



HAL
open science

Stabilisation de la terre par activation alcaline : Etude des phénomènes physico-chimiques et de leur influence sur les propriétés d'usage

Ugo de Filippis

► **To cite this version:**

Ugo de Filippis. Stabilisation de la terre par activation alcaline : Etude des phénomènes physico-chimiques et de leur influence sur les propriétés d'usage. Génie civil. Université de Lyon, 2021. Français. NNT : 2021LYSEI112 . tel-03934730

HAL Id: tel-03934730

<https://theses.hal.science/tel-03934730v1>

Submitted on 11 Jan 2023

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.



N°d'ordre NNT : 2021LYSEI112

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de
L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

Ecole Doctorale N° EDA 034
Matériaux de Lyon

Spécialité/ discipline de doctorat :
Matériaux

Soutenue publiquement le 17/12/2021, par :

Ugo DE FILIPPIS

**Stabilisation de la terre par activation
alcaline : Etude des phénomènes physico-
chimiques et de leur influence sur les
propriétés d'usage**

Devant le jury composé de :

Cyr, Martin	Professeur	Université de Toulouse	Rapporteur
Duc, Myriam	Chercheure HDR	Université Gustave Eiffel	Rapporteuse
Amziane, Sofiane	Professeur	Université Clermont Auvergne	Examinateur
Fabbri, Antonin	Professeur	ENTPE	Examinateur
Meille, Sylvain	Professeur	INSA de Lyon	Directeur de thèse
Prud'homme, Elodie	Maître de Conférences	INSA de Lyon	Co-directrice de thèse

Département FEDORA – INSA Lyon - Ecoles Doctorales

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	<u>CHIMIE DE LYON</u> https://www.edchimie-lyon.fr Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage secretariat@edchimie-lyon.fr	M. Stéphane DANIELE C2P2-CPE LYON-UMR 5265 Bâtiment F308, BP 2077 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69616 Villeurbanne directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	<u>ÉLECTRONIQUE, ÉLECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE</u> https://edeea.universite-lyon.fr Sec. : Stéphanie CAUVIN Bâtiment Direction INSA Lyon Tél : 04.72.43.71.70 secretariat.edeea@insa-lyon.fr	M. Philippe DELACHARTRE INSA LYON Laboratoire CREATIS Bâtiment Blaise Pascal, 7 avenue Jean Capelle 69621 Villeurbanne CEDEX Tél : 04.72.43.88.63 philippe.delachartre@insa-lyon.fr
E2M2	<u>ÉVOLUTION, ÉCOSYSTÈME, MICROBIOLOGIE, MODÉLISATION</u> http://e2m2.universite-lyon.fr Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr	M. Philippe NORMAND Université Claude Bernard Lyon 1 UMR 5557 Lab. d'Ecologie Microbienne Bâtiment Mendel 43, boulevard du 11 Novembre 1918 69 622 Villeurbanne CEDEX philippe.normand@univ-lyon1.fr
EDISS	<u>INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTÉ</u> http://ediss.universite-lyon.fr Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 secretariat.ediss@univ-lyon1.fr	Mme Sylvie RICARD-BLUM Institut de Chimie et Biochimie Moléculaires et Supramoléculaires (ICBMS) - UMR 5246 CNRS - Université Lyon 1 Bâtiment Raulin - 2ème étage Nord 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69622 Villeurbanne Cedex Tél : +33(0)4 72 44 82 32 sylvie.ricard-blum@univ-lyon1.fr
INFOMATHS	<u>INFORMATIQUE ET MATHÉMATIQUES</u> http://edinfomaths.universite-lyon.fr Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage Tél : 04.72.43.80.46 infomaths@univ-lyon1.fr	M. Hamamache KHEDDOUCI Université Claude Bernard Lyon 1 Bât. Nautibus 43, Boulevard du 11 novembre 1918 69 622 Villeurbanne Cedex France Tél : 04.72.44.83.69 hamamache.kheddouci@univ-lyon1.fr
Matériaux	<u>MATÉRIAUX DE LYON</u> http://ed34.universite-lyon.fr Sec. : Yann DE ORDENANA Tél : 04.72.18.62.44 yann.de-ordenana@ec-lyon.fr	M. Stéphane BENAYOUN Ecole Centrale de Lyon Laboratoire LTDS 36 avenue Guy de Collongue 69134 Ecully CEDEX Tél : 04.72.18.64.37 stephane.benayoun@ec-lyon.fr
MEGA	<u>MÉCANIQUE, ÉNERGÉTIQUE, GÉNIE CIVIL, ACOUSTIQUE</u> http://edmega.universite-lyon.fr Sec. : Stéphanie CAUVIN Tél : 04.72.43.71.70 Bâtiment Direction INSA Lyon mega@insa-lyon.fr	M. Jocelyn BONJOUR INSA Lyon Laboratoire CETHIL Bâtiment Sadi-Carnot 9, rue de la Physique 69621 Villeurbanne CEDEX jocelyn.bonjour@insa-lyon.fr
ScSo	<u>ScSo*</u> https://edsciencessociales.universite-lyon.fr Sec. : Mélina FAVETON INSA : J.Y. TOUSSAINT Tél : 04.78.69.77.79 melina.faveton@univ-lyon2.fr	M. Christian MONTES Université Lumière Lyon 2 86 Rue Pasteur 69365 Lyon CEDEX 07 christian.montes@univ-lyon2.fr

