques en compression simple allant jusqu'à 20 MPa et une résistance à la flexion d'environ 2,5 MPa, visible dans la Figure I-7. Néanmoins, la maniabilité du matériau diminue fortement avec l'augmentation des concentrations massiques en NaOH dans la solution d'activation. Ceci est probablement lié à l'apport en soude variable que cette solution nécessite, correspondant en général à 30 à 40% de la masse totale des composants.

## Synthèse bibliographique

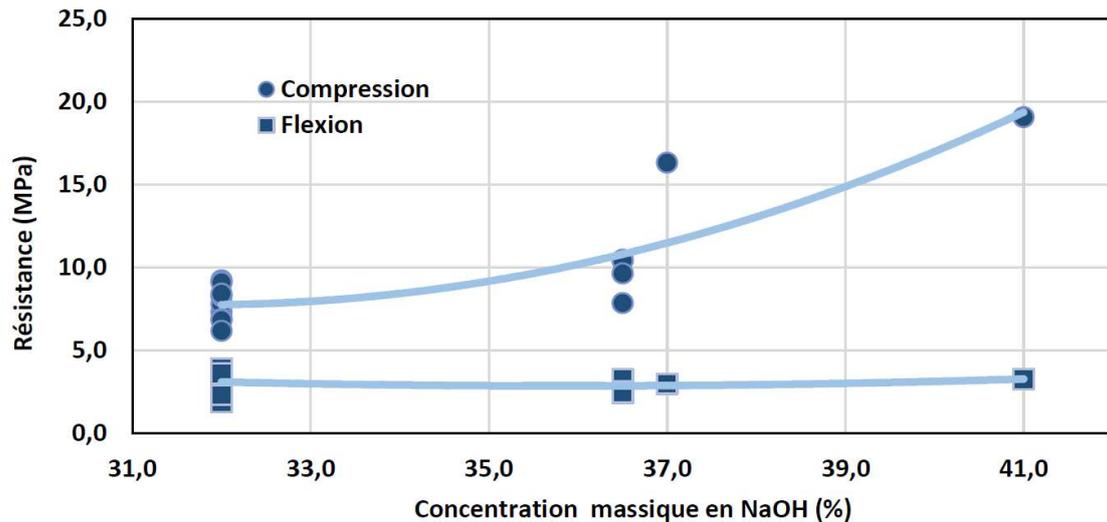


Figure I-7 Résistances mécaniques des fillers calcaires activés en fonction de la concentration en soude (Gallias et al. 2015)

### I 4 3. Différentes solutions d'activation

#### I 4 3 1 Les solutions alcalines à base de sodium ( $\text{Na}^+$ )

Les solutions de silicate de sodium, ou waterglass, sont très souvent utilisées en recherche scientifique. C'est avec ce type d'activateur, fabriqué de manière industrielle, qu'ont été conçus les premiers géopolymères. Toutefois, ces derniers ont l'inconvénient d'entraîner un fort rejet de  $\text{CO}_2$  comme visible dans la Figure I-8. Certaines entreprises tentent de le limiter *via* de nouveaux procédés de fabrication (Pouhet, 2015; Provis, 2017).

## Synthèse bibliographique

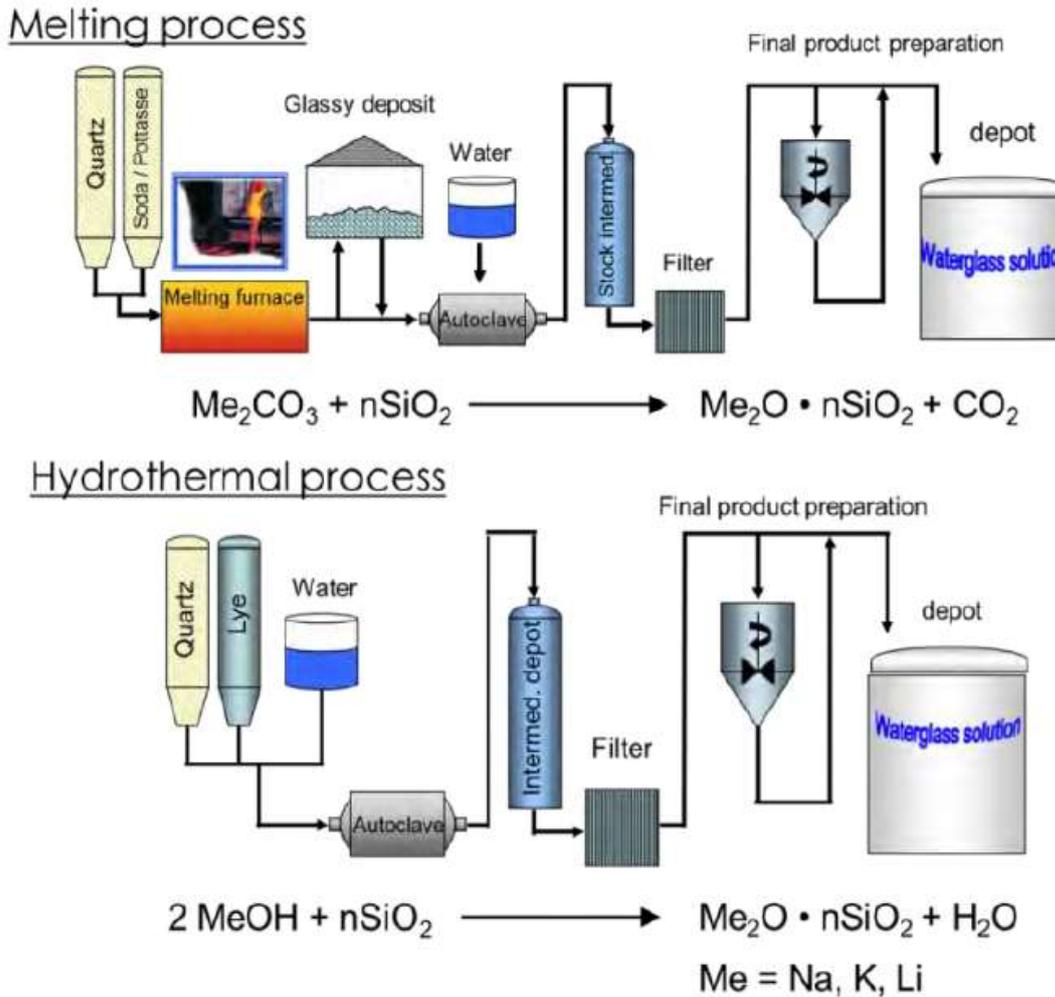


Figure I-8 Schéma du procédé de fabrication industrielle des solutions de silicate de sodium (issu de Pouhet 2015)

### I 4 3 2 Les solutions alcalines à base de potassium ( $\text{K}^+$ )

Les solutions de silicate de potassium sont moins couramment utilisées que les solutions de silicate de sodium, puisque leur coût de fabrication est plus élevé. Certaines études révèlent que les systèmes Na/métakaolin et K/métakaolin possèdent quelques propriétés différentes. Les métakaolin avec une solution de silicate de potassium ont une cristallisation de zéolite plus rapide (Duxson, 2006) ; et présente une viscosité diminuée d'un facteur 5 comparé à celle d'une solution de sodium, comme présenté en Figure I-9 (Favier, 2014). De plus, les systèmes avec une solution de potassium présentent aussi de meilleures résistances mécaniques à la compression après exposition à de fortes températures, comme présenté en Figure I-10.

## Synthèse bibliographique

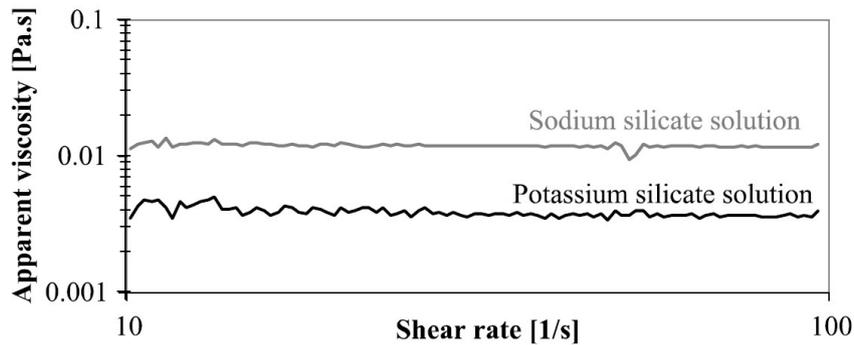


Figure I-9 Viscosité des solutions de silicate de sodium et de potassium mesurées au rhéomètre issu de Favier et al. 2014

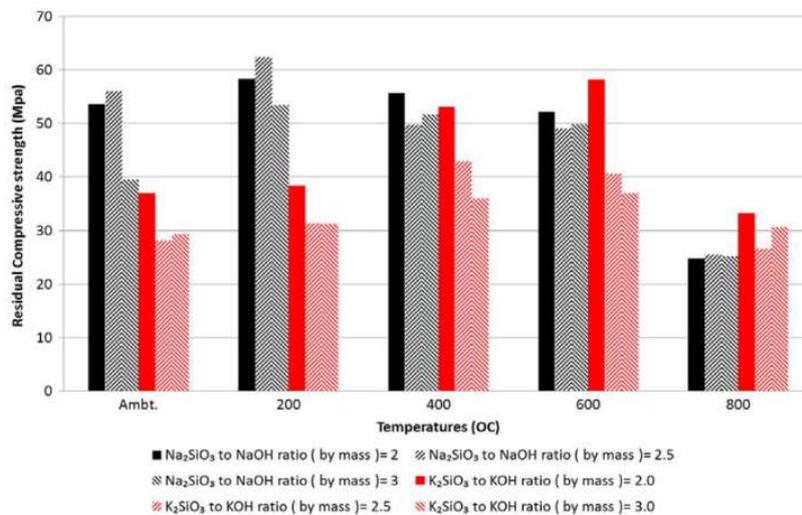


Figure I-10 Résistance mécanique après exposition à haute température issu de Hosan et al., 2016

### I 4 4. Processus de prise

#### I 4 4 1 *Présentation des monomères inorganiques*

Comme le mot géopolymère l'indique, et similairement aux polymères organiques, ceux-ci sont constitués d'assemblages complexes de monomères inorganiques. Ces monomères sont obtenus par dissolution d'un matériau aluminosilicate (précurseur) en présence d'une solution d'activation alcaline. Ces monomères correspondent principalement à des tétraèdres de  $\text{SiO}_4^{4-}$  ou  $\text{AlO}_4^{5-}$ , avec des cations alcalin M monovalents du type  $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$

## Synthèse bibliographique

pour contrebalancer les charges négatives présentes. Les premières représentations de Davidovits des trois principaux monomères sont détaillées en Figure I-11 (Davidovits, 1994; Pouhet, 2015). Dans ces dernières, chaque atome d'oxygène peut être mis en commun entre les différents tétraèdres permettant la formation des monomères. Il est à noter que la division des charges négatives entre les tétraèdres autorise les notations  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4^-$ , bien que celles-ci ne soient pas rigoureusement exactes.

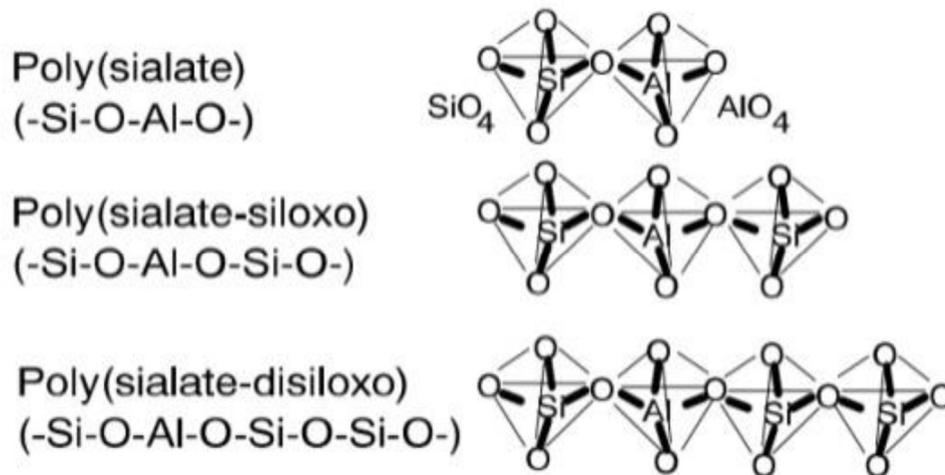


Figure I-11 Principaux monomères inorganiques constituant les géopolymères (issu de Pouhet 2015, d'après Davidovits 1994)

Il existe actuellement plusieurs systèmes de notation pour les monomères inorganiques, présentés en Figure I-12. Ceux-ci sont ainsi notés  $Q^n(mAl)$ , où « n » représente le nombre de coordination de l'atome de silicium et « m » le nombre d'atomes d'aluminium voisins (avec  $0 \leq m \leq n \leq 4$ ). Un autre système de notation simplifié est noté :  $Q^m$ , où la quadrivalence du silicium est admise et où « m » représente le nombre d'atome de silicium voisin (Barbosa et al., 2000; Manzano et al., 2008).

## Synthèse bibliographique

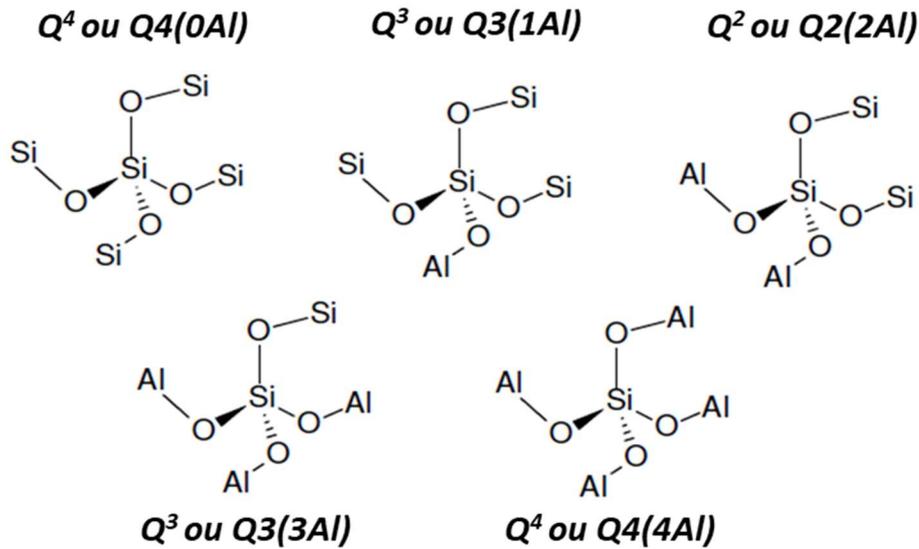


Figure I-12 Notation des liaisons possibles entre tétraèdres de silicium et d'aluminium (Barbosa et al. 2000)

La Figure I-13 présente leurs spectres de résonance magnétique nucléaire à l'état solide (MAS-RMN) issus de l'article de Barbosa. Les auteurs utilisent cette technique pour la caractérisation structurale des géopolymères et pour la mise en évidence de la coordination des unités silicates et aluminates. Les spectres  $^{27}Al$  permettent de mettre en évidence un pic à 58 ppm, caractéristique de la configuration tétraédrique de l'aluminium. Les spectres  $^{29}Si$  permettent de mettre en évidence un pic à -91 ppm, caractéristique de la configuration tétraédrique du silicium. Enfin, les spectres  $^{23}Al$  permettent de mettre en évidence plusieurs pics entre -3 et -5 ppm, caractéristiques du sodium hydraté (Barbosa et al., 2000). Toutes ces analyses ont permis de proposer des modèles de structure des géopolymères présentés en Figure I-14.

## Synthèse bibliographique

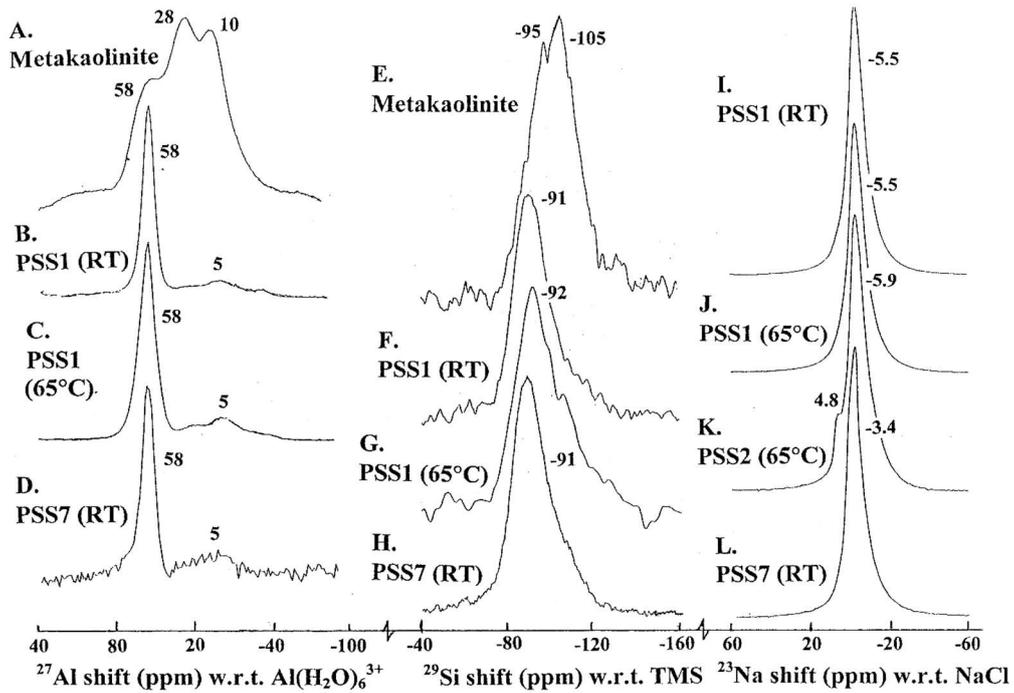


Figure I-13 Spectres MAS-RMN  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$  et  $^{23}\text{Na}$  de géopolymères à base de métakaolin et silicate de sodium (Barbosa et al. 2000)

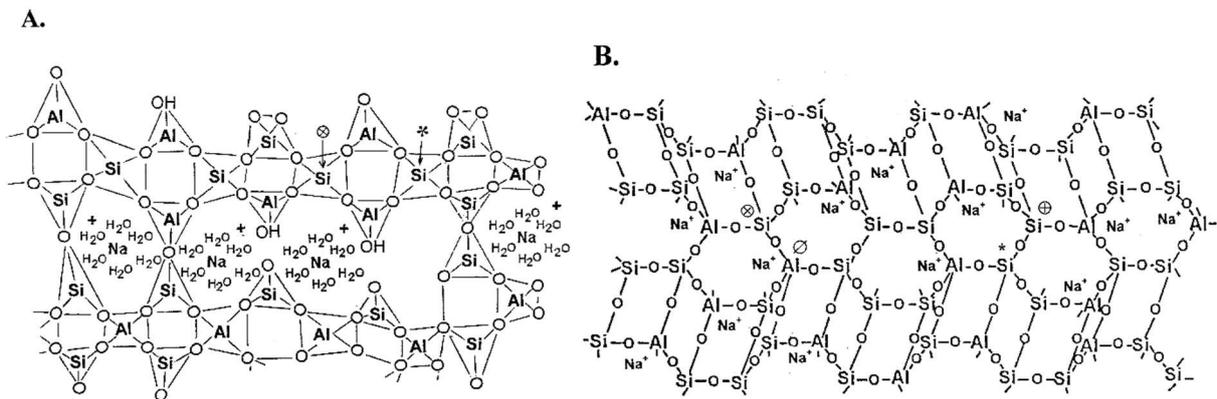


Figure I-14 A- Schéma de la structure des géopolymères (avec activateur Na) B- schéma de la structure 3D (Barbosa et al. 2000)

### I 4 4 2 Présentation du processus de prise

Les mécanismes exacts régissant la géopolymérisation sont encore aujourd'hui en phase de recherche. Des travaux ont toutefois permis de mettre en évidence quelques étapes clés du mécanisme de géopolymérisation (Xu & Van Deventer, 2000) :

- **La dissolution** des espèces issues des précurseurs. Ces sources sont principalement des tétraèdres de silice  $\text{Si}(\text{OH})_4$  et d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_4$ . Durant cette

## Synthèse bibliographique

étape, des disparités en concentration d'espèces au sein de la solution peuvent apparaître (Favier, 2014) ;

- **La restructuration** des aluminosilicates vers des états plus stables ;
- **La gélification et la polycondensation.** Il s'agit de la condensation et la précipitation des mono-silicates et mono-aluminates pour former des liaisons Si-O-Si, Si-O-Al, voire même, en de très rares cas, Al-O-Al. On simplifie souvent ces structures en parlant de gel M-A-S-H (avec M étant un cation alcalin).

Cette proposition du développement des structures chimiques est principalement utilisée dans le cadre des matériaux activés à base de cendre volante ou de métakaolin ; ces matériaux étant moins riche en calcium. Les différentes étapes ont été représentées de façon simplifiée dans la Figure I-15 (Duxson *et al.*, 2007a).

## Synthèse bibliographique

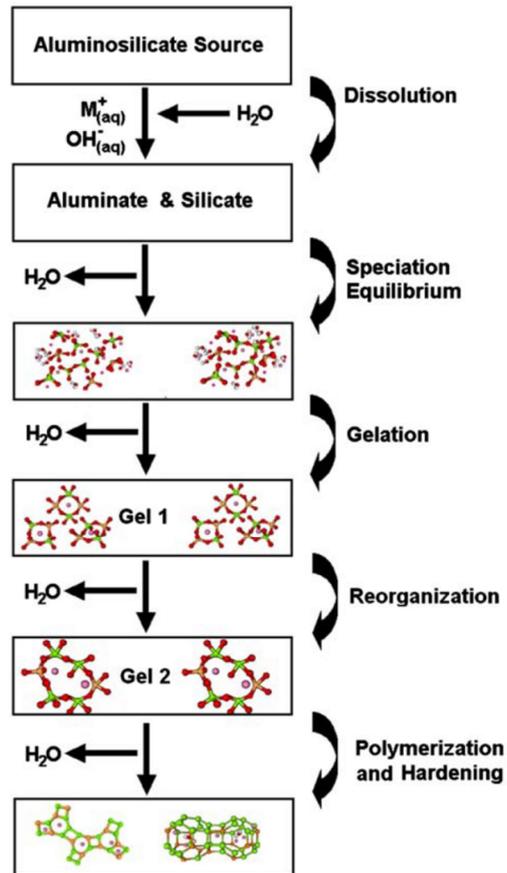


Figure I-15 Schématisation des réactions chimiques entraînant la formation des géopolymères (issu de Duxson et al., 2007a.)

Dans le cadre des matériaux à base de laitiers de haut fourneaux, la proportion de calcium est plus forte et la microstructure est plus orientée sous la forme d'un gel de type *C-A-S-H* ou *C-M-A-S-H* (avec M ion alcalin). Ainsi, c'est le modèle CSTM (Cross-linked Substitute Tobermorite Model), présenté par Myers et al. et illustré en Figure I-16, qui est utilisé (Myers et al., 2013). Ce modèle est plus abouti et tient compte des autres espèces formées durant le processus.

## Synthèse bibliographique

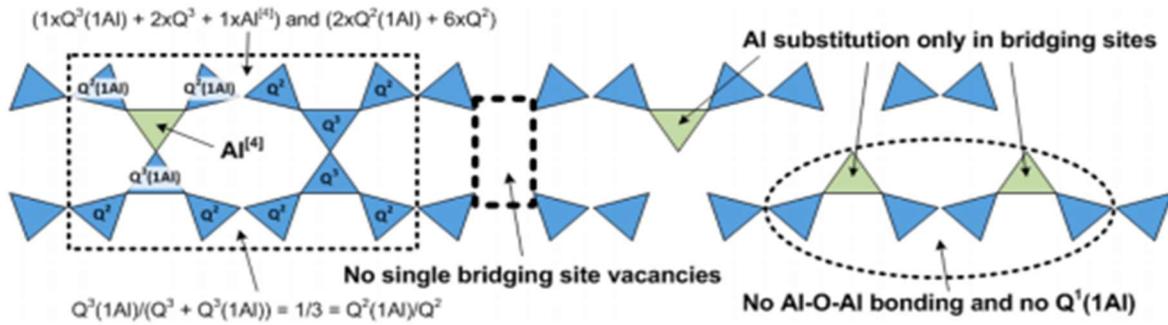


Figure I-16 Modèle CSTM présenté par Myers et al. (Myers et al. 2013)

Finalement, les différentes théories et hypothèses existantes sont présentées dans la Figure I-17, et les différents produits des réactions sont présentés dans le Tableau I-3.

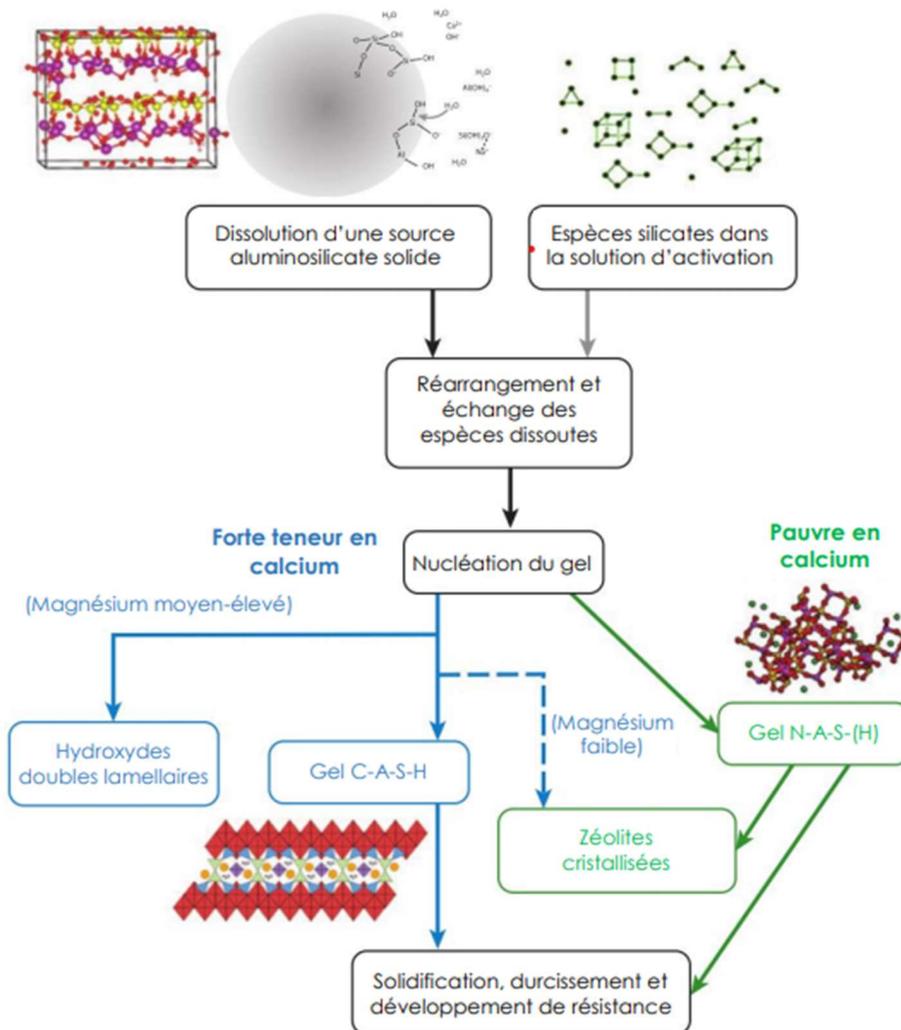


Figure I-17 Processus de géopolymérisation ou d'activation alcaline, issu de Idrissi 2016

## Synthèse bibliographique

Tableau I-3 Produit des réactions d'activation suivant le précurseur, adapté de (Pouhet, 2015).

Type de précurseur		Métakaolin	Laitier de haut fourneau
		Cendres volantes	
Produit de réaction	Principale	M-A-S-H	C-(M)-A-S-H
	Secondaire	Zéolite	Hydrocalcite
		Hydroxysodalite, zéolite P, chabazite	CASH <sub>8</sub>
		Na, Zéolite Y, Faujasite	C <sub>4</sub> A $\bar{C}$ H <sub>13</sub>
			C <sub>4</sub> A $\bar{C}$ H <sub>11</sub>
			C <sub>8</sub> A <sub>2</sub> H <sub>24</sub>

### I 5. Etat frais et durci des MAA

#### I 5 1. Etat frais

##### *I 5 1 1 Rhéologie*

Les travaux de Favier démontrent que la rhéologie des systèmes à base de métakaolin est régie par 3 phases (Favier, 2014) :

- **La phase 1** correspond à la dissolution des espèces avec la production par précipitation rapide d'un « gel I » de rapport molaire Si/Al < 4,5. Ce gel ne correspond pas au gel final de la matrice mais est responsable des propriétés viscoélastiques du mélange au cours des premières centaines de secondes.
- **La phase 2** correspond à une phase de latence. Cette phase intervient lors de la transition du « gel I » liquide vers un matériau solide. Lorsque le matériau est soumis à un malaxage pendant cette phase, cela la raccourcit considérablement, mais les produits alors formés ne correspondent pas à ceux d'une troisième phase normale.
- **La phase 3** correspond à la rigidification du système. Pendant cette phase, une baisse de la concentration en aluminium et en sodium, ainsi qu'une modification de la coordination des atomes de silicium dans la solution interstitielle est observée. La formation de la matrice finale se produit de manière hétérogène dans le matériau selon la concentration locale en « gel I ».

## Synthèse bibliographique

### 1 5 1 2 Temps de prise

Les travaux de Lee en 2002, sur des matériaux à base de cendres volantes, ont montré que certains ions pouvaient avoir des effets sur les temps de prise, ce qui est illustré dans la Figure I-18. De manière générale, les ions  $\text{Ca}^{2+}$  permettent une accélération du temps de prise en servant de site de nucléation, le calcaire permet ainsi une réduction du temps de prise de 50% (W. K. W. Lee, 2002).

Les travaux d'Idrissi ont quant à eux mis en évidence un temps de prise très variable selon les précurseurs et les formulations utilisées lors de ses expériences présentées en Figure I-19. En utilisant le critère de modèle de cisaillement  $G > 0,3 \text{ GPa}$ , le début de prise d'un matériau à base de laitier activé (SLAG 45) est plus rapide (moins de trois heures) que ne le sont ceux des autres matériaux à base de ciment Portland (C1 et C3) ou à base de métakaolin (Idrissi, 2016).

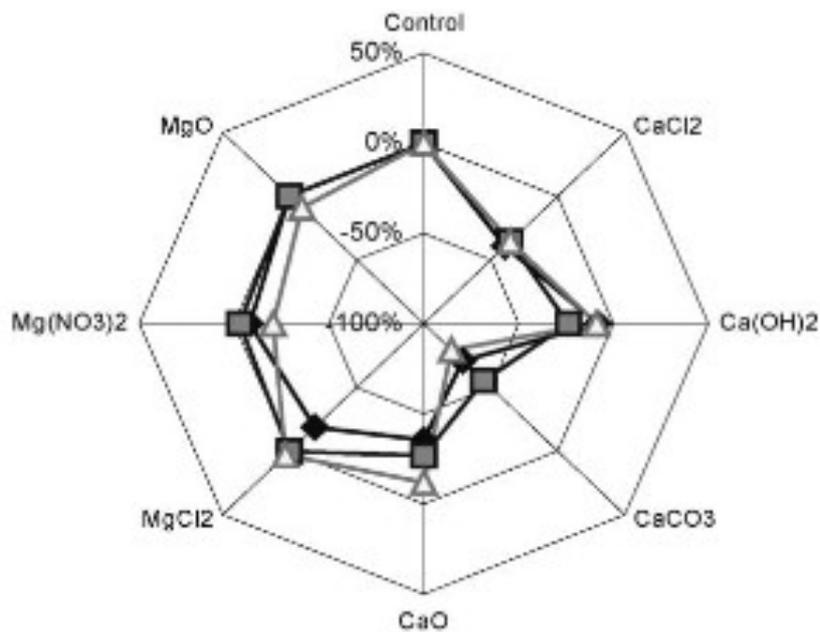


Figure I-18 Influence sur le temps de prise d'ions contaminants via différents sels dosés à 0.08764 mol. (issu de Lee, 2002)

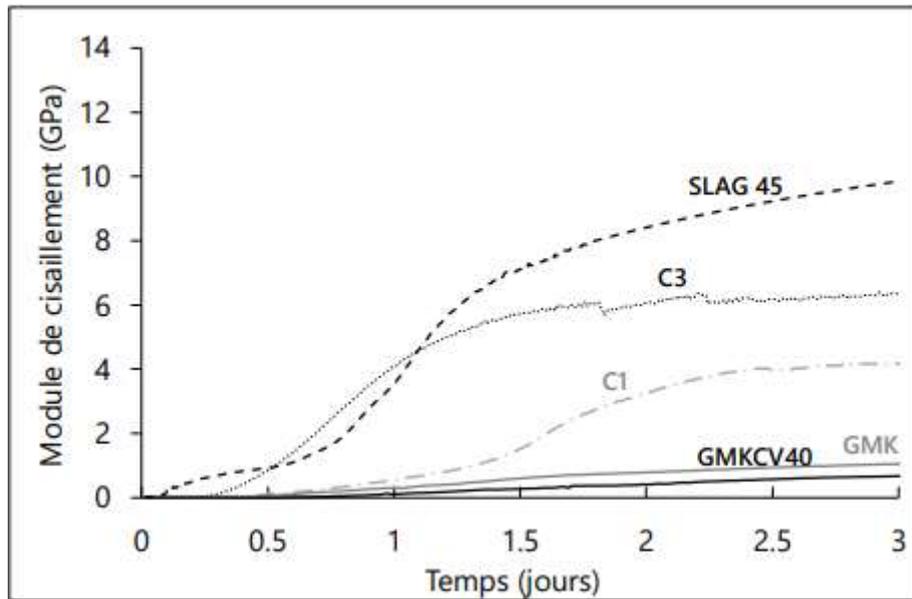


Figure I-19 Module de cisaillement de différents matériaux issus de Idrissi, 2016

## 1 5 2. Etat durci

### 1 5 2 1 Résistance mécanique

Tout comme les bétons à base de ciment, les géopolymères ont des résistances mécaniques très variables selon les cas d'études. En effet, de nombreux paramètres influent sur ces résistances mécaniques, notamment la composition chimique du précurseur, ainsi que celle de l'activateur (Komljenović et al., 2010; Part et al., 2015; Provis, 2017; Steveson & Sagoe-Crentsil, 2005). La formation d'une microstructure homogène permettrait toutefois un gain de résistance à la compression (Steveson & Sagoe-Crentsil, 2005), et serait favorisée par un fort ratio  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Duxson, 2006; Silva et al., 2007). Sur la Figure I-20, sont présentés les différents clichés en microscopie à balayage des travaux de Rowles et O'Connor, en fonction des rapports molaires Si/Al et Na/Al, on y constate que les meilleures résistances mécanique et densité de la pâte sont atteinte pour des ratio Si/Al entre 2,0 et 2,5, et Na/Al à 1,5 (Favier, 2014; M. Rowles & O'Connor, 2003; M. R. Rowles & O'Connor, 2009).

## Synthèse bibliographique

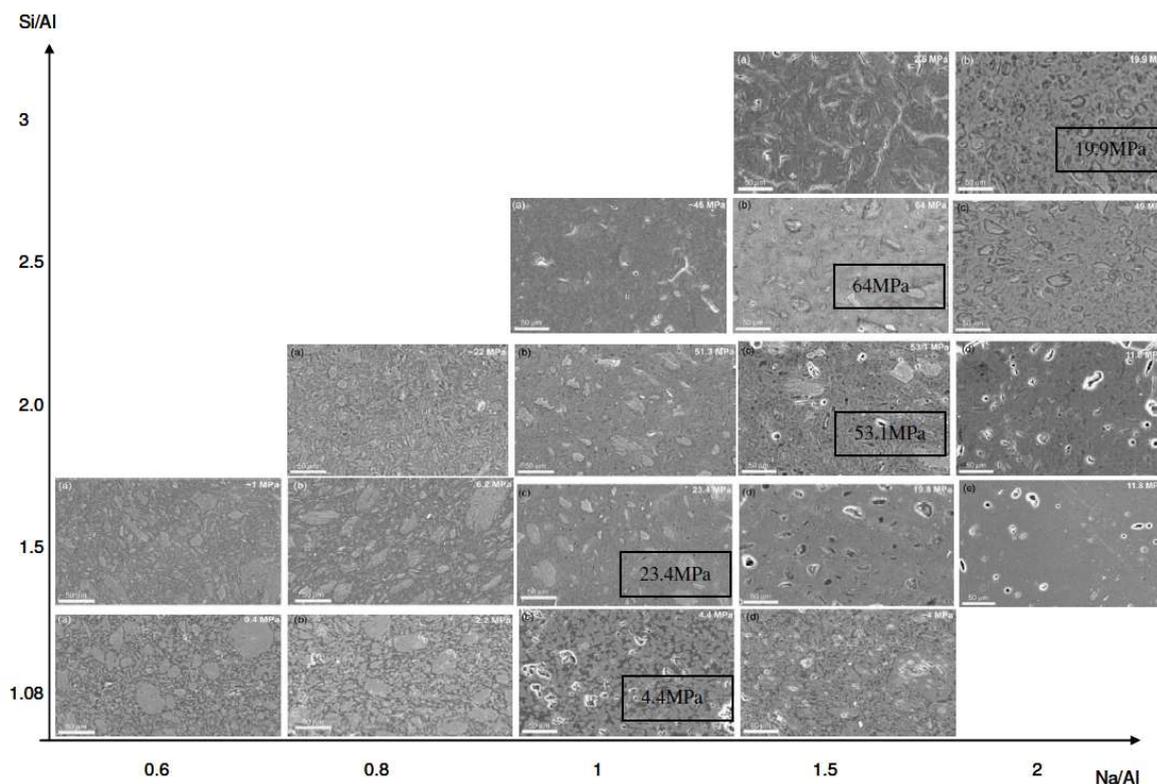


Figure I-20 Clichés en microscopie à balayage et résistance mécanique en compression de géopolymères de métakaolin et silicate de sodium (issu de Favier, 2014)

La Figure I-21 présente l'analyse numérique menée par Kamalloo *et al.*, sur plus de 40 résultats obtenus sur des géopolymères à base de métakaolin (Kamalloo *et al.* 2010). Elles ont permis de mettre en évidence une forte diminution des performances mécaniques pour des ratios  $H_2O/M_2O$  élevés, ainsi qu'un impact important des ratios molaires  $SiO_2/Al_2O_3$ ,  $M_2O/Al_2O_3$  et  $H_2O/M_2O$ . En effet, des rapports compris entre 0,9-1,1 ; 3,5-3,7, ou 11-12 permettraient de maximiser les résistances mécaniques à la compression qui peuvent atteindre voire même dépasser les 60 MPa (M. Rowles & O'Connor, 2003). De plus, la résistance mécanique à la traction des géopolymères à base de métakaolin peut être évaluée à l'aide de plusieurs formules présentées dans le Tableau I-4, reliant la résistance à la compression simple ( $F_c$ ) à la résistance en traction simple ( $F_{sp}$ ) (Ryu *et al.*, 2013). Contrairement au béton à base de ciment Portland, pour lequel 80% de la résistance finale est atteinte en 28 jours, des études ont montré que ce seuil de 80% était atteint en moins de 7 jours pour des géopolymères (Pouhet, 2015; Silva *et al.*, 2007).

## Synthèse bibliographique

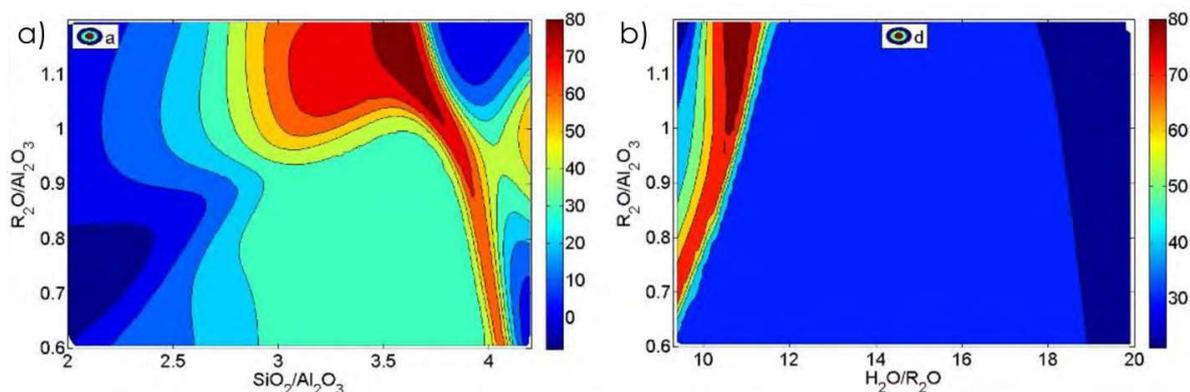


Figure I-21 Résistance mécanique en compression en MPa des géopolymères suivant les ratios molaires  $R_2O/Al_2O_3$  et : a)  $SiO_2/Al_2O_3$  ; b)  $H_2O/R_2O$  ( $R$  cation alcalin) (issu de Kamaloo et al. 2010)

Tableau I-4 Équation reliant résistance à la compression simple et résistance à la traction simple (Ryu et al., 2013)

<b>Équation pessimiste</b>		$F_{sp} = 0,2F_c^{0,7}$
<b>Équation optimiste</b>	$F_c \leq 52,4 \text{ MPa}$	$F_{sp} = 0,59F_c^{0,5}$
	$F_c \geq 52,4 \text{ MPa}$	$F_{sp} = 0,301F_c^{0,67}$

### I 5 2 2 Résistance physico-chimique

#### (1) Attaque acide

Dans le cas des bétons à base de ciment Portland (OPC), les attaques acides entraînent généralement une décalcification des *C-S-H*, et dans le cas spécifique de l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ), une formation de gypse ( $CaSO_4 \cdot 2(H_2O)$ ) très sensible à la lixiviation. Dans le cas des géopolymères, les résistances mécaniques après les attaques acides semblent varier selon les précurseurs (Part et al., 2015). En effet, la formation de *N-A-S-H* après activation diminue la sensibilité des pâtes à l'acide sulfurique. Cependant, ces gels sont aussi moins résistants d'un point de vue mécanique que les *C-S-H* ou *C-A-S-H* formés par un ciment Portland (N. K. Lee & Lee, 2016).