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

Table des Matières

<i>INTRODUCTION GENERALE</i>	11
------------------------------------	----

<i>CHAPITRE I : ETAT DE L'ART</i>	15
---	----

Introduction	17
--------------------	----

1. Le Matériau Terre.....	18
1.1. La terre : matière à construire	18
1.2. Composition générale des sols.....	21
1.3. Les composés argileux.....	24
1.4. Propriétés hygrothermiques	30
1.5. Propriétés mécaniques	37
1.6. Stabilisation de la terre crue	43

2. Le laitier de haut fourneau.....	49
2.1. Production et traitement du laitier	49
2.2. Impact environnemental & Durabilité	50
2.3. Propriétés physiques et chimiques	51
2.4. Hydratation du laitier.....	52

3. Positionnement de ce travail.....	59
--------------------------------------	----

<i>CHAPITRE II : MATERIAUX ET METHODES</i>	61
--	----

Introduction	63
--------------------	----

1. Matériaux.....	64
1.1. Laitier de haut fourneau.....	64
1.2. Terres étudiées	65

2. Protocoles d'élaboration.....	71
2.1. Laitier hydraté.....	71
2.2. Pâtes pures	74
2.3. Bétons	77

3. Méthodes Expérimentales	82
3.1. Analyses Génériques	82

3.2. Essais Mécaniques	83
3.3. Caractérisation Microstructurale.....	88
3.4. Propriétés hygrothermiques	94
<i>CHAPITRE III : SLAG HYDRATION.....</i>	<i>101</i>
<hr/>	
Introduction	103
1. Influence of Activator Ratio on Slag Hydration.....	104
1.1. Results	104
1.2. Discussion.....	116
1.3. Partial Conclusion.....	118
<hr/>	
2. Use of binary or ternary activators mixes.....	119
2.1. Materials and Methods.....	119
2.2. Results	121
2.3. Discussion.....	134
2.4. Partial Conclusion.....	137
<hr/>	
3. General Conclusion	138
<i>CHAPITRE IV : STABILIZED EARTH PLASTERS</i>	<i>141</i>
<hr/>	
Introduction	143
1. Evolution of Liquid Limit	144
1.1. Results	144
1.2. Discussion.....	146
<hr/>	
2. Micromechanical Study.....	149
2.1. Materials and Methods.....	149
2.2. Results	152
2.3. Discussion.....	167
<hr/>	
3. Conclusion.....	170
Supplementary.....	171
<i>CHAPITRE V : STABILIZED EARTH CONCRETES.....</i>	<i>177</i>
<hr/>	
Introduction	179
1. Results	180
1.1. Formulation Outputs	180

1.2. Microstructural Characterization	182
1.3. Textural Characterization	190
1.4. Compressive Strength	200
1.5. Hygrometric Properties.....	203
1.6. Thermal Properties.....	215
1.7. Environmental Impact.....	216
<hr/>	
2. Discussion	221
3. Conclusion.....	226
Supplementary.....	227
<i>CONCLUSION GENERALE</i>	229
<i>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</i>	233
<hr/>	

Introduction Générale

Le secteur de la construction est un secteur extrêmement dynamique à la fois dans des pays développés comme en Europe, où il représente environ 25 % de la production industrielle [1], et dans les pays en développement, notamment en Chine, où il est en plein essor afin de répondre à la modernisation grandissante de ces régions du monde. D'un point de vue environnemental, ce secteur représente entre 30 et 40 % des émissions de CO₂ mondiales et il est le plus gros consommateur de matières premières naturelles avec environ 3000 Mt/an. La production de ciment Portland, notamment, est à elle seule responsable de 5 à 8 % des émissions de CO₂ mondiales. La production de béton nécessite également la consommation de sable et de granulats spécifiques qui ne sont disponibles qu'en quantité limitée. La consommation de ressources non renouvelables et la production de déchets encore trop peu recyclés en font un des secteurs industriels les plus polluants et les moins durables à l'heure actuelle. De plus, la consommation énergétique finale liée au secteur du bâtiment, qu'il soit résidentiel ou commercial, représente entre 20 et 40 % de la consommation totale d'énergie finale dans les pays développés. La moitié de cette consommation finale est spécifiquement liée aux systèmes de CVC (Chauffage, Ventilation, Climatisation). La croissance de la population mondiale, le changement climatique et une augmentation des attentes en termes de confort, en particulier dans les pays émergents, impliquent que cette consommation énergétique va continuer à croître dans le futur. Cette croissance est estimée à 34 % au cours des 20 prochaines années. La nécessité de développer des matériaux et des techniques de construction plus durables et qui permettent de réduire les besoins énergétiques de l'habitat est donc un enjeu majeur de développement.

La terre est un matériau de construction tout à fait adapté à ces enjeux. Utilisé depuis environ 10 000 ans, c'est un matériau encore largement répandu à la surface du globe. Aujourd'hui, environ 50 % de la population mondiale vit dans un habitat construit totalement ou partiellement en terre. Ce matériau possède trois grands avantages d'un point de vue écologique qui permettent de réduire l'impact environnemental de l'habitat à la fois au cours de sa phase de construction et de sa phase d'utilisation :

- il est disponible en grande quantité et sur l'ensemble du globe, c'est donc un matériau qui peut être massivement utilisé de manière locale ;
- sa production ne nécessite que peu ou pas de transformations, il peut donc être produit facilement et avec un apport énergétique et un impact écologique très faibles. Son utilisation permet également le recyclage et la valorisation des terres excavées (mines, déblais d'infrastructure (exemple du Grand Paris)) ;
- il possède des propriétés hygrothermiques très intéressantes pour la construction d'habitats à faible consommation énergétique.

En effet, la terre crue a la capacité d'échanger de l'eau avec l'air environnant sous forme de phénomènes de condensation / évaporation de vapeur d'eau. Elle peut donc être considérée comme un matériau à changement de phase naturel. L'absorption et la désorption d'eau mettent en jeu des échanges de chaleurs latentes qui impactent significativement le comportement thermique de ce matériau, permettant notamment d'obtenir une forte inertie thermique. Pendant les périodes « chaudes » ou ensoleillées, une partie de l'énergie thermique transmise au matériau est impliquée dans l'évaporation de l'eau contenue dans celui-ci. L'évaporation étant un phénomène endothermique, il réduit l'augmentation de température du matériau. A l'inverse, pendant les périodes « froides », la condensation de l'eau dans la porosité du matériau, phénomène exothermique, libère de la chaleur et réduit la diminution de

température du matériau. La terre est donc capable d'atténuer les variations de température et d'humidité entre l'intérieur et l'extérieur de l'habitat au cours de la journée en fonction de sa capacité à échanger de l'eau avec l'air ambiant. Il permet de conserver, de manière passive, des conditions sanitaires et de confort thermique et hygrométrique optimales. Or, de nos jours, le contrôle de la qualité de l'air intérieur ne se fait que par des équipements de ventilation mécanique, qui, outre le fait d'être jugé insuffisant, sont très énergivores. L'utilisation de matériaux hygroscopiques passifs est donc particulièrement intéressante pour réduire les besoins énergétiques des bâtiments.