Les Figure I-22 et Figure I-23 présentent l'étude menée sur des systèmes cendres volantes de type F et silicate de sodium exposés à une solution d'acide sulfurique concentré à 10%.

## Synthèse bibliographique

« S » y indique un taux de substitution en pourcentage de masse par des laitiers de hauts fourneaux.

Sur la Figure I-22, on observe que les masses des échantillons de géopolymères ont peu varié en présence d'acide en solution, avec un maximum de 6% de variation, contrairement aux échantillons à base de ciment Portland (OPC) dont la masse peut varier de plus de 30%. Sur la Figure I-23, une étude comparative entre les échantillons S30, S50 et l'échantillon à base de ciment Portland, qui est utilisé comme référence, montre que les résistances mécaniques des géopolymères après immersion diffèrent de 20 MPa à 28 jours et d'environ 17 MPa à 56 jours par rapport à celle de l'échantillon de référence. Les échantillons S0 et S10, ont été exclus de ces interprétations puisqu'ils sont assez éloignés des standards de résistances mécaniques à la compression offerte par les ciments Portland.

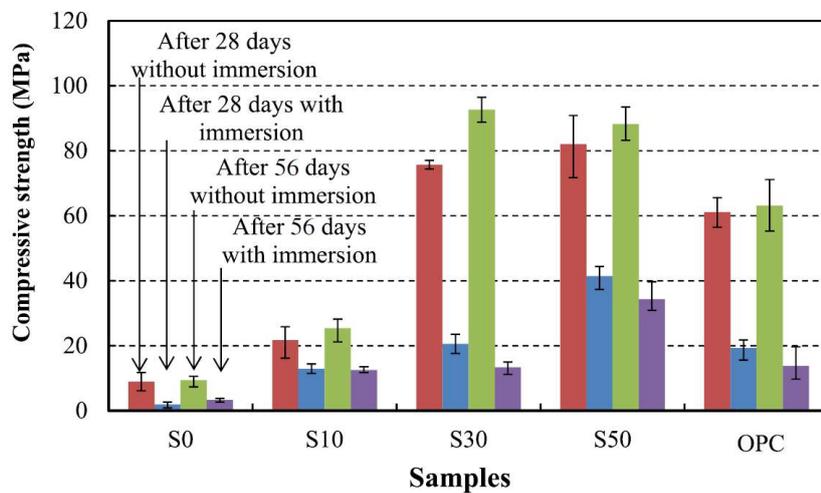


Figure I-22 Résistance à la compression résiduelle de géopolymères et de bétons à base de ciment Portland après immersion dans une solution d'acide sulfurique (issu de Lee and Lee 2016)

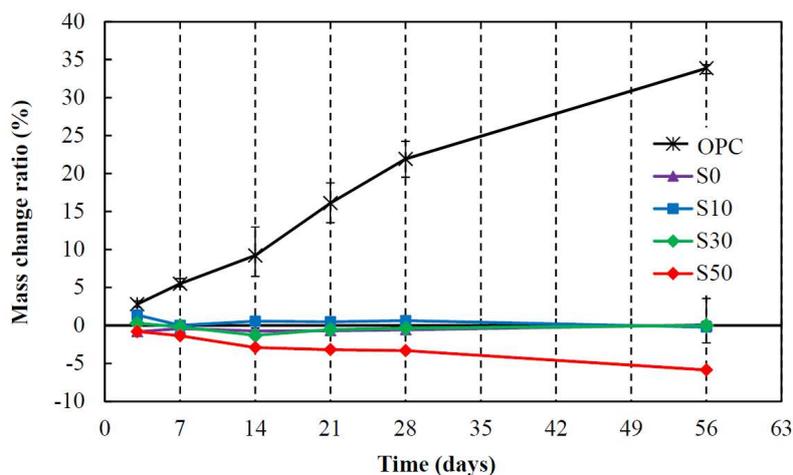


Figure I-23 Variation de masse en fonction de la durée d'immersion dans une solution d'acide sulfurique (S : Taux de substitution des cendre volante par du laitier, OPC : Ciment portland ; issu de Lee and Lee, 2016)

## Synthèse bibliographique

### (1) Gel – dégel

Dans le cas des bétons à base de ciment Portland, la majorité des problèmes liés au froid serait due à une mauvaise circulation de l'eau interstitielle. En effet, les bulles d'air servent de zone de dilatation dans le réseau poreux quand cette eau gèle. Si la distance entre ces bulles est trop importante, l'eau interstitielle gèle et se dilate dans les capillaires, détruisant au passage la matrice.

Dans le cas des géopolymères, les précurseurs de type scories ou cendres volantes offrent une meilleure tenue aux cycles de gel-dégel puisque leur réseau poreux est plus important que ceux des bétons à base de ciments Portland (Shi *et al.*, 2006; Sun and Wu, 2013). Selon les travaux de Cai *et al.*, basés sur l'utilisation de laitiers comme précurseur, le classement des facteurs les plus influents serait « Rapport molaire  $Al_2O_3/SiO_2$  du géopolymère > Composition du laitier > teneur en sable dans la pâte », avec de fortes interactions entre les deux premiers facteurs (Cai *et al.*, 2013).

### (2) Résistance au feu

Les travaux de recherche mettent en évidence une meilleure résistance au feu des géopolymères par rapport aux matériaux à base de ciment Portland, bien que cette résistance varie selon les formulations (Abdel-Ghani *et al.* 2016; Davidovits, 2014; Saxena *et al.* 2017). Cette meilleure tenue serait liée à la nano-porosité de la matrice géopolymérique qui permettrait à l'eau liée au matériau de s'échapper facilement sans endommager la matrice (Davidovits, 2014).

### 1 5 2 3 Efflorescences

Les efflorescences sont des minéraux blanchâtres que se forment après la prise des géopolymères. Ces dernières posent un problème esthétique, et certaines études semblent indiquer que leur présence entraîne la destruction de la matrice et une baisse des résistances à la compression (Pouhet, 2015; Yao *et al.*, 2016). Ces efflorescences sont dues à la réaction qui se produit entre les ions alcalins et les ions  $CO_3^{2-}$ . Ces ions sont présents dans la matrice et se dissolvent dans l'eau contenue dans les capillaires. Ils vont ensuite être transportés en surface au gré des migrations hydriques et cristalliser après évaporation

## Synthèse bibliographique

de l'eau (Pouhet, 2015). Ce phénomène se trouve amplifié lorsque le matériau est plongé dans un bain d'eau, du fait de la circulation d'eau par remontée capillaire, comme illustré dans la Figure I-24.

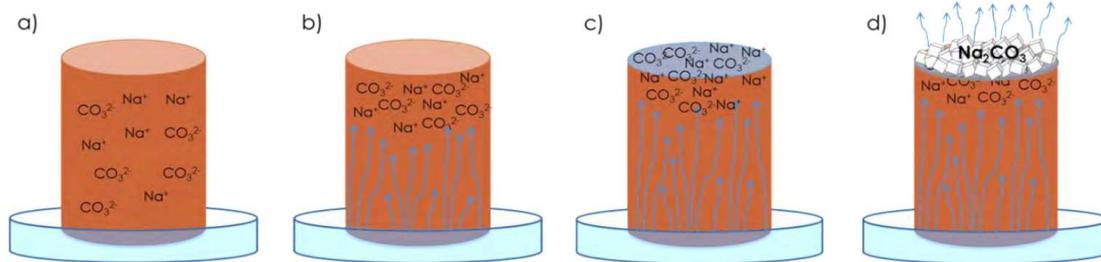


Figure I-24 Schéma de la formation des efflorescences (Pouhet 2015)

La composition des efflorescences semble légèrement varier suivant la composition initiale de la source d'alumino-silicate. Plusieurs compositions chimiques sont ainsi retrouvées dans la littérature :

- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (sous atmosphère non modifiée) ou  $\text{NaHCO}_3$  sous atmosphère modifiée (50  $\text{CO}_2$ , 50% d'humidité relative) pour un géopolymère à base de métakaolin et de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (Pouhet 2015) ;
- $\text{Na}_3\text{HCO}_3$  et  $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2$ , ou  $\text{NaPO}_4$  (selon la présence ou non de phosphates dans la source) pour un géopolymère à base de cendres volantes et de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (Temuujin *et al.*, 2009a ; Temuujin *et al.*, 2009b).

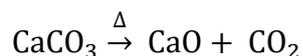
### I 6. Point environnemental

L'un des principaux facteurs d'innovation dans les matériaux de construction est la réduction des émissions de  $\text{CO}_2$ . En effet, la production d'une tonne de ciment Portland entraîne le rejet atmosphérique d'environ 800 kg de  $\text{CO}_2$  (Magniont, 2010). Cela est dû à deux facteurs principaux :

- La combustion des matières fossiles lors de l'étape de clinkérisation qui se déroule à  $1450^\circ\text{C}$ .

## Synthèse bibliographique

- La décarbonatation du calcaire visible en Équation I-2;



*Équation I-2 Décarbonatation du calcaire*

Dans ce contexte, les géopolymères semblent être une bonne alternative aux ciments Portland. En effet, les précurseurs utilisés sont généralement des sous-produits industriels présentant des faibles teneurs en calcaire, et nécessitant un traitement thermique moins important (Duxson et al., 2007b). Toutefois, l'analyse du cycle de vie (ACV) des géopolymères par la méthode d'analyse de cycle de vie CML01, présentée en Figure I-25, a démontré qu'ils pouvaient également avoir des impacts plus néfastes sur l'environnement que les bétons à base de ciment CEM I. En effet, l'utilisation de l'activateur alcalin, et surtout les procédés nécessaires à sa fabrication serait la source d'effets néfastes (Habert et al., 2011; Heath et al., 2014; McLellan et al., 2011; Turner & Collins, 2013). De plus, l'empreinte carbone du laitier est aujourd'hui fortement remise en cause. Dans son article, la journaliste M. Chauvot évoque un manque de clarté dans le calcul ACV de celui-ci et dans la norme NF EN 15 804 puisque le laitier est un sous-produit valorisé des aciéries qui retirent l'impact carbone attribué à sa production puisqu'un déchet est considéré comme n'ayant pas d'empreinte carbone, hormis celui de son transport et de sa possible transformation. L'auteur évoque ainsi une quantité élevée d'émission de CO<sub>2</sub> n'apparaissant pas dans les bilans (AFNOR, 2019b; Chauvot, 2020; Gluzicki, 2020). Aujourd'hui, le calcul de l'impact environnemental de ces procédés est toutefois remis en cause par Provis. Selon lui, les bases de données utilisées par les logiciels d'analyse de cycle de vie de ces études seraient obsolètes, ou ne représenteraient pas la réalité industrielle (Provis, 2017).

## Synthèse bibliographique

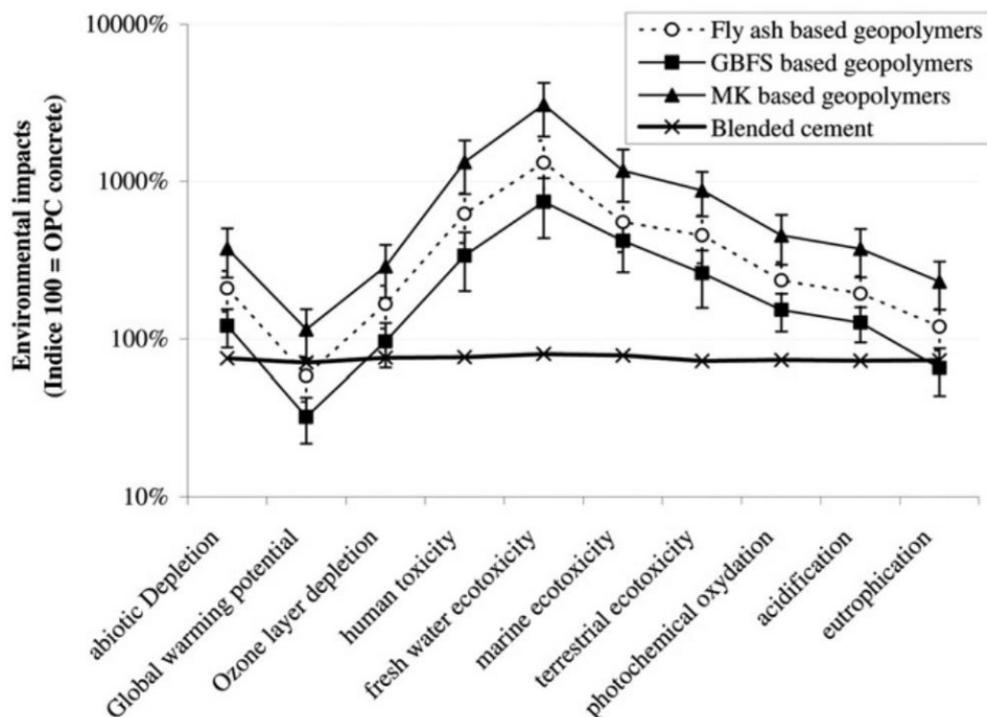


Figure I-25 Impact environnemental des géopolymères selon Habert et al. (Habert et al. 2011)

### I 7. Valorisation des terres excavées

#### I 7 1. Exemple avec les chantiers du Grand-Paris

La valorisation des terres excavées est un enjeu majeur du secteur du génie civil. Dans son « schéma de valorisation des déblais » présenté en juillet 2017, la société du Grand-Paris s'est imposée un retraitement de 70% des 45 millions de tonnes de déblais produits lors des différents travaux. Toujours selon ce rapport environ 60% des terres excavées durant les travaux ne sont pas considérées comme inertes. De plus, 5% du total de ces terres ont subi une pollution due à l'activité humaine. Cette faible valeur est expliquée par la profondeur des sols excavés. Afin de qualifier la nécessité de traitement, ceux-ci sont quantifiés en 6 classes suivant leur teneur en sulfate et solubilité et la teneur en fluorure, matière organique, chlorure et métaux :

- Inerte
- Non inerte faiblement sulfaté
- Non inerte fortement sulfaté
- Non inerte inorganique faiblement concentré

- Non inerte inorganique fortement concentré
- Pollué

La Figure I-26 présente la répartition estimée

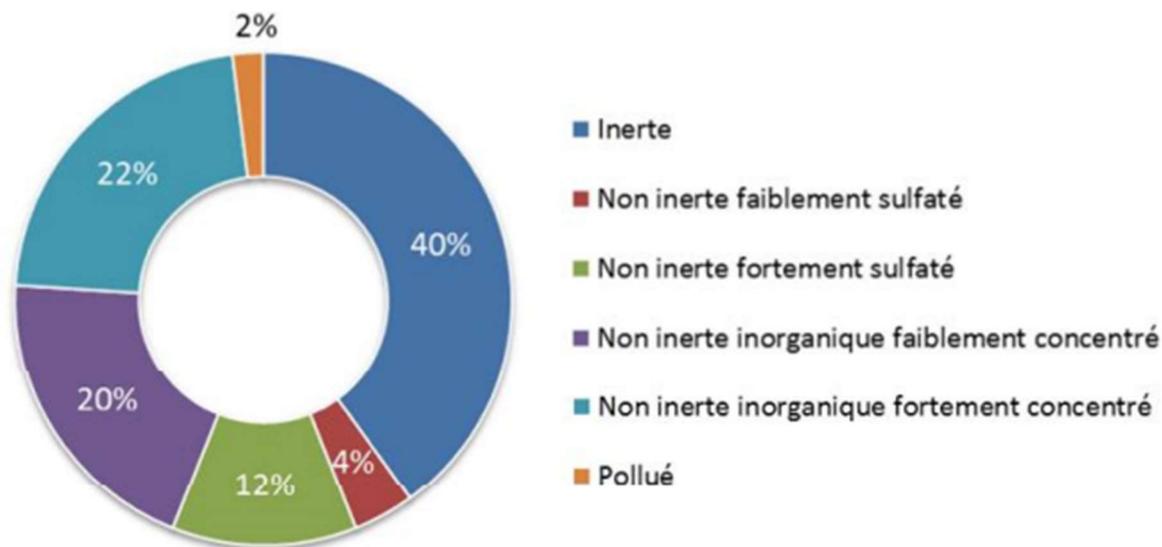


Figure I-26 Répartition anticipée des différentes catégories de sol des chantiers du Grand-Paris

La principale voie de valorisation pour ces déchets reste le remblayage dans le domaine routier ou dans le cadre d'aménagements du territoire, bien que deux projets de retraitement des déblais visent à la production de matériau de construction (Société du Grand Paris, 2017). Toutefois, à l'heure actuelle et comme le présente un article paru dans le Parisien en 2019, seulement 38% des terres excavées ont été réellement valorisées (Lesueur, 2019).

### 1 7 2. Compositions d'une argile

Les argiles sont des roches sédimentaires majoritairement composées d'aluminosilicate et de silicate. Ces roches se distinguent aussi par leurs structures lamellaires. Ces lamelles sont composées par les tétraèdres de silice (similaire à ceux présenté en Figure I-12) ou octaèdres d'aluminate (l'aluminium étant entouré par six hydroxide). Ces structures, présentées en Figure I-27, sont principalement regroupées en deux familles :

- Les argiles dites 1/1 pour une couche tétraédrique et une couche octaédrique ;
- Les argiles dites 2/1 pour deux couches tétraédriques et une couche octaédrique.

## Synthèse bibliographique

A l'état naturel ces couches ne sont pas parfaitement composées d'aluminates et de silicates. Certaines substitutions atomiques d'atomes d'aluminium par du magnésium, du fer ou autres peuvent apparaître dans les couches tétraédriques ou octaédriques. Ces imperfections atomiques entraînent des déséquilibres de charges, compensés par des ions dans les espaces inter-réticulaires. La distance entre ces espaces inter-réticulaires varie suivant les espèces ; et certaines sont connues pour leur propriété gonflante en présence d'eau, notamment les espèces allant de 0,7 à 1,4 nm comme la montmorillonite.

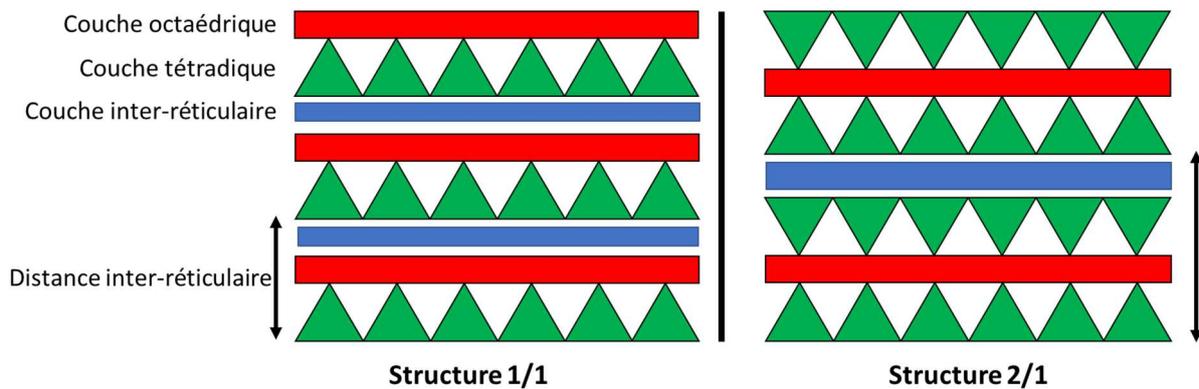


Figure I-27 Schéma des structures argileuses

### 18. Conclusion

Dans ce chapitre plusieurs points relatifs aux MAA ont pu être présentés. Trois points d'intérêt principaux semblent ressortir dans le cadre de notre étude :

- **L'importance du rapport molaire  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{M}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}$  dans la formulation des matériaux.**

Ce rapport influe directement sur les propriétés de la matrice et donc sur les résistances finales du matériau. Dans le cas des MAA à base de métakaolin , les rapports suivants semblent les plus adaptés :

- $3,5 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 3,7;$
- $0,9 < \text{M}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1,1;$
- $11 < \text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O} < 12 ;$

- **L'importance de la cure thermique**

A l'heure actuelle, il est difficile d'envisager cette cure thermique sur n'importe quel type de chantier et en toute saison, ce qui en fait la plus grande problématique. De plus, l'utilisation d'énergie thermique pour ce procédé est en total contradiction avec l'idée d'un matériau plus écologique que le ciment.

- **La problématique environnementale**

L'impact environnemental des MAA pose encore de nombreuses questions, et suscitent de nombreux débats. Selon les prochaines décisions administratives, l'impact carbone (émission de  $\text{CO}_2$ ) de ces matériaux pourraient être réévalué et les taxes associées augmentées. Ainsi, les MMA perdraient l'argument l'écologique. De même, la valorisation actuelle des déblais n'est toujours pas suffisante et mérite des améliorations.



## Chapitre II Matériaux et méthodes

## II 1. Introduction

L'objectif de ce sujet est l'optimisation sur mortier d'un matériau à activation alcaline à base de laitier de hauts fourneaux, avec, en seconde partie, une substitution du squelette granulaire sableux par un sol argileux originaire de Normandie. Dans un premier temps, ce chapitre vise à présenter du point de vue physico-chimique les différents matériaux utilisés durant ces études. Dans un second temps, ce chapitre se concentre sur les différentes méthodes d'analyse (i.e., Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG) et calorimétrie), de contrôle (i.e., mini-cône et granulométrie) et de fabrication des échantillons expérimentaux. L'optimisation du matériau étant au cœur du chapitre 0, le plan d'expérience factoriel centré réduit y est présenté afin de faciliter la compréhension.

## II 2. Matériaux

### II 2 1. Laitier de haut fourneau

Le laitier utilisé dans ces travaux de thèse est un laitier de haut fourneau moulu fourni par l'entreprise ECOCEM et produit à l'usine de sidérurgie de la Fos-sur-Mer. Le choix s'est porté sur ce matériau, car il avait déjà été utilisé pour d'autres études dans le laboratoire. La composition chimique du fournisseur est présentée dans le Tableau II-1. Comme tous les laitiers de hauts fourneaux, celui-ci est majoritairement composé de chaux à 43%, de silice à 37,3%, d'alumine à 10,7% et de magnésie à 6,5%.

*Tableau II-1 La composition chimique du laitier en pourcentage massique selon le fabricant ECOCEM (issue de la fiche de composition visible en annexe)*

<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>CaO</b>	<b>MgO</b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>SO<sub>3</sub></b>	<b>Cl<sup>-</sup></b>	<b>S<sub>2</sub><sup>-</sup></b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>Na<sub>2</sub>O<sub>eqv</sub></b>
<b>37,3</b>	10,7	0,2	43,0	6,5	0,7	0,1	0,01	0,8	0,23	0,35	0,45

### II 2 2. Sols et sables

Différents sols et sables ont été utilisés afin de tester l'influence des matières argileuses sur le squelette granulaire des mortiers. En effet, similairement au métakaolin, les matériaux à forte teneur en kaolinite (i.e. matière argileuse) sont supposés réagir avec

la solution de silicate de soude. Les sols et sables utilisés dans les travaux suivants sont de classe granulaire 0/2 mm.

Deux sols originaires de Normandie ont été utilisés pour la préparation des échantillons. Ces sols ont été prélevés à Lieusaint pour le « sol 1 » et Saint-Sébastien-de-Raids pour le « sol 2 ». Ces sols sont considérés comme des sols de classe B (NF- P 11-300) selon la classification GTR (i.e., Guides des Terrassements Routiers). Les deux sols avaient déjà été utilisés pour d'autres études dans le laboratoire.

Deux sables ont été utilisés pour la préparation des échantillons. Ils sont considérés comme chimiquement neutres et ne modifiant pas les propriétés chimiques de la matrice. Le sable de référence (nommé ci-dessous « ref ») est un sable siliceux alluvionnaire de l'entreprise SACAB, choisi pour sa disponibilité au sein du laboratoire. Le second sable est un sable de Loire certifié normalisé à la norme EN-196-1 (nommé ci-dessous « norm »).

Les courbes granulométriques des sols et sables sont présentées sur la Figure II-1 (méthode expliquée en II 3 9). Les deux sols possèdent un  $D_{50}$  de 0,3 mm. Le sol 1 est le sol le plus riche en éléments fins inférieurs à 0,2mm. Le sol 2, bien que plus riche en éléments argileux, possède une granularité plus riche en éléments supérieurs à 0,3 mm. Pour les sables, contrairement au sable normalisé « norm », le sable de référence « ref » est beaucoup plus riche en particules fines avec un  $D_{50}$  à 0,2 mm contre 0,7 mm. Dans le cadre de nos travaux, le sable de référence « ref » a été sélectionné puisqu'il était aisément accessible, et le sable normalisé « norm » a été utilisé pour sa forte teneur en particules fines avec une granulométrie proche de celle du sol 2.

Les sables étant principalement composés de silice, les analyses de la suite de ce paragraphe ne se focalisent que sur l'étude des sols. Les photographies présentées en Figure II-2 pourraient expliquer en partie les résultats de la granulométrie sur les sols. En effet, sur la photographie, le « sol 1 » semble principalement composé de particules sableuses avec la présence d'agglomérats formés entre des particules sableuses et des éléments argileux. Ces agglomérats se désagrègent avec les vibrations du tamisage libérant les éléments les plus fins. A contrario, le « sol 2 » semble principalement composé d'agrégats et agglomérats argileux de tailles variables. La composition en éléments fins de ce sol, mise en évidence par la granulométrie dans la Figure II-1, est ainsi le reflet d'agrégats

## Matériaux et méthodes

argileux provenant de la destruction d'agglomérats plus grands suite aux vibrations du tamisage.

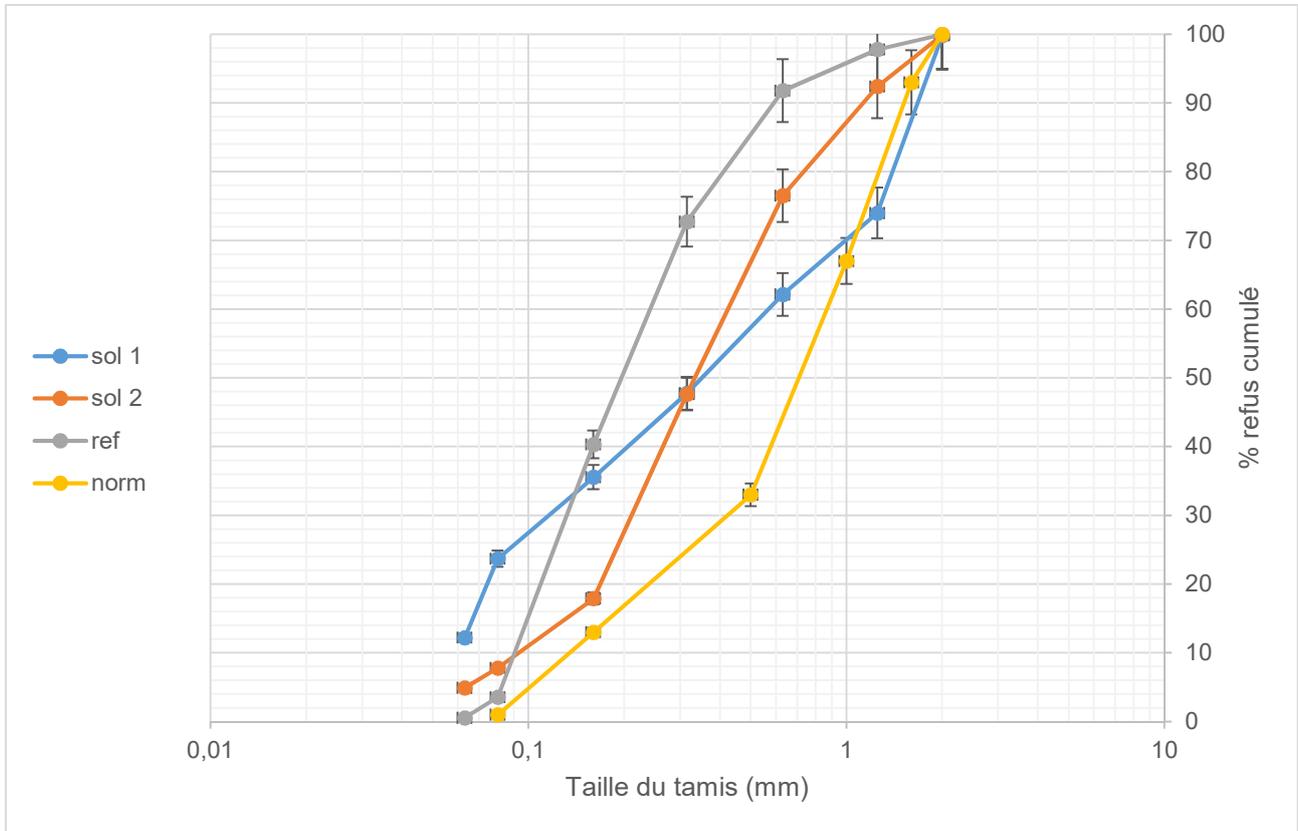


Figure II-1 Courbes granulométriques des sols et des sables utilisés. *Abbreviations* : sol 1 correspond au sol prélevé à Lieusaint, sol 2 correspond au sol prélevé Saint-Sébastien-de-Raids, ref correspond au sable de référence de l'entreprise SACAB, norm correspond au sable de Loire certifié normalisé

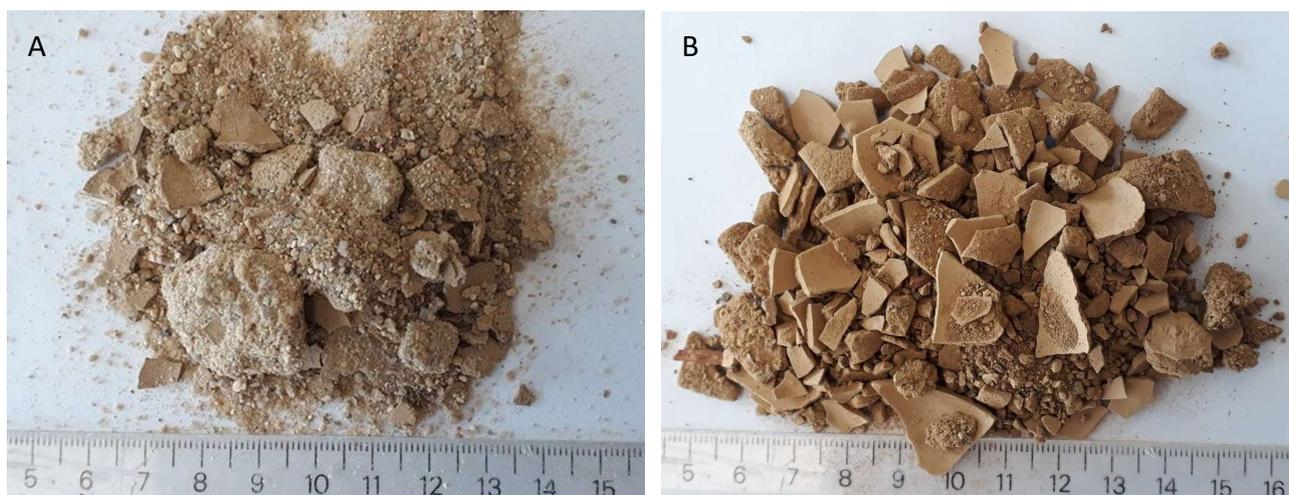


Figure II-2 Echantillons des sols normands utilisés dans les travaux de cette thèse. **A.** sol 1 correspond au sol prélevé à Lieusaint, **B.** sol 2 correspond au sol prélevé Saint-Sébastien-de-Raids

Afin de déterminer les éléments chimiques présents dans les sols, une analyse ICP-AES (i.e., Inductively Coupled Plasma- Atomic Emission Spectroscopy, présentée en II 3 4) a été réalisée pour déterminer la présence des éléments suivants : Aluminium (Al), Arsenic (As), Brome (Br), Cadmium (Cd), Calcium (Ca), Chrome (Cr), Cuivre (Cu), Fer (Fe), Potassium (K), Magnésium (Mg), Molybdène (Mo), Sodium (Na), Nickel (Ni), Plomb (Pb), Sélénium (Se), Silicium (Si), Zinc (Zn). En parallèle, une chromatographie ionique après minéralisation acide ou fusion au tétraborate de lithium a été réalisée afin de déterminer la présence de Soufre (S) et de compléter la composition de ces sols. Les résultats de ces deux analyses sont présentés dans la Figure II-3. Elles ont été réalisées en suivant les normes :

- NF-ISO-11464 et/ou NF-ISO14507 pour la préparation des sols (AFNOR, 2003, 2006)
- NF-EN-14582 pour l'analyse du soufre (AFNOR, 2016b)
- NF-EN-ISO-11885 pour l'analyse des éléments métalliques (AFNOR, 2009)
- NF-EN-16174 pour la minéralisation (AFNOR, 2012a)

Afin de déterminer les espèces chimiques présents dans les sols, une ATG (i.e., analyse Thermo-Gravimétrique, présentée en II 3 5) a également été réalisée et présentée en Figure II-4.

## Matériaux et méthodes

Dans le cas du « sol 1 », les analyses ICP et ATG confirment la présence d'une importante quantité de silice inerte. En effet, la silice représente plus de 90% de la masse de l'échantillon (Figure II-3), et la faible dérivée de la perte de masse (i.e., faible variation de la courbe en DTG, Figure II-4) vient confirmer la présence d'un élément qui n'interagit pas à forte température, comme la silice. Toutefois, la courbe en DTG indique de légères pertes de masse aux alentours de 100°C et 500°C qui pourraient indiquer des départs d'eau liée structurellement ainsi que la présence de kaolinite respectivement. Cette hypothèse est appuyée par la présence d'1,08% d'oxyde de fer et d'1,43% d'aluminium dans l'analyse ICP.

Dans le cas du « sol 2 », les analyses ICP et ATG confirment la présence d'une importante quantité d'argile. En effet, ce sol est beaucoup plus riche en oxyde de fer (16,0%) et d'aluminium (11,5%, Figure II-3). La dérivée de la perte de masse (i.e., DTG, Figure II-4) indique une plus forte variation de la courbe avec une perte de masse plus importante. Ainsi, le « sol 2 » semble contenir relativement peu de silice inerte. La courbe en DTG indique également la présence de perte de masse au niveau de quatre pics. Les deux pics visibles avant 200°C sont dus à des départs d'eau liée structurellement, tandis que celui à 280°C est attribué à de la gibbsite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), un hydroxyde d'aluminium contenant du fer. Tout comme dans le « sol 1 », le pic à 500°C est attribué à la présence de kaolinite.

## Matériaux et méthodes

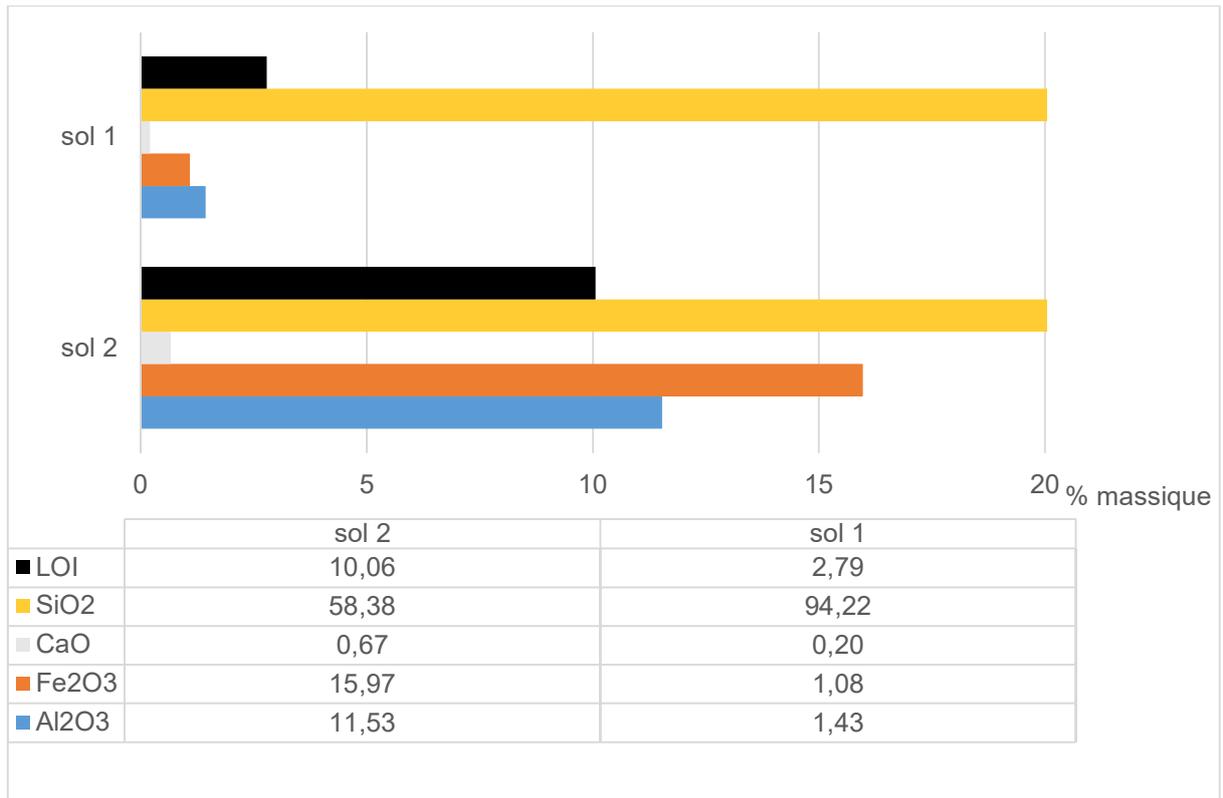


Figure II-3 Eléments chimiques des sols exprimés en pourcentage massique (entre 0% et 20%) déterminé par ICP-AES. (LOI : Lost Of Ignition)

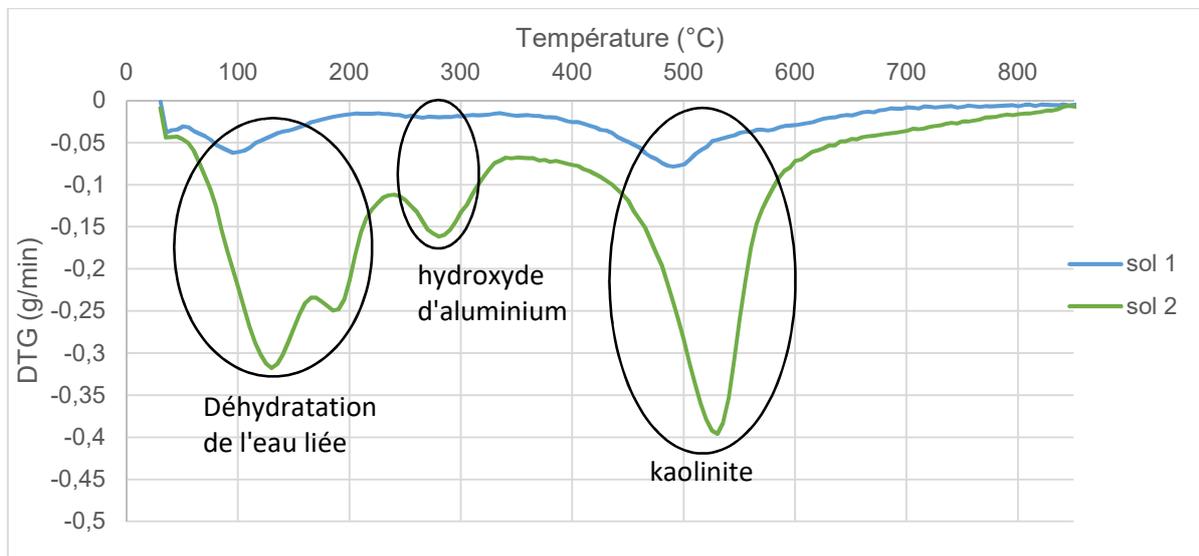


Figure II-4 Analyse thermogravimétrique (DTG) des sols

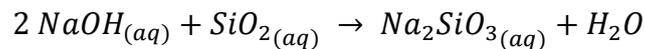
## II 3. Matériels et méthodes

### II 3 1. Optimisation de la phase liante

#### *II 3 1 1 Fabrication de la solution d'activation*

Afin de s'assurer de la composition des solutions d'activation, aucune solution commerciale modifiée n'a été utilisée. La solution d'activation a en effet été réalisée en s'inspirant de la méthode mise en place par Favier lors de ses travaux de thèse suivants la réaction décrite dans l'Équation II-1 ci-dessous (Favier, 2014).

*Équation II-1 Réaction chimique pour la création du silicate de sodium*



L'eau purifiée par osmoseur inverse Pure-lab et l'hydroxyde de sodium de pureté supérieure à 99% fournis par LABKEM sont dans un premier temps mélangés. En parallèle, un silica gel pur est broyé dans un broyeur à bille afin de devenir plus facilement soluble dans l'eau (Figure II-5). Le mélange étant exothermique, l'incorporation de ce silica gel (i.e., silice) se fait dans un second temps, après le refroidissement total du mélange eau et hydroxyde de sodium. Enfin, la solution est maintenue sous agitation constante pendant au moins 48 heures jusqu'à dissolution complète de la silice, comme présenté en Figure II-6.



*Figure II-5 Silica gel pur après broyage dans un broyeur à bille*



*Figure II-6 Agitation mécanique d'une solution d'activation après 48h sous agitation constante*

## Matériaux et méthodes

Les propriétés de la solution d'activation fabriquée sont présentées dans le Tableau II-2:

- La concentration massique de la solution (% massique) ;
- Le ratio molaire de  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  dans la solution ;
- Le ratio massique  $\text{H}_2\text{O}/\text{Laitier}$  du matériau final

*Tableau II-2 Propriétés de la solution d'activation fabriquée.*

Formulation	Propriété de la solution		
	wt%	$n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Na}_2\text{O}}$	$m_{\text{H}_2\text{O}}/m_{\text{Laitier}}$
	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>
I	20,00	0,50	0,40
II	30,00	0,50	0,40
III	20,00	1,50	0,40
IV	30,00	1,50	0,40
V	20,00	0,50	0,60
VI	30,00	0,50	0,60
VII	20,00	1,50	0,60
VIII	30,00	1,50	0,60
IX	16,59	1,00	0,50
X	33,41	1,00	0,50
XI	25,00	0,16	0,50
XII	25,00	1,84	0,50
XIII	25,00	1,00	0,33
XIV	25,00	1,00	0,40
XV	25,00	1,00	0,50
XVI	25,00	1,00	0,50
XVII	25,00	1,00	0,50
XVIII	25,00	1,00	0,50
XIX	25,00	1,00	0,50
XX	25,00	1,00	0,50

## Matériaux et méthodes

### *II 3 1 2 Fabrication des éprouvettes*

La fabrication des éprouvettes s'inspire de la norme EN-196-1 pour les mortiers de ciment Portland. Afin d'assurer une homogénéité des échantillons, six éprouvettes ont été confectionnées par série (AFNOR, 2016a). Pour les mélanges, 900 g de laitier, 2700 g de sable, et une quantité de solution définie par un plan d'expérience définie au 0 (III 2) ont été utilisés. Ces derniers ont été réalisés avec un malaxeur IGM XBE 20, d'une contenance de 20 L.