Cependant, les techniques traditionnelles de construction en terre que sont le pisé, le torchis, la maçonnerie en adobes ou en blocs comprimés impliquent une mise en œuvre plus longue, plus technique et plus coûteuse que l'usage de béton coulé et coffré. Ces techniques traditionnelles ne sont donc pas généralisables à grande échelle du fait qu'elles ne répondent pas suffisamment aux exigences de productivité actuelles du secteur de la construction. De plus, un des inconvénients majeurs de la construction en terre est sa mauvaise tenue aux intempéries (infiltration, érosion, dommages liés au gel / dégel) qui peuvent demander un entretien régulier et coûteux. En effet, en fonction de sa teneur en eau la terre passe d'un état solide à plastique puis liquide de manière réversible. La problématique majeure de la construction en terre crue réside donc dans la maîtrise de la transition liquide-solide entre le matériau à l'état frais et à l'état durci. Une teneur en eau relativement importante est nécessaire pour obtenir une viscosité suffisamment faible permettant une mise en œuvre facile et homogène, et particulièrement dans le cas des bétons de terre coulée, tandis que la consolidation du matériau nécessite un séchage jusqu'à une teneur en eau suffisamment faible pour atteindre un état hydrique qui favorise les forces capillaires responsables de sa cohésion. De ce fait, une fois durci, le matériau doit absolument être protégé contre une potentielle augmentation de sa teneur en eau pour conserver sa cohésion. Afin de pallier ces défauts, la terre peut être stabilisée, entre autres, par ajout de ciment ou de chaux. Cette technique permet de réduire les délais de mise en œuvre, en particulier grâce à la formulation de matériaux à base de terre coulée, réalisable grâce à un durcissement rapide apporté par la matrice cimentaire. Elle permet également d'améliorer la tenue à l'eau du matériau et d'augmenter sa résistance mécanique. Néanmoins, la stabilisation au ciment réduit significativement les propriétés thermiques et hygrométriques des terres stabilisées, augmente leur impact écologique et réduit leur potentiel de recyclage ou de réemploi. L'intérêt d'utilisation du matériau terre est alors grandement diminué. D'autres stratégies ou méthodologies de stabilisation sont donc étudiées pour améliorer les propriétés mécaniques et la résistance à l'eau de la terre crue tout en conservant ses propriétés hygrométriques et son intérêt écologique. Plusieurs travaux, menés au sein du laboratoire, se sont notamment intéressés à l'usage de dispersants et de coagulants synthétiques ou naturels, tels que des biopolymères pour maîtriser et optimiser cette transition.

Cette thèse s'intéresse à la possibilité de stabiliser la terre à l'aide d'un liant hydraulique à base de laitier de haut fourneau granulé activé. Dans ce cas, la transition liquide-solide est assurée par l'hydratation du laitier qui permet de consommer l'eau, initialement introduite à l'état frais, par son intégration dans la microstructure des hydrates formés. De ce fait, l'état de durci est atteint plus rapidement que lorsqu'un séchage de la terre par évaporation est nécessaire. De plus, le laitier est un co-produit de l'industrie sidérurgique. Son impact environnemental est donc sensiblement plus faible que celui du ciment. Enfin, des études préliminaires menées au laboratoire tendent à montrer que les propriétés hygrothermiques de terres stabilisées au laitier activé présentent des propriétés hygrométriques plus intéressantes que celles stabilisées au ciment.

Ce travail doctoral s'intéresse donc à la formulation et à la caractérisation de bétons de terres coulées stabilisées au laitier de haut fourneau dont les principaux critères sont : de pouvoir être coulés et mis en œuvre avec des méthodologies similaires à celles employées pour les bétons de ciment coffrés ; de développer des résistances mécaniques suffisantes pour être employés comme matériau constitutif d'éléments porteurs (> 0.5 MPa en considérant un mur de 50 cm d'épaisseur dans une maison

traditionnelle) ; de conserver, dans la plus grande mesure possible, les propriétés hygrométriques de la terre crue.

La démarche globale de ce travail se positionne sur trois échelles :

1. A l'échelle du liant, l'étude porte sur l'activation alcaline du laitier de haut fourneau utilisé (chapitre III). L'objectif de ce travail est d'identifier les conditions d'activation qui permettent d'obtenir les meilleures propriétés mécaniques ainsi que d'identifier les phases hydratées formées en fonction de ces conditions d'activation. Cette étude s'intéresse notamment à l'influence du taux et de la nature de l'activateur sur ces deux paramètres.
2. A l'échelle du mortier, l'étude se focalise que les interactions entre argiles, présentes dans la terre à stabiliser, et la solution d'activation (chapitre IV). L'objectif est ici d'identifier l'influence de la présence des argiles sur les conditions d'activation et sur l'hydratation du laitier mais aussi, réciproquement, l'impact de la solution alcaline sur l'organisation microstructurale et les propriétés physico-chimiques des argiles. Enfin, cette étude s'intéresse également aux interactions mécaniques développées entre la matrice argileuse de la terre et les hydrates formés par le laitier.
3. A l'échelle du béton, ce travail porte sur l'étude des propriétés mécaniques et hygrométriques des bétons formulés sur la base des résultats obtenus aux deux échelles précédemment détaillées ainsi que sur l'impact des paramètres de formulation sur ces propriétés (chapitre V). Des bétons de terre stabilisée au ciment sont également formulés pour comparaison et notamment pour étudier les phénomènes impliqués dans la réduction des propriétés hygrométriques au cours de la stabilisation. Enfin une étude comparative succincte des impacts environnementaux des différents bétons formulés est présentée.