Le protocole de mis en œuvre suivant a été utilisé :

- A  $t_0$  : Incorporation de la solution d'activation avec le laitier dans le malaxeur
- Entre  $t_0$  et  $t_0 + 90s$  : Malaxage à petite vitesse
- Entre  $t_0 + 90s$  et  $t_0 + 120s$  : Incorporation du sable à la pâte, petite vitesse
- Entre  $t_0 + 120s$  et  $t_0 + 210s$  : Nettoyage des bords du bol, arrêt
- Entre  $t_0 + 210s$  et  $t_0 + 430s$  : Malaxage à grande vitesse
- Mise en place de la première couche dans un moule 4x4x16 cm
- Vibration par table à chocs de la première couche (60 coups)
- Mise en place de la seconde couche dans le moule 4x4x16 cm
- Vibration par table à chocs de la deuxième couche (60 coups)

Les mortiers ont été coulés dans des moules à trois empreintes en polystyrène de dimensions 4x4x16 cm. Après coulage, ces éprouvettes ont été d'abord stockées dans une salle humide pendant 24 heures à 20°C avec un taux d'humidité HR supérieur à 95%. A cette échéance, les éprouvettes ont été sciées en trois morceaux puis séparées selon un modèle de carré latin comme présenté en Figure II-7. Après sciage, deux groupes sont identifiés. Le premier groupe est conservé à 20°C, et le second groupe est conservé à 45°C à une humidité supérieure à 90%. Les deux groupes sont testés en compression à la rupture à 72 heures et sept jours.

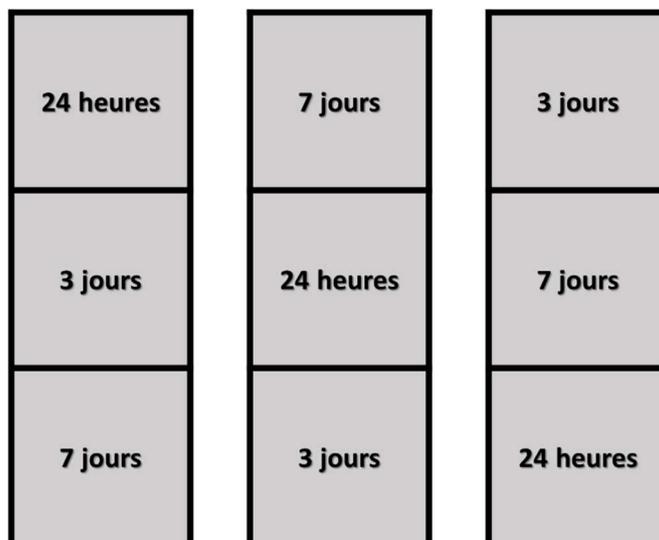


Figure II-7 Schéma du modèle de carré latin utilisé pour le sciage des éprouvettes

### II 3 2. Changement de la phase granulaire

#### II 3 2 1 Préparation des sols

Afin de conserver une granulométrie similaire entre les sols et les sables, toutes les particules supérieures à 2mm de diamètre ont été éliminées des sols au cours d'une préparation préalable. Le protocole de mise en œuvre est le suivant :

- Malaxage eau et sol à un ratio volumique de 1/5. Cette étape permet la désagrégation des blocs argileux ;
- Passage aux tamis à 2mm et conservation du passant ;
- Séchage en étuve à 40°C jusqu'à séchage complet. Afin d'aider au séchage, une partie de l'eau est drainée après ségrégation.

#### II 3 2 2 Préparation des éprouvettes

Afin d'étudier l'impact du changement de la phase granulaire plusieurs formulations ont été préparées. Elles sont présentées dans le Tableau II-3. Une variation de la charge granulaire a été effectuée à un taux de remplacement de 50% et 100% du sable de référence « Ref » par les sols 1 et 2, ou du sable normalisé « Norm ». Tous ces matériaux ont été décrits précédemment au sein de la partie II 2.

## Matériaux et méthodes

Tableau II-3 Taux de substitution massique des différentes formulations

Formulation	Sable de référence	Sable normalisé	50% sol 1	100% sol 1	50% sol 2	100% sol 2
Substitution par le sol 1	0%		50 %	100%		
Substitution par le sol 2	0%				50%	100%
Substitution par Norm	0%	100%				

Pour les mélanges, 450 g de laitier, 1350 g de charge granulaire, et 274,8 g de solution optimisée au 0 (III 2 4) ont été utilisées. La fabrication des éprouvettes s'inspire de la norme EN-196-1 pour les mortiers de ciment Portland (AFNOR, 2016a).

Le protocole de mélange suivant a été utilisé :

- $t_0$  : Incorporation de la solution dans le bol du malaxeur avec le laitier
- Entre  $t_0$  et  $t_0 + 30s$  : Malaxage à petite vitesse
- Entre  $t_0 + 30s$  et  $t_0 + 90s$  : Incorporation de la charge granulaire, petite vitesse
- Entre  $t_0 + 90s$  et  $t_0 + 120s$  : Nettoyage des bords du bol, arrêt
- Entre  $t_0 + 120s$  et  $t_0 + 180s$  : Malaxage à grande vitesse
- Coulage de la première moitié d'éprouvette
- Vibration à la table à chocs (60 coups)
- Coulage de la seconde moitié d'éprouvette
- Vibration à la table à chocs (60 coups)

Après coulage, ces éprouvettes ont été stockées 24 heures à 20°C en salle humide, avec un taux d'humidité supérieur à 95%, jusqu'à échéance de casse.

### II 3 3. Séchage des échantillons par solvant organique

En génie civil, le séchage des échantillons par diffusion de solvant organique permet la stabilisation des états chimiques et physiques des matériaux à un âge donné. D'autres types de séchage des matériaux existent, tel que la lyophilisation ou encore le séchage à haute

température en étuve, toutefois le séchage par solvant organique a l'avantage de ne pas utiliser d'azote liquide, et d'éviter la réaction à la température des matériaux à activation alcaline. La méthode utilisée dans ces travaux dérive de celle employée par Georges dans ses travaux de thèse (Georges, 2017) :

- Broyage à sec des échantillons avec un mortier en agate jusqu'à l'obtention d'une poudre avec un passant de 100% à 50  $\mu\text{m}$  ;
- Mélange de la poudre et de l'isopropanol pendant 72 heures. Le ratio volumique poudre sur solvant est d'environ 1/10. Le mélange est conservé sous hotte ventilée et isolé par une protection en parafilm ;
- Filtration du mélange à 0,45  $\mu\text{m}$  ;
- Mélange de la poudre avec du diéthyl-éther sous hotte, puis conservation jusqu'à évaporation visible du solvant. Le ratio volumique poudre sur solvant est d'environ 1/1 ;
- Conservation de la poudre anhydre sous vide.

### II 3 4. Inductively Coupled Plasma- Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES)

L'ICP-AES permet de déterminer la composition chimique d'un matériau en analysant les raies d'émissions des atomes excités et/ou ionisés qui le composent lors de son retour à l'état fondamental. En résumé, le matériau est tout d'abord chauffé jusqu'à l'état de plasma. L'énergie reçue force les électrons des atomes à passer sur des orbites à plus haut niveau d'énergie, ce qui rend l'atome instable. Les électrons devant retourner à leurs orbites d'origines, ils se débarrassent de l'énergie excédentaire sous la forme de photon. Pour une quantité d'énergie réémise, une onde lumineuse spécifique lui est associée. Ainsi, un ensemble d'onde unique est associé à chaque atome. L'intensité des raies lumineuses associées permet également de déduire la concentration d'un atome donné dans le matériau ; plus un atome est présent plus l'intensité des raies émises sera importante. Dans le cadre d'une ICP-AES, l'analyse de ces raies émises se fait de manière optique via un système permettant de les disperser sur un détecteur (Boss & Fredeen, 2004; Richard, 2009).

### II 3 5. Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG)

L'ATG est utilisée pour mesurer la décomposition de certains éléments sous l'effet de la chaleur. L'appareil de mesure est un four à haute température, couplé à une balance haute précision. La mesure peut se faire sous atmosphère non contrôlée ou sous atmosphère neutre (généralement à l'argon ou à l'azote) pour éviter toute recombinaison des éléments précédemment décomposés avec l'oxygène, et donc l'apparition de nouvelles espèces chimiques.

L'ATG est souvent utilisée pour quantifier ou qualifier les hydrates. Pour faciliter l'interprétation des résultats, on utilise la dérivée de la perte de masse (DTG) en fonction de la température. La variation de la perte de masse correspond à la décomposition d'un élément, et chaque hydrate se décompose à un intervalle de température qui lui est propre, permettant ainsi d'avoir une idée précise des éléments constituant le composite. Les principaux hydrates se décomposent aux températures suivantes :

- Entre 100°C et 180°C : C-S-H, C-A-S-H et ettringite (Ferrero, 2018; Pouhet, 2015)
- Entre 250°C et 300°C : hydroxyde d'aluminium (Sato, 1987)
- Entre 450°C et 500°C : portlandite (Zhang et al., 2014)
- Entre 480°C et 550°C : fraction argileuse (Elimbi et al., 2011)
- Au-delà de 750°C : Calcite (Ferrero, 2018)

Dans ces travaux de recherche, l'appareil utilisé est une Nietchz STA 449 Jupiter présenté sur la Figure II-8. Toutes les analyses ont été réalisées sous atmosphère neutre (azote) dans un creuset en platine avec une augmentation de température de 10°C/min de l'air ambiant jusqu'à 800°C. Tous les échantillons utilisés ont été préalablement broyés finement (inférieur à 80 µm) sur un mortier en agate ou issus de la méthode de conservation présentée en partie II 3 3.



Figure II-8 Dispositif d'Analyse Thermo-Gravimétrique

### II 3 6. Calorimétrie semi-adiabatique (calorimètre de Langavant)

La calorimétrie est une méthode utilisée pour observer les réactions chimiques durant la prise des liants. Cette observation se fait par l'intermédiaire des échanges de chaleur entre le matériau et l'environnement ambiant. Dans cette thèse, notre étude a été réalisée sur un calorimètre semi-adiabatique qui observe la variation de température entre deux échantillons, l'un servant de référence et l'autre de mesure. L'appareil est en effet composé de deux chambres de mesure qui accueillent des récipients contenant les matériaux, comme le présente la Figure II-9. Ces récipients sont en aluminium et composés d'un cylindre et d'un bouchon de scellage. Celui-ci est muni d'un étui thermique plongeant au cœur du matériau, ce qui permet la protection de la sonde thermique de la chambre de mesure.

Dans notre étude, l'échantillon de référence était un matériau à activation alcaline datant de plus de sept jours. Les réactions ont donc été considérées comme ne dégageant plus de chaleur et ayant une densité proche de celle du matériau testé.

## Matériaux et méthodes

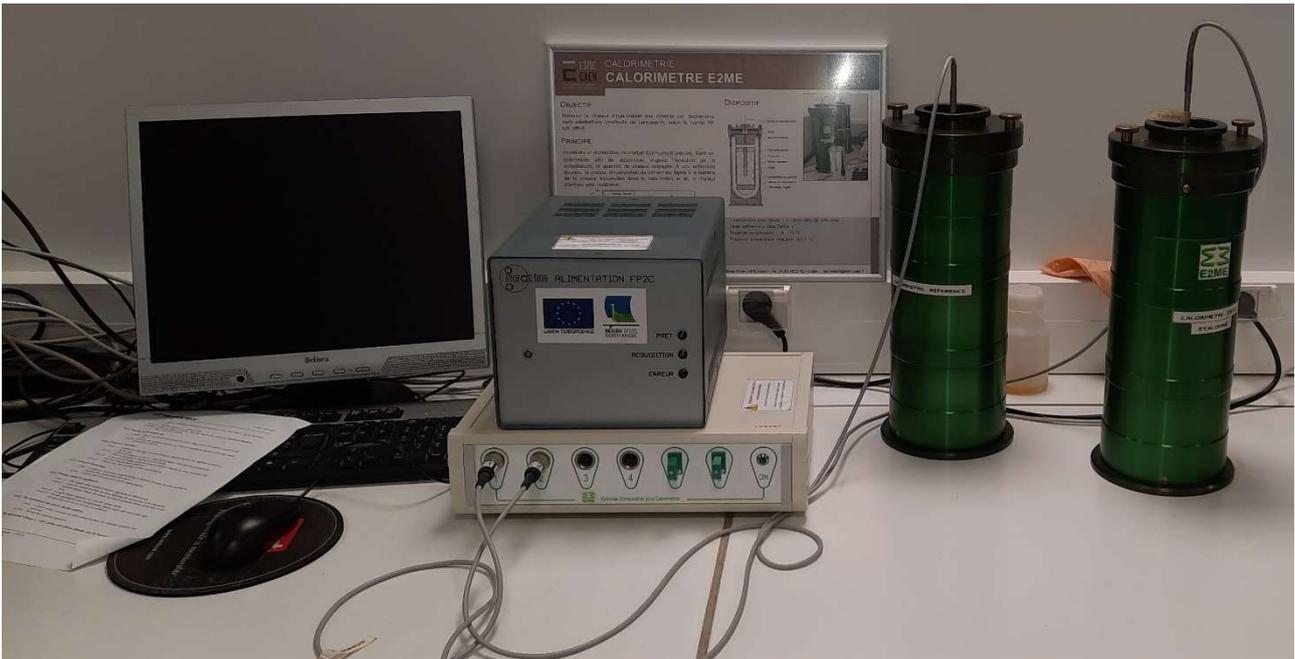


Figure II-9 Calorimètre de Langavant

Les essais de calorimétrie ont été réalisés suivant la norme EN-196-9. Pour le mélange, 360 g de laitier, 1080 g de sol ou de sable, et 219,8 g de solution optimisée au 0 (III 2 4) ont été utilisés. Ces proportions sont proportionnelles à celles utilisées pour les éprouvettes présentées au paragraphe II 3 2 2. Le protocole de mélange suivant a été utilisé :

- $t_0$  : Incorporation solution dans le laitier
- Entre  $t_0$  et  $t_0 + 30s$  : Malaxage à petite vitesse
- Entre  $t_0 + 30s$  et  $t_0 + 90s$  : Incorporation de la charge granulaire, petite vitesse
- Entre  $t_0 + 90s$  et  $t_0 + 120s$  : Nettoyage des bords du bol, arrêt
- Entre  $t_0 + 120s$  et  $t_0 + 180s$  : Homogénéisation, grande vitesse
- Coulage de la première moitié du cylindre de mesure
- Vibration à la table à chocs (30 coups)
- Coulage de la seconde moitié du cylindre de mesure
- Vibration à la table à chocs (30 coups)

L'échantillon est ensuite scellé avec l'étui thermique rempli d'huile minérale et placé dans la chambre de mesure. Le temps complet de préparation n'a pas excédé les 10 minutes. Le calcul de chaleur libérée par les réactions chimiques  $Q$  est défini par l'Équation II-2 et l'Équation II-3 ci-dessous.

## Matériaux et méthodes

Équation II-2 Calcul de la chaleur libérée par les réactions chimiques selon la norme EN-196-9

$$Q = \frac{\theta_t}{m_{\text{laitier}}} (c + \alpha)$$

Avec :  $m_{\text{laitier}}$  : masse de laitier ,  $\theta_t$  : écart de température entre le matériau et matériau de référence,  $c$  : capacité thermique du mélange présenté par Équation II-3,  $\alpha$  : valeur de dissipation du calorimètre vers le milieu ambiant

Équation II-3 Calcul de la capacité thermique du mélange

$$c = C * (m_{\text{laitier}} + m_{\text{sable}}) + 3,8m_{\text{eau}} + \mu$$

Avec :  $C=0,8$  est la capacité thermique du laitier et du sable ( $\text{J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$ ),  $3,8$  : capacité thermique de l'eau ( $\text{J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$ ),  $m_{\text{laitier}}$  : masse de laitier (g),  $m_{\text{sable}}$  : masse de sable (g),  $m_{\text{sable}}$  : masse de sable,  $\mu$  : chaleur dissipée dans le milieu ambiant ( $\text{J.K}^{-1}$ )

### II 3 7. Essais au mini cône (Essais de béton équivalent)

L'essai au mini-cône permet d'estimer la rhéologie d'un mortier à l'état frais à petite-échelle. Les essais ont été réalisés en suivant le protocole des travaux de Schwartzentruber et Catherine (Schwartzentruberet, 2000). Cet essai est réalisé à l'aide d'un cône de 15 cm de hauteur et de 10 cm de diamètre à sa base et 5 cm à son sommet, reposant sur une plaque en inox de 50x50 cm.

### II 3 8. Essais mécaniques

Les essais mécaniques permettent de déterminer les performances mécaniques des matériaux suivant la norme EN-196-1. Les essais mécaniques de compression ont été réalisés sur une presse de 200 kN. La vitesse de charge utilisée est celle préconisée par la norme de 2,4 kN/s. Le comportement en flexion trois points est ensuite déterminé selon une vitesse de charge de 0,05 kN/s.

### II 3 9. Granulométrie

Les essais granulométriques ont été réalisés selon la norme NF-ISO-20977 (AFNOR, 2019a). Les matériaux sont passés dans une colonne de tamisage avec des tamis à maille carrée. Les tamis sont toujours rangés de la maille la plus large en haut à la plus petite en bas. Par la suite, les résultats sont exprimés sur des courbes granulométrique, avec le pourcentage des passants en fonction de la taille des mailles du tamis. Ces courbes permettent de déterminer le  $D_{50}$ , le diamètre médian de la courbe granulométrique. Plus le  $D_{50}$  est faible plus le sol est composé d'éléments fins.

### II 3 10. Mesure de la porosité accessible à l'eau et de la masse volumique

La mesure de la porosité à l'eau sur les échantillons a été adaptée selon la norme NF-P18-459. Cette mesure a été réalisée sur des échantillons de plus de sept jours. Les échantillons utilisés pour l'analyse étaient des débris issus des essais mécaniques de classe homogène supérieur à 20g.

La porosité est calculée par l'Équation II-4. Elle est exprimée en pourcentage volumique. La masse volumique est quant à elle calculée par l'Équation II-5, avec  $\rho_{\text{eau}}$  masse volumique de l'eau exprimée en  $\text{kg/m}^3$ .

*Équation II-4 Calcul de la porosité*

$$\text{Porosité} = \frac{M_{\text{air}} - M_{\text{sec}}}{M_{\text{air}} - M_{\text{eau}}} * 100$$

*Équation II-5 Calcul de la masse volumique*

$$\text{Masse volumique} = \frac{M_{\text{sec}}}{M_{\text{air}} - M_{\text{eau}}} * \rho_{\text{eau}}$$

## Matériaux et méthodes

La méthode utilisée se décompose selon les étapes suivantes :

- Mise sous vide des échantillons pendant 4 heures ( $\pm 30$ min) pour aider à la saturation en eau. Cette opération permet de dégazer les échantillons et d'évacuer l'eau résiduelle ;
- Saturation progressive en eau des échantillons pendant 44 heures ( $\pm 1$ h) ;
- Pesée hydrostatique des échantillons saturés pour obtenir  $M_{\text{eau}}$ . Les échantillons sont suspendus et reliés à une balance dans un récipient rempli d'eau, et conservés à niveau constant ;
- Mesure dans l'air de la masse de l'échantillon saturé à surface sèche. Toute l'eau superficielle est délicatement retirée par linge humide avant la pesée. La masse obtenue est notée  $M_{\text{air}}$  ;
- Détermination de la masse sèche des échantillons, notée  $M_{\text{sec}}$ . Les échantillons mesurés à l'air étaient placés en étuve à  $105^{\circ}\text{C}$  pendant au moins 48 heures jusqu'à la stabilisation de la masse.

II 4. Conclusion

Ce deuxième chapitre a permis de présenter les différents matériaux utilisés, ainsi que les méthodes d'analyses et de préparation des échantillons. De manière intéressante, l'analyse des matériaux utilisés pour les squelettes granulaires a démontré une importante différence chimique et physique entre eux. Comme le présente le Tableau II-4, le sable de référence utilisé est plus riche en particules fines qu'un sable normalisé, ce qui pourrait entraîner des différences mécaniques et rhéologiques. Ainsi, dans la suite de ces travaux, ces différences vont être étudiées, ainsi que l'apport des matières argileuses des sols 1 et 2.

*Tableau II-4 Récapitulatifs des informations sur les sols*

	<b>Sable Normalisé</b>	<b>Sable de référence</b>	<b>Sol 1</b>	<b>Sol 2</b>
Elément principaux	Silice	Silice	Silice Kaolinite	Kaolinite Silice
Granulométrie (D <sub>50</sub> )	0,2 mm	0,8 mm	0,3 mm	0,3 mm
Particularité			Siliceux / peu argileux	Très argileux Présence d'agglomérats et micro-aggrégats



## Matériaux et méthodes

# Chapitre III Optimisation de la phase liante par un plan d'expériences

### III 1. Introduction

Suite à des essais préliminaires présenté au chapitre IV et afin d'obtenir un MAA à faible impact environnemental, l'optimisation de la phase liante fut la seconde étape de ce travail de thèse. Cette phase liante est obtenue par le mélange à l'état frais du précurseur et d'une solution d'activation. Parmi les paramètres qui ont été modifiés afin de déterminer leur impact sur la phase liante, la température de cure est présente puisqu'elle impacte les propriétés mécaniques du matériau à l'état durci. Différents paramètres de la solution d'activation ont également été étudiés tels que la concentration massique (wt%), le ratio molaire ( $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Na}_2\text{O}}$ ), et le ratio massique eau sur laitier de la solution (E/L), le tout en suivant un plan d'expériences composite centré réduit

Ce chapitre présente dans un premier temps la méthodologie associée au plan d'expériences centré réduit et les outils d'analyse associés. Dans un second temps, les résultats mécaniques obtenus aux différentes échéances et températures de cure testées ont été traités afin de déterminer les paramètres les plus influents. Enfin, les valeurs optimales de chacun de ces paramètres ont été déterminées via la recherche d'une équation prédictive des performances mécaniques et environnementales à 7 jours.

### III 2. Plan d'expériences centré réduit

Un plan d'expériences est une méthode d'optimisation multiparamétrique permettant l'étude des liens entre une grandeur d'intérêt ( $y$ ), des variables ou paramètres ( $x_i$ ), et leurs interactions. Cette méthode se base sur un modèle de régression linéaire multiple. Chaque paramètre peut être représenté comme une dimension d'un espace représentant le plan d'expériences, où chaque résultat est associé à une coordonnée de celui-ci. Les résultats peuvent être mis sous la forme de matrice afin de les modéliser et d'étudier l'influence des paramètres au premier et au second ordre et leurs interactions au second ordre. Cette modélisation est présentée dans l'Équation III-1:

$$y = C + \sum a_i x_i + \sum a_{ii} x_i^2 + \sum a_{ij} x_i x_j$$

*Équation III-1 Forme générique des équations modèles*

Avec

## Optimisation de la phase liante par un plan d'expériences

- C : constante
- $x_i$  : niveau attribué au facteur i
- $x_j$  : niveau attribué au facteur j
- $a_i$  : valeur du coefficient de l'effet du facteur i
- $a_{ij}$  : valeur du coefficient quadratique du facteur i
- $a_{ij}$  : valeur du coefficient de la corrélation entre le facteur i et j

La valeur des coefficients « a » peut-être obtenue en résolvant l'Équation III-2 :

$$\begin{bmatrix} a_i \\ \vdots \\ a_j \end{bmatrix} = (M' \cdot M)^{-1} \cdot M' \cdot Re$$

*Équation III-2 Résolution de la valeur des coefficients des équations modèles*

Où M correspond à la matrice des variables, M' sa transposée, et Re la matrice des résultats (Aslan, 2008; Audo, 2013; Box & Hunter, 1956).

Il existe deux types de plan d'expériences : complet ou factoriel. Les plans d'expériences complet consistent à tester toutes les combinaisons possibles de niveau de valeurs des paramètres (n). Un plan complet représente donc  $n^k$  expériences pour un plan à k paramètres. Les plans d'expériences factoriels, consistent eux à ne tester que certaines expériences. Dans cette étude, c'est un plan factoriel composite centré (PCC) qui a été sélectionné. Cette architecture de plan permet de limiter le nombre d'expériences tout en étudiant l'impact quadratique des paramètres ainsi que les corrélations de premier ordre.

Dans un PCC on distingue trois catégories de points comme présenté en Figure III-1 :

- Les points centraux (PC) de coordonnées (0 ; 0 ; 0). Ces points permettent, par leur répétition, d'estimer la variance du phénomène testé. Dans le cadre de notre PCC, 6 PC ont été testés.
- Les point factoriels (PF) des coordonnées ( $\pm 1$  ;  $\pm 1$  ;  $\pm 1$ ), soit 8 ( $2^k$ ) points.
- Les point axiaux (0 ; 0 ;  $\pm \alpha$ ) utilisés pour obtenir les termes quadratiques, soit 6 ( $2k$ ) points. La distance des points axiaux aux PC est calculée pour que la variance des résultats soit applicable à tous les autres points.

## Optimisation de la phase liante par un plan d'expériences

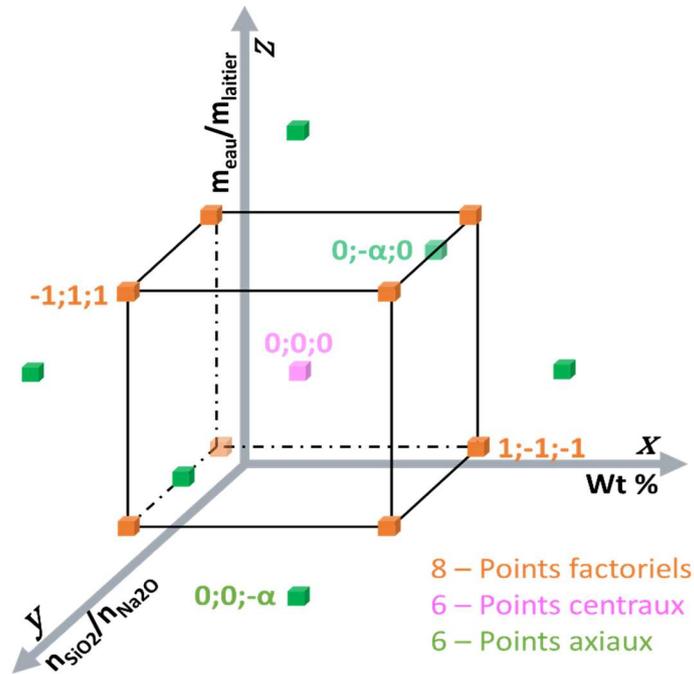


Figure III-1 Schéma plan expérience composite centré

La méthode de calcul des niveaux du plan est donnée dans le Tableau III-1.

Tableau III-1 Méthode de calcul des niveaux du plan

Niveau	Méthode de calcul
$-\alpha$	$[(X_{min} + X_{max})/2] - [(X_{max} - X_{min})/2] * \beta$
-1	$X_{min}$
0	$(X_{min} + X_{max})/2$
+1	$X_{max}$
$+\alpha$	$[(X_{min} + X_{max})/2] + [(X_{max} - X_{min})/2] * \beta$

Avec

- $X_{min}$  : Valeur inférieure du niveau testé
- $X_{max}$  : Valeur supérieure du niveau testé
- $\beta$  : coefficient de calcul des points axiaux égal à  $2^{k/4}$  (avec k : nombre de niveau du plan)

## Optimisation de la phase liante par un plan d'expériences

Dans cette étude, le PCC a nécessité 20 expériences, là où un plan complet en aurait demandé 125. Ce plan nous a fourni plusieurs équations modèles du second ordre à trois variables sous la forme de l'Équation III-3:

$$y = C + ax + by + cz + dx^2 + ey^2 + fz^2 + gxy + hxz + iyz$$

*Équation III-3 Equation modèle du second ordre à trois variables*

Le

## Optimisation de la phase liante par un plan d'expériences

Tableau III-2 présente le PCC tel qu'il a été réalisé. Afin de limiter l'impact de paramètres externes, toutes les réalisations de solution ont été réalisées dans un ordre aléatoire.

Le PCC qui a finalement été choisi se compose de trois paramètres subdivisés en 5 niveaux :  $-\alpha$ ,  $-1$ ,  $0$ ,  $+1$ ,  $+\alpha$ , dont les valeurs sont présentées dans le

## Optimisation de la phase liante par un plan d'expériences

Tableau III-3. Les trois paramètres sélectionnés sont :

- La concentration massique de la solution (% massique) ;
- Le ratio molaire de  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  dans la solution ;
- Le ratio massique  $\text{H}_2\text{O}/\text{Laitier}$  dans le matériau.

## Optimisation de la phase liante par un plan d'expériences

Tableau III-2 Plan d'expérience composite centré

Ordre de fabrication	Formulation	Propriété de la solution		
		wt%	$n_{SiO_2}/$ $n_{Na_2O}$	$m_{H_2O}/$ $m_{Laitier}$
		<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>
20	I	-1	-1	-1
5	II	+1	-1	-1
6	III	-1	+1	-1
17	IV	+1	+1	-1
7	V	-1	-1	+1
1	VI	+1	-1	+1
16	VII	-1	+1	+1
10	VIII	+1	+1	+1
2	IX	$-\alpha$	0	0
15	X	$+\alpha$	0	0
19	XI	0	$-\alpha$	0
3	XII	0	$+\alpha$	0
12	XIII	0	0	$-\alpha$
4	XIV	0	0	$+\alpha$
13	XV	0	0	0
9	XVI	0	0	0
18	XVII	0	0	0
11	XVIII	0	0	0
8	XIX	0	0	0
14	XX	0	0	0

## Optimisation de la phase liante par un plan d'expériences

Tableau III-3 Equivalences valeurs réelles et valeurs du plan

	<b>-α</b>	<b>-1</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>+α</b>
<b>wt%</b>	16.59	20.00	25.00	30.00	33.41
<b>n<sub>SiO2</sub>/n<sub>Na2O</sub></b>	0.16	0.50	1.00	1.50	1.84
<b>m<sub>H2O</sub>/m<sub>Laitier</sub></b>	0.33	0.40	0.50	0.60	0.67

Le traitement des données du plan d'expériences a été réalisé sur Matlab, ainsi que sur MODDE 10 et MODDE 12. Matlab est un logiciel de programmation principalement utilisé pour son usage sur le calcul matriciel et sa grande bibliothèque utilisateur. Les logiciels MODDE 10 et 12 sont quant à eux plus spécifiquement développés pour aider à la création et faciliter le dépouillement de résultats issus d'un plan expérimental.

### III 2 1. Outils de contrôle du modèle

#### III 2 1 1 P-value

Dans les plans d'expériences, la p-value est utilisée pour déterminer la significativité d'un résultat à un seuil de risque « α » donné. Pour cette étude, l'indice de confiance a été fixé à 95% soit un seuil α=5%. Si la p-value est inférieure à ce seuil alors les résultats sont considérés comme significatifs dans un intervalle de confiance à 95%. Si la p-value est supérieure alors les résultats ne sont pas significatifs (Audo, 2013).

#### III 2 1 2 R<sup>2</sup> ou coefficient de détermination

Le coefficient de détermination est un indicateur de la qualité du modèle. Le R<sup>2</sup> est défini par l'Équation III-4, où  $y_i$  est la valeur de la mesure,  $\hat{y}_i$  la valeur prédite par le modèle et  $\bar{y}_i$  la valeur moyenne des mesures. On considère que pour un bon modèle cette valeur doit être supérieure à 0,8.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_i)^2}$$

Équation III-4 Définition du coefficient de détermination ou R<sup>2</sup>.

## Optimisation de la phase liante par un plan d'expériences

### III 2 1 3 $Q^2$ ou coefficient de prédiction

Pour une régression linéaire multiple le coefficient de prédiction est un indicateur de la qualité prédictive du modèle. Le  $Q^2$  est défini par l'Équation III-5 où  $y_i$  est la valeur de la mesure et  $\bar{y}_i$  la valeur moyenne des mesures. On considère que pour un bon modèle le  $Q^2$  doit être supérieur à 0,5.

$$Q^2 = 1 - \frac{PRESS_{MLR}}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_i)^2}$$

Équation III-5 Définition du coefficient de prédiction ou  $Q^2$ .

La valeur PRESS est définie par l'Équation III-6 où  $y_i$  est la valeur de la mesure et  $\hat{y}_i$  la valeur prédite par le modèle. De plus  $m_i$  correspond à la colonne des variables de la matrice  $M$ . (Golub et al., 1979; Pardoux, 1982)

$$PRESS_{MLR} = \sum_{i=1}^n \left( \frac{y_i - \hat{y}_i}{1 - m_i(M'M)^{-1}m_i'} \right)^2$$

Équation III-6 Définition du PRESS.

### III 2 1 4 Validité du modèle

La validité du modèle est un indicateur de l'ajustement du modèle aux données expérimentales. Elle est définie par Équation III-7 dans le logiciel MODDE, où  $p_{LOF}$  correspond à la p-value du test de *lack of fit* (le manque d'ajustement). Pour un modèle avec une  $p_{LOF} > 0,05$  et une *Validité*  $> 0,25$ , on considère que l'erreur du modèle n'est pas significativement supérieure à l'erreur naturelle.

$$Validité = 1 + 0,57647 \log_{10}(p_{LOF})$$

Équation III-7 Définition de la validité du modèle.

### III 2 1 5 Reproductibilité du modèle

La reproductibilité du modèle est un indicateur de la reproductibilité des résultats expérimentaux aux points centraux. Elle est définie dans MODDE par l'Équation III-8, où  $y_i$

## Optimisation de la phase liante par un plan d'expériences

est la valeur de la mesure,  $\hat{y}_i$  la valeur prédite par le modèle,  $\bar{y}_i$  la valeur moyenne des mesures et  $n$  le nombre de variable testée. Plus cette valeur est proche de 1, plus la reproductibilité des résultats est importante.

$$\text{Reproductibilité} = 1 - \frac{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-1}}{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_i)^2}{n-1}}$$

*Équation III-8 Définition de la reproductibilité du modèle.*

### III 2 1 6 Résidu supprimé 'studentisé'

L'utilisation de valeurs aberrantes dans un modèle peut conduire à des conclusions erronées. Afin de détecter ces valeurs aberrantes, l'utilisation des résidus 'studentisés' est nécessaire. On considère que pour un nombre d'essais suffisamment grand, les résidus supprimés studentisés sont confinés entre  $\pm 2$  d'écart-type. Si une valeur dépasse le seuil de  $\pm 3$  d'écart-type elle est considérée comme suspecte et les valeurs dépassant  $\pm 4$  d'écart-type sont écartées (Besse, 2003; Judd et al., 2018).

## III 2 2. Résultats et discussion

La réalisation d'un plan d'expériences sert à obtenir un maximum d'informations en effectuant un minimum d'expériences grâce à la création d'une équation prédictive pour chaque modèle présentée dans l'Équation III-2. Chaque modèle est analysé afin de déterminer l'influence potentielle des différents paramètres de la solution d'activation sur les performances mécaniques des matériaux. Cette analyse permet également de déduire les mécanismes chimiques influant sur les performances mécaniques finales.

## III 2 3. Modèles de résistance mécanique en compression

### III 2 3 1 Modèles initiaux de résistance mécanique

Les modèles initiaux de résistance mécanique sont ceux n'ayant subi aucun traitement aux différentes échéances et températures de cure testées (ambiante ou 45°C). Ces modèles

## Optimisation de la phase liante par un plan d'expériences

sont à la base de tous les modèles présentés ci-après. Le Tableau III-4 présente les valeurs de résistance mécanique ayant servi à l'élaboration des modèles initiaux.

*Tableau III-4 Résistances mécaniques ( $R_{M\acute{e}ca}$ ) en MPa aux différentes échéances et pour les deux températures de cure*

Formulation	$R_{M\acute{e}ca}$ T° ambiante (MPa)			$R_{M\acute{e}ca}$ 45°C (MPa)	
	24 heures	3 jours	7 jours	3 jours	7 jours
I	5,48	12,88	15,86	15,55	17,33
II	1,38	7,09	7,32	4,03	6,38
III	8,28	30,20	43,01	52,04	57,03
IV	4,80	53,76	68,58	24,93	33,10
V	3,13	22,32	29,86	30,45	36,89
VI	6,63	16,94	20,71	76,89	82,49
VII	7,56	11,00	13,19	16,18	22,31
VIII	5,49	32,99	45,52	46,30	56,39
IX	5,18	30,09	38,21	33,89	37,97
X	4,04	38,15	50,78	54,14	62,24
XI	7,30	30,24	46,69	60,37	52,41
XII	6,71	42,27	48,91	44,53	66,21
XIII	0,84	2,11	2,30	2,76	2,16
XIV	4,97	33,85	44,23	40,79	55,93
XV	11,71	47,72	54,80	60,66	67,06
XVI	11,35	46,93	66,17	65,56	78,12
XVII	10,23	42,56	53,43	60,32	65,10
XVIII	12,79	44,68	52,90	62,36	57,08
XIX	11,39	47,94	59,77	52,18	70,71
XX	13,72	51,36	58,83	57,08	65,91

## Optimisation de la phase liante par un plan d'expériences

La Figure III-2 présente les valeurs des coefficients de détermination ( $R^2$ ), coefficients de prédiction ( $Q^2$ ), la validité et la reproductibilité des modèles de résistance mécanique. Les  $R^2$  des modèles sont proches de la valeur de 0,8. Pour les modèles des échantillons conservés à température ambiante, ces valeurs sont respectivement de 0,87, 0,85 et 0,79 à 24 heures, 3 jours et 7 jours. Pour les modèles des échantillons conservés à 45°C, ces valeurs sont respectivement de 0,77 et 0,80 à 3 jours et 7 jours.

De plus, quasiment aucun modèle n'a de  $Q^2$  supérieur à 0,5 dans notre étude, puisqu'à température ambiante les valeurs à 24 heures, 3 jours et 7 jours sont respectivement de 0,65, 0,17 et -0,14 ; et à 45°C celles-ci sont de -0,10 et 0,07 à 3 jours et 7 jours.

La validité des modèles indique quant à elle qu'un seul modèle ne présente pas de défaut d'ajustement avec des valeurs supérieures à 0,25, c'est le modèle de la résistance mécanique à 24 heures qui présente une valeur de 0,74. Les autres modèles ont des valeurs de validité du modèle de -0,20 et -0,07 à température ambiante, versus de -0,20 et 0,12 à 45°C à 3 et 7 jours respectivement.

Les principaux défauts d'ajustements retrouvés ici pourraient provenir de résultats aberrants ou de certains paramètres non significatifs pris en compte dans l'équation modèle ; en les écartant la prédiction du modèle devrait s'améliorer.

La reproductibilité des modèles issus des résultats au point central est très bonne avec une valeur minimale de 0,90 pour le modèle à 24 heures. Pour rappel plus cette valeur est proche de 1 plus les résultats sont répétables.