Ce manuscrit est composé de cinq chapitres. Le premier chapitre de ce manuscrit présente, en premier lieu, un état de l'art des connaissances et des enjeux relatifs à la construction en terre, puis se focalise sur l'hydratation et les propriétés du laitier de haut fourneau. Les matériaux étudiés au cours de ce travail ainsi que les méthodes expérimentales utilisées sont présentés dans le second chapitre. Les trois échelles présentées précédemment font respectivement l'objet des chapitres de ce manuscrit associés aux résultats (chapitres III, IV et V).

Le chapitre III, relatif à l'étude de l'hydratation du laitier, reprend en grande partie deux articles déjà publiés à ce jour :

- U. De Filippis, E. Prud'homme, S. Meille, Relation between Activator Ratio, Hydration Products and Mechanical Properties of Alkali-activated Slag, *Constr. Build. Mater.* 266 (2021).
- U. De Filippis, E. Prud'homme, S. Meille, Sodium hydroxide substitution in slag activating mixes : A potential pathway to more sustainable slag-based binders, *Constr. Build. Mater.* 300 (2021).

Le chapitre IV, relatif à l'étude des mortiers, est également en grande partie composée d'un article en cours de soumission :

- U. De Filippis, E. Prud'homme, S. Meille, Microstructural and Micromechanical Study of Raw Earth Stabilization by Alkali-activated Slag using Instrumented Indentation. Journal visé : *Cement and Concrete Composites*.

Chapitre I

Etat de l'Art

INTRODUCTION	17
1. LE MATERIAU TERRE	18
1.1. La terre : matière à construire	18
1.1.1. Historique de la construction en terre.....	18
1.1.2. Les différentes techniques d'utilisation de la terre	19
1.2. Composition générale des sols	21
1.2.1. Formation des sols.....	21
1.2.2. Les éléments minéraux : Classification physique des sols	21
1.2.3. La matière organique.....	22
1.2.4. L'eau et l'air	23
1.3. Les composés argileux	24
1.3.1. Minéralogie et cristallographie des argiles	25
1.3.2. Propriétés colloïdales des argiles.....	27
1.4. Propriétés hygrothermiques.....	30
1.4.1. Valeur tampon hydrique (MBV, pour Moisture Buffering Value).....	36
1.5. Propriétés mécaniques.....	37
1.5.1. Les forces cohésives	37
1.5.2. Résistance à la compression	41
1.6. Stabilisation de la terre crue	43
1.6.1. Généralités.....	43
1.6.2. Stabilisation au ciment	44
1.6.3. La cohésion des C-S-H.....	45

1.6.4.	Les enjeux de la stabilisation.....	48
2.	<i>LE LAITIER DE HAUT FOURNEAU</i>	49
<hr/>		
2.1.	Production et traitement du laitier.....	49
2.2.	Impact environnemental & Durabilité.....	50
2.3.	Propriétés physiques et chimiques	51
2.4.	Hydratation du laitier	52
2.4.1.	La réaction d'hydratation	52
2.4.2.	Influence de la composition chimique du laitier	54
2.4.3.	Les produits de l'hydratation.....	56
2.4.4.	Influence du type d'activateur	57
3.	<i>POSITIONNEMENT DE CE TRAVAIL</i>	59
<hr/>		

Introduction

Ce premier chapitre a pour objectif de présenter, de manière non exhaustive mais détaillée, l'état actuel des connaissances portant, d'une part, sur les propriétés mécaniques et hygrométriques du matériau terre ainsi que sur les mécanismes de consolidation et de stabilisation à l'œuvre au sein de ce matériau ; et d'autre part sur le phénomène d'hydratation du laitier de haut fourneau afin de pouvoir en dégager les principaux paramètres de formulation d'un béton de terre coulée stabilisée au laitier.

La première partie est consacrée au matériau terre en tant que matériau pour la construction. Après un rapide historique et rappel des différentes techniques de construction en terre crue, la composition générale et les propriétés de ce matériau complexe sont abordées. En particulier, les propriétés colloïdales des argiles et la nature des différentes forces cohésives à l'origine des propriétés mécaniques des matériaux en terre crue sont abordées. Puis, l'état actuel des connaissances portant sur ses propriétés thermiques et hygrométriques est présenté. Les grands principes de la stabilisation de la terre crue sont également présentés dans cette partie dont la conclusion traite des principaux enjeux de développement de la construction en terre.

La seconde partie s'intéresse à l'utilisation de laitier de haut fourneau comme liant hydraulique. Une synthèse bibliographique des connaissances au sujet de l'hydratation du laitier est présentée. Dans un premier temps, la réaction d'hydratation du laitier est présentée, permettant de mettre en évidence, dans les sections suivantes, les différents paramètres de formulation qui influencent les mécanismes d'hydratation.

1. Le Matériau Terre

Dans le contexte de la construction le mot « terre » désigne la partie du sous-sol