## Optimisation de la phase liante par un plan d'expériences

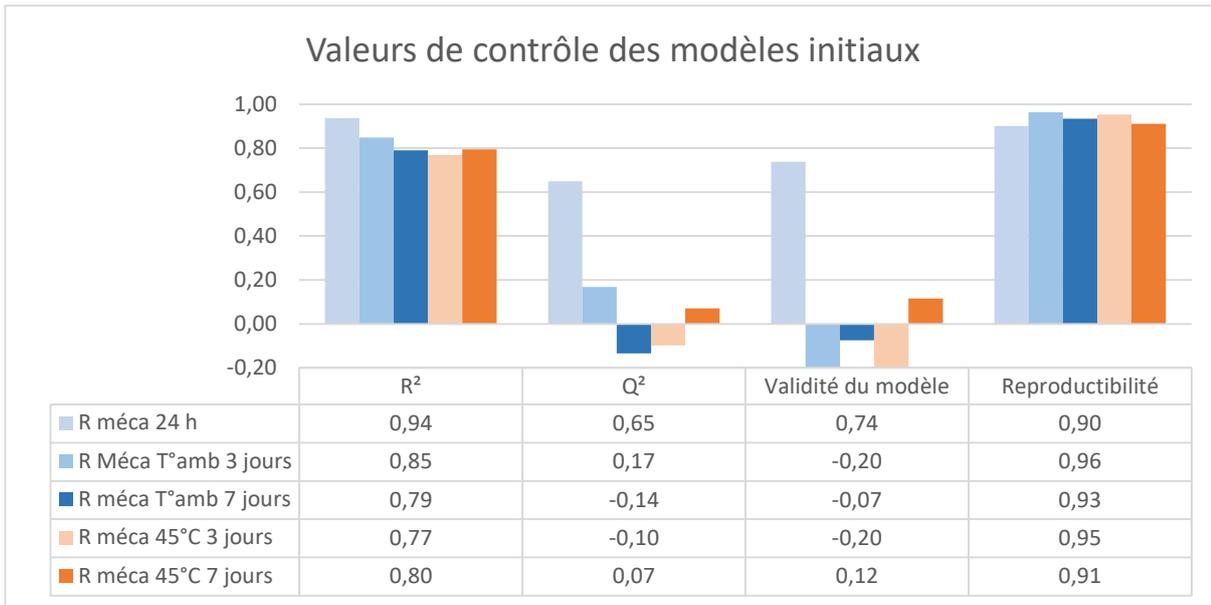


Figure III-2 Valeurs des coefficients détermination ( $R^2$ ) et de prédiction ( $Q^2$ ), validité du modèle ainsi que la reproductibilité des modèles de résistance mécanique

### III 2 3 2 Amélioration des modèles

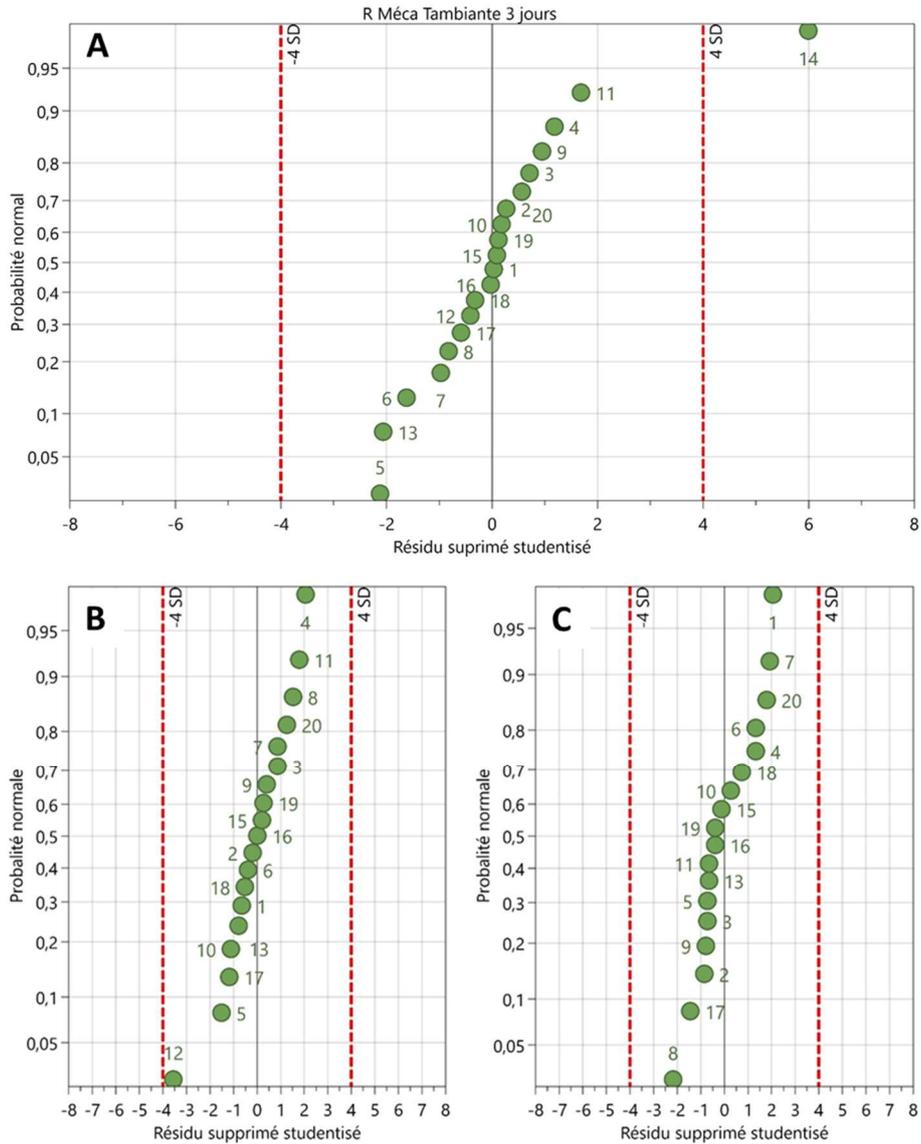
Afin d'améliorer la validité des modèles, une analyse des résidus a été effectuée. Figure III-3 et Figure III-4 présentent les résultats de ces analyses sur les modèles à 3 et 7 jours à température ambiante. Sur les

Figure III-3 A et Figure III-4 A, le résidu du point XIV dépasse la valeur de  $\pm 4$  écarts-type, ils peuvent donc être exclus du modèle comme présenté en partie III 2 1 6. Le point 14 correspond à un point maximisant le rapport massique E/L avec une valeur de 0,67. Ce ratio a une influence très marquée sur les performances mécaniques des matériaux cimentaires et le modèle de Powers estime à 0,40 le ratio minimal E/L pour une hydratation quasi-complète du ciment (Jensen & Hansen, 2001). Au-delà de ce ratio de 0,40, la résistance mécanique diminue fortement à mesure que le ratio augmente. De la même manière, la décroissance des résistances est fonction du ratio E/L sur des MAA à base de laitier (Yang et al., 2012).

Après exclusion du point XIV, l'analyse des résidus présentée en Figure III-3 B et Figure III-4 B a mise en évidence que le résidu du point XII avait une valeur au-delà de 3,5 et était donc également à exclure du modèle. L'essai XII est un point factoriel favorisant le rapport

## Optimisation de la phase liante par un plan d'expériences

molaire  $n_{SiO_2}/n_{Na_2O}$ . Plusieurs analyses sur des MAA à base de métakaolin ont montré qu'un ratio molaire trop important pouvait induire une baisse des résistances mécaniques



(Kamalloo et al., 2010; M. Rowles & O'Connor, 2003).

Figure III-3 Dispersion des résidus supprimés studentisés du modèle à 3 jours à température ambiante A- Complet B-Hors résidu XIV C- Hors résidu XII

## Optimisation de la phase liante par un plan d'expériences

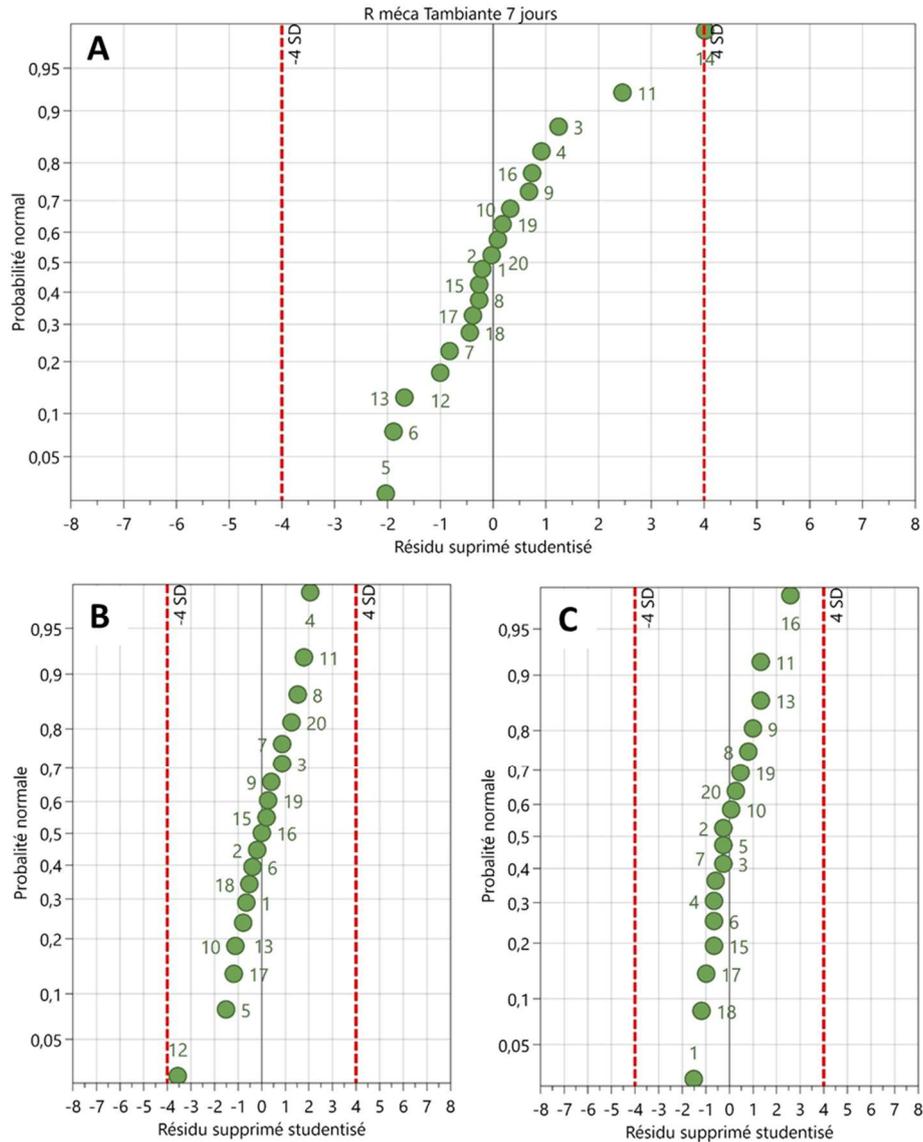


Figure III-4 Dispersion des résidus supprimés studentisés du modèle à 7 jours à température ambiante A- Complet B- Hors résidu XIV C- Hors résidu XII

Après exclusion de ces deux points (XII et XIV), les

Figure III-3 C et Figure III-4 C ne présentent plus de résidus suspects. Bien que ces points ne soient pas toujours problématiques, il a été choisi de les exclure pour tous afin de les rendre comparables. Après cela, une nouvelle analyse des  $R^2$ ,  $Q^2$ , de la validité du modèle et de la reproductibilité a été effectuée. Ces analyses sont présentées sur la Figure III-5. On peut y constater que les  $R^2$  des modèles sont supérieurs à 0,9, et que tous les  $Q^2$  sont supérieurs au seuil de 0,5 hormis le modèle de résistance mécanique à 24 heures où il est

## Optimisation de la phase liante par un plan d'expériences

de 0,48. Ainsi, les modèles semblent indiquer très peu de défaut d'ajustement contrairement aux précédents. La validité des modèles est quant à elle systématiquement supérieure à 0,25, la valeur la plus faible étant de 0,68 pour le modèle à 3 jours pour les matériaux conservés à 45°C. Enfin, la reproductibilité de tous les modèles est supérieure à 0,9 ce qui indique une parfaite répétabilité des résultats centraux, déjà présente dans le modèle sans exclusion de points.

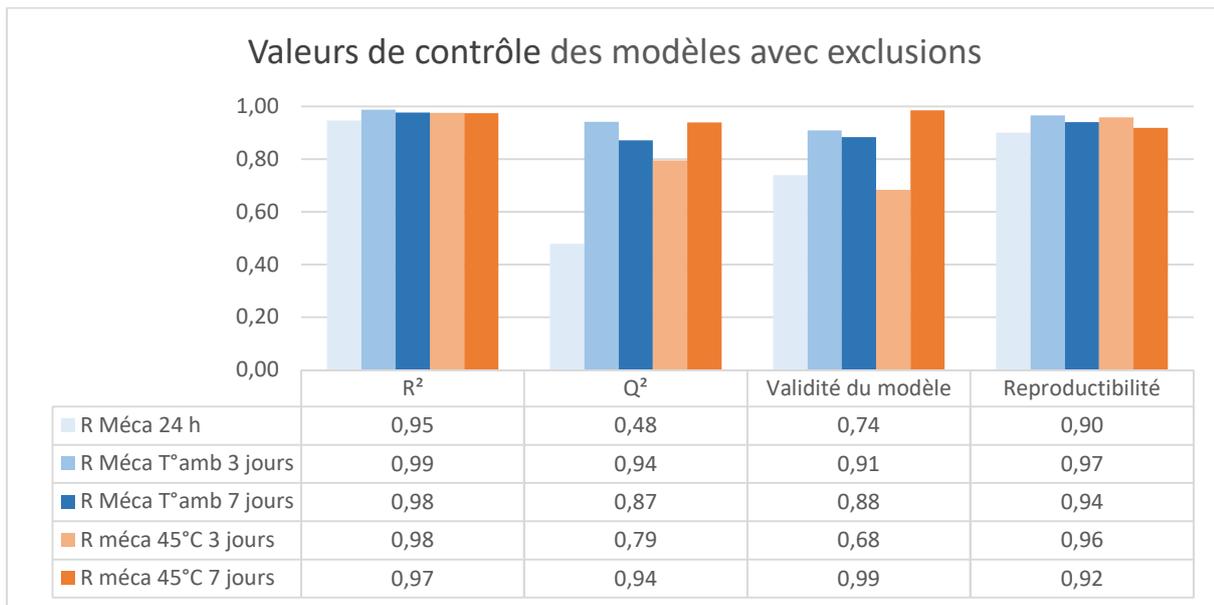


Figure III-5 Valeurs des coefficients détermination ( $R^2$ ) et de prédiction ( $Q^2$ ), validité du modèle ainsi que la reproductibilité des modèles de résistance mécanique après exclusion des essais 12 et 14.

La Figure III-6 présente les p-value pour les coefficients du modèle. Chaque coefficient est nommé suivant l'Équation III-3 avec :

- a (wt%), b ( $n_{Na_2O}/n_{SiO_2}$ ) et c (E/L) coefficient pour les facteurs du premier ordre ;
- d (wt%), e ( $n_{Na_2O}/n_{SiO_2}$ ) et f (E/L) coefficient pour les facteurs du second ordre ;
- g (wt% et  $n_{Na_2O}/n_{SiO_2}$ ), h (wt% et E/L) et i ( $n_{Na_2O}/n_{SiO_2}$  et E/L) coefficient pour les interaction des facteurs du premier ordre.

Comme expliqué en partie III 2 1 1, si une p-value est inférieur à 5% alors le coefficient est considéré comme significatif.

## Optimisation de la phase liante par un plan d'expériences

Pour les modèles à température ambiante, à 24 heures, les coefficients du modèle a, c, e, g et i ne sont pas significatifs avec des valeurs allant de 13% pour le coefficient a à 45% pour le coefficient i, ce qui est largement supérieures à 5%. De la même manière, à 3 et 7 jours, les facteurs e et h ne sont pas significatifs, avec des valeurs de p-value de 30% et 32% pour le facteur e, et de 88% et 65% pour le facteur h.

Pour les deux modèles à 45°C à 3 et 7 jours, les coefficients b, e et g ne sont pas significatifs, avec des valeurs de p-value de 77% et 17% pour le facteur b ; de 53% et 9% pour le facteur e, et enfin de 6% et 17% pour le facteur g.

Pour tous les modèles, et contrairement aux modélisations complètes, le facteur e correspondant au coefficient quadratique du ratio molaire de la solution n'est jamais significatif avec des valeurs de p-value allant de 9% à 53%. Ce ratio molaire est un facteur de résistance mécanique des MAA (Kamalloo et al., 2010; M. Rowles & O'Connor, 2003). Bien qu'il ait été montré qu'un ratio trop important entraînait des baisses de performance mécanique, l'exclusion du point XII maximisant celui-ci, ne permet plus ici de modéliser correctement cet effet, ce qui explique la suppression du coefficient.

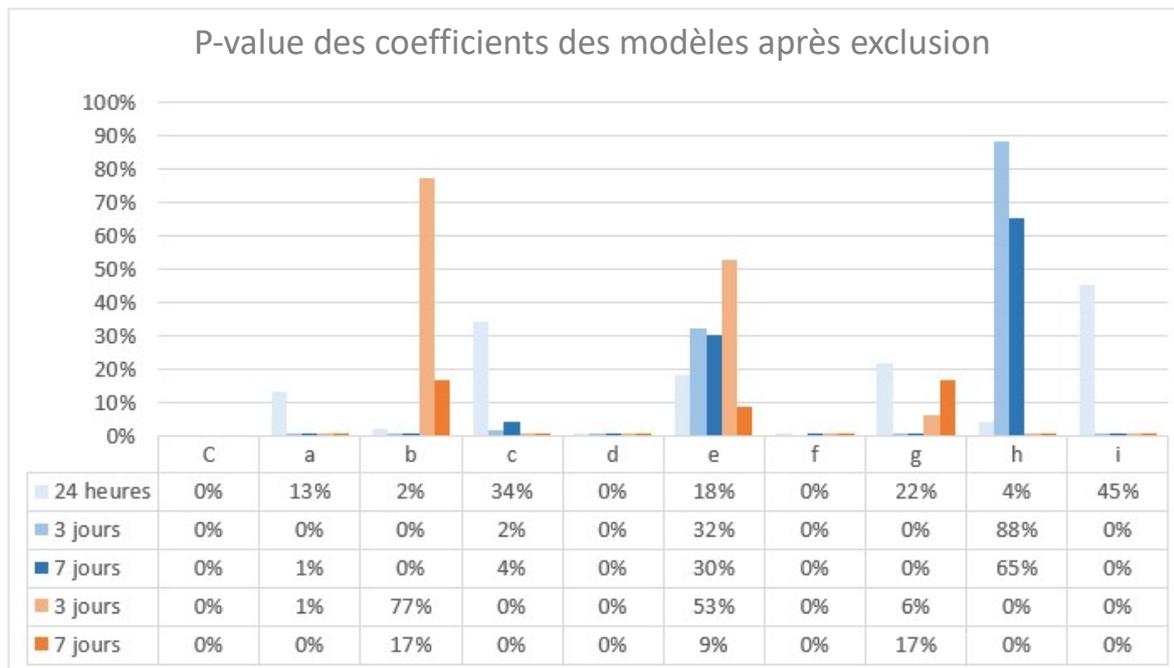


Figure III-6 Valeur des p-values des coefficients des équations modèles après exclusion des essais 12, 14 avec un intervalle de confiance à 95% (En bleu température ambiante, en orange 45°C).

## Optimisation de la phase liante par un plan d'expériences

### III 2 3 3 Modèles simplifiés

La Figure III-7 présente les résultats des modèles simplifiés, et notamment les valeurs des  $R^2$ ,  $Q^2$ , de la validité du modèle et de la reproductibilité après exclusion des essais XII et XIV ainsi que du facteur quadratique du pourcentage massique (coefficient e). Sur cette figure, les  $R^2$  des modèles sont comme précédemment supérieurs à 0,9, avec une valeur minimale de e 0,93 pour le modèle à température ambiante à 24 heures. De la même manière, tous les  $Q^2$  des modèles sont supérieurs à 0,5, même celui du modèle à température ambiante à 24 heures qui est désormais de 0,54. Ainsi, tous les modèles semblent n'avoir que très peu de défaut d'ajustement. De même, la validité des modèles est largement supérieure à 0,25 puisque la valeur la plus faible est de 0,70 et correspond au modèle à température ambiante à 24 heures. Cette dernière valeur est toutefois légèrement inférieure à la valeur sans exclusion du facteur quadratique. Enfin, la reproductibilité de tous les modèles est supérieure à 0,9 ce qui indique une nouvelle fois une parfaite répétabilité des résultats centraux, déjà présente dans le modèle sans exclusion d'essais.

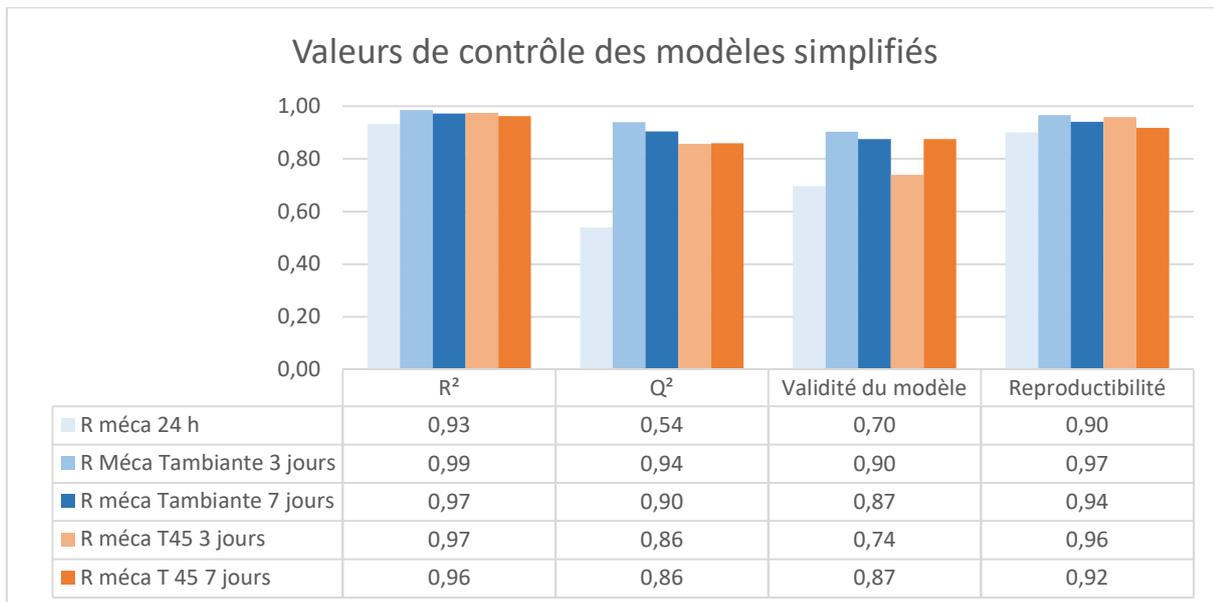


Figure III-7 Valeurs des  $R^2$ ,  $Q^2$ , validité du modèle ainsi que la reproductibilité des modèles de résistance mécanique après exclusion des essais XII, XIV et du facteur quadratique du pourcentage massique.

Les p-values correspondant aux coefficients aux différentes échéances sont présentées dans la Figure III-8 et leurs valeurs exactes sont présentées dans la Figure III-9. Pour les

## Optimisation de la phase liante par un plan d'expériences

modèles à température ambiante, à 24 heures, les coefficients des modèles a (Wt%), c (E/L), g (wt%-n<sub>n</sub>SiO<sub>2</sub>/n<sub>Na</sub>2O) et i (E/L- n<sub>n</sub>SiO<sub>2</sub>/n<sub>Na</sub>2O) ne sont pas significatifs avec des valeurs largement supérieures à 5%, allant de 15% pour le coefficient a, à 45% pour le coefficient c. De la même manière, à 3 et 7 jours, le coefficient h n'est pas significatif, avec des valeurs de p-value de 88% et 66% respectivement. A 7 jours, le coefficient c n'est quant à lui plus significatif avec une p-value de 6%.

Pour les modèles à 45°C, après suppression du facteur quadratique du pourcentage massique (e), tous les facteurs sont significatifs mis à part le coefficient b (n<sub>n</sub>SiO<sub>2</sub>/n<sub>Na</sub>2O) qui reste non-significatif à 3 jours avec une p-value à 53%, et le coefficient g à 7 jours avec une p-value à 22%.

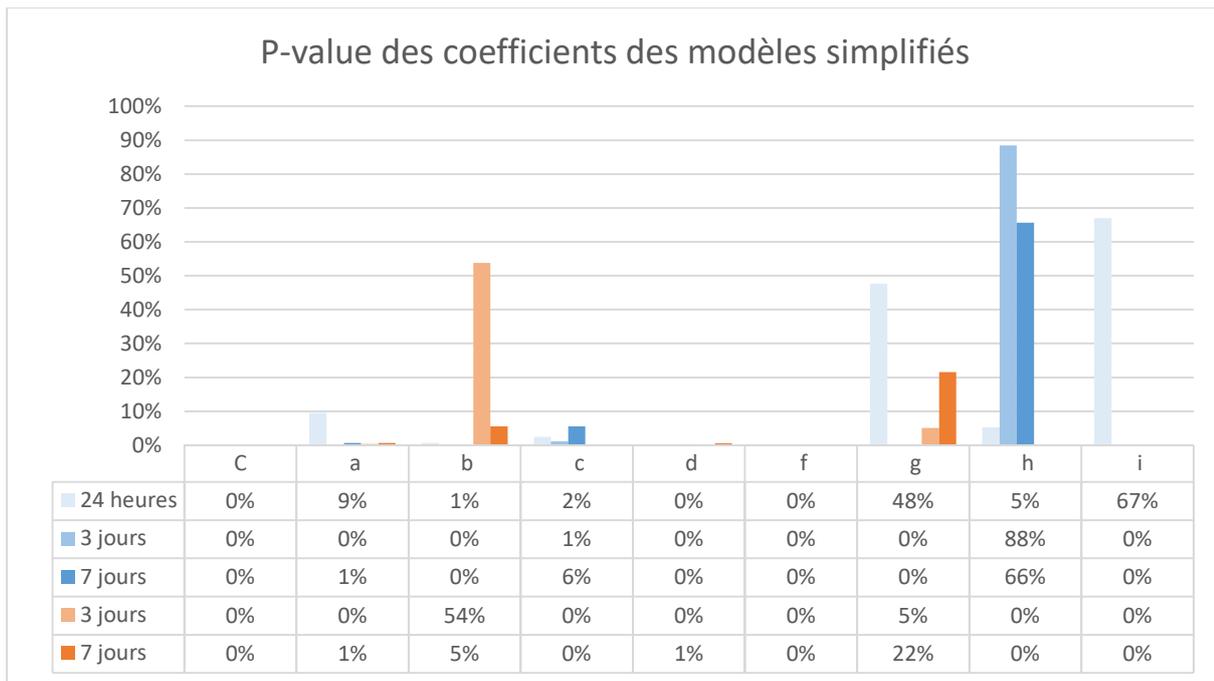


Figure III-8 Valeur des p-values des coefficients des équations modèles après exclusion des essais XII, XIV et du facteur quadratique du pourcentage massique (coefficient e) avec un intervalle de confiance à 95%. (En bleu température ambiante, en orange 45°C)

Après l'ajustement des modèles, les coefficients quadratiques du pourcentage massique de la solution ainsi que du ratio E/L sont négatifs à toutes les échéances (Figure III-9). Dans

un premier temps, plus la valeur des paramètres augmente, plus les résistances mécaniques augmentent également jusqu'à atteindre l'optimum du modèle. A ce moment, l'augmentation du pourcentage massique et/ou du ratio E/L semble devenir néfaste aux matériaux, et entrainer en conséquence une diminution des résistances mécaniques. Ces résultats sont cohérents avec ceux d'une autre étude qui montraient que dans ce type de MAA les résistances mécaniques évoluent positivement avec la décroissance du ratio E/L (Yang et al., 2012). Cet effet a également été observé dans une autre étude sur des MAA à base de cendres volantes où le ratio optimal avait été évalué entre 0,25 et 0,35 (Patankar et al., 2013). Ce phénomène est d'ailleurs identique à celui retrouvé dans les matériaux cimentaires.

En ce qui concerne le pourcentage massique, les études précédentes retrouvées dans la littérature n'indiquent pas d'influence directe de ce facteur sur les propriétés mécaniques du matériau. Cependant, les rapport molaires totaux (solution et précurseur)  $\frac{Na_2O}{Al_2O_3}$ ;  $\frac{H_2O}{Na_2O}$ ;  $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$  jouent un rôle important sur la résistance mécanique finale, notamment lorsque leur valeur est optimale (Kamalloo et al., 2010; M. Rowles & O'Connor, 2003). Dans notre cas, ces rapports sont donc modifiés par le pourcentage massique de la solution qui possède également une valeur optimale pour nos MAA. En effet le pourcentage massique détermine la quantité totale de SiO<sub>2</sub> et de Na<sub>2</sub>O présente dans la solution, quand le rapport molaire détermine les proportions de chacun des deux.

Le facteur linéaire du ratio massique (a) est traité avec le facteur quadratique (d) afin de déterminer plus précisément l'optimum pour ce facteur, le seul facteur quadratique à être négatif. Si la valeur est proche de 0 alors l'optimum se trouvera vers le point central, tandis que plus la valeur s'éloigne de 0, plus l'optimum s'éloignera du point central. L'absence de significativité à 24 heures n'a ici aucune explication mais il est probable que la valeur assez faible de ce coefficient (-0,591) ait été sous-évaluée par le modèle.

Les valeurs négatives obtenues pour l'interaction entre E/L et ratio molaire de la solution indiquent que plus ils sont importants, plus les résistances mécaniques sont faibles. Or, de manière générale, l'augmentation du ratio molaire de la solution d'activation est décrite comme positive dans la littérature, ce qui semble indiquer que cette augmentation n'est pas

## Optimisation de la phase liante par un plan d'expériences

suffisante pour compenser la perte de résistance engendrée par l'augmentation du ratio E/L (cf. partie I 5 2 1) .

A 3 et 7 jours pour les échantillons conservés à température ambiante, les facteurs b ( $n_{SiO_2}/n_{Na_2O}$ ) et g (Wt% et E/L) sont considérés par le modèle comme significatifs. Ils sont positifs, ce qui signifie que plus la valeur de ces paramètres est élevée, plus la valeur de la réponse va, elle aussi, croître. Les facteurs a (wt%) et b ( $n_{SiO_2}/n_{Na_2O}$ ) étant significatifs et positifs, il semble logique que leur interaction soit également significative et de même signe, ce qui expliquerait la significativité du facteur g (interaction de ces deux facteurs) retrouvé ici.

A 3 et 7 jours pour les échantillons conservés à 45°C, les facteurs c (ratio E/L) et h (interaction E/L et pourcentage massique) sont significatifs et positifs. L'hypothèse ici est que l'impact du ratio E/L est semblable au facteur linéaire du ratio massique pour les échantillons conservés à température ambiante. Ainsi, il indiquerait une croissance et décroissance des performances mécaniques en compression moins importante qu'avec le seul facteur quadratique négatif. Il est représentable par une courbe des performances prévue « aplanie ». La significativité des facteurs a (Wt%) et c (E/L) ayant été démontrée, il semble logique de constater, là aussi, une interaction significative entre ces facteurs.

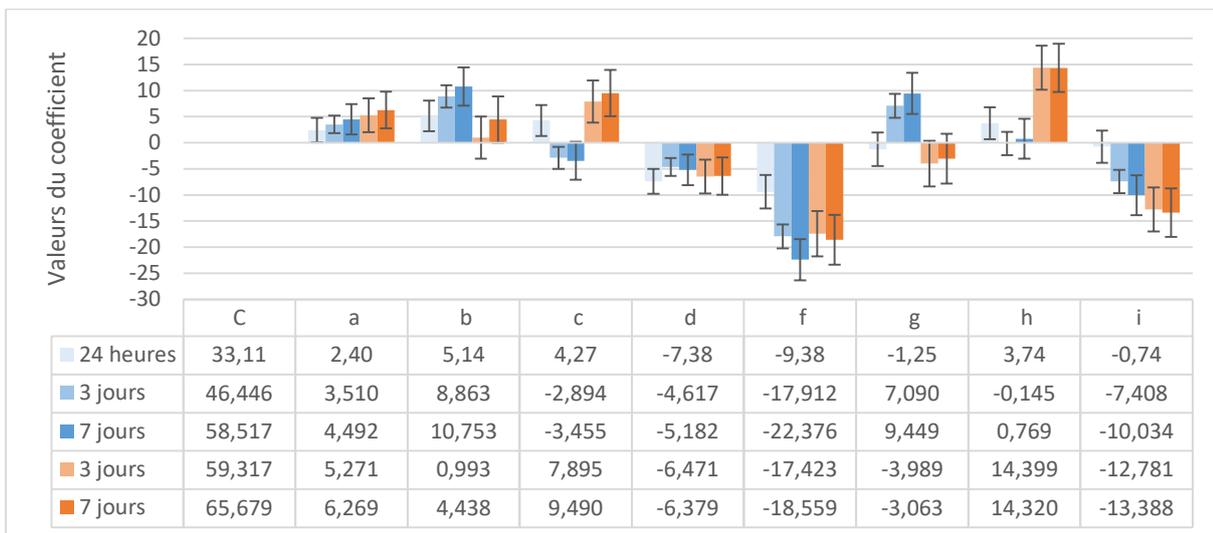


Figure III-9 Valeur des coefficients des équations modèles après exclusion des essais XII, XIV et du facteur quadratique du pourcentage massique (coefficient e) (En bleu température ambiante, en orange 45°C).

## Optimisation de la phase liante par un plan d'expériences

### *III 2 3 4 Analyse des résistances mécaniques des points centraux*

Comme indiqué en partie III 2 3 et III 2 1 5, la reproductibilité des essais des points centraux est toujours supérieur à 0,90, et plus ces valeurs sont proches de 1, plus la variabilité des essais est faible.

La Figure III-10 et le Tableau III-5 présentent les valeurs obtenues aux points centraux à toutes les échéances. Les boîtes à moustache permettent de visualiser la répartition des valeurs expérimentales ; le rectangle central représente les valeurs comprises entre le premier et le troisième quartile (soit 50% des résultats) et la barre centrale correspond à la médiane. Les barres extérieures représentent quant à elles les premiers et derniers quintiles (soit 90% des résultats). Si une valeur dépasse les premiers et derniers quintiles alors ce point peut être considéré comme une valeur aberrante et supprimé du calcul des moyennes.

La moyenne des résultats obtenus après 24 heures avec conservation à température ambiante et en salle humide, était de 34,83 MPa avec un coefficient de variation de 10,16%. Dans les mêmes conditions de conservation, la moyenne était de 46,87 MPa et de 57,65 MPa à 3 et 7 jours respectivement, avec un coefficient de variation de 7,28% et 9,47%.

Pour l'échéance à 3 jours et à 45°C, on peut observer sur la Figure III-10 un point en dehors du graphique qui a été exclu selon la norme EN-196-1. Les valeurs ont toutefois été présentées avec et sans exclusion du point dans le Tableau III-5. A 3 jours, la moyenne mesurée était donc de 59,69 MPa avec un coefficient de variation de 7,03%. A 7 jours, la moyenne mesurée était de 67,33 MPa avec un coefficient de variation de 9,19% (AFNOR, 2016a).

De manière intéressante, hormis à 24 heures et à température ambiante, tous les coefficients de variation sont inférieurs à 10%, ce qui est conforme à la norme sur les matériaux cimentaire EN 196-1 (AFNOR, 2016a). Des performances mécaniques similaires à celles obtenues ici sont également retrouvées sur des MAA à base de laitier dans la littérature. Les études de A.Fernández-Jiménez et de Krizan rapportent des valeurs comprises entre 35-60 MPa à température ambiante et entre 40-65 MPa à 45°C à 3 jours, tandis qu'elles sont comprises entre 40-80 MPa à température ambiante ou 45°C à 7 jours (Fernández-Jiménez et al., 1999; Krizan & Zivanovic, 2002). Ainsi, nos résultats semblent en accord avec la littérature et montrer un impact positif de la cure thermique sur le

## Optimisation de la phase liante par un plan d'expériences

développement des résistances mécaniques pour les MAA (Alonso & Palomo, 2001; Fernández-Jiménez et al., 1999).

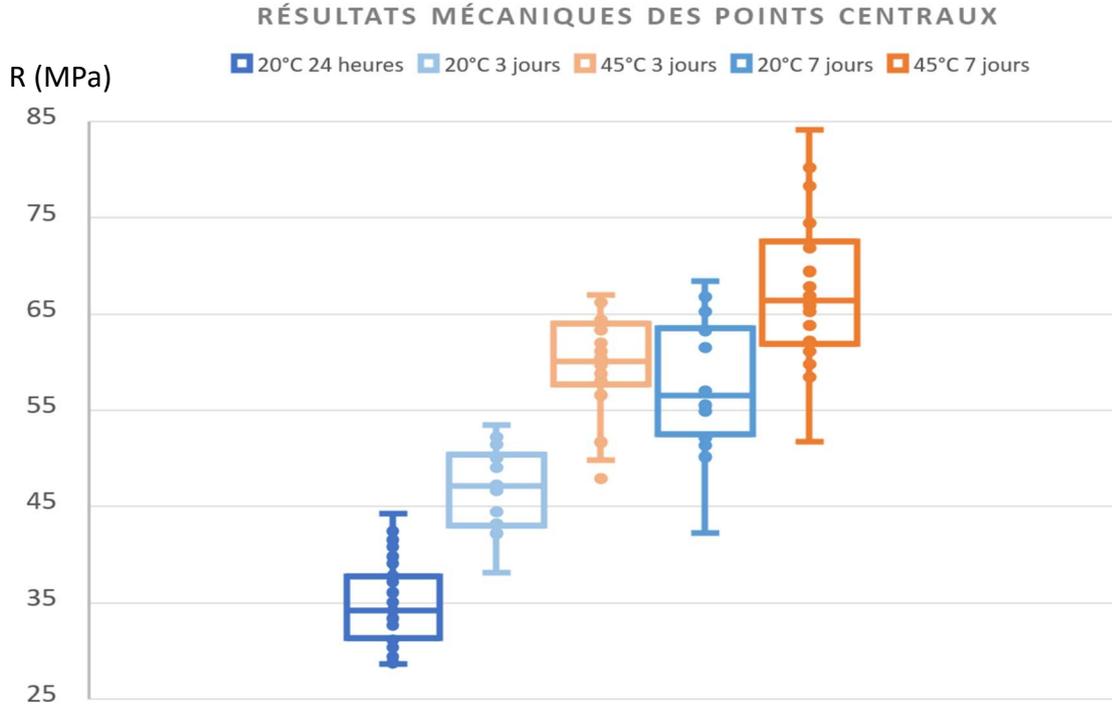


Figure III-10 Résultats mécaniques en MPa en boite à moustache des points centraux à toutes les échéances

Tableau III-5 Résistance en compression, coefficient de variation et écart-type des points centraux à toutes les échéances. En italique : les valeurs après inclusion des points externes.

	<b>24 heures</b>	<b>20 °C</b>	<b>3 jours</b>	<b>45 °C</b>	<b>7 jours</b>	
	<b>20 °C</b>	<b>20 °C</b>	<b>45 °C</b>	<b>20 °C</b>	<b>45 °C</b>	
<b>Résistance en compression (MPa)</b>	34,83	46,87	60,38	<i>59,69</i>	57,65	67,33
<b>Coefficient de variation</b>	10,16	7,28	6,14	<i>7,03</i>	9,47	9,19
<b>Ecart type (MPa)</b>	3,54	3,41	3,71	<i>4,19</i>	5,46	6,19

## Optimisation de la phase liante par un plan d'expériences

### *III 2 3 5 Analyses des résistances mécaniques*

Les comparatifs entre les valeurs réelles et prédites pour tous les modèles sont présentés sur les Figure III-11 à Figure III-13.

Pour les modèles à température ambiante à 24 heures, une valeur maximale en compression est obtenue pour les formulations du point central avec une valeur moyenne de résistance de 34,6 MPa pour une prédiction à 33,1 MPa. Ici, aucun paramètre ne semble jouer de rôle prédominant dans la maximisation des résistances mécaniques. Pour les modèles à 3 et 7 jours, les résistances maximales ont été observées pour la formulation IV (point factoriel avec une valeur de 1 pour le pourcentage massique et le ratio molaire et de -1 pour le ratio E/L). Les résistances mesurées à 3 jours étaient de 53,76 MPa pour une valeur prédite de 53,83 MPa, et de 68,57 MPa pour 68,05 MPa à 7 jours. Comme précisé en partie III 2 3 3, la faible présence d'eau limite l'apparition d'une porosité ouverte néfaste au matériau, et la plus forte présence de silice et de soude permet une meilleure constitution du gel.

Pour les modèles à 45°C à 3 et 7 jours, les résistances maximales ont été observées pour la formulation VI (point factoriel avec une valeur de 1 pour le pourcentage massique et le ratio E/L et de -1 pour le ratio molaire). Les résistances mesurées à 3 jours étaient de 76,88 MPa pour une valeur prédite de 79,31 MPa, et de 82,49 MPa pour 82,83 MPa à 7 jours. Comme précisé en partie III 2 3 3, l'impact néfaste d'un ratio molaire est ici bien visible puisque les réactions chimiques sont plus importantes en présence de chaleur. De plus, la nécessité en eau des réactions semble également plus importante, ce qui expliquerait le ratio E/L plus grand.

Une augmentation des performances mécaniques due à la cure est également visible et présentée en partie III 2 3 4.

## Optimisation de la phase liante par un plan d'expériences

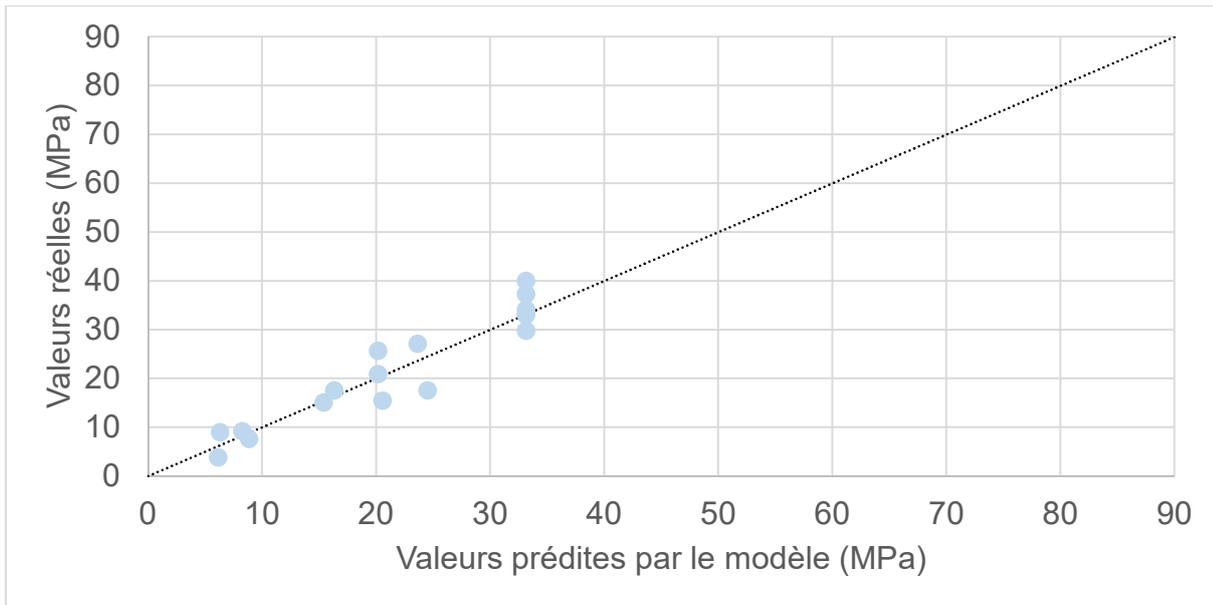


Figure III-11 Valeurs mécaniques réelles en fonction des valeurs prédites par le modèle à 24 heures (En bleu température ambiante).

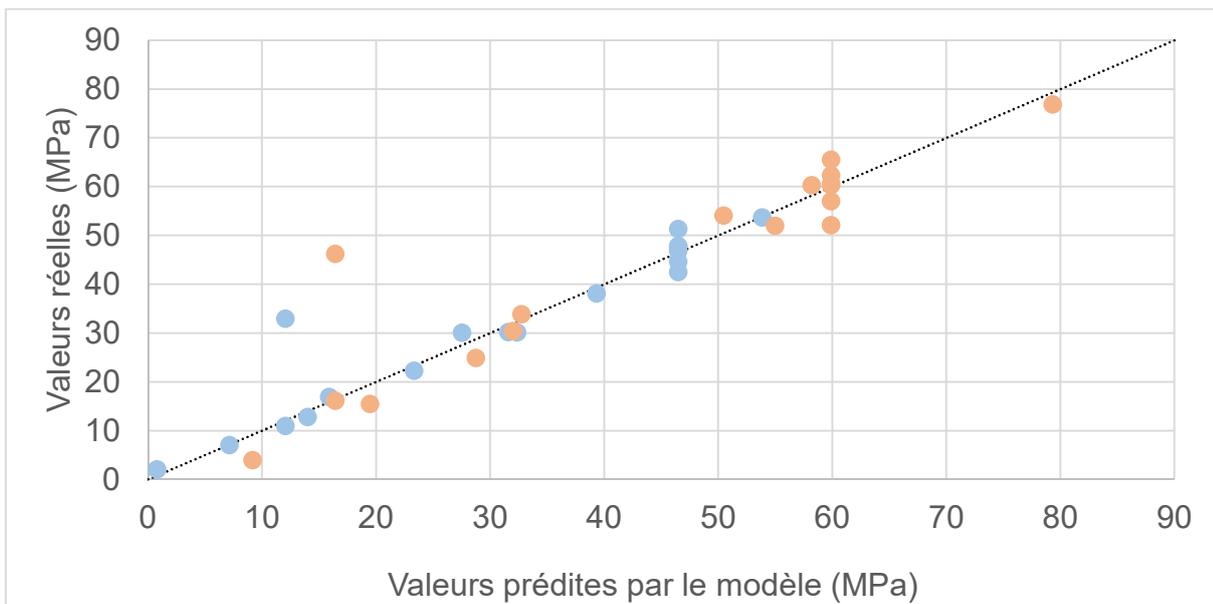


Figure III-12 Valeurs mécaniques réelles en fonction des valeurs prédites par le modèle à 3 jours (En bleu température ambiante, en orange 45°C).

## Optimisation de la phase liante par un plan d'expériences

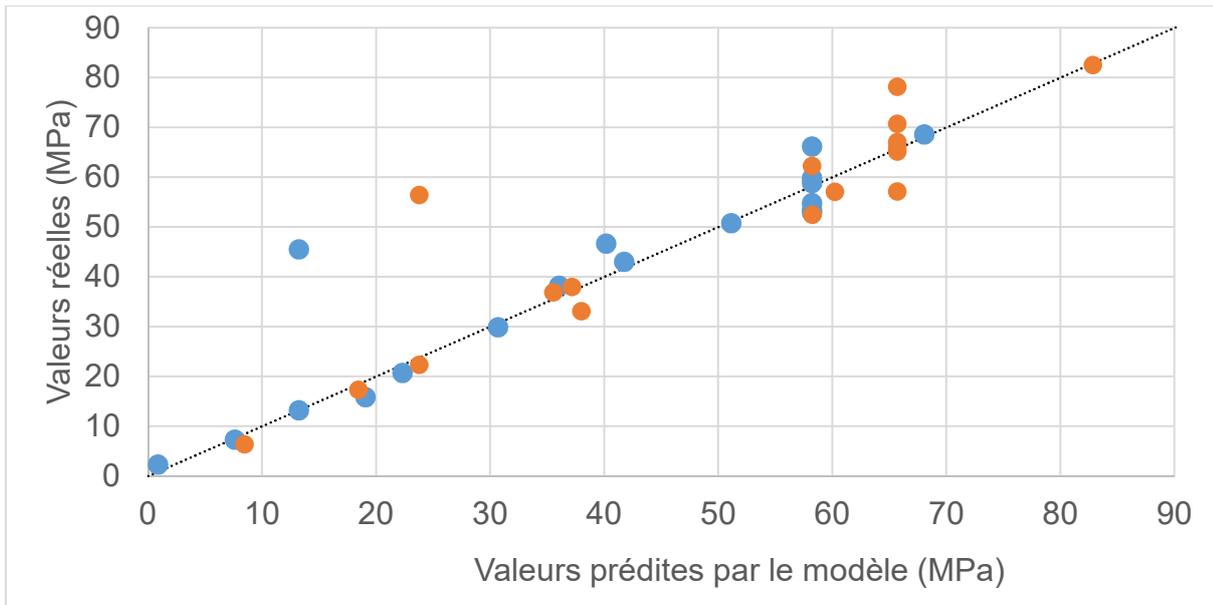


Figure III-13 Valeurs mécaniques réelles en fonction des valeurs prédites par le modèle à 7 jours (En bleu température ambiante, en orange 45°C).

### III 2 4. Résultats du modèle d'optimisation mécanique et environnementale à 7 jours

Afin d'optimiser l'impact environnemental de la phase liante, le ratio résistance mécanique en compression sur l'émission de CO<sub>2</sub> a été évalué. Les MAA ayant une prise rapide, ils atteignent leur résistance mécanique définitive avant 28 jours ; cette étude a donc été réalisée sur les résultats à 7 jours (Pouhet, 2015).

#### III 2 4 1 Méthode de calcul des émissions de dioxyde de carbone

Le Tableau III-6 présente les émissions de carbone calculées pour chaque formulation du plan d'expériences ainsi que les masses de silice et de soude pour chaque formulation. Ce calcul a été réalisé avec les valeurs suivantes relevées dans la littérature :

- Laitier : 0,18 Kg<sub>e-CO2</sub>/kg (Crossin, 2015)
- NaOH : 1,915 Kg<sub>e-CO2</sub>/kg (Turner & Collins, 2013)
- Silice : 4,12 Kg<sub>e-CO2</sub>/kg (Roes et al., 2010)

Les formulations les plus riches en silice sont aussi les formulations les plus polluantes.

## Optimisation de la phase liante par un plan d'expériences

Tableau III-6 Masse de silice, soude et émission de carbone pour une éprouvette 4x4x16cm de toutes les formulations

Formulation	Cout en CO <sub>2</sub> du SiO <sub>2</sub> Kg <sub>e</sub> - co2/m <sup>3</sup>	Cout en CO <sub>2</sub> du NaOH Kg <sub>e</sub> - co2/m <sup>3</sup>	Cout en CO <sub>2</sub> du Laitier Kg <sub>e</sub> CO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	Cout en CO <sub>2</sub> total Kg <sub>e</sub> -co2/m <sup>3</sup>
I	788,11	975,42	105,47	1870,64
II	1351,04	1672,15	105,47	3130,308
III	1430,38	590,12	105,47	2127,612
IV	2452,08	1011,63	105,47	3570,826
V	1182,16	1463,13	105,47	2752,411
VI	2026,56	2508,23	105,47	4641,90
VII	2145,57	885,18	105,47	3137,86
VIII	3678,13	1517,44	105,47	5302,68
IX	1181,82	731,35	105,47	2020,28
X	2980,83	1844,65	105,47	4932,59
XI	537,64	2091,16	105,47	2735,90
XII	2578,54	866,81	105,47	3552,45
XIII	1314,32	813,35	105,47	2234,781
XIV	2646,62	1637,83	105,47	4391,56
XV	1980,47	1225,59	105,47	3313,17
XVI	1980,47	1225,59	105,47	3313,17
XVII	1980,47	1225,59	105,47	3313,17
XVIII	1980,47	1225,59	105,47	3313,17
XIX	1980,47	1225,59	105,47	3313,17
XX	1980,47	1225,59	105,47	3313,17

### III 2 4 2 Modèle initial

La Figure III-14 présente les valeurs des R<sup>2</sup>, Q<sup>2</sup>, de la validité et de la reproductibilité des modèles de résistance mécanique et environnementale.

Le R<sup>2</sup> du modèle a une valeur de 0,87 et est donc proche du seuil à 0,90. Toutefois, le Q<sup>2</sup> est ici négatif avec une valeur de -0,45 ce qui est très alarmant puisqu'une bonne capacité prédictive correspond à un Q<sup>2</sup> supérieur à 0,5. De même, la validité du modèle est de -0,20 alors qu'un modèle sans défaut d'ajustement doit avoir une valeur supérieure à 0,25.

Le modèle d'optimisation se basant sur les résultats de résistance à la compression du matériau, ceci explique les problématiques rencontrées en partie III 2 4. L'un des facteurs de cette défaillance semble être la formulation XIV comme indiqué dans les analyses

## Optimisation de la phase liante par un plan d'expériences

similaires à celles présentées en partie III 2 3 2. En effet, ce point maximise le rapport massique E/L avec une valeur de 0,67. Après son exclusion, c'est l'essai XII qui a aussi dû être exclu puisque ce point factoriel favorise le rapport molaire  $n_{SiO_2}/n_{Na_2O}$ , qui peut lui-même influencer les propriétés mécaniques des échantillons.

Ces analyses avaient également montré que le facteur h, traduisant l'interaction entre le pourcentage massique et le ratio E/L, n'était pas significatif pour ce modèle (présenté dans les modèles de résistance mécanique).

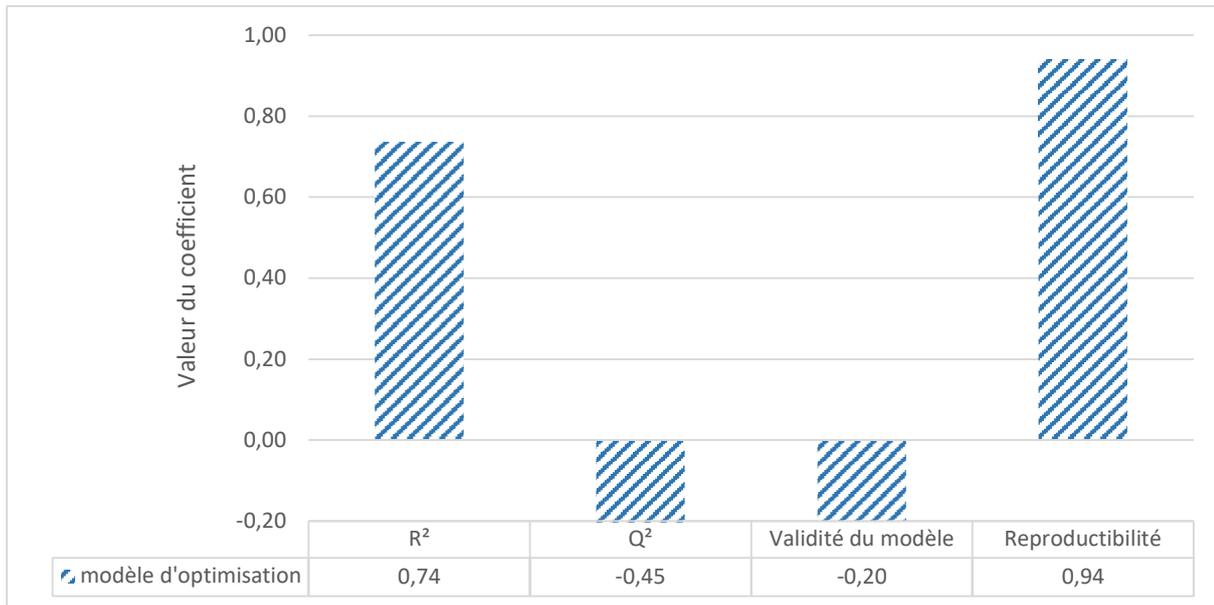


Figure III-14 Valeurs des  $R^2$ ,  $Q^2$ , validité du modèle ainsi que la reproductibilité du modèle d'optimisation mécanique et environnementale.

### III 2 4 3 Modèle simplifié à 7 jours

La Figure III-15 présente les résultats des valeurs des  $R^2$ ,  $Q^2$ , de la validité et de la reproductibilité du modèle après exclusion des essais XII et XIV et du facteur h.

Après la simplification du modèle avec l'exclusion du facteur h, la capacité prédictive exprimé par le  $Q^2$  du modèle a été améliorée en passant de -0,45 à 0,76. De la même manière, le  $R^2$  a été largement amélioré en passant à 0,96.

## Optimisation de la phase liante par un plan d'expériences

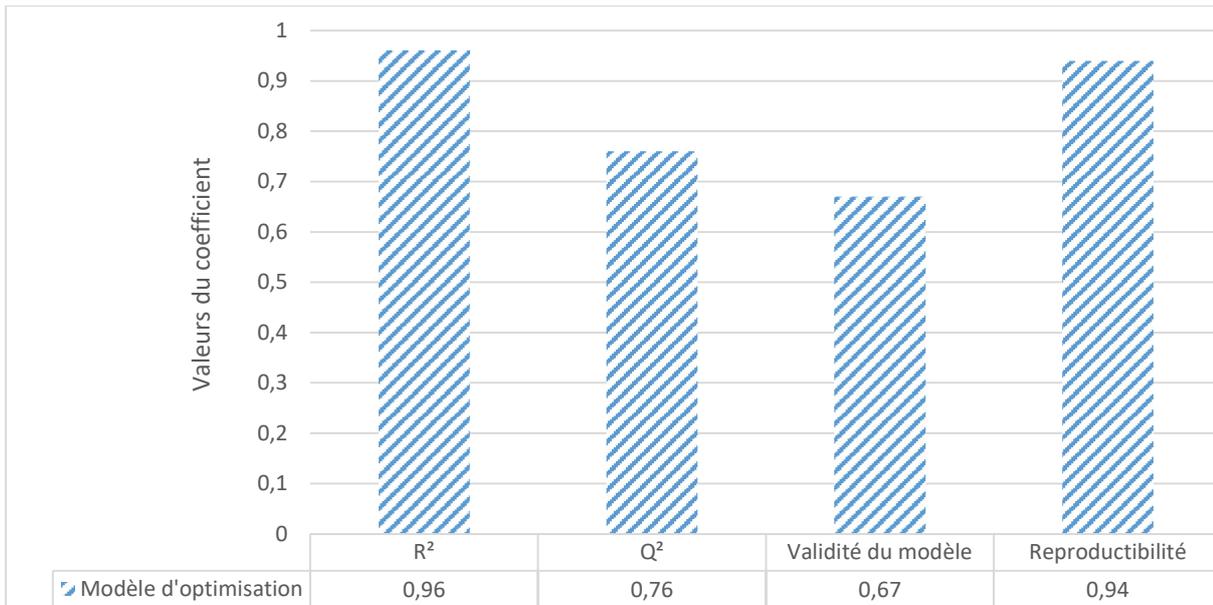


Figure III-15 Valeurs des  $R^2$ ,  $Q^2$ , de la validité du modèle ainsi que la reproductibilité du modèle d'optimisation mécanique et environnementale.

La Figure III-16 présente les valeurs de p-value et des coefficients du modèle d'optimisation. Après simplification du modèle tous les coefficients sont significatifs avec des valeurs de p-value inférieur à 5%.

Les facteurs représentant le pourcentage massique linéaire et quadratique sont négatifs. Comme expliqué dans la section III 2 3, il existe donc un optimum maximisant les performances mécaniques du matériau. Il en va de même pour les facteurs linéaires et quadratiques du ratio E/L. A l'inverse, les facteurs linéaires et quadratiques du ratio molaire de la solution sont de signe positif. Ainsi, plus les valeurs de ces paramètres vont augmenter, plus la valeur de l'impact environnemental va décroître jusqu'à atteindre un optimum où la valeur augmentera de nouveau. Ce phénomène est cohérent avec la littérature qui indique que le ratio molaire est l'un des principaux facteurs de résistance mécanique dans les MAA (Al Bakri Abdullah et al., 2011; Kamaloo et al., 2010; M. Rowles & O'Connor, 2003). Cependant, ces matériaux sont aussi fortement émetteurs de CO<sub>2</sub> et, passé la valeur optimale, les gains en résistance mécanique ne suffisent plus à compenser leur empreinte carbone.

Le facteur g correspondant à l'interaction entre les facteurs du pourcentage massique et du ratio molaire est positif, ce qui est cohérent avec l'argumentaire présenté en partie III 2 3 3.

## Optimisation de la phase liante par un plan d'expériences

Le facteur  $i$  correspondant à l'interaction du ratio molaire et du ratio E/L est ici présenté comme néfaste pour les matériaux. Ceci s'explique par un nombre plus important de formulations avec un haut ratio E/L. Comme expliqué auparavant, et similairement aux matériaux cimentaires, un apport d'eau trop important entraîne une baisse des résistances mécaniques qui ne peut plus être compensée par le ratio molaire ; d'autant plus que ce dernier est néfaste pour l'empreinte carbone du matériau lorsqu'il est trop important.

Ce modèle simplifié à 7 jours donne un optimum de  $48,66 \text{ (kg}_{\text{CO}_2\text{-e}}/\text{m}^3)/\text{MPa}$  aux valeurs réduites  $x=0,11$  ;  $y=1$  et  $z=-0,43$ , soit une solution à  $\text{wt } \%=25,6$  ;  $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Na}_2\text{O}}=1,5$  et  $m_{\text{H}_2\text{O}}/m_{\text{laitier}} = 0,455$ . Une série de vérification a enregistré des résistances mécaniques à la compression de  $63,2 \text{ MPa}$ , soit  $49,90 \text{ (kg}_{\text{CO}_2\text{-e}}/\text{m}^3)/\text{MPa}$ . Cette différence de 2% avec le modèle initial démontre sa robustesse. Les valeurs de vérification sont présentées en partie IV 5 1, cette formulation ayant servi de base à la suite des expérimentations.

Dans la littérature, ce sont des valeurs entre 8 et 13  $(\text{kg}_{\text{CO}_2\text{-e}}/\text{m}^3)/\text{MPa}$  pour les bétons de ciment Portland, et entre 3 et 8  $(\text{kg}_{\text{CO}_2\text{-e}}/\text{m}^3)/\text{MPa}$  pour les MAA, qui ont été retrouvées (Mellado et al., 2014; Turner & Collins, 2013; Yang et al., 2013). Les différences existant entre ces valeurs et celles de notre étude sont liées à l'utilisation des valeurs d'empreinte carbone de solution d'activation commerciale. Or, comme l'expliquent les travaux de Pouhet, les solutions industrielles bénéficient d'une meilleure gestion des émissions gaz à effet de serre dans les processus de fabrication (Pouhet, 2015). Les valeurs d'émission augmentent via le choix d'utilisation d'une solution artisanale puisqu'il n'y a pas de gestion des émissions de  $\text{CO}_2$ .

## Optimisation de la phase liante par un plan d'expériences

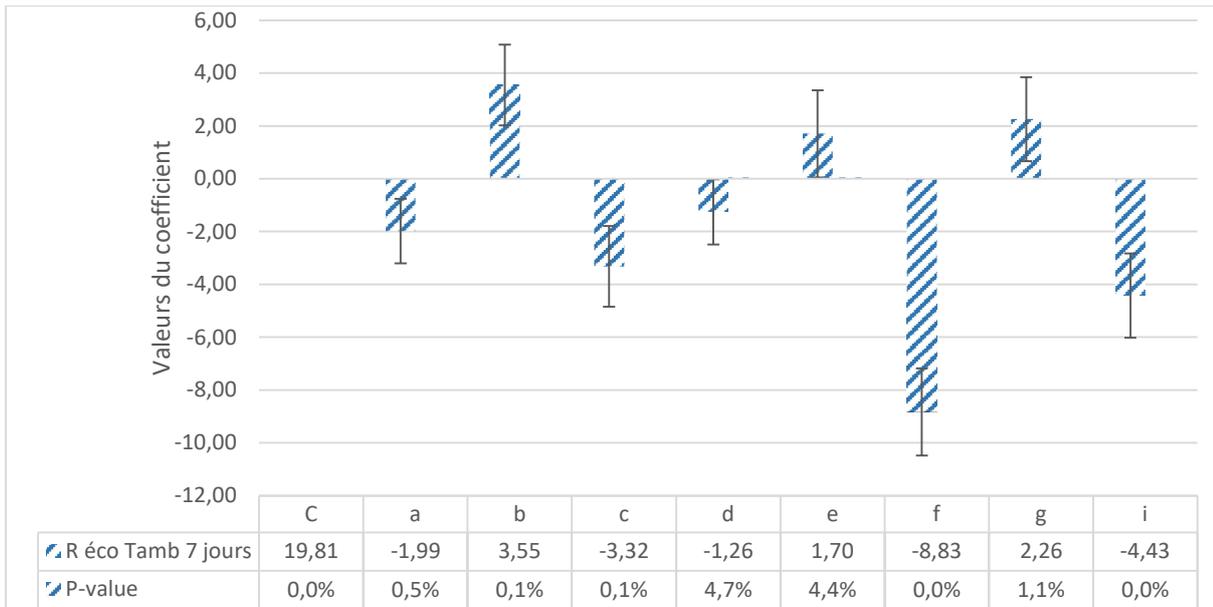


Figure III-16 Valeurs et p-value des coefficients du modèle d'optimisation avec un intervalle de confiance à 95%.

### III 3. Affaissement, Porosité et Densité

#### III 3 1. Analyse des modèles complets

La Figure III-17 présente les valeurs des  $R^2$ ,  $Q^2$ , de la validité et la reproductibilité des modèles de l'affaissement, des porosités et des masses volumiques.

Sur cette figure et pour tous les modèles, aucun coefficient de détermination ( $R^2$ ) des modèles ne dépasse la valeur de 0,8. Ces valeurs indiquent un mauvais ajustement avec les données expérimentales de ce modèle. De même, ici, aucun modèle n'a de  $Q^2$  positif, le meilleur  $Q^2$  étant de -0,89, ce qui indique une très mauvaise capacité du modèle à prévoir les résultats. De plus, seul le modèle d'affaissement possède une valeur positive supérieure à 0,25 pour la validité du modèle. La reproductibilité des modèles de porosité et de la masse volumique sont quant à elles comprises entre 0,95 et 0,98, tandis que celle de l'affaissement est de 0,78. Plus la reproductibilité du modèle est proche de 1, plus les valeurs des points centraux sont répétables.

Ainsi, ces modèles ne sont ni valides, ni optimisés, et les études présentées ci-après ne peuvent servir qu'à titre d'hypothèse.

## Optimisation de la phase liante par un plan d'expériences

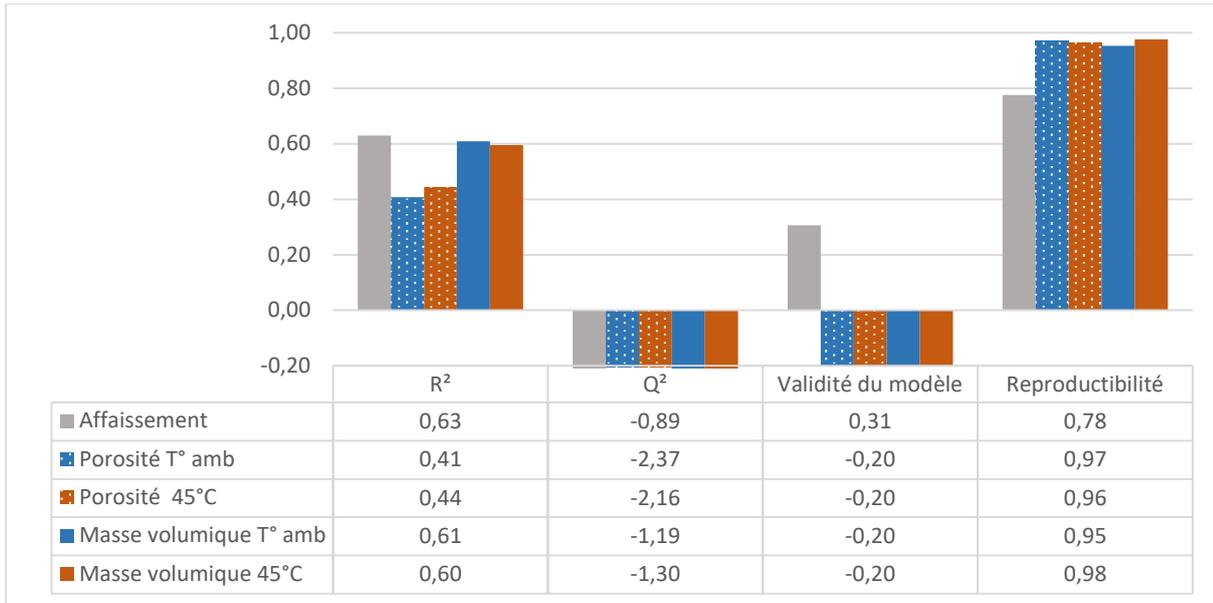


Figure III-17 Valeurs des R<sup>2</sup>, Q<sup>2</sup>, validité du modèle ainsi que la reproductibilité des modèles de l'affaissement, des porosités et des masses volumiques.

### III 3 2. Etude des coefficients

La Figure III-18 présente la modélisation de l'affaissement en fonction des paramètres de la solution d'activation. Pour cette modélisation, hormis le ratio au premier et au second ordre E/L, aucun autre paramètre n'est significatif. En effet la p-value au premier ordre est de 1,2% et au second ordre de 3,8%.

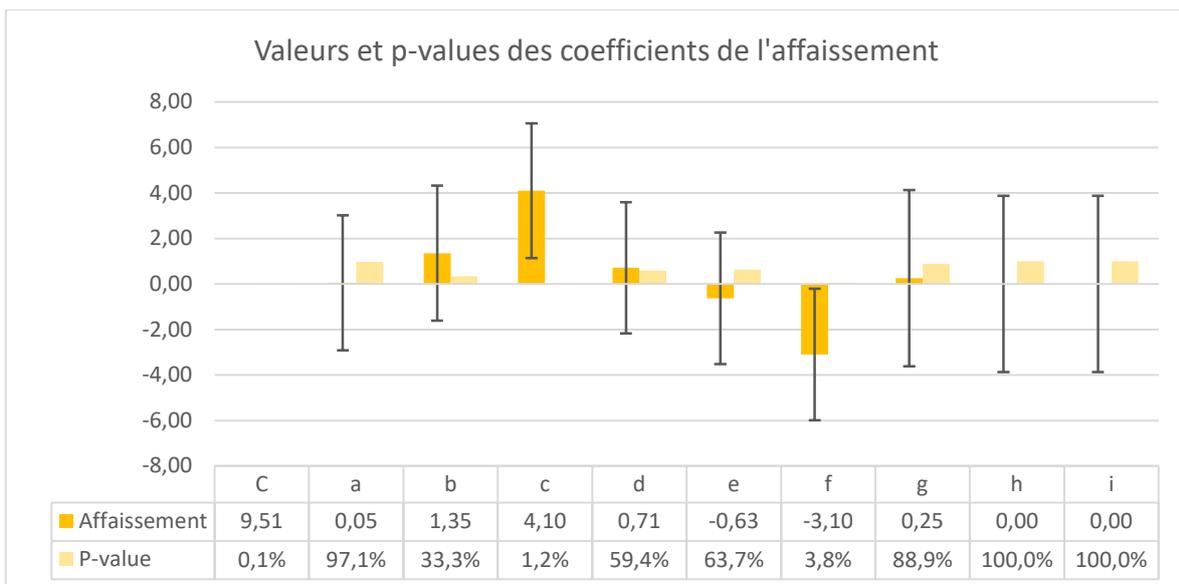


Figure III-18 Valeur et p-value des coefficients du modèle de l'affaissement avec un intervalle de confiance à 95%.

## Optimisation de la phase liante par un plan d'expériences

On constate que le ratio E/L est ici le seul facteur qui pourrait jouer un rôle sur l'affaissement du matériau. Cependant les études de Favier sur les MAA à base de métakaolin ainsi que son étude bibliographique ont démontré que cette rhéologie était fortement dépendante du dosage et de la viscosité de la solution de silicate de sodium (Favier, 2014). Une trop forte présence d'eau dans les solutions d'activations pourrait donc masquer l'impact du silicate de sodium sur la viscosité totale.

Les Figure III-19 à Figure III-22 présentent les valeurs des coefficients des modélisations de la porosité et de la masse volumique après 7 jours selon la norme NF P18-459 ainsi que leurs p-value.

Pour les modèles de porosité, et comme le montre les *Figure III-19* et *Figure III-20*, aucun facteur des modèles de la porosité ne peut être considéré comme influent, puisqu'aucun signe de ces facteurs ne peut être clairement identifié visuellement dû à l'importance des écart types et aucun n'a de p-value inférieure à 5%.

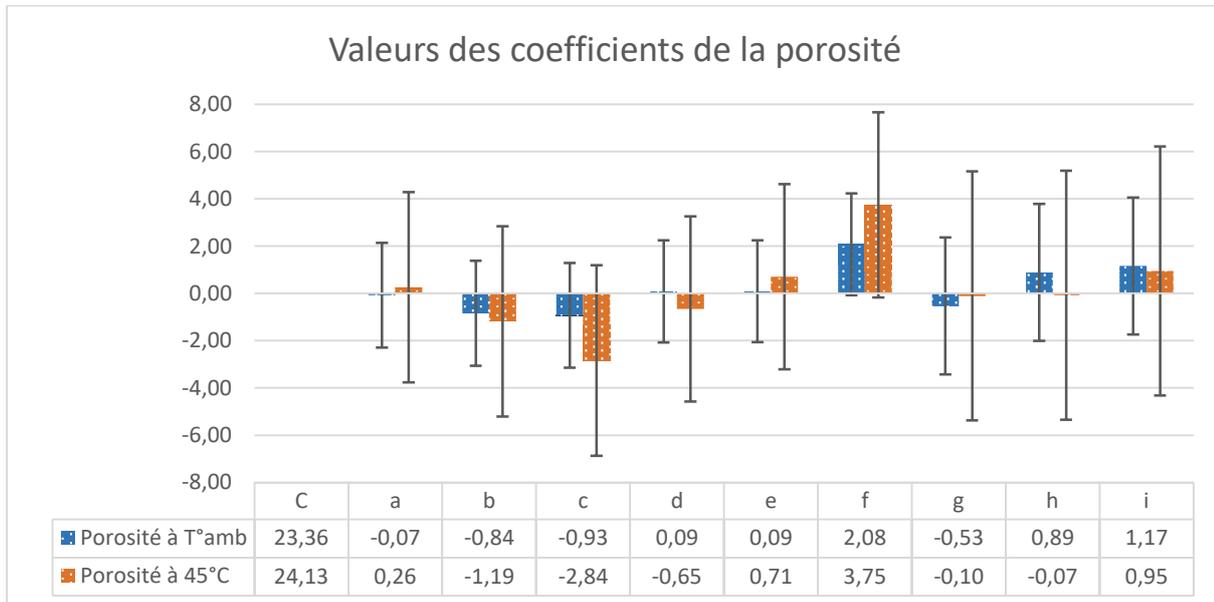


Figure III-19 Valeur des coefficients du modèle de la porosité pour les deux conditions de stockage avec un intervalle de confiance à 95%.

## Optimisation de la phase liante par un plan d'expériences

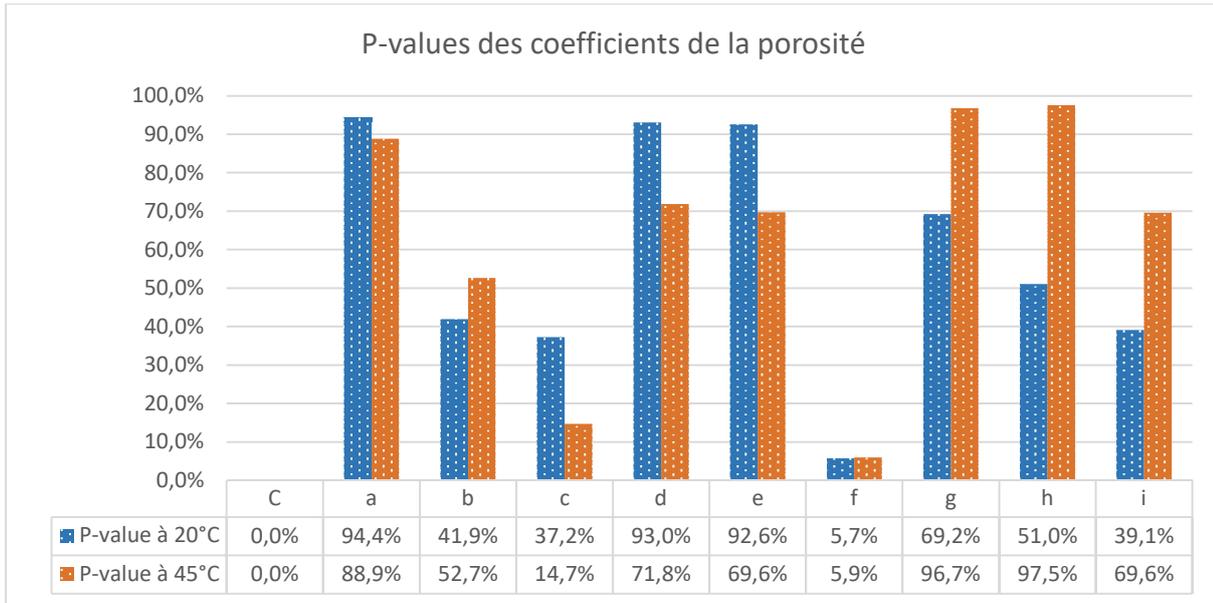


Figure III-20 Valeur des p-values des coefficients de l'équation modèle de la porosité pour les deux conditions de stockages.

Pour la masse volumique, et comme le montrent les Figure III-21 et Figure III-22, seul le coefficient au second ordre de l'E/L est significatif. Ces facteurs ont une p-value de 1,4% pour les matériaux conservés à 20°C et de 2,5% pour ceux conservés à 45°C. De plus, à 45°C le modèle indique que le facteur au premier ordre de l'E/L est lui aussi significatif avec une p-value tout juste inférieure à 5%. Il a déjà été démontré qu'un ratio E/L trop important augmentait la porosité (cf partie III 2 3 3).

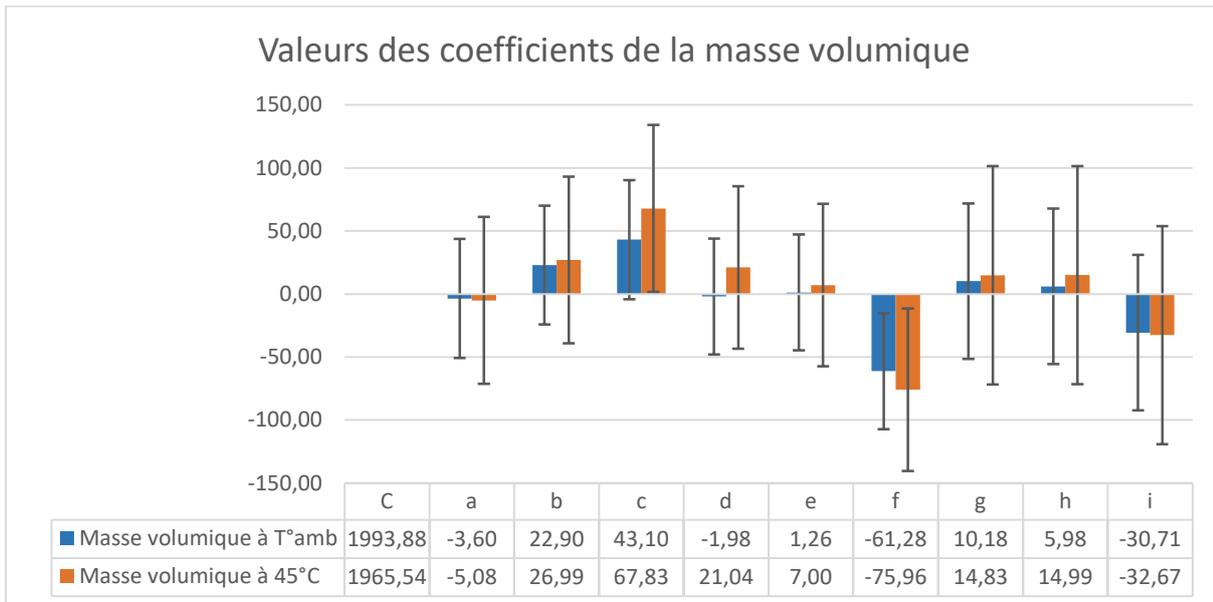


Figure III-21 Valeur des coefficients du modèle de la masse volumique pour les deux conditions de stockage avec un intervalle de confiance à 95%.

## Optimisation de la phase liante par un plan d'expériences

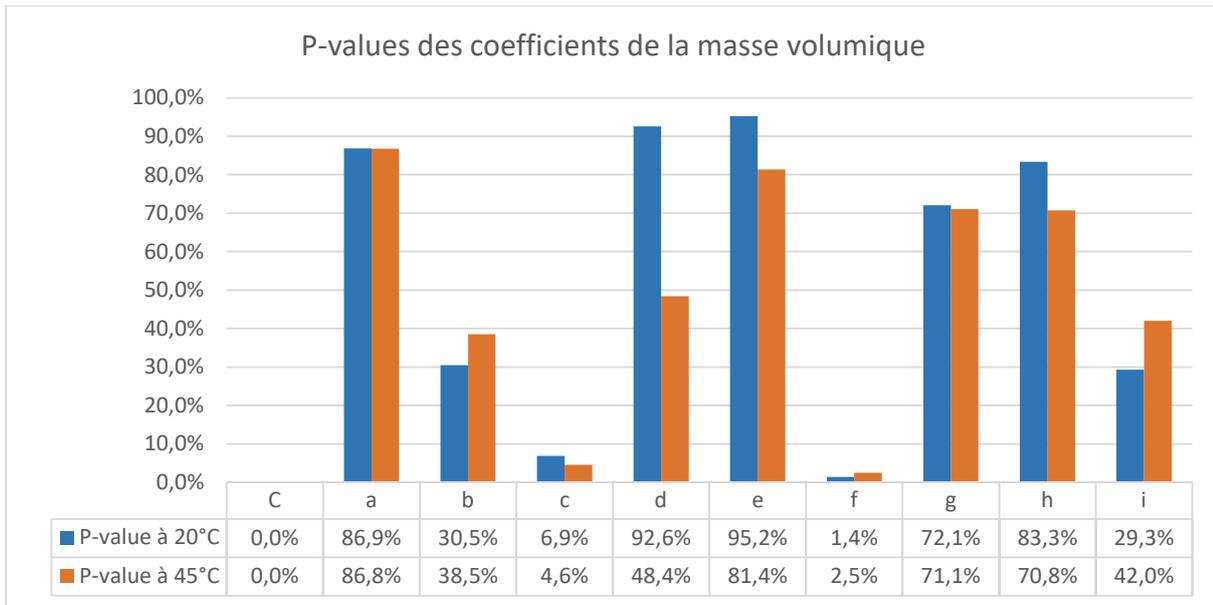


Figure III-22 Valeur des p-values des coefficients de l'équation modèle de la masse volumique pour les deux conditions de stockages.

### III 4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons utilisé un plan expérimental centré réduit afin d'étudier et d'optimiser un MAA. Le plan expérimental a permis d'étudier simultanément plusieurs paramètres de la solution d'activation supposés influencer la formulation d'un MAA. Ces paramètres sont le pourcentage massique de la solution d'activation (wt%), le ratio molaire ( $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Na}_2\text{O}}$ ) et le rapport E/L.

Avec seulement 20 formulations, cette technique a permis de produire des équations modèles intégrant l'influence des paramètres au premier ordre (coefficient linéaire a, b et c), second ordre (coefficient quadratique d, e et f) ainsi que leurs interactions (coefficient linéaire g, h et i). De plus, l'analyse des points centraux a servi à étudier la variabilité des résultats.

Dans un premier temps, l'influence de la cure et des paramètres de la solution ont été étudiés sur les propriétés de résistance mécanique. Des analyses de l'affaissement, de la porosité et de la densité ont également été réalisées, de même que des tests pour optimiser la phase liante du matériau à l'aide d'un indicateur de performance mécanique et d'émission de CO<sub>2</sub>.

Plusieurs points importants sont à retenir dans ce chapitre :

- L'analyse des points centraux a permis de valider plusieurs faits précédemment mis en évidence dans la littérature :
  - o La température a une influence positive sur les résistances mécaniques.
  - o L'utilisation d'une solution d'activation non commerciale est parfaitement justifiable avec des résultats de variabilité autour de 10%.
  
- Les valeurs de résistance mécanique maximales obtenues et leurs formulations associées sont présentées dans le Tableau III-7.
  
- L'étude des modèles a permis de démontrer :
  - o L'importance du ratio E/L pour toutes les formulations à l'instar des matériaux cimentaires.

## Optimisation de la phase liante par un plan d'expériences

- La pertinence du choix des paramètres variant dans le matériau, même si les formulations XII et XIV ont dû être exclues afin que les modèles aient des résultats exploitables.
- La formulation d'une solution de composition wt%=25,5, d'un rapport molaire  $n_{SiO_2}/n_{Na_2O} = 1,5$ , et d'un ratio E/L = 0,46. Le modèle a permis de prédire une empreinte carbone du matériau de 48,66 (kgCO<sub>2-e</sub>/m<sup>3</sup>)/MPa contre 49,90 (kgCO<sub>2-e</sub>/m<sup>3</sup>)/MPa pour les résultats expérimentaux.

Tableau III-7 Formulations ayant obtenues les performances mécaniques maximales et prédiction des valeurs de celles-ci par le modèle

		wt%	$n_{SiO_2}/n_{Na_2O}$	$m_{H_2O}/m_{Laitier}$	$R_{prédites}$ (Mpa)	$R_{réelles}$ (Mpa)
T° amb	<b>24 heures</b>	25	1	0,5	33,11	34,60
	<b>3 jours</b>	30	1,5	0,4	53,83	53,76
	<b>7 jours</b>	30	1,5	0,4	68,05	68,57
45°C	<b>3 jours</b>	30	0,5	0,6	79,31	76,88
	<b>7 jours</b>	30	0,5	0,6	82,83	82,49

# Chapitre IV    Modification de la charge granulaire

#### IV 1. Introduction

Dans un premier temps et afin de déterminer la faisabilité d'un matériau à base de sol argileux activé par une solution de silicate de sodium, une étude préliminaire a été réalisée. Le sol retenu pour ces essais est le « sol 2 » puisqu'il est celui qui présente la plus forte proportion de kaolinite potentiellement activable. Dans un premier temps, la potentielle activité chimique de ce sol avec différentes solutions d'activations a été étudiée via des tests de réactivité du sol. Dans un second temps, le comportement du sol activé a été étudié via la réalisation de différentes formulations. Les résultats obtenus lors de cette étude préliminaire ont conduit à certains choix méthodologiques du chapitre précédent.

Après optimisation de la phase liante présenté au 0, il a été étudié dans un second temps, les modifications physico-chimiques apportées par le remplacement de la charge granulaire par un sol argileux. Cette étude vise notamment à évaluer les avantages et désavantages de l'utilisation de matériaux locaux argileux, qui pourraient permettre de diminuer l'empreinte carbone finale du MAA. Pour cela, la masse de sable de référence (présenté dans le II 2 2) a été substitué à 50% et 100% par deux sols de nature différente (« sol 1 » et « sol 2 »), mais aussi à 100% par un sable normalisé, plus riche en particules fines, afin de déterminer l'impact de la granulométrie sur les résistances mécaniques. Ces formulations ont été présentées dans la partie II 3 2, et rappelées sur la Figure IV-1.

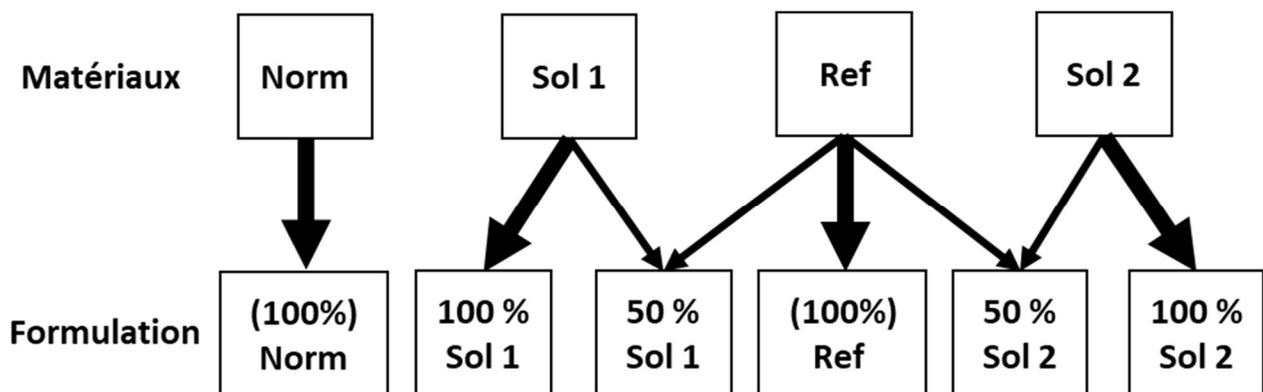


Figure IV-1 Présentation des six formulations permettant d'étudier les modifications physico-chimiques apportées par le remplacement de la charge granulaire

## Modification de la charge granulaire

L'impact du changement de squelette granulaire a été étudié à différentes échéances (7j et 28j) afin d'étudier l'évolution de la prise dans le temps. Des analyses des résultats mécaniques et thermogravimétriques ont ainsi été effectuées à 7 et 28 jours sur chacune des six formulations présentées ci-dessus. L'impact au jeune âge de ces nouveaux squelettes granulaires a été déterminé par une étude sur l'hydratation du liant.

### IV 2. Test de réactivité des sols

Des pâtes de sol de 25g tamisé à 2mm sont mélangés avec une solution de silicate de sodium. Les ratios des 5 formulations ainsi obtenues sont présentés dans le Tableau IV-1 ; le calcul de la quantité de silice et d'alumine disponible se basant sur une hypothèse de 50% de la masse de kaolinite disponible déterminée par ATG. Les phénomènes de prise sont ensuite accentués par une conservation des pâtes pendant trois jours dans une étuve à 50 °C, ce qui fait évaporer l'eau non liée. Les pâtes sont ensuite broyées manuellement au mortier pour avoir un passant à 80µm de 100%, puis analysées en ATG.

Tableau IV-1 Compositions chimique visées des pâtes pour les test de réactivité 1 à 5

	<b>T1</b>	<b>T2</b>	<b>T3</b>	<b>T4</b>	<b>T5</b>
$\frac{n\text{SiO}_2}{n\text{Al}_2\text{O}_3}$	3,66	9	9,7	10,2	10,9
$\frac{n\text{Na}_2\text{O}}{n\text{Al}_2\text{O}_3}$	0	1	2,7	3,8	5

La Figure IV-2 présente les résultats de l'analyse thermogravimétrique des pâtes de « sol 2 » activé par une solution de silicate de sodium. Tous les tests ont été normalisés par rapport au « Test 1 » afin d'éviter une surinterprétation des résultats due à une

## Modification de la charge granulaire

surabondance de solution dans les échantillons 2 à 5. L'eau restante dans le matériau est considérée comme non libre de par la conservation des échantillons à 50°C pendant 3 jours. Les résultats montrent que plus la teneur en solution d'activation est importante dans le matériau, plus la perte de masse à 550°C est faible et celle à 150°C est forte. Cette perte de masse est souvent attribuée à l'eau liée dans les gels de type C-(N)-A-S-H (Rosas-Casarez et al., 2014). L'argile contenue dans le « sol 2 » est bien activée par la solution, toutefois la création de gel semble atteindre un maximum pour la formulation F4, avec un pic d'argile inexistant à partir de cette formulation.

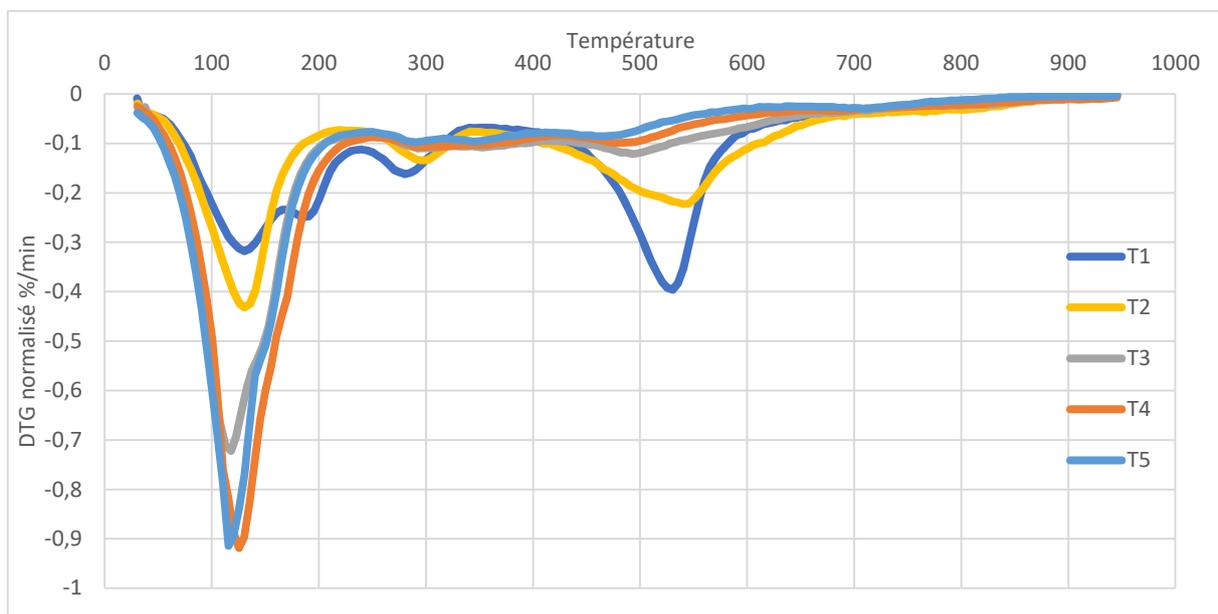


Figure IV-2 Courbes DTG des pâtes de « sol 2 » activé, en fonction de la température

### IV 3. Test de formulation

Le sol utilisé est le « sol 2 » tamisé à 2mm. Inspiré par la norme EN 196-1, 1800g de sol sont mélangés à 756g d'eau et à une quantité variable de solution d'activation pour obtenir 5 formulations de mortier de « sol 2 » activé aux ratios présentés dans le Tableau IV-2 (AFNOR, 2016a). La solution d'activation utilisée a une composition initiale de 22,5 g de SiO<sub>2</sub>, 375,5 g de NaOH et de 800 g de H<sub>2</sub>O.

## Modification de la charge granulaire

Tableau IV-2 Compositions visées des 5 formulations de mortier de « sol 2 » activés

	Formulation 1	Formulation 2	Formulation 3	Formulation 4	Formulation 5
<b>Solution (g)</b>	756	567	378	189	0
<b>Eau (g)</b>	0	189	378	567	756
$\frac{n\text{SiO}_2}{n\text{Al}_2\text{O}_3}$	5,18	4,75	4,46	4,08	3,86
$\frac{n\text{Na}_2\text{O}}{n\text{Al}_2\text{O}_3}$	14,70	11,00	7,35	3,68	0

### IV 3 1. Maniabilité

Le Tableau IV-3 présente les résultats obtenus lors des essais au mini-cône d'Abrams sur les formulations de « sol 2 » avec solution d'activation. Ces résultats montrent une plus faible maniabilité des mortiers contenant de plus grandes quantités de solutions d'activation, bien que les essais sur la formulation 2 ne se soient pas déroulés comme la norme le préconise. Ces résultats vont dans le sens de beaucoup d'observations sur les MAA, avec une maniabilité diminuée en présence de solution d'activation (Favier, 2014).

Tableau IV-3 Résultats de l'affaissement des Formulations 1 à 5

	Formulation 1	Formulation 2	Formulation 3	Formulation 4	Formulation 5
<b>Affaissement (cm)</b>	0	ND	4,5	9,5	11,5

### IV 3 2. Aspect visuel

La Figure IV-3 présente les éprouvettes 4x4x16cm juste après leur démoulage. Une importante fissuration et un important retrait dû à la dessiccation sont observés sur toutes les éprouvettes. Les croix rouges visibles sur la Figure IV-3 indiquent les morceaux

## Modification de la charge granulaire

d'échantillons avec une surface inférieure à 4x4 cm, et non utilisables pour les essais mécaniques. Pour les échantillons avec solution d'activation, l'apparition d'une couche de cristaux blanc sur la zone exposée à l'air libre est associée à la formation d'efflorescences. Cependant leur nature minéralogique n'a pas été déterminé.

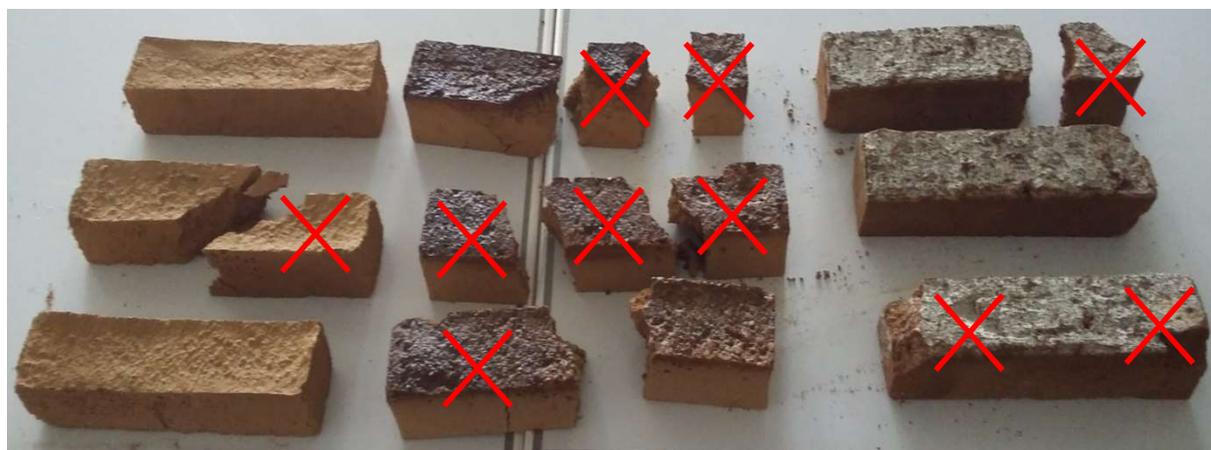


Figure IV-3 Aspect visuel des éprouvettes après démoulage. De gauche à droite les Formulations 5 ; 3 et 1. Les croix rouges indiquent les échantillons non utilisables.

### IV 3 3. Résistance mécanique

Le Tableau IV-4 présente les résultats obtenus lors des essais de résistance mécanique sur les éprouvettes de « Sol 2 » avec solution d'activation. Ces résultats montrent un accroissement des résistances mécaniques dans les échantillons à plus forte teneur en solution d'activation. Ces résultats concordent avec les résultats de la partie IV 2 qui montraient une activation du sol et la création d'un gel permettant une augmentation des résistances mécaniques.

Tableau IV-4 Résultats de la résistance mécanique en compression du « sol 2 » activé

	Formulation	Formulation	Formulation	Formulation	Formulation
	1	2	3	4	5
$\sigma$ (MPa)	1,8	1,6	0,9	0,4	0,3
Nombres d'échantillons testés	5	4	3	5	5

#### IV 4. Analyses photographique des MAA avec substitution par un squelette granulaire argileux

##### IV 4 1. Echantillons avec substitution par le « sol 2 » après coulage

La Figure IV-4 présente une photographie après malaxage des échantillons avec une substitution massique à 50% par le « sol 2 ». Le mélange après malaxage est très sec, de même que certains agrégats argileux non concassés. Ces observations ont également été observées sur les autres échantillons avec une substitution à 100% par le « sol 2 ».



*Figure IV-4 Echantillons avec substitutions à 50% par le « sol 2 »*

##### IV 4 2. Analyse des éprouvettes de MAA avec substitution par le « sol 1 » après rupture mécanique

les essais de ruptures en flexion sur des échantillons avec 50% de substitution par le « sol 1 » sont présentés en Figure IV-5. Nous constatons que les mélanges contiennent des amas d'argile qui pourraient favoriser la rupture mécanique sur cette zone de fragilité. Les mêmes observations ont été constatées pour les échantillons avec 100% de substitutions par le « sol 1 » présenté en Figure IV-6.. Dans ces échantillons, la matière activée n'est en effet pas parfaitement liée physiquement à ces amas argileux. Ces derniers peuvent donc être assimilés à une porosité ouverte qui facilite la propagation des fissures lors des essais de flexion.

## Modification de la charge granulaire



*Figure IV-5 Photographie des éprouvettes avec substitution à 50% par le « sol 1 » après essais de flexion 3 points*



*Figure IV-6 Photographie des éprouvettes avec substitution à 100% par le « sol 1 » après rupture mécanique*

#### IV 5. Propriétés mécaniques des MAA avec substitution par un squelette granulaire argileux

Les essais mécaniques ont été réalisés sur toutes les formulations suivant le protocole expérimental présenté en section II 3 2. Pour rappel, le « sol 1 » est un sol principalement sableux avec une légère proportion de particules fines argileuses. Le « sol 2 » est un sol composé principalement d'argile avec une proportion de particules fines plus importante.

##### IV 5 1. Essais de compression et de flexion à 7 jours

Les essais mécaniques à la compression et à la flexion à 7 jours de chaque formulation sont présentés dans la Figure IV-7. Il est toutefois important de noter que ces essais n'ont pu être réalisés sur les échantillons contenant le « sol 2 » dû à la non-prise. Cela est probablement dû à une surface spécifique importante des argiles et le manque d'eau comme le montre la Figure IV-4 présentée en partie IV 4 1.

Concernant les mortiers substitués avec du « sol 1 », les valeurs obtenues de résistance à la compression à 7j sont de 52,7 et 53,9 MPa. L'utilisation du « sol 1 » semble donc impacter les résistances mécaniques, même si la variabilité de ces résultats ne permet pas de l'affirmer.

En ce qui concerne la résistance à la flexion, aucune différence n'est visible entre les précédents échantillons, avec des valeurs comprises entre 8 et 8,7 MPa pour tous.

En ce qui concerne la résistance à la compression, aucune différence n'a été mise en évidence entre les mortiers à base de sable de référence et à base de sable normalisé ; avec des valeurs respectives de plus de 63,2 MPa et 65,9 MPa. Des résultats similaires à 7 jours ont été mis en évidence par Bilim et Atiş, sur des mortiers à activation alcaline de laitier de hauts fourneaux, avec une concentration en sodium de la solution de 6% et 8% ; et un rapport E/L de 0,5 à base de sable (référence et normalisé) (Bilim & Atiş, 2012). Les résultats de la résistance à la compression étaient respectivement de 62,7 MPa et 67,0 MPa. Dans le cadre de la formulation utilisée pour ce travail, cette concentration était plus élevée, étant de 10,3%, mais le rapport E/L était similaire (à 0,46), de même que le processus de conservation des échantillons (à température ambiante avec un taux d'humidité de  $65\pm 5\%$ ).

## Modification de la charge granulaire

Concernant la résistance à la flexion, les valeurs présentées dans l'article étaient de 5,9 MPa pour les deux solutions, des valeurs inférieures à celle mesurée ici, ce qui semble cohérent avec la concentration en sodium plus faible que la nôtre (Bilim & Atiş, 2012).

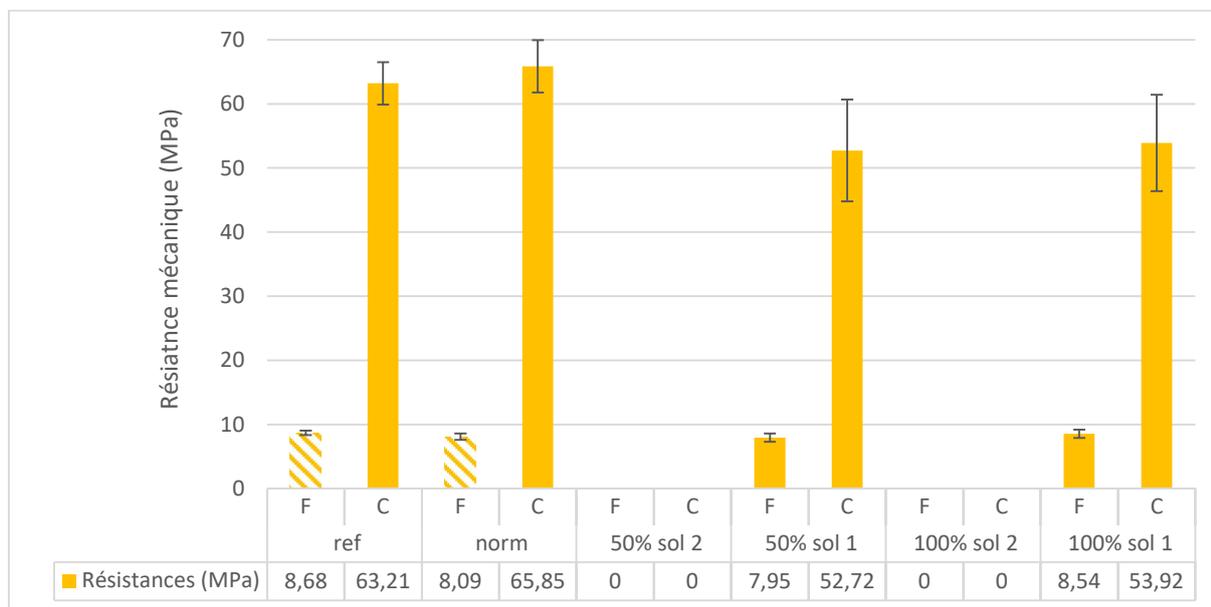


Figure IV-7 Valeurs des résistances mécaniques en compression et flexion à 7 jours (F: flexion ; C: Compression)

### IV 5 2. Essais de flexion et de compression à 28 jours

Les résultats des essais mécaniques à la compression et à la flexion à 28 jours de chaque formulation sont présentés dans la Figure IV-8. Il est important de noter que, tout comme à 7 jours, les échantillons ayant une substitution de 100% de la charge granulaire par du « sol 2 » ne présentaient aucune cohérence structurelle et les essais n'ont donc pu être réalisés sur ces derniers. Ces essais ont par contre pu être réalisés sur les échantillons ayant une substitution de 50% de la charge granulaire par du « sol 2 », mais les performances mécaniques à la compression ou à la flexion étaient médiocres et ne dépassaient pas les 0,4 MPa.

Les résistances mesurées pour les échantillons substitués à 50 ou 100% par du « sol 1 » semblent quant à elle, tout comme à 7 jours, bien inférieures aux autres échantillons, avec des résistances à 57,2 MPa et 54,43 MPa respectivement.

## Modification de la charge granulaire

Au niveau de la résistance à la flexion, aucune différence n'est visible entre les précédents échantillons, avec des valeurs comprises entre 7,5 MPa et 9,1 MPa pour tous. Aucune différence notable n'est visible par rapport aux valeurs à 7 jours.

Concernant la résistance à la compression, les tendances observées à 7 jours se confirment avec une résistance moyenne des échantillons à base de sable de référence de 76,5 MPa, tandis que celle des échantillons à base de sable normalisé était de 89,2 MPa. Contrairement aux essais à 7 jours, la différence est ici bien marquée et visible graphiquement. De manière intéressante, des résultats similaires à 28 jours ont été mis en évidence dans l'étude citée précédemment de Bilim et Atiş. Dans leur étude, les valeurs de résistance à la compression mesurées à 28 jours étaient de, 71,7 MPa et de 81,1 MPa (respectivement pour les solutions à 6% et 8%). En flexion, les résistances mesurées étaient respectivement de, 6,1MPa et 6,2 MPa, des valeurs inférieures à celle mesurées ici (Bilim & Atiş, 2012).

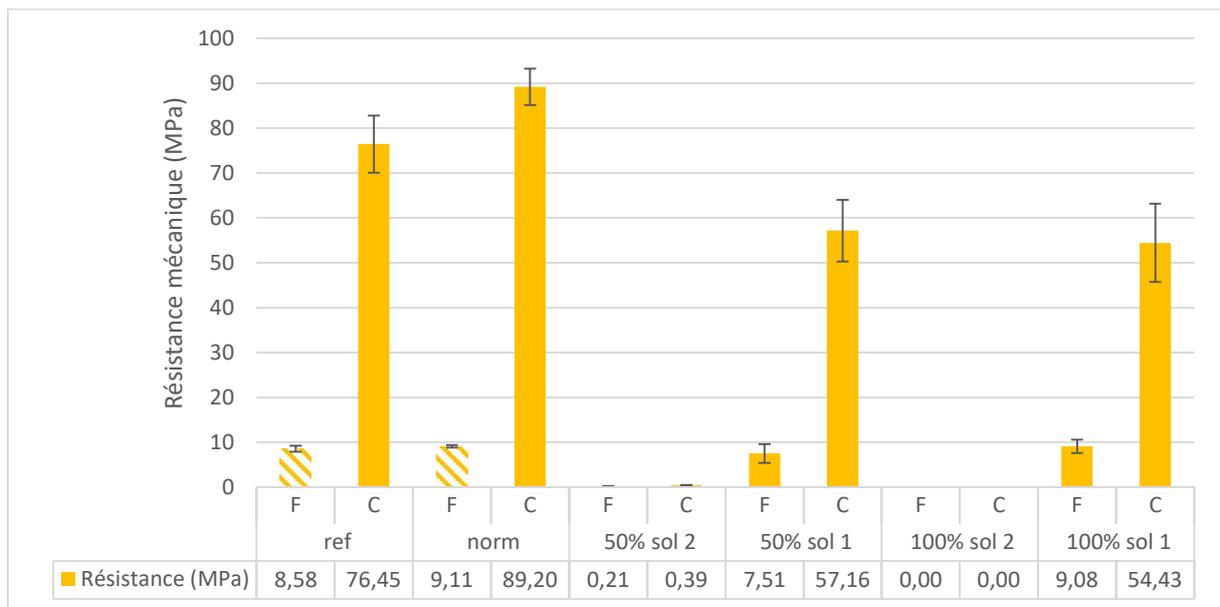


Figure IV-8 Valeurs des résistances mécaniques en compression et flexion à 28 jours (F: flexion ; C: Compression)

IV 6. Résultats de l'analyse thermogravimétrique des MAA avec substitution par un squelette granulaire argileux

IV 6 1. Analyses des résultats à 7 jours

La Figure IV-9 présente les courbes DTG à 7 jours des matériaux à squelette granulaire sableux (i.e., sable de référence et sable normalisé). Les pertes de masses supérieures à 1g/min entre 100°C et 150°C sont associées aux pertes d'eau liées aux gels tels que les C-A-S-H. Les pertes de masse de 0,10g/min à 720°C peuvent quant à elles être associées à une légère carbonatation des échantillons (Ferrero, 2018; Pouhet, 2015).

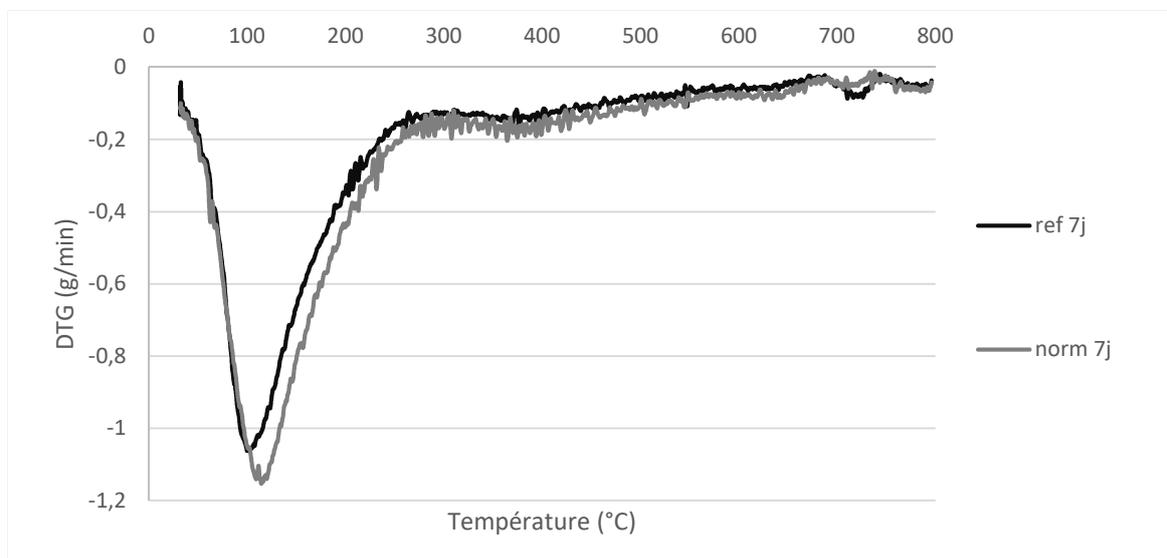


Figure IV-9 Courbes DTG à 7 jours des matériaux à squelette granulaire référence (ref) et normalisé (norm)

La Figure IV-10 présente les courbes DTG à 7 jours des matériaux avec substitution par le « sol 1 ». Des pertes de masse similaires y sont visibles aux environs de 100°C et 700°C.

## Modification de la charge granulaire

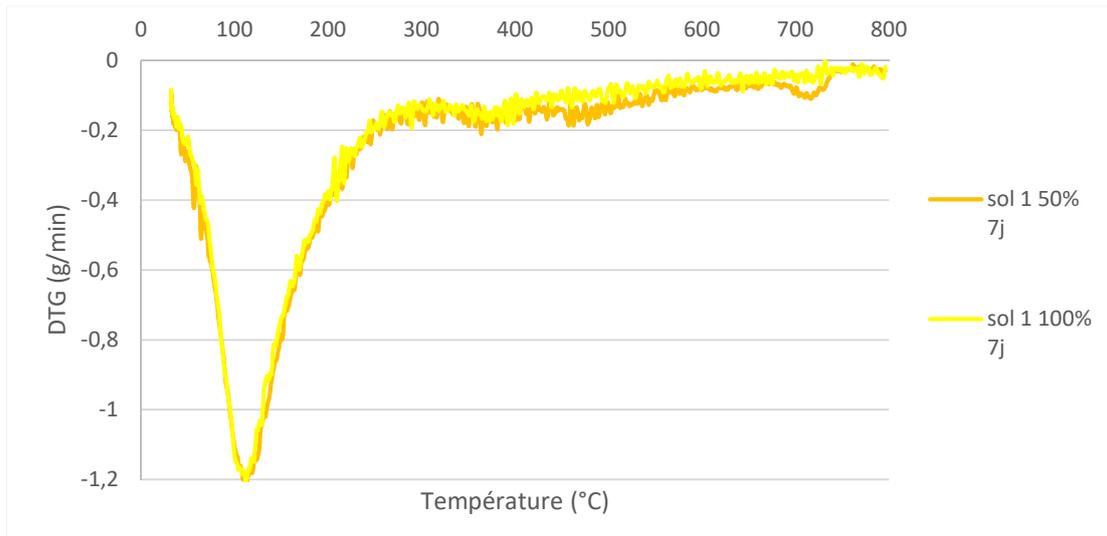


Figure IV-10 Courbes DTG avec substitution du squelette granulaire sableux par du « sol 1 » à 7 jours

La Figure IV-11 présente les courbes DTG à 7 jours des matériaux avec substitution par le « sol 2 ». Sur cette figure, le pic visible entre 100°C et 150°C est moindre que dans le cas des deux figures précédentes, avec des pertes de masse inférieures à 1g/min. Contrairement aux deux précédentes figures, des pics sont visibles à 280°C et 500°C ; ces derniers sont associés à la fraction argileuse du « sol 2 » et correspondent respectivement à de l'hydroxyde d'aluminium et à de la kaolinite. De façon cohérente, ces deux pics sont plus marqués dans le cas de la substitution à 100%, avec des pertes de masse passant de 0,20g/min à 0,38g/min à 280°C et de 0,25 à 0,50g/min à 500°C (Elimbi et al., 2011; Sato, 1987; Zhang et al., 2014).

## Modification de la charge granulaire

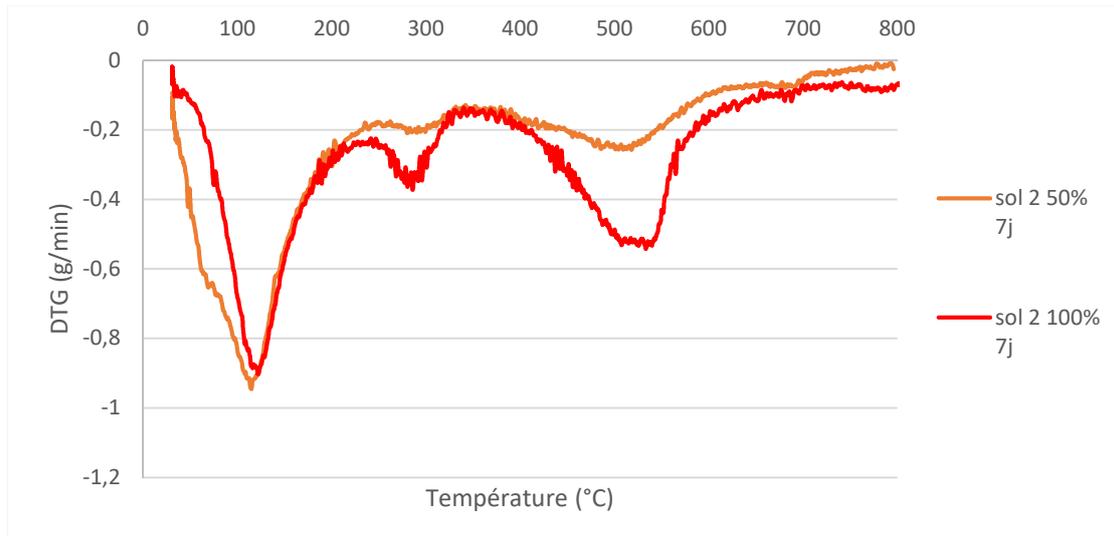


Figure IV-11 Courbes DTG avec substitution du squelette granulaire sableux par du « sol 2 » à 7 jours

### IV 6 2. Analyses des résultats à 28 jours

La Figure IV-12 présente les courbes DTG à 28 jours des matériaux à squelette granulaire sableux. Pour le sable de référence, tout comme à 7 jours (présenté dans la partie IV 6 1), les pertes de masses supérieures à 1g/min entre 100°C et 150°C sont associées aux pertes d'eau liées au gel tel que les C-A-S-H ; et celles de 0,10g/min à 720°C peuvent être associées à une légère carbonatation des échantillons. En ce qui concerne le sable normalisé, ces pertes de masses sont beaucoup moins importantes mais le profil général de la courbe reste très similaire à celle de la Figure IV-9 et aux échantillons de référence, ce qui indique l'absence de perturbation chimique due à l'emploi d'un sable différent. Il est à noter que ce profil est probablement lié au traitement des formulations qui a été retardé par la crise sanitaire de 2020. Leur longue conservation sous vide a modifié la structure des C-A-S-H ; l'eau chimiquement liée à l'origine de la détection des CASH lors de l'analyse thermogravimétrique semble ici s'être évaporé à la suite de ce traitement.

## Modification de la charge granulaire

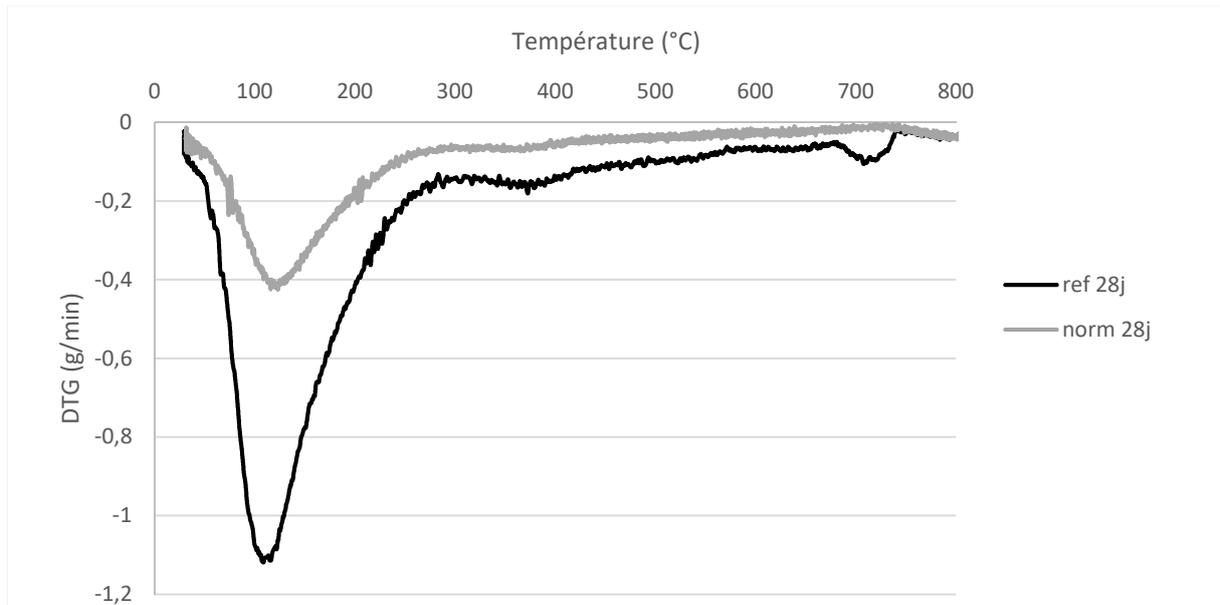


Figure IV-12 Courbes DTG à 28 jours des matériaux à squelette granulaire sableux

La Figure IV-13 présente les courbes DTG à 28 jours des matériaux avec substitution par le « sol 1 ». De manière intéressante, des pertes de masse similaires aux environs de 100°C, mais plus marquées, y sont observables.

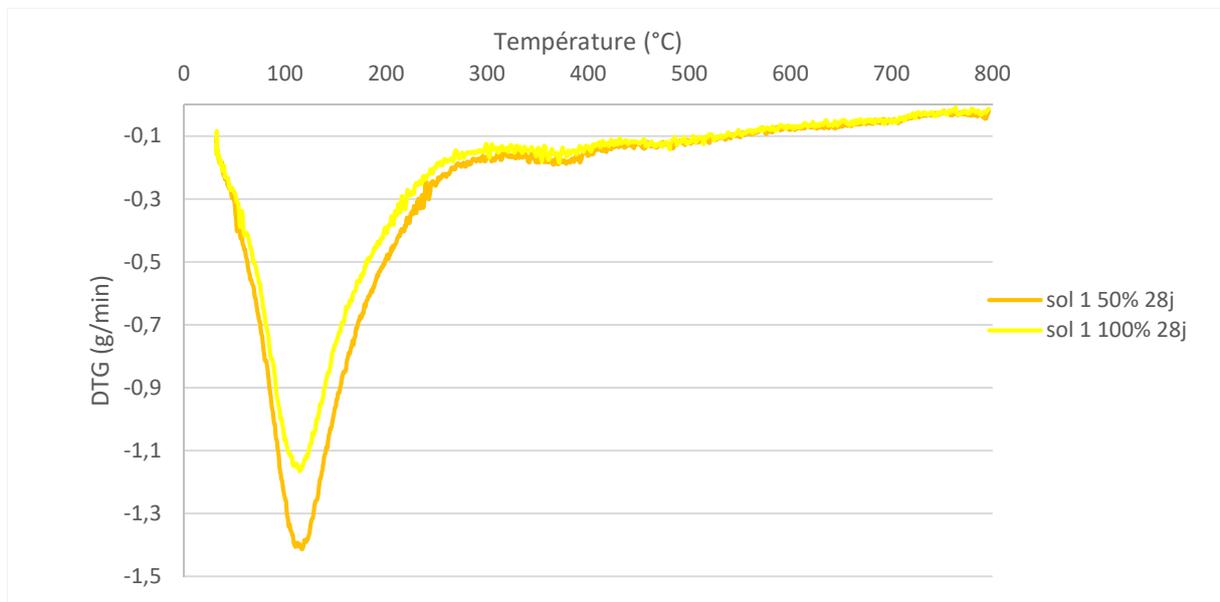


Figure IV-13 Courbe DTG à 28 jours avec substitution du squelette granulaire sableux par du « sol 1 »

## Modification de la charge granulaire

La Figure IV-14 présente les courbes DTG à 28 jours des matériaux avec substitution par le « sol 2 ». Sur cette figure, le pic visible entre 100°C et 150°C est moindre que dans le cas des deux figures précédentes, avec des pertes de masse supérieures à 1g/min pour le sable substitué à 100% par du « sol 2 », et inférieures pour celui substitué à 50%. Contrairement aux deux précédentes figures, mais de façon identique à 7 jours, des pics sont visibles à 280°C et 500°C ; ces derniers sont associés à la fraction argileuse du « sol 2 » et correspondent respectivement à de l'hydroxyde d'aluminium et à de la kaolinite. De façon cohérente, ces deux pics sont moins marqués dans le cas de la substitution à 100%, avec des pertes de masse passant de 0,30g/min à 0,15g/min à 280°C et à 0,50g/min pour les deux formulations à 530°C. Cependant, le traitement des échantillons ayant été retardé, leur longue conservation sous vide partiel a modifié la présence chimique des espèces dans les formulations avec substitution par du « sol 2 » à 100%. La conservation sous vide peut en effet dégrader les espèces chimiques présentes en facilitant le départ d'eau plus faiblement lié.

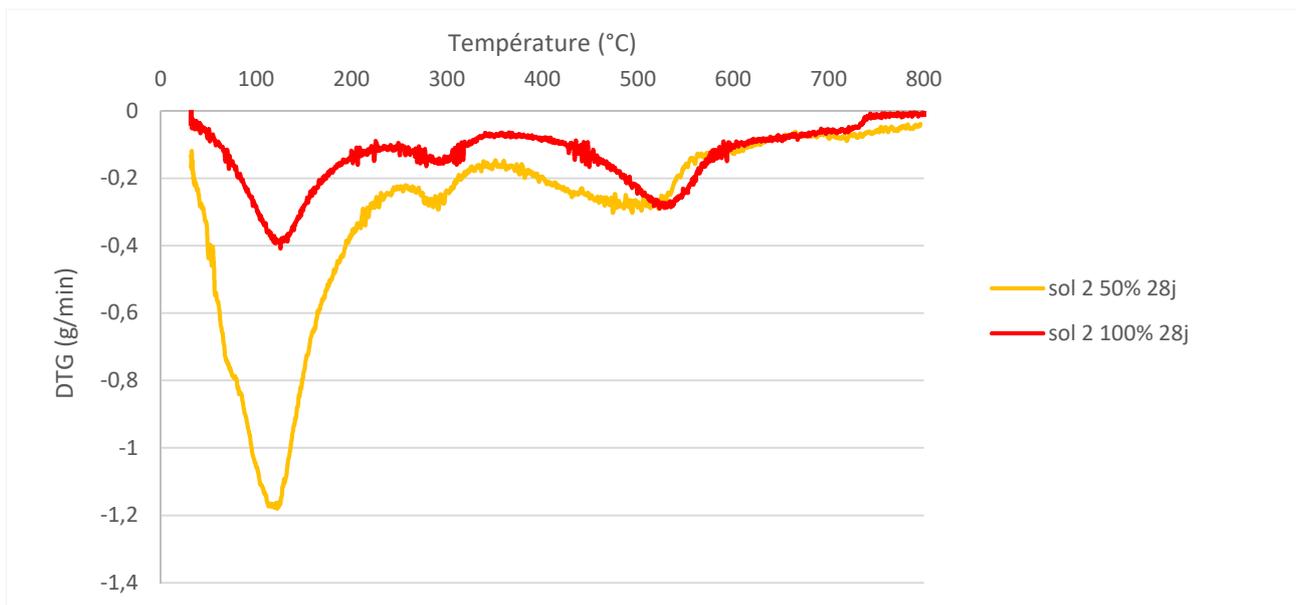


Figure IV-14 Courbe DTG à 28 jours avec substitution du squelette granulaire sableux par du « sol 2 »

Pour les deux échéances, tous les profils thermogravimétriques des échantillons sont très similaires. Ces résultats semblent cohérents avec la littérature, montrant que les résistances

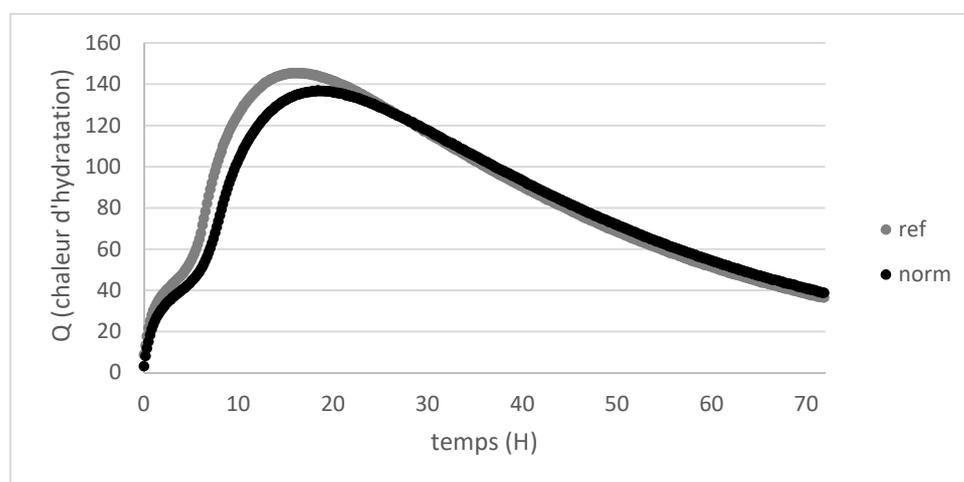
mécaniques des MAA peuvent être déterminées dès 7 jours ; il est donc probable que la majorité des réactions de prises aient déjà eu lieu, d'où une absence de différences à 7 et 28 jours entre ces échantillons (Pouhet, 2015).

### IV 7. Résultats de la calorimétrie semi-adiabatique (calorimètre de Langavant) des MAA avec substitution par un squelette granulaire argileux

Le protocole d'essais du calorimètre de Langavant a été présenté en partie II 3 6. Ces essais ont été réalisés suivant la norme En 196-9 (AFNOR, 2010). La Figure IV-15 présente les dégagements de chaleur par gramme de laitier sur 72 heures pour les formulations à squelette granulaire sableux. Ces dégagements de chaleur sont produits lors de l'activation alcaline du laitier. Nous constatons trois phases:(Alonso & Palomo, 2001; Chithiraputhiran & Neithalath, 2013; Zhu, 2020) :

- De  $t_0$  à  $t_{0+1h30}$  un accroissement rapide de la chaleur libérée correspondant à la dissolution du laitier par la solution d'action ;
- Entre  $t_{0+1h30}$  et  $t_{0+4h}$  un ralentissement de la libération de chaleur ;
- A partir de  $t_{0+4h}$  une nouvelle augmentation des activités chimiques jusqu'à atteindre un pic aux alentours de  $t_{0+17h}$  /  $t_{0+20h}$  après introduction de la solution dans le laitier correspondant à la création des hydrates et des gels ;
- Finalement, après  $t_{0+20h}$ , la chaleur libérée dans le milieu ambiant se dissipe.

La chaleur maximale dégagée par l'essai avec sable de référence est de 131,4 J/g<sub>laitier</sub> et de 136,9 J/g<sub>laitier</sub> avec sable normalisé.



## Modification de la charge granulaire

Figure IV-15 Courbes calorimétriques des matériaux à squelette granulaire sableux (Q en J/g<sub>laitier</sub>)

La Figure IV-16 présente les dégagements de chaleur par grammes de laitier sur 72 heures pour les formulations avec substitution par le « sol 1 ». Les mêmes phases que ceux des échantillons à squelette granulaire sableux sont constatées ; avec une dissolution des espèces, un ralentissement des activités chimiques et la formation des hydrates. Pour les essais avec substitution à 50% ou 100% par le « sol 1 », les maximums observés sont de 115,0 J/g<sub>laitier</sub> et 111,7 J/g<sub>laitier</sub>.

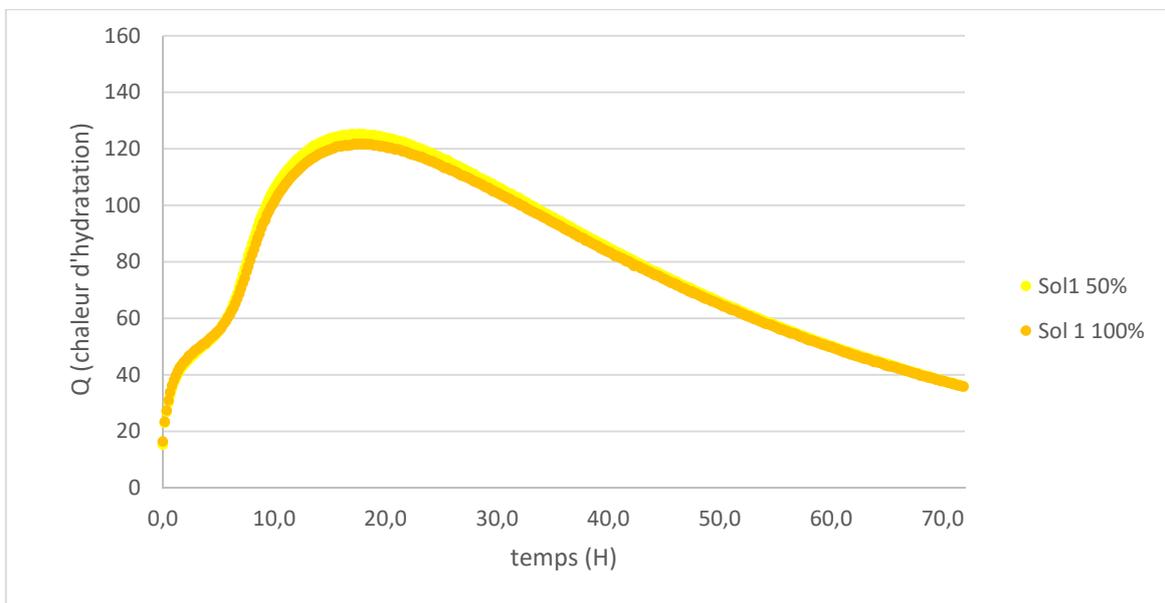


Figure IV-16 Courbe calorimétrique avec substitution par le « sol 1 » (Q en J/g<sub>laitier</sub>)

Pour les essais avec substitution par le « sol 2 » présentés en Figure IV-17, une première phase identique de dissolution du laitier est observée. Dans le cas d'une substitution à 50% du sable de référence par du « sol 2 », la seconde phase est beaucoup plus longue. La reprise des activités chimiques ne reprend qu'à  $t_{0+20h}$ . Après le début de la formation des hydrates, la troisième phase dure quant à elle jusqu'à  $t_{0+40h}$ , avec un pic à 43,7 J/g<sub>laitier</sub>.

Dans le cas d'une substitution à 100% du sable de référence par du « sol 2 », il n'y plus de libération de chaleur passée la première phase de dissolution des espèces, et le maximum de chaleur émise est de 17,8 J/g<sub>laitier</sub>. Pour cet échantillon, il y a une absence totale de

## Modification de la charge granulaire

reprise d'activité chimique qui pourrait être expliquée par une absorption de l'eau lors de la fraction argileuse du sol.

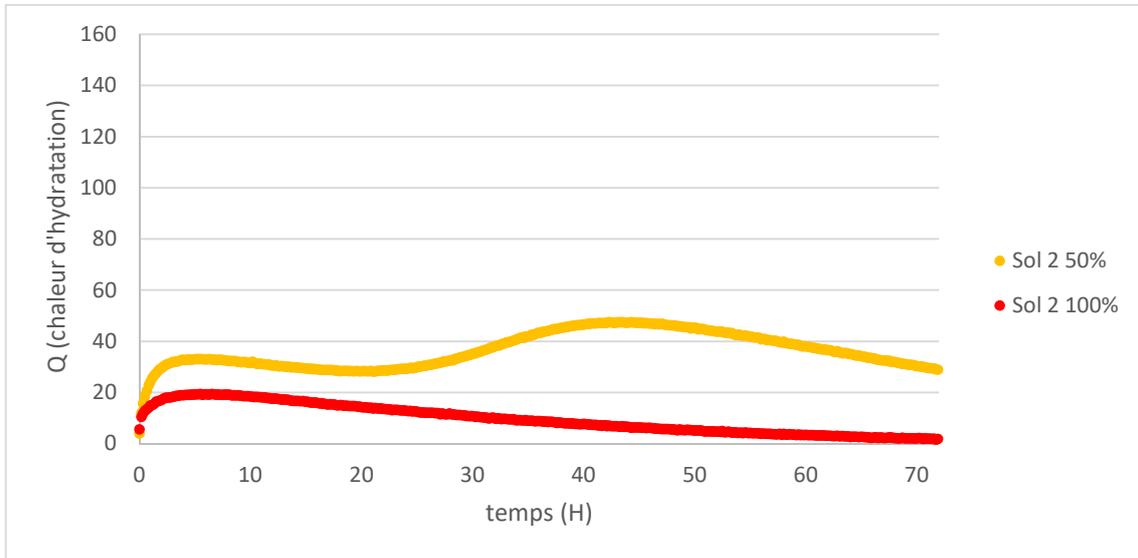


Figure IV-17 Courbe calorimétrique avec substitution par le « sol 2 » ( $Q$  en  $J/g_{\text{laitier}}$ )

De façon intéressante, les études de Chithiraputhiran et Zhu ont présenté des profils de calorimétrie similaires avec des pics compris entre 8 et 20 heures pour les matériaux conservés à température ambiante ( $20^{\circ}\text{C} - 25^{\circ}\text{C}$ ). De plus, dans le cas des MAA à base de laitiers, Zhu suppose que la libération des ions  $\text{Ca}^{+}$  serait liée aux retards dans l'obtention des performances mécaniques. Dans notre cas, il est possible que la solution d'activation ait permis un relargage des ions  $\text{Ca}^{+}$  contenues dans les argiles, entraînant ainsi des retard de réaction (Chithiraputhiran & Neithalath, 2013; Zhu, 2020). Ces retards pourraient également être dus, à l'instar des matériaux cimentaires, à une absence d'eau nécessaire à la réaction puisqu'ici, et comme présenté précédemment, les matériaux utilisés dans le cadre des substitutions par sol argileux sont très secs, comme montré en partie IV 4 1. Cela expliquerait que des réactions chimiques aient été observées pour les échantillons avec substitution à 50%, mais pas pour les échantillons avec substitution à 100%.

### IV 8. Conclusion

La substitution d'un squelette granulaire sableux par un sol argileux a été étudiés dans ce chapitre.

Les tests de formulations sur éprouvette 4x4x16cm montrent que l'utilisation directe du « sol 2 » activé est peu aisée. En effet, il présente de gros problèmes de fissuration au démoulage, ainsi que des difficultés pour le dosage précis des composés réactifs, et une résistance mécanique en compression faible, avec un maximum à 1,8 MPa. Il semble donc plus pertinent, dans l'optique d'une activation in-situ des terres excavées, d'utiliser les sols en tant que squelette granulaire couplé à un précurseur réactif. De plus, l'utilisation des ratios molaires pour la composition des MAA n'est possible que lorsque l'hypothèse sur la quantité de la kaolinite réactive est posée, bien que sa fiabilité reste à démontrer.

Une telle substitution pourrait probablement diminuer le bilan carbone en utilisant des matériaux locaux, toutefois la substitution partielle ou complète par un sol argileux semble conduire à une modification des propriétés physico-chimiques du matériau. De plus, et à titre de comparaison, une substitution par un nouveau squelette granulaire sableux a aussi été réalisée.

La substitution du sable de référence par un sable normalisé semble donner des résultats mécaniques supérieurs. A 28 jours, ils sont de 76,5 MPa pour les échantillons de références contre 89,2 MPa pour les échantillons normalisés, tandis qu'aucun changement n'a été observé pour les profils thermogravimétrique et calorimétrique aux différentes échéances. Ainsi, l'utilisation d'un squelette granulaire siliceux plus fin semble impacter positivement les résistances mécaniques.

Une substitution par un sol faiblement argileux semble diminuer les performances mécaniques en flexion et en compression. Cette baisse de performance est probablement liée aux agrégats argileux contenus dans le matériau qui agissent comme porosité ouverte très importante et permettent la propagation de fissures dans le matériau. Cette hypothèse s'appuie sur la faible différence existant entre les résultats calorimétriques des squelettes sans substitution et avec substitution par le « sol 1 ». Il n'est cependant pas à exclure qu'une partie de l'eau ait pu être absorbée par le sol argileux sec, ce qui l'aurait rendue indisponible

## Modification de la charge granulaire

pour les réactions chimiques. On pourrait aussi proposer, que l'augmentation de la concentration en aluminium apporté par les argiles puisse être à l'origine des diminutions de résistance mécanique.

Une substitution par un sol fortement argileux entraîne, lui, une absence de résistances mécaniques aux différentes échéances. Ce phénomène pourrait s'expliquer par l'absence d'eau nécessaire à la réaction chimique puisque peu de dégagements de chaleur n'a été observé en calorimétrie. De même que précédemment une trop forte concentration des espèces issues des argiles perturberaient grandement la prise.

En perspective de ce travail, afin de mieux comprendre ces différents mécanismes et de pallier au manque d'eau dans les matériaux contenant un sol argileux, une substitution par des sols humides ou préalablement saturés en eau pourrait être envisagée.



# Conclusions générales et perspectives

## Conclusions générales et perspectives

Tout au long de ce manuscrit de thèse, diverses conclusions ont été présentées pour cette étude ; cette conclusion générale en est le résumé.

Dans le premier chapitre, l'étude bibliographique a permis de mettre en évidence dans le cadre des Matériaux à Activation Alcaline (MAA) l'importance de certains ratio molaire ( $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}$ ), ainsi que celle de la cure thermique dans l'obtention de meilleures performances mécaniques.

Le troisième chapitre a quant à lui permis de mettre en évidence que l'activation et l'utilisation de sol argileux activé était complexe et hasardeuse, et ne permettait donc pas la réalisation d'échantillons à propriétés mesurables et renouvelables. Néanmoins la présence d'un gel a été détecté, mais sa composition chimique et minéralogique n'a pas été déterminée avec précision. Une analyse par diffraction au rayon X, et une analyse de la matrice au microscope pourrait ouvrir des pistes de réflexion sur l'activation de sol argileux.

La fiabilité de l'utilisation d'un plan d'expériences et d'une solution d'activation « artisanale » pour des MAA a été démontrée dans le cadre du chapitre 4. Le dépouillement des résultats du plan d'expériences a permis de valider l'importance de la cure thermique pour l'obtention de meilleures performances mécaniques, de même que l'importance du ratio massique eau sur liant (E/L) dans ce cas. Ce chapitre a également présenté la formulation de plusieurs solutions d'activation ayant servi de base à des mortiers aux meilleures résistances en compression simple. Au final, une solution de composition  $\text{wt}\%=25,5$  ; d'un rapport molaire  $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Na}_2\text{O}} = 1,5$  ; et d'un ratio  $E/L = 0,46$  a servi de base à la réalisation d'un mortier à optimisation mécanique et environnementale. Le modèle prédictif ayant servi à l'élaboration de cette formulation prévoyait un résultat de  $48,66 \text{ (kg}_{\text{CO}_2\text{-e}}/\text{m}^3)/\text{MPa}$ , et les essais ont permis d'obtenir une valeur de  $49,90 \text{ (kg}_{\text{CO}_2\text{-e}}/\text{m}^3)/\text{MPa}$ .

Le cinquième chapitre a permis de mettre en évidence que la substitution du squelette granulaire sableux des mortiers par des squelettes argileux ne semblait pas concluante puisque leurs performances mécaniques étaient diminuées. Pour des matériaux peu argileux la baisse des résistances mécaniques pourrait avoir une origine physique, l'apport d'argile pouvant être assimilé à une augmentation de la porosité ouverte qui va fragiliser le matériau. Pour des matériaux à forte teneur en argile, une absence de réaction chimique lors de la prise était présente. Dans tous les cas l'utilisation d'un sol sec argileux semble être à l'origine des différents problèmes observés.

## Conclusions générales et perspectives

Afin de poursuivre ces recherches, il a noté que, dans le troisième chapitre, la présence d'un gel a été détecté, mais que sa composition chimique et minéralogique n'a pas été déterminée avec précision. Une analyse par diffraction au rayon X, et une analyse de la matrice au microscope pourraient ouvrir des pistes de réflexion sur l'activation de sol argileux. De même, dans le cinquième chapitre, il semblerait adéquat de préalablement humidifier ou saturer en eau ce type de sol dans le cadre de futures études sur l'utilisation de sol argileux dans des MAA. Il serait aussi intéressant de connaître précisément la composition chimique et minéralogique ainsi que la répartition des espèces au sein d'une matrice contenant des éléments argileux.



## Références bibliographiques

## Références bibliographiques

- Abdel-Ghani, N. T., Elsayed, H. A., & AbdelMoied, S. (2016). Geopolymer synthesis by the alkali-activation of blastfurnace steel slag and its fire-resistance. *HBRC Journal*.  
<https://doi.org/10.1016/j.hbrcj.2016.06.001>
- AFNOR. (2003). *NF ISO 14507*.
- AFNOR. (2006). *NF ISO 11464*.
- AFNOR. (2009). *NF EN ISO 11885*.
- AFNOR. (2010). *EN 196-9*.
- AFNOR. (2012a). *NF EN 16174*.
- AFNOR. (2012b). *NF EN 450-1*.
- AFNOR. (2016a). *EN 196-1*.
- AFNOR. (2016b). *NF EN 14582*.
- AFNOR. (2019a). *NF ISO 20977*.
- AFNOR. (2019b). *NF EN 15804+A2*.
- Al Bakri Abdullah, M. M., Kamarudin, H., Khairul Nizar, I., Bnhussain, M., Zarina, Y., & Rafiza, A. R. (2011). Correlation between Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>3</sub>/NaOH Ratio and Fly Ash/Alkaline Activator Ratio to the Strength of Geopolymer. *Advanced Materials Research*. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.341-342.189>
- Alonso, S., & Palomo, A. (2001). Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures : Influence of temperature, activator concentration and solids ratio. *Materials Letters*, 47(1), 55-62.
- Aslan, N. (2008). Application of response surface methodology and central composite rotatable design for modeling and optimization of a multi-gravity separator for chromite concentration. *Powder Technology*.  
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2007.10.002>

## Références bibliographiques

- ASTM. (2017). *ASTM C618*.
- Audo, M. (2013). *Evaluation du potentiel rhéologique d'huiles issues de microalgues pour des applications en tant que matériaux de substitution aux bitumes* [Thèse]. Université de Nantes.
- Barbosa, V. F., MacKenzie, K. J., & Thaumaturgo, C. (2000). Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica : Sodium polysialate polymers. *International Journal of Inorganic Materials*.  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1466604900000416>
- Besse, P. (2003). *Pratique de la modélisation statistique*. Laboratoire statistique et probabilité.
- Bilim, C., & Atiş, C. D. (2012). Alkali activation of mortars containing different replacement levels of ground granulated blast furnace slag. *Construction and Building Materials*.  
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.10.018>
- Boss, C. B., & Fredeen, K. J. (2004). *Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry* (3rd éd.). Perkin Elmer Life and Analytical Sciences.
- Box, G. E. P., & Hunter, J. S. (1956). Multi-factor experimental designs for exploring response surfaces. *The Annals of Mathematical Statistics*.
- Cai, L., Wang, H., & Fu, Y. (2013). Freeze–thaw resistance of alkali–slag concrete based on response surface methodology. *Construction and Building Materials*.  
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.07.045>
- Chauvot, M. (2020, février 26). *Quand le ciment et l'acier verdissent par un artifice de comptage du CO2*. <https://www.lesechos.fr/industrie-services/immobilier-btp/quand-le-ciment-et-lacier-verdissent-par-un-artifice-de-comptage-du-co2-1175912>

## Références bibliographiques

- Chithiraputhiran, S., & Neithalath, N. (2013). Isothermal reaction kinetics and temperature dependence of alkali activation of slag, fly ash and their blends. *Construction and Building Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.03.061>
- Crossin, E. (2015). The greenhouse gas implications of using ground granulated blast furnace slag as a cement substitute. *Journal of Cleaner Production*. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.02.082>
- Davidovits, J. (1994). *Properties of geopolymer cement*.
- Davidovits, J. (2014). Ciments géopolymères. In *Techniques de l'ingénieur*.
- Duxson, P. (2006). *The structure and thermal evolution of metakaolin geopolymers* [Thèse]. University of Melbourne, Department of Chemical and Biomolecular Engineering.
- Duxson, P., Fernández-Jiménez, A., Provis, J. L., Lukey, G. C., Palomo, A., & van Deventer, J. S. J. (2007). Geopolymer technology: The current state of the art. *Journal of Materials Science*. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0637-z>
- Duxson, P., Provis, J. L., Lukey, G. C., & van Deventer, J. S. J. (2007). The role of inorganic polymer technology in the development of 'green concrete'. *Cement and Concrete Research*. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.08.018>
- Elimbi, A., Tchakoute, H. K., & Njopwouo, D. (2011). Effects of calcination temperature of kaolinite clays on the properties of geopolymer cements. *Construction and Building Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.12.055>
- Facheco-Torgal, F., Labrincha, J. A., Leonelli, C., Palomo, A., & Chindaprasirt, P. (Éds.). (2015). *Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes*.
- Favier, A. (2014). *Mécanisme de prise et rhéologie de liants géopolymères modèles* [Thèse]. Université Paris-Est.

## Références bibliographiques

- Fernández-Jiménez, A., Palomo, J. G., & Puertas, F. (1999). Alkali-activated slag mortars Mechanical strength behaviour. *Cement and Concrete Research*, 9. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00154-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00154-4)
- Ferrero, M.-A. (2018). *Colonisation et biodétérioration des bétons en milieu marin : Mise au point d'essais en laboratoire et influence de la composition chimique du matériau cimentaire* [Thèse]. Université de Normandie.
- Gallias, J.-L., Cousture, A., Forest, F., & Pichat, P. (2015, novembre 5). *Etude de l'activation du filler calcaire par l'hydroxyde de sodium*. NoMaD, Mines Douai.
- Georges, V. (2017). *Comportement de matériaux cimentaires en eau douce naturelle : Analyse de l'influence des micro-organismes* [Thèse]. Université de Lorraine.
- Gluzicki, F. (2020, septembre 30). AFGC : Le bilan carbone du laitier de hauts fourneaux interrogé. *Process industriels*. <https://www.acpresse.fr/afgc-bilan-carbone-laitier-hauts-fourneaux-interroge/>
- Golub, G. H., Heath, M., & Wahba, G. (1979). Generalized Cross-Validation as a Method for Choosing a Good Ridge Parameter. *Technometrics*. <https://doi.org/10.2307/1268518>
- Gunasekara, C., Law, D. W., Setunge, S., & Sanjayan, J. G. (2015). Zeta potential, gel formation and compressive strength of low calcium fly ash geopolymers. *Construction and Building Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.175>
- Guo, X., Shi, H., & Dick, W. A. (2010). Compressive strength and microstructural characteristics of class C fly ash geopolymer. *Cement and Concrete Composites*. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.11.003>
- Habert, G., d'Espinose de Lacaillerie, J. B., & Roussel, N. (2011). *Journal of Cleaner Production*. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.03.012>

## Références bibliographiques

- Heath, A., Paine, K., & McManus, M. (2014). Minimising the global warming potential of clay based geopolymers. *Journal of Cleaner Production*. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.04.046>
- Hosan, A., Haque, S., & Shaikh, F. (2016). Compressive behaviour of sodium and potassium activators synthesized fly ash geopolymer at elevated temperatures : A comparative study. *Journal of Building Engineering*. <https://doi.org/10.1016/j.job.2016.10.005>
- Idrissi, A. C. E. (2016). *Géopolymérisation et activation alcaline des coulis d'injection : Structuration, micromécanique et résistance aux sollicitations physico-chimiques* [Thèse, Ecole centrale Nantes]. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02193725>
- Jensen, O. M., & Hansen, P. F. (2001). Water-entrained cement-based materials I. Principles and theoretical background\$. *Cement and Concrete Research*, 8.
- Judd, C. M., McClelland, G. H., Ryan, C. S., Muller, D., & Yzerbyt, V. (2018). *Analyse des données : Une approche par comparaison de modèles*. De Boeck Supérieur.
- Kamalloo, A., Ganjkhanelou, Y., Aboutalebi, S. H., & Nouranian, H. (2010). *Modeling of compressive strength of metakaolin based geopolymers by the use of artificial neural network*.
- Komljenović, M., Baščarević, Z., & Bradić, V. (2010). Mechanical and microstructural properties of alkali-activated fly ash geopolymers. *Journal of Hazardous Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.064>
- Krizan, D., & Zivanovic, B. (2002). Effects of dosage and modulus of water glass on early hydration of alkali-slag cements. *Cement and Concrete Research*. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00717-7](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00717-7)

## Références bibliographiques

- Lee, N. K., Koh, K. T., Kim, M. O., An, G. H., & Ryu, G. S. (2017). Physicochemical changes caused by reactive MgO in alkali-activated fly ash/slag blends under accelerated carbonation. *Ceramics International*. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.06.119>
- 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. *Cement and Concrete Composites*. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.06.004>
- Lee, W. K. W. (2002). The effect of ionic contaminants on the early-age properties of alkali-activated fly ash-based cements. *Cement and Concrete Research*.
- Lesueur, C. (2019, octobre 25). Avec 60% de déblais inutilisés, le Grand Paris Express peine à tenir ses promesses. *Le Parisien*. <https://www.leparisien.fr/info-paris-ile-de-france-oise/transports/avec-60-de-deblais-inutilises-le-grand-paris-express-peine-a-tenir-ses-promesses-25-10-2019-8180550.php>
- Lothenbach, B., Scrivener, K., & Hooton, R. D. (2011). Supplementary cementitious materials. *Cement and Concrete Research*. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.12.001>
- Magniont, C. (2010). *Contribution à la formulation et à la caractérisation d'un écomatériau de construction à base d'agroressources* [Thèse]. Université Toulouse III-Paul Sabatier.
- Manzano, H., Dolado, J. S., Griebel, M., & Hamaekers, J. (2008). A molecular dynamics study of the aluminosilicate chains structure in Al-rich calcium silicate hydrated (C-S-H) gels. *Physica Status Solidi (a)*. <https://doi.org/10.1002/pssa.200778175>
- McLellan, B. C., Williams, R. P., Lay, J., van Riessen, A., & Corder, G. D. (2011). Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary portland cement. *Journal of Cleaner Production*. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.02.010>

## Références bibliographiques

- Mellado, A., Catalán, C., Bouzón, N., Borrachero, M. V., Monzó, J. M., & Payá, J. (2014). Carbon footprint of geopolymeric mortar : Study of the contribution of the alkaline activating solution and assessment of an alternative route. *RSC Adv.* <https://doi.org/10.1039/C4RA03375B>
- Myers, R. J., Bernal, S. A., San Nicolas, R., & Provis, J. L. (2013). Generalized Structural Description of Calcium–Sodium Aluminosilicate Hydrate Gels : The Cross-Linked Substituted Tobermorite Model. *Langmuir*. <https://doi.org/10.1021/la4000473>
- Najafi Kani, E., Allahverdi, A., & Provis, J. L. (2012). Efflorescence control in geopolymer binders based on natural pozzolan. *Cement and Concrete Composites*. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.07.007>
- Palomo, A., Grutzeck, M. W., & Blanco, M. T. (1999). Alkali-activated fly ashes : A cement for the future. *Cement and concrete research*.
- Palomo, A., Krivenko, P., Garcia-Lodeiro, I., Kavalerova, E., Maltseva, O., & Fernández-Jiménez, A. (2014). A review on alkaline activation : New analytical perspectives. *Materiales de Construcción*. <https://doi.org/10.3989/mc.2014.00314>
- Pardoux, C. (1982). Sur la sélection de variables en régression multiple : Une mise au point. *Cahiers du Bureau universitaire de recherche opérationnelle. Série Recherche*, 39-40, 101-133.
- Part, W. K., Ramli, M., & Cheah, C. B. (2015). An overview on the influence of various factors on the properties of geopolymer concrete derived from industrial by-products. *Construction and Building Materials*, 77, 370-395. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.12.065>

## Références bibliographiques

- Patankar, S. V., Jamkar, S. S., & Yuwaraj M Ghugal. (2013). *Effect of Water-to-Geopolymer Binder Ratio on the Production of Fly ash Based Geopolymer Concrete*.  
<https://doi.org/10.13140/2.1.4792.1284>
- Pouhet, R. (2015). *Formulation and durability of metakaolin-based geopolymers* [Thèse].  
Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier.
- Provis, J. L. (2017). Alkali-activated materials. *Cement and Concrete Research*.  
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.02.009>
- Provis, J. L., & Deventer, J. S. J. van. (2013). *Alkali Activated Materials : State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AAM*. Springer Science & Business Media.
- Rangan, B. V., Wallah, S., Sumajouw, D., & Hardjito, D. (2006). Heat-cured, low-calcium, fly ash-based geopolymer concrete. *Indian Concrete Journal*.
- Richard, M. (2009). *Analyse de la composition élémentaire de Pecten maximus par HR-ICP-MS Element 2 : Développements méthodologiques et interprétations écologiques*.  
265.
- Roes, A. L., Tabak, L. B., Shen, L., Nieuwlaar, E., & Patel, M. K. (2010). Influence of using nanoobjects as filler on functionality-based energy use of nanocomposites. *Journal of Nanoparticle Research*. <https://doi.org/10.1007/s11051-009-9819-3>
- Rosas-Casarez, C. A., Arredondo-Rea, S. P., Gómez-Soberón, J. M., Alamaral-Sánchez, J. L., Corral, R., Chinchillas-Chinchillas, M. J., & Acuña-Agüero, O. H. (2014). *Experimental study of XRD, FTIR and TGA techniques in geopolymeric materials*.
- Rowles, M., & O'Connor, B. (2003). Chemical optimisation of the compressive strength of aluminosilicate geopolymers synthesised by sodium silicate activation of metakaolinite. *Journal of Materials Chemistry*. <https://doi.org/10.1039/b212629j>

## Références bibliographiques

- Rowles, M. R., & O'Connor, B. H. (2009). Chemical and Structural Microanalysis of Aluminosilicate Geopolymers Synthesized by Sodium Silicate Activation of Metakaolinite. *Journal of the American Ceramic Society*. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03191.x>
- Ryu, G. S., Lee, Y. B., Koh, K. T., & Chung, Y. S. (2013). The mechanical properties of fly ash-based geopolymer concrete with alkaline activators. *Construction and Building Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.05.069>
- Sato, T. (1987). Thermal decomposition of aluminium hydroxides. *Journal of Thermal Analysis*. <https://doi.org/10.1007/BF01914548>
- Saxena, S. K., Kumar, M., & Singh, N. B. (2017). Fire Resistant Properties of Alumino Silicate Geopolymer cement Mortars. *Materials Today: Proceedings*.
- Schwartzentruberet, C. (2000). La médthode du mortier de béton équivalent (MBE)—Un nouvel outil d'aide à la formulation des bétons adjuvantés. *Materials and Structures*, 8.
- Shi, C., Roy, D., & Krivenko, P. (2006). *Alkali-Activated Cements and Concretes*. CRC Press.
- Silva, P. D., Sagoe-Crenstil, K., & Sirivivatnanon, V. (2007). Kinetics of geopolymerization : Role of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub>. *Cement and Concrete Research*. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.01.003>
- Société du Grand Paris. (2017). *Schéma de gestion et de valorisation des déblais*. Société du grand Paris. [https://www.societedugrandparis.fr/sites/default/files/170202\\_sgp\\_sogeme\\_a3\\_pay sage\\_v52.pdf](https://www.societedugrandparis.fr/sites/default/files/170202_sgp_sogeme_a3_pay sage_v52.pdf)

## Références bibliographiques

- Stevenson, M., & Sagoe-Crentsil, K. (2005). Relationships between composition, structure and strength of inorganic polymers. *Journal of materials science*, 40(16), 4247-4259.
- Suchý, R., Pořízka, J., Wasserbauer, J., & Kalina, L. (2014). Reduction of Efflorescence in the Alkali Activated Systems. *Advanced Materials Research*.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1000.318>
- Sun, P., & Wu, H.-C. (2013). Chemical and freeze–thaw resistance of fly ash-based inorganic mortars. *Fuel*, 111. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.04.070>
- Temuujin, J., van Riessen, A., & Williams, R. (2009). Influence of calcium compounds on the mechanical properties of fly ash geopolymer pastes. *Journal of Hazardous Materials*, 1-3. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.121>
- Turner, L. K., & Collins, F. G. (2013). Carbon dioxide equivalent (CO<sub>2</sub>-e) emissions : A comparison between geopolymer and OPC cement concrete. *Construction and Building Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.01.023>
- Xu, H., & Van Deventer, J. S. J. (2000). The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. *International journal of mineral processing*, 59(3), 247-266.
- Yang, K.-H., Cho, A.-R., & Song, J.-K. (2012). Effect of water–binder ratio on the mechanical properties of calcium hydroxide-based alkali-activated slag concrete. *Construction and Building Materials*, 29, 504-511.  
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.10.062>
- Yang, K.-H., Song, J.-K., & Song, K.-I. (2013). Assessment of CO<sub>2</sub> reduction of alkali-activated concrete. *Journal of Cleaner Production*.  
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.08.001>

## Références bibliographiques

- Yao, X., Yang, T., & Zhang, Z. (2016). Compressive strength development and shrinkage of alkali-activated fly ash–slag blends associated with efflorescence. *Materials and Structures*. <https://doi.org/10.1617/s11527-015-0694-3>
- Zhang, X., Glasser, F. P., & Scrivener, K. L. (2014). Reaction kinetics of dolomite and portlandite. *Cement and Concrete Research*. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.07.017>
- Zhu, X. (2020). Setting behaviours and early-age microstructures of alkali-activated ground granulated blast furnace slag (GGBS) from different regions in China. *Cement and Concrete Composites*, 12.

## Listes des figures, tableaux et équation

FIGURE 0-1 BATIMENT CONSTRUIT EN MATERIAUX A ACTIVATION ALCALINE (A- LIPETSK, RUSSIE 1994 B- ET C- MARIUPOL, UKRAINE 1960 ; PHOTOS ISSUES DE FAVIER, 2014 ET PALOMO ET AL., 2014)	16
FIGURE 0-2 CHANTIER DU UNIVERSITY OF QUEENSLAND'S GLOBAL CHANGE INSTITUT (ISSU DE GEOPOLYMER.ORG)	16
FIGURE 0-3 UTILISATION DU PYRAMENT® (ISSU DE GEOPOLYMER.ORG)	17
FIGURE 0-4 SCHEMA COMPARATIF DES DIFFERENCES CHIMIQUES ENTRE LIANTS (M+ REPRESENTANT UN ION ALCALIN, ISSU DE PROVIS AND DEVENTER, 2013)	19
FIGURE 0-5 DIAGRAMME TERNAIRE CAO, SIO <sub>2</sub> ET AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> DES PRINCIPAUX LIANTS ISSUS DE LOTHENBACH, ET AL. 2011	20
FIGURE 0-6 A- DRX D'UN METAKAOLIN (POUHET, 2015) B- DRX DE SCORIE ET DE CENDRES VOLANTES ISSU DE LEE ET AL., 2017	20
FIGURE 0-7 RESISTANCES MECANIQUES DES FILLERS CALCAIRES ACTIVES EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN SOUDE (GALLIAS ET AL. 2015)	24
FIGURE 0-8 SCHEMA DU PROCEDE DE FABRICATION INDUSTRIELLE DES SOLUTIONS DE SILICATE DE SODIUM (ISSU DE POUHET 2015)	25
FIGURE 0-9 VISCOSITE DES SOLUTIONS DE SILICATE DE SODIUM ET DE POTASSIUM MESUREES AU RHEOMETRE ISSU DE FAVIER ET AL. 2014	26
FIGURE 0-10 RESISTANCE MECANIQUE APRES EXPOSITION A HAUTE TEMPERATURE ISSU DE HOSAN ET AL., 2016	26
FIGURE 0-11 PRINCIPAUX MONOMERES INORGANIQUES CONSTITUANT LES GEOPOLYMERES (ISSU DE POUHET 2015, D'APRES DAVIDOVITS 1994)	27
FIGURE 0-12 NOTATION DES LIAISONS POSSIBLES ENTRE TETRAEDRES DE SILICIUM ET D'ALUMINIUM (BARBOSA ET AL. 2000)	28
FIGURE 0-13 SPECTRES MAS-RMN 27AL, 29SI ET 23NA DE GEOPOLYMERES A BASE DE METAKAOLIN ET SILICATE DE SODIUM (BARBOSA ET AL. 2000)	29
FIGURE 0-14 A- SCHEMA DE LA STRUCTURE DES GEOPOLYMERES (AVEC ACTIVATEUR NA) B- SCHEMA DE LA STRUCTURE 3D (BARBOSA ET AL. 2000)	29
FIGURE 0-15 SCHEMATISATION DES REACTIONS CHIMIQUES ENTRAINANT LA FORMATION DES GEOPOLYMERES (ISSU DE DUXSON ET AL., 2007A.)	31
FIGURE 0-16 MODELE CSTM PRESENTE PAR MYERS ET AL. (MYERS ET AL. 2013)	32
FIGURE 0-17 PROCESSUS DE GEOPOLYMERISATION OU D'ACTIVATION ALCALINE, ISSUS DE IDRISSE 2016	32
FIGURE 0-18 INFLUENCE SUR LE TEMPS DE PRISE D'IONS CONTAMINANTS VIA DIFFERENTS SELS DOSES A 0.08764 MOL. (ISSU DE LEE, 2002)	34
FIGURE 0-19 MODULE DE CISAILLEMENT DE DIFFERENTS MATERIAUX ISSUS DE IDRISSE, 2016	35
FIGURE 0-20 CLICHES EN MICROSCOPIE A BALAYAGE ET RESISTANCE MECANIQUE EN COMPRESSION DE GEOPOLYMERES DE METAKAOLIN ET SILICATE DE SODIUM (ISSU DE FAVIER, 2014)	36
FIGURE 0-21 RESISTANCE MECANIQUE EN COMPRESSION EN MPA DES GEOPOLYMERES SUIVANT LES RATIOS MOLAIRES R <sub>2</sub> O/AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ET : A) SIO <sub>2</sub> /AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; B) H <sub>2</sub> O/R <sub>2</sub> O (R CATION ALCALIN) (ISSU DEKAMALLOO ET AL. 2010	37

FIGURE 0-22 RESISTANCE A LA COMPRESSION RESIDUELLE DE GEOPOLYMERES ET DE BETONS A BASE DE CIMENT PORTLAND APRES IMMERSION DANS UNE SOLUTION D'ACIDE SULFURIQUE (ISSU DE LEE AND LEE 2016)	38
FIGURE 0-23 VARIATION DE MASSE EN FONCTION DE LA DUREE D'IMMERSION DANS UNE SOLUTION D'ACIDE SULFURIQUE (S : TAUX DE SUBSTITUTION DES CENDRE VOLANTE PAR DU LAITIER, OPC : CIMENT PORTLAND ; ISSU DE LEE AND LEE, 2016)	38
FIGURE 0-24 SCHEMA DE LA FORMATION DES EFFLORESCENCES (POUHET 2015)	40
FIGURE 0-25 IMPACT ENVIRONNEMENTAL DES GEOPOLYMERES SELON HABERT ET AL. (HABERT ET AL. 2011)	42
FIGURE 0-26 REPARTITION DES DIFFERENTES CATEGORIES DE SOL DES CHANTIERS DU GRAND-PARIS	43
FIGURE 0-27 SCHEMA DES STRUCTURES ARGILEUSES	44
FIGURE II-1 COURBES GRANULOMETRIQUES DES SOLS ET DES SABLES UTILISES. <u>ABBREVIATIONS</u> : SOL 1 CORRESPOND AU SOL PRELEVE A LIEUSAIN, SOL 2 CORRESPOND AU SOL PRELEVE SAINT-SEBASTIEN-DE-RAIDS, REF CORRESPOND AU SABLE DE REFERENCE DE L'ENTREPRISE SACAB, NORM CORRESPOND AU SABLE DE LOIRE CERTIFIE NORMALISE	50
FIGURE II-2 ECHANTILLONS DES SOLS NORMANDS UTILISES DANS LES TRAVAUX DE CETTE THESE. <b>A.</b> SOL 1 CORRESPOND AU SOL PRELEVE A LIEUSAIN, <b>B.</b> SOL 2 CORRESPOND AU SOL PRELEVE SAINT-SEBASTIEN-DE-RAIDS	51
FIGURE II-3 ELEMENTS CHIMIQUES DES SOLS EXPRIMES EN POURCENTAGE MASSIQUE (ENTRE 0% ET 20%) DETERMINE PAR ICP-AES. (LOI : LOST OF IGNITION)	53
FIGURE II-4 ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (DTG) DES SOLS	53
FIGURE II-5 SILICA GEL PUR APRES BROyage DANS UN BROyEUR A BILLE	54
FIGURE II-6 AGITATION MECANIQUE D'UNE SOLUTION D'ACTIVATION APRES 48H SOUS AGITATION CONSTANTE	54
FIGURE II-7 SCHEMA DU MODELE DE CARRE LATIN UTILISE POUR LE SCIAGE DES EPROUVETTES	57
FIGURE II-8 DISPOSITIF D'ANALYSE THERMO-GRVIMETRIQUE	61
FIGURE II-9 CALORIMETRE DE LANGAVANT	62
FIGURE III-1 SCHEMA PLAN EXPERIENCE COMPOSITE CENTRE	72
FIGURE III-2 VALEURS DES COEFFICIENTS DETERMINATION ( $R^2$ ) ET DE PREDICTION ( $Q^2$ ), VALIDITE DU MODELE AINSI QUE LA REPRODUCTIBILITE DES MODELES DE RESISTANCE MECANIQUE	82
FIGURE III-3 DISPERSION DES RESIDUS SUPPRIMES STUDENTISES DU MODELE A 3 JOURS A TEMPERATURE AMBIANTE A- COMPLET B-HORS RESIDU XIV C- HORS RESIDU XII	83
FIGURE III-4 DISPERSION DES RESIDUS SUPPRIMES STUDENTISES DU MODELE A 7 JOURS A TEMPERATURE AMBIANTE A- COMPLET B-HORS RESIDU XIV C- HORS RESIDU XII	84
FIGURE III-5 VALEURS DES COEFFICIENTS DETERMINATION ( $R^2$ ) ET DE PREDICTION ( $Q^2$ ), VALIDITE DU MODELE AINSI QUE LA REPRODUCTIBILITE DES MODELES DE RESISTANCE MECANIQUE APRES EXCLUSION DES ESSAIS 12 ET 14.	85
FIGURE III-6 VALEUR DES P-VALUES DES COEFFICIENTS DES EQUATIONS MODELES APRES EXCLUSION DES ESSAIS 12, 14 AVEC UN INTERVALLE DE CONFIDENCE A 95% (EN BLEU TEMPERATURE AMBIANTE, EN ORANGE 45°C).	86

FIGURE III-7 VALEURS DES $R^2$ , $Q^2$ , VALIDITE DU MODELE AINSI QUE LA REPRODUCTIBILITE DES MODELES DE RESISTANCE MECANIQUE APRES EXCLUSION DES ESSAIS XII, XIV ET DU FACTEUR QUADRATIQUE DU POURCENTAGE MASSIQUE.	87
FIGURE III-8 VALEUR DES P-VALUES DES COEFFICIENTS DES EQUATIONS MODELES APRES EXCLUSION DES ESSAIS XII, XIV ET DU FACTEUR QUADRATIQUE DU POURCENTAGE MASSIQUE (COEFFICIENT E) AVEC UN INTERVALLE DE CONFIDENCE A 95%. (EN BLEU TEMPERATURE AMBIANTE, EN ORANGE 45°C)	88
FIGURE III-9 VALEUR DES COEFFICIENTS DES EQUATIONS MODELES APRES EXCLUSION DES ESSAIS XII, XIV ET DU FACTEUR QUADRATIQUE DU POURCENTAGE MASSIQUE (COEFFICIENT E) (EN BLEU TEMPERATURE AMBIANTE, EN ORANGE 45°C).	90
FIGURE III-10 RESULTATS MECANIQUES EN MPA EN BOITE A MOUSTACHE DES POINTS CENTRAUX A TOUTES LES ECHEANCES	92
FIGURE III-11 VALEURS MECANIQUES REELLES EN FONCTION DES VALEURS PREDITES PAR LE MODELE A 24 HEURES (EN BLEU TEMPERATURE AMBIANTE).	94
FIGURE III-12 VALEURS MECANIQUES REELLES EN FONCTION DES VALEURS PREDITES PAR LE MODELE A 3 JOURS (EN BLEU TEMPERATURE AMBIANTE, EN ORANGE 45°C).	94
FIGURE III-13 VALEURS MECANIQUES REELLES EN FONCTION DES VALEURS PREDITES PAR LE MODELE A 7 JOURS (EN BLEU TEMPERATURE AMBIANTE, EN ORANGE 45°C).	95
FIGURE III-14 VALEURS DES $R^2$ , $Q^2$ , VALIDITE DU MODELE AINSI QUE LA REPRODUCTIBILITE DU MODELE D'OPTIMISATION MECANIQUE ET ENVIRONNEMENTALE.	97
FIGURE III-15 VALEURS DES $R^2$ , $Q^2$ , DE LA VALIDITE DU MODELE AINSI QUE LA REPRODUCTIBILITE DU MODELE D'OPTIMISATION MECANIQUE ET ENVIRONNEMENTALE.	98
FIGURE III-16 VALEURS ET P-VALUE DES COEFFICIENTS DU MODELE D'OPTIMISATION AVEC UN INTERVALLE DE CONFIDENCE A 95%.	100
FIGURE III-17 VALEURS DES $R^2$ , $Q^2$ , VALIDITE DU MODELE AINSI QUE LA REPRODUCTIBILITE DES MODELES DE L'AFFAISSEMENT, DES POROSITES ET DES MASSES VOLUMIQUES.	101
FIGURE III-18 VALEUR ET P-VALUE DES COEFFICIENTS DU MODELE DE L'AFFAISSEMENT AVEC UN INTERVALLE DE CONFIDENCE A 95%.	101
FIGURE III-19 VALEUR DES COEFFICIENTS DU MODELE DE LA POROSITE POUR LES DEUX CONDITIONS DE STOCKAGE AVEC UN INTERVALLE DE CONFIDENCE A 95%.	102
FIGURE III-20 VALEUR DES P-VALUES DES COEFFICIENTS DE L'EQUATION MODELE DE LA POROSITE POUR LES DEUX CONDITIONS DE STOCKAGES.	103
FIGURE III-21 VALEUR DES COEFFICIENTS DU MODELE DE LA MASSE VOLUMIQUE POUR LES DEUX CONDITIONS DE STOCKAGE AVEC UN INTERVALLE DE CONFIDENCE A 95%.	103
FIGURE III-22 VALEUR DES P-VALUES DES COEFFICIENTS DE L'EQUATION MODELE DE LA MASSE VOLUMIQUE POUR LES DEUX CONDITIONS DE STOCKAGES.	104
FIGURE IV-1 PRESENTATION DES SIX FORMULATIONS PERMETTANT D'ETUDIER LES MODIFICATIONS PHYSICO-CHIMIQUES APORTEES PAR LE REMPLACEMENT DE LA CHARGE GRANULAIRE	108

FIGURE IV-2 COURBES DTG DES PATES DE « SOL 2 » ACTIVE, EN FONCTION DE LA TEMPERATURE	110
FIGURE IV-3 ASPECT VISUEL DES EPROUVETTES APRES DEMOULAGE. DE GAUCHE A DROITE LES FORMULATIONS 5 ; 3 ET 1. LES CROIX ROUGES INDIQUENT LES ECHANTILLONS NON UTILISABLES.	112
FIGURE IV-4 ECHANTILLONS AVEC SUBSTITUTIONS A 50% PAR LE « SOL 2 »	113
FIGURE IV-5 PHOTOGRAPHIE DES EPROUVETTES AVEC SUBSTITUTION A 50% PAR LE « SOL 1 » APRES ESSAIS DE FLEXION 3 POINTS	114
FIGURE IV-6 PHOTOGRAPHIE DES EPROUVETTES AVEC SUBSTITUTION A 100% PAR LE « SOL 1 » APRES RUPTURE MECANIQUE	114
FIGURE IV-7 VALEURS DES RESISTANCES MECANIQUES EN COMPRESSION ET FLEXION A 7 JOURS (F: FLEXION ; C: COMPRESSION)	116
FIGURE IV-8 VALEURS DES RESISTANCES MECANIQUES EN COMPRESSION ET FLEXION A 28 JOURS (F: FLEXION ; C: COMPRESSION)	117
FIGURE IV-9 COURBES DTG A 7 JOURS DES MATERIAUX A SQUELETTE GRANULAIRE REFERENCE (REF) ET NORMALISE (NORM)	118
FIGURE IV-10 COURBES DTG AVEC SUBSTITUTION DU SQUELETTE GRANULAIRE SABLEUX PAR DU « SOL 1 » A 7 JOURS	119
FIGURE IV-11 COURBES DTG AVEC SUBSTITUTION DU SQUELETTE GRANULAIRE SABLEUX PAR DU « SOL 2 » A 7 JOURS	120
FIGURE IV-12 COURBES DTG A 28 JOURS DES MATERIAUX A SQUELETTE GRANULAIRE SABLEUX	121
FIGURE IV-13 COURBE DTG A 28 JOURS AVEC SUBSTITUTION DU SQUELETTE GRANULAIRE SABLEUX PAR DU « SOL 1 »	121
FIGURE IV-14 COURBE DTG A 28 JOURS AVEC SUBSTITUTION DU SQUELETTE GRANULAIRE SABLEUX PAR DU « SOL 2 »	122
FIGURE IV-15 COURBES CALORIMETRIQUES DES MATERIAUX A SQUELETTE GRANULAIRE SABLEUX (Q EN J/GLAITIER)	124
FIGURE IV-16 COURBE CALORIMETRIQUE AVEC SUBSTITUTION PAR LE « SOL 1 » (Q EN J/GLAITIER)	124
FIGURE IV-17 COURBE CALORIMETRIQUE AVEC SUBSTITUTION PAR LE « SOL 2 » (Q EN J/GLAITIER)	125
TABLEAU 0-1 SYMBOLES UTILISES EN CHIMIE CIMENTAIRE	15
TABLEAU 0-2 COMPOSITION LIMITE SELON L'ASTM C-618 (ASTM C618 2017)	22
TABLEAU 0-3 PRODUIT DES REACTIONS D'ACTIVATION SUIVANT LE PRECURSEUR, ADAPTE DE (POUHET, 2015).	33
TABLEAU 0-4 ÉQUATION RELIANT RESISTANCE A LA COMPRESSION SIMPLE ET RESISTANCE A LA TRACTION SIMPLE (RYU ET AL., 2013)	37
TABLEAU 0-5 RECAPITULATIF DES PARAMETRES INFLUENÇANT L'EFFLORESCENCE	<b>ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.</b>
TABLEAU II-1 LA COMPOSITION CHIMIQUE DU LAITIER EN POURCENTAGE MASSIQUE SELON LE FABRICANT ECOCEM48	
TABLEAU II-2 PROPRIETES DE LA SOLUTION D'ACTIVATION FABRIQUEE.	55
TABLEAU II-3 TAUX DE SUBSTITUTION MASSIQUE DES DIFFERENTES FORMULATIONS	58
TABLEAU II-4 RECAPITULATIFS DES INFORMATIONS SUR LES SOLS	66
	<b>149</b>

TABLEAU III-1 METHODE DE CALCUL DES NIVEAUX DU PLAN	72
TABLEAU III-2 PLAN D'EXPERIENCE COMPOSITE CENTRE	76
TABLEAU III-3 EQUIVALENCES VALEURS REELLES ET VALEURS DU PLAN	77
TABLEAU III-4 RESISTANCES MECANIQUES ( $R_{MECA}$ ) EN MPA AUX DIFFERENTES ECHEANCES ET POUR LES DEUX TEMPERATURES DE CURE	80
TABLEAU III-5 RESISTANCE EN COMPRESSION, COEFFICIENT DE VARIATION ET ECART-TYPE DES POINTS CENTRAUX A TOUTES LES ECHEANCES. EN ITALIQUE : LES VALEURS APRES INCLUSION DES POINTS EXTERNES.	92
TABLEAU III-6 MASSE DE SILICE, SOUDE ET EMISSION DE CARBONE POUR UNE EPROUVETTE 4X4X16CM DE TOUTES LES FORMULATIONS	96
TABLEAU III-7 FORMULATIONS AYANT OBTENUES LES PERFORMANCES MECANIQUES MAXIMALES ET PREDICTION DES VALEURS DE CELLES-CI PAR LE MODELE	106
TABLEAU IV-1 COMPOSITIONS CHIMIQUE VISEES DES PATES POUR LES TEST DE REACTIVITE 1 A 5	109
TABLEAU IV-2 COMPOSITIONS VISEES DES 5 FORMULATIONS DE MORTIER DE « SOL 2 » ACTIVES	111
TABLEAU IV-3 RESULTATS DE L'AFFAISSEMENT DES FORMULATIONS 1 A 5	111
TABLEAU IV-4 RESULTATS DE LA RESISTANCE MECANIQUE EN COMPRESSION DU « SOL 2 » ACTIVE	112
ÉQUATION 0-1 DESHYDRATATION DE LA KAOLINITE	22
ÉQUATION 0-2 DECARBONATATION DU CALCAIRE	41
ÉQUATION II-1 REACTION CHIMIQUE POUR LA CREATION DU SILICATE DE SODIUM	54
ÉQUATION II-2 CALCUL DE LA CHALEUR LIBEREE PAR LES REACTIONS CHIMIQUES SELON LA NORME EN-196-9	63
ÉQUATION II-3 CALCUL DE LA CAPACITE THERMIQUE DU MELANGE	63
ÉQUATION II-4 CALCUL DE LA POROSITE	64
ÉQUATION II-5 CALCUL DE LA MASSE VOLUMIQUE	64
ÉQUATION III-1 FORME GENERIQUE DES EQUATIONS MODELES	70
ÉQUATION III-2 RESOLUTION DE LA VALEUR DES COEFFICIENTS DES EQUATIONS MODELES	71
ÉQUATION III-3 EQUATION MODELE DU SECOND ORDRE A TROIS VARIABLES	73
ÉQUATION III-4 DEFINITION DU COEFFICIENT DE DETERMINATION OU $R^2$ .	77
ÉQUATION III-5 DEFINITION DU COEFFICIENT DE PREDICTION OU $Q^2$ .	78
ÉQUATION III-6 DEFINITION DU PRESS.	78
ÉQUATION III-7 DEFINITION DE LA VALIDITE DU MODELE.	78
ÉQUATION III-8 DEFINITION DE LA REPRODUCTIBILITE DU MODELE.	79

# Annexes



FICHE TECHNIQUE

## Laitier granulé de haut-fourneau moulu produit à Fos-sur-Mer

Ecocem est utilisé comme liant hydraulique en combinaison avec du ciment Portland ou du ciment Portland composé pour réaliser des bétons performants et à faible impact environnemental. Son dosage est fonction du référentiel choisi.

Il s'utilise aussi dans de nombreux domaines d'application : bétons, mortiers, enduits chapes ciments, liants hydraulique routiers, fondations spéciales, inertage de déchets et valorisation des sédiments.

Issu du laitier granulé de haut-fourneau fabriqué à 800 m et valorisé avec un broyeur vertical de dernière génération, Ecocem est un produit de qualité constante et disponible toute l'année.

Plébiscité pour ses avantages, environnementaux, techniques et esthétiques par les ingénieurs, architectes et entreprises de construction.



### FAIBLE EMPREINTE CARBONE

L'indicateur réchauffement climatique du laitier moulu Ecocem selon la norme NF EN 15 804 est de 20,4 kg de CO<sub>2</sub>/tonne produite, périmètre modules A1, A2 et A3 (du berceau à la sortie d'usine).



### COMPOSITION DE BÉTON À LA CARTE

Ecocem permet de recomposer le liant au malaxeur à béton avec la possibilité d'ajuster le dosage de laitier moulu selon le cahier des charges.

### BÉNÉFICES



Ouvrabilité améliorée : les produits formulés avec Ecocem sont maniables plus longtemps et particulièrement sous des températures élevées.



Faible chaleur d'hydratation : réduit le risque de fissure d'origine thermique.



Résistant aux sulfates : augmente la durée de vie de l'ouvrage.



Résistant aux chlorures : contribue à la réduction de la solubilité des résidus tels que chlorures.



Couleur claire : permet de réaliser des parements clairs.

Finitions : état de surface plus lisse et moins poreux.



### ASSISTANCE TECHNIQUE

ECOCEM France a une équipe d'experts avec une grande expérience dans les liants, le béton et les matériaux de construction.

Notre équipe peut vous conseiller sur une formulation et utilisation optimales du laitier moulu Ecocem

## Laitier granulé de haut-fourneau moulu CE produit à Fos-sur-Mer

Répond à la norme européenne **NF EN 15167-1**

Laitier granulé de haut-fourneau moulu pour utilisation dans le béton, mortier et coulis – Partie 1 : Définitions, exigences et critères de conformité.

Le certificat CE de constance des performances **1 164-CPR-LGM001**, a été renouvelé le 10 janvier 2017, par le CERIB, organisme notifié n° 1164. Ecocem est un laitier moulu de classe A, suivant les distinctions faites dans la norme **NF EN 206/CN**.

### FABRICATION

Ecocem est produit par le séchage et le broyage du laitier granulé de haut-fourneau.

Le laitier granulé est obtenu par trempe à l'eau du laitier à la sortie des hauts-fourneaux de Fos sur-Mer, au moyen de granulateur de nouvelle génération (INBA®).

Le **taux de vitrification moyen obtenu est supérieur à 90 %** (mesure par diffraction de rayons X).

Ecocem est livré en vrac.



### COMPOSITION CHIMIQUE (centésimale moyenne)

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>	S <sup>2-</sup>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O <sub>eqv.</sub>
37,3	10,7	0,2	43,0	6,5	0,7	0,1	0,01	0,8	0,23	0,35	0,45

Module chimique (CaO+MgO)/SiO<sub>2</sub> : > 1,25 (≥1,2 : classe A selon NF EN 206-1/CN)

### CARACTÉRISTIQUES CHIMIQUES (valeurs indicatives représentatives)

Formulation		Résistances en compression			INDICE D'ACTIVITÉ			Temps de prise initiale (min)
Ecocem	Ciment référence	7jrs	28jrs	90jrs	7jrs	28jrs	90jrs	
0%	100 %	43	55	64	--			170
50 %	50 %	31	55	66	72 %	100 %	103 %	210
Limites de la norme produit NF EN 15 167-1					≥ 45%	≥ 70%		< 2 x Tps ciment
Limites classe A selon norme NF EN 206/CN					≥ 65%	≥ 85%		

### AUTRES CARACTÉRISTIQUES

Surface spécifique blaine	4 450 ± 250 cm <sup>2</sup> /g ≥ 2 750 cm <sup>2</sup> /g : NF EN 15 167-1 ≥ 4 200 cm <sup>2</sup> /g : classe A selon NF EN 206/CN
Diamètre médian indicatif (d50)	11 µm
Passant à 32 µm	≥ 95 %
Masse volumique	2,90 ± 0,03 g/cm <sup>3</sup>
Densité apparente	0,8 ± 0,1 g/cm <sup>3</sup>
Indice [cie L*a*b*] avec CR410	L* = 89,5 ± 2
Perte au feu (950 °C)	< 1,5 %
Humidité (100 °C)	< 0,5 %

Révision : 11/03/2019  
Les valeurs indiquées sont des valeurs moyennes, elles peuvent varier légèrement dans les limites autorisées par la norme de référence.

### CONTACT

T +33 (0)4 42 90 76 30 E [contact@ecocem.fr](mailto:contact@ecocem.fr) W [www.ecocem.fr](http://www.ecocem.fr)

**Activité annexes liées à la thèse**

Enseignements :

- Participation à la modernisation des TP bétons pour l'ESITC Caen
- TP Béton ESITC Caen (équivalent master 1<sup>ère</sup> année) :
- TP Mécaniques des sols ESITC Caen (équivalent licence 2<sup>ème</sup> année) :
- TP Matériaux ESITC Paris (équivalent licence 3<sup>ème</sup> année) :
- Projet Recherche Industriel (équivalent master 1 1<sup>ère</sup> année) :

Productions scientifiques :

- Poster + abstract ILCCC Londres 2020
- Communication oral (présenté par Dr.Georges) + abstract AUGC Nice 2020

Formation transverse

- Anglais
- Egalité des sexes et droits des femmes
- Propriété intellectuelle
- Management et entrepreneuriat

# Alkali activated mortars formulation optimized by an experimental design at 3 days

LOUVEL Sylvain<sup>1</sup>, AUDO Mariane<sup>1</sup>, SEBAIBI Nassim<sup>2</sup>, BOUTOUIL Mohamed<sup>2</sup>, GOMINA Moussa<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire ESITC - COMUE Normandie Université - ESITC Paris, Arcueil, France; <sup>2</sup> Laboratoire ESITC - COMUE Normandie Université - ESITC Caen, Epron, France; <sup>3</sup> CRISMAT UMR 6508 - COMUE Normandie Université, Caen, France.

## Introduction

Today, alkali activated materials (AAM) are one of the best low-CO<sub>2</sub> emission alternative materials to Portland cement materials. In order to still reduce this impact, this study evaluates the feasibility of using untreated soil as granular skeleton. An experimental design was firstly realized in order to optimize the alkali activated matrix.

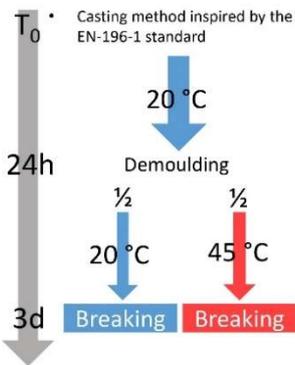


## How to optimize a GGBFS alkali activated mortar mix design?

### Materials and method:

- Activation solutions
- GGBFS : Ground Granulated Blast Furnace Slag
- Siliceous sand

- Casting method inspired by the EN-196-1 standard



### Activation solution formulations

#### Central composite rotatable design (CCRD)

- 20 formulations → 1 predictive model equation

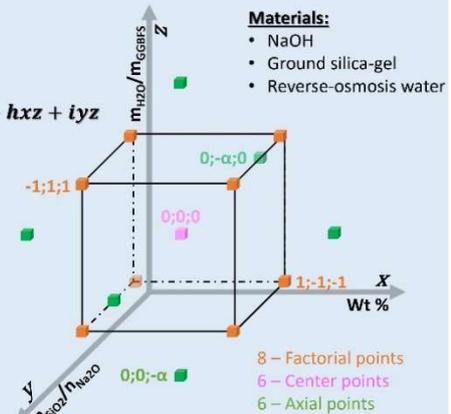
$$\sigma = C + ax + by + cz + dx^2 + ey^2 + fz^2 + gxy + hxz + iyz$$

- Predictive model informations :

- Quadratic influence of the different parameters
- Correlations between the different factors
- Variance with the repetition of center points

		$-\alpha$	$-1$	$0$	$1$	$+\alpha$
wt%	$x$	16.59	20.00	25.00	30.00	33.41
$n_{SiO_2}/n_{Na_2O}$	$y$	0.16	0.50	1.00	1.50	1.84
$m_{H_2O}/m_{GGBFS}$	$z$	0.33	0.40	0.50	0.60	0.67

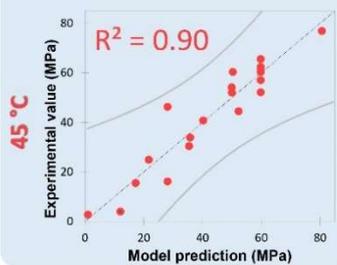
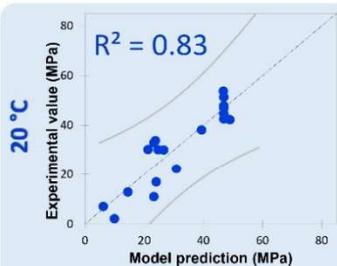
$$\pm\alpha = P_0^t \pm \beta; P_0^t = 0; \beta = 2^{\frac{Study level}{4}} = 2^{3/4} = 1.68$$



#### Materials:

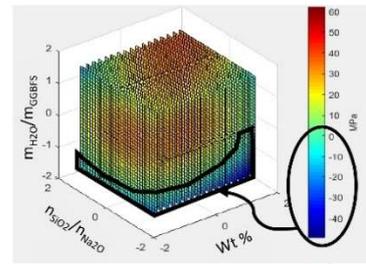
- NaOH
- Ground silica-gel
- Reverse-osmosis water

## Compressive strength model at 3 days



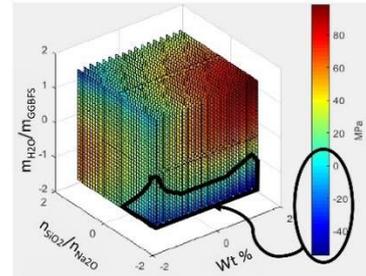
### Predictive 3D model visualization

- Model prediction between -1.6 and 1.6 → apparition of outlier values on the limits
- Model prediction must be not use outside -1 and +1 zone
- Optimized formulation at the age of 3 day :
  - wt% =  $n_{SiO_2}/n_{Na_2O} = 1$ ;  $m_{H_2O}/m_{GGBFS} = -0.06$  →  $\sigma_{20^\circ C} = 57.43$  MPa
  - wt% =  $m_{H_2O}/m_{GGBFS} = 1$ ;  $n_{SiO_2}/n_{Na_2O} = -1$  →  $\sigma_{45^\circ C} = 80.59$  MPa



### Predictive model and experimental values

- Good correlation  $R^2 > 0.8$
- Center points variance around 10%
- Grey curve → 95% confidence
- f factor → p-value < 0.001
- b factor → p-value = 0.846
- $(m_{H_2O}/m_{GGBFS})^2$  more influent than  $n_{SiO_2}/n_{Na_2O}$  ?
  - Hypothesis: Segregation problems with high  $m_{H_2O}/m_{GGBFS}$  ratios → over-interpretation of the model



## Conclusions

- Predicted compressive resistance at 3 days of **57.43 MPa** for AAMs cured at **20 °C**, and **80.59 MPa** at **45 °C**
- $R^2 > 0.8$  and  $R^2 > 0.9$  → Relevance of CCRD parameter choices
- $(m_{H_2O}/m_{GGBFS})^2$  more influent than  $n_{SiO_2}/n_{Na_2O}$  ?

## Perspectives

- Optimization of CO<sub>2</sub> emission → **Optimization of MPa/kg<sub>e-CO2</sub> for the new alkali activated matrix**
- CO<sub>2</sub> optimized matrix will be use with untreated soil as granular skeleton

---

## Utilisation de sols non traités dans des mortiers à activation alcaline à base de laitier de haut fourneau

Louvel Sylvain<sup>1\*</sup>, Audo Mariane<sup>1</sup>, Sebaibi Nassim<sup>2</sup>, Boutouil Mohamed<sup>2</sup>, Gomina Moussa<sup>3</sup>

<sup>1</sup> \*louvel@estic.fr - Laboratoire ESITC - COMUE Normandie Université - ESITC Paris, Arcueil

<sup>2</sup> Laboratoire ESITC - COMUE Normandie Université - ESITC Caen, Epron

<sup>3</sup> CRISMAT, Caen, France.

---

### Résumé

*Les chantiers du "Grand-Paris" vont générer de grandes quantités de terres excavées, sans aucune voie de récupération. L'une d'entre elles pourrait consister à utiliser ces terres excavées pour en faire des matériaux à activation alcaline, à base de laitier de haut fourneau. L'étude présentée ici porte sur l'utilisation d'un plan expérimental en vue d'optimiser la phase liante, de mortiers à base de laitier broyé activé par une solution alcaline en variant la composition de cette solution d'activation. L'impact des propriétés de durcissement des matériaux a ainsi été étudié afin d'étudier postérieurement la faisabilité d'utilisation de divers sols non traités provenant de Normandie comme squelette granulaire.*

### Abstract

*The worksites of "Grand-Paris" will generate high amounts of excavated lands, without any recovery routes. One of them could be to use those excavated lands into alkali activated materials, based on ground granulated blast furnace slag. The study herein presented concerns the use of an experimental design to optimize the binder phase of mortars based on ground granulated blast furnace slag activated by an alkaline solution by varying the composition of this activation solution. The impact of the hardening properties of the materials was studied in order to subsequently study the feasibility of using various untreated soils from Normandy as granular skeletons.*

*MOTS-CLÉS: Matériau à activation alcaline ; sols non-traités ; Laitier de haut fourneau broyé ; plan expérimental*

*KEY WORDS: Alkali activated material; untreated soils; ground granulated blast furnace slag (GGBFS); experimental design.*

---

## 1. Introduction

Les matériaux à activation alcaline à base de laitier de haut-fourneau sont aujourd'hui considérés comme l'une des alternatives aux bétons à base de ciment Portland. En effet, ces nouveaux matériaux présentent deux avantages principaux, permettant de réduire leur impact carbone : l'utilisation de sous-produits industriels et la réduction de l'utilisation du ciment Portland, dont la production est fortement émettrice de CO<sub>2</sub> [DUX 07] [PRO 13]. De plus, l'utilisation de ressources locales pour la formulation des matériaux permettrait de réduire davantage ces impacts environnementaux. L'étude présentée ici porte sur l'utilisation d'un plan expérimental, qui a permis d'optimiser la phase liante de mortiers à base de sable et d'un laitier de hauts-fourneaux broyés, activé par une solution alcaline, en variant la composition de celle-ci (concentration, rapports molaires, etc.) [BOX 57] [FER 99]. L'impact de ces différents facteurs sur les propriétés à l'état durcies des matériaux a ainsi été étudié.

## 2. Matériaux

Le laitier de haut fourneau a été fourni par ECOCEM. La composition du laitier est présentée dans le tableau 1. Le sable 0-2 mm utilisé dans composition des mortiers a été fourni par SACAB. La silice (pureté > 99%) et l'hydroxyde de sodium (pureté > 98%) utilisés pour la réalisation de la solution d'activation ont été fournis par NORD-HUMIDITE et Labbox.

**Tableau 1.** Compositions chimique du laitier

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO
% masse totale	37	11	43	9

## 3. Méthode

### 3.1. Préparation de la solution d'activation

La solution d'activation a été préparée en ajoutant de l'hydroxyde de sodium à de l'eau osmosée. Après un refroidissement partiel, la silice préalablement broyé a été ajouté. La solution a été conservée sous agitation constante pendant au moins 24 heures, jusqu'à une dissolution complète de la silice et l'obtention d'un équilibre entre les espèces.

### 3.2. Réalisation et conservation des spécimens

900 g de laitier broyé et la solution d'activation (la quantité étant défini par le plan d'expérience, voir paragraphe 3.3) ont été mixés pendant 90 s à faible vitesse, puis 2700 g de sable ont été rajoutés et mixés pendant 90s à nouveau en faible vitesse puis 90 s à grande vitesse. 6 éprouvettes 4x4x16 cm ont été coulé à chaque formulation. Toutes les éprouvettes ont été conservées en chambre de conservation humide à 20°C et un taux d'humidité relative supérieur à 95%. Après cette période les éprouvettes ont été sciées en 3 morceaux, en suivant un modèle de carré latin. Après 24 heures, la moitié des éprouvettes ont continué d'être conservé en chambre humide, tandis que le reste a été conservé sous eau à 45°C. Pour toutes les séries, les résistances mécaniques à la compression, à 24 heures, 3 jours et 7 jours ont été mesurées.

### 3.3. Description du plan expérimental

Le plan expérimental utilisé est un plan factoriel composite centré. Il a été retenu pour étudier l'impact au premier et au second ordre des différents paramètres ainsi que leurs interactions. Il a été choisi d'étudier 3 paramètres, avec 3 niveaux pour chacun, directement lié à la solution d'activation :

- Le pourcentage de masse solide dans la solution (wt%)
- Le ratio molaire de Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> dans la solution
- Le ratio massique H<sub>2</sub>O/Laitier

Le tableau 2 présente l'équivalence entre la notation normalisé utilisé dans le tableau 3 et les propriétés de la solution chimique. La valeur  $\alpha$  a été calculé à 1,682 et le point centrale a été répéter 6 fois afin d'étudier la répétabilité de l'expérience [BOX 57].

## Annexes

Titre court de la communication (1 ligne).

3

Le tableau 3 présente toutes les configurations testées, ainsi que les résultats de résistances mécaniques à 7 jours. Chaque valeur de résistance à la compression représente la valeur moyenne des 3 morceaux. L'étude statistique et analytique a été réalisée avec les logiciels Matlab et Xlstat.

**Tableau 2.** Equivalence entre la notation normalisée et les propriétés chimique de la solution

	- $\alpha$	-1	0	+1	+ $\alpha$
wt%	16,59	20,00	25,00	30,00	33,41
$n_{SiO_2}/n_{Na_2O}$	0,16	0,50	1,00	1,50	1,84
$m_{H_2O}/m_{laitier}$	0,33	0,40	0,50	0,60	0,67

**Tableau 3.** Propriétés chimiques de la solution et résultats mécanique à 7 jours

Ordre de fabrication	Formulation	Propriétés chimique de la solution			Résistances mécaniques à 7 jours	
		wt%	$n_{SiO_2}/n_{Na_2O}$	$m_{H_2O}/m_{laitier}$	$\sigma_{45^\circ C}$	$\sigma_{20^\circ C}$
		x	y	z	MPa	MPa
20	I	-1	-1	-1	17,33	15,86
5	II	+1	-1	-1	6,38	7,32
6	III	-1	+1	-1	57,03	43,01
17	IV	+1	+1	-1	33,10	68,58
7	V	-1	-1	+1	36,89	29,86
1	VI	+1	-1	+1	82,49	20,71
16	VII	-1	+1	+1	22,31	13,19
10	VIII	+1	+1	+1	56,39	45,52
2	IX	0	0	0	67,06	54,80
15	X	0	0	0	78,121	66,17
19	XI	0	0	0	65,10	53,43
3	XII	0	0	0	57,08	52,90
12	XIII	0	0	0	70,71	59,77
4	XIV	0	0	0	65,91	58,83
13	XV	- $\alpha$	0	0	37,97	38,21
9	XVI	+ $\alpha$	0	0	62,24	50,78
18	XVII	0	- $\alpha$	0	52,41	46,69
11	XVIII	0	+ $\alpha$	0	66,21	48,91
8	XIX	0	0	- $\alpha$	2,16	2,30
14	XX	0	0	+ $\alpha$	52,58	44,23

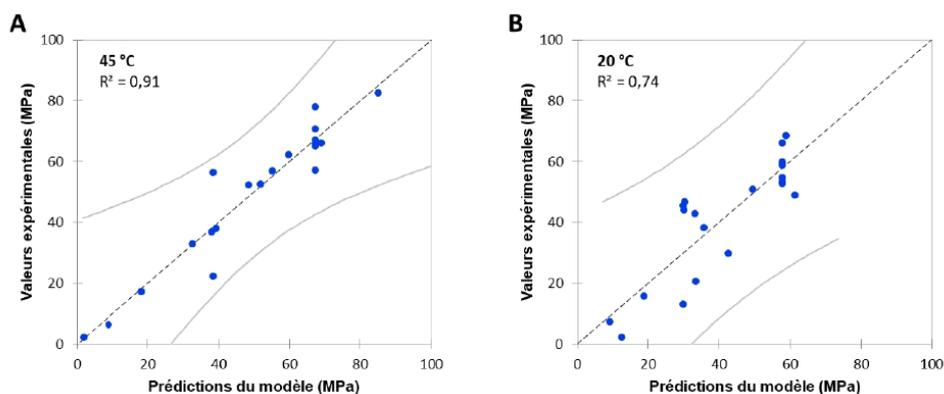
#### 4. Résultats et Discussion

Les résultats de résistance à la compression à 7 jours ont montrés une activation plus efficace du laitier avec une cure à 45°C, avec résistances allant jusqu'à 82,49 MPa. Comme de nombreuses études l'ont déjà montré, les résultats présentés dans le tableau 3 montrent que le durcissement thermique a entraîné une augmentation de la résistance mécanique pour la plupart des formulations, Fernández-Jiménez attribue cette force à une uniformisation du gel [PRO 13].

L'analyse des résultats de la résistance à la compression a permis de déterminer une équation modèle pour chaque date d'échéance et pour les deux conditions de stockage ([1] et [2]). La figure 1 présente la distribution des valeurs expérimentales comparées aux valeurs prévues à 7 jours et pour les deux conditions de polymérisation.

$$\sigma_{45^{\circ}\text{C}} \text{ (MPa)} = 67,37 + 6,12 * x + 6,067 * y + 14,85 * z - 6,32 * x^2 - 3,06 * y^2 - 14,379 * z^2 - 3,33 * xy + 14,06 * xz - 9,17 * yz \quad [1]$$

$$\sigma_{20^{\circ}\text{C}} \text{ (MPa)} = 57,77 + 4,10 * x + 9,25 * y + 5,19 * z - 5,42 * x^2 - 4,25 * y^2 - 12,94 * z^2 + 8,78 * xy + 9,67 * xz - 6,79 * yz \quad [2]$$

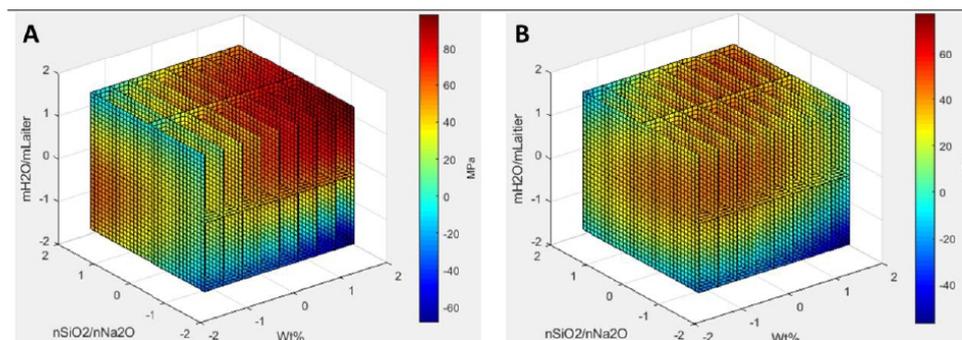


**Figure 1.** Distribution des valeurs expérimentales par rapport au modèle A - à 45 °C et B - à 20 °C

Il a été observé une assez bonne correspondance entre les données expérimentales et les données calculées. En effet, les  $R^2$  ont respectivement de 0,91 pour le stockage à 45°C et de 0,74 pour le stockage à température ambiante, ce qui souligne la pertinence des paramètres étudiés. A un niveau de confiance de 95%, le paramètre statistiquement influents ( $p < 0,05$ ) pour les équations est  $z^2$ . En ce qui concerne ce paramètre  $z$ , Kamalloo et al. ont mentionné que de trop grandes quantités d'eau dans les géopolymères à base de métakaolin conduisent à de mauvaises résistances mécaniques [KAM 10].

La figure 2 présente une modélisation des résultats calculés par le modèle en fonction des 3 paramètres, entre  $-\alpha$  et  $+\alpha$ .

Cette modélisation a permis une meilleure visualisation des interactions entre les 3 paramètres. Cependant il a été observé au limite du modèle des valeurs aberrantes négatives, comme par exemple au coordonnées  $x=y=z=-1,6$  ou les valeurs sont respectivement de -33,35 MPa à 45 °C et -20,62 MPa à 20 °C. Néanmoins ce modèle permet de prédire les conditions maximisant les résultats de résistance à la compression. Si l'on réduit l'intervalle de confiance aux bornes -1 +1, le modèle calcul une résistance de 80,59 MPa au point  $x=1$ ,  $y=1$  et  $z=1$  à 45 °C. Dans l'autre cas, les coordonnées  $x=y=1$  et  $z=-0.1$  donne une valeur de 57,36 MPa. Afin de valider ce modèle d'autre formulation aux caractéristiques aléatoires ont été testés.



**Figure 2.** Modélisation des valeurs calculées par le modèle A - à 45 °C et B - à 20 °C

## 5. Résultats et Discussion

La méthode d'optimisation d'une formulation d'un matériau à activation alcaline à l'aide d'un plan expérimental a limité le nombre de coulages à seulement 20, alors qu'un plan complet en aurait nécessité 125 ( $5^3$ ). Ce processus a été utilisé pour obtenir rapidement et facilement des équations pour un modèle prédictif. Toutefois, les équations du modèle restent difficiles à appliquer en dehors des valeurs du plan d'expérience, des valeurs aberrantes apparaissant aux limites des modèles. Cette méthodologie a été appliquée à la résistance à la compression à 7 jours. Il a été également appliqué à d'autres paramètres, tels que la fluidité à l'état frais, la résistance à la compression de 24 heures et de 3 jours et les émissions d'équivalent  $\text{CO}_2$ . Cette méthode a permis de déterminer la formulation optimale d'une solution d'activation, permettant une phase liante aux bonnes propriétés mécaniques et écologique. Par la suite, un nouveau squelette granulaire à base de sol non traité, originaire de Normandie sera utilisé pour observer les différences entre ce nouveau matériau et le matériau optimisé. L'utilisation de ce type de ressource pourrait alors être appliquée sur des sites tels que ceux du Grand Paris, qui sont susceptibles de générer de grandes quantités de terres excavées, actuellement sans aucune voie de revalorisation.

## 6. Bibliographie

[DUX 07] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J. L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo., J. S. J. van Deventer, « Geopolymer technology: the current state of the art. » *Journal of Materials Science*, vol 42, n°9, 2007, p.2917-2933.

[PRO 13] J. L. Provis, J. S. J. van Deventer. « Alkali Activated Materials: State-of-the-Art Report. RILEM TC 224-AAM ». *Springer Science & Business Media*. 2013

[BOX 57] G. E. P. Box, J. S. Hunter., « Multi-factor experimental designs for exploring response surfaces. » *The Annals of Mathematical Statistics*, vol 28, n°1, 1957, p. 195-241.

[FER 99] A. Fernández-Jiménez, J. G. Palomo, F. Puertas. « Alkali-activated slag mortars Mechanical strength behavior ». *Cement and Concrete Research*, vol 29, n°9, 1999, p1313-1321.

[FAV 13] A. Favier. Mécanisme de prise et rhéologie de liants géopolymères modèles. Ph. D. thesis, Université Paris-Est, 2013.

[KAM 10] A. Kamaloo, Y. Ganjkanlou, S. H. Aboutalebi, et H. Nouranian, « Modeling of compressive strength of metakaolin based geopolymer by the use of neuronal network », *IJE Transactions A: Basics*, vol 23, n°2, 2010, p 145-152

# OPTIMISATION D'UN MATÉRIAU À ACTIVATION ALCALNE À BASE DE LAITIER DE HAUT-FOURNAU ET DE SOLS ARGILEUX

**Mot clef :** Matériaux à activation alcaline, plan d'expérience, optimisation mécanique et environnementale, squelette granulaire argileux

**Résumé :** La valorisation de certains « sous-produits », comme les laitiers de hauts fourneaux, ou déchets de chantier, comme les terres excavées, est une solution qui permettrait au domaine de la construction diminuer sa pression environnementale. En diminuant la consommation de ressources primaires, elle permettrait d'éviter une émission massive de gaz à effet de serre en plus d'aider au traitement de ses propres déchets. L'utilisation des laitiers de hauts fourneaux dans des matériaux à activation alcaline est déjà un sujet de recherche très prometteur. C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail : l'optimisation d'un matériau utilisant l'activation alcaline de laitier avec squelette granulaire argileux. Dans un premier temps des études préparatoire ont montrés l'infaisabilité d'une activation alcaline direct d'un sol argileux non traité et la difficulté d'utilisation des paramètres de formulations couramment utilisé. Cependant les observations ont montré une réaction de l'argile en présence de solution d'activation. Par la suite une optimisation la matrice liante par un plan d'expérience factoriel centré réduit. Cette optimisation a évalué par le ratio l'émission de gaz carbonique sur la résistance mécanique en compression. Cette optimisation a aussi permis d'étudier l'influence de paramètres de la solution d'activation sur un matériau à squelette granulaire sableux. Une formule optimale a été prédite par le modèle à 48,66 (kgCO<sub>2</sub>-e/m<sup>3</sup>)/MPa et les résultats expérimentaux ont validé cette formulation avec des valeur à 49,90 (kgCO<sub>2</sub>- e/m<sup>3</sup> )/MPa. La formulation optimisée a finalement servi de référence dans une étude comparative utilisant plusieurs squelettes granulaires argileux. L'utilisation de squelette granulaire même faiblement argileux ne s'est finalement pas avéré concluant car entraînant une baisse des résistances mécaniques du matériau.

**Key-words:** Alkali activation materials, experimental design, mechanical and environmental optimisation, clay granular base

**Abstract:** The recovery of certain "by-products", such as blast furnace slag, or construction waste, such as excavated earth, is a solution that would allow the construction industry to reduce its environmental pressure. By decreasing the consumption of primary resources, it would avoid massive greenhouse gas emissions and would help to treat its own waste. The use of blast furnace slag in alkaline-activated materials is already a very promising research topic. It is in this context that the present work is inscribed: the optimization of a material using alkaline activation of slag with clay granular skeleton. Initially, preparatory studies showed the unfeasibility of a direct alkaline activation of an untreated clayey soil and the difficulty of using the parameters of formulations commonly used. However, the observations showed a reaction of the clay in the presence of activation solution. Subsequently an optimization of the binding matrix by a factorial centered experimental design. This optimization evaluated by the ratio of carbon dioxide emission on the mechanical resistance in compression. This optimization also allowed to study the influence of parameters of the activation solution on a sandy granular skeleton material. An optimal formulation was predicted by the model at 48.66 (kgCO<sub>2</sub>-e/m<sup>3</sup> )/MPa and the experimental results validated this formulation with values at 49.90 (kgCO<sub>2</sub>- e/m<sup>3</sup>)/MPa. The optimized formulation was finally used as a reference in a comparative study using several clay granular skeletons. The use of granular skeleton even weakly argillaceous did not finally prove conclusive with a fall of the mechanical resistances of materials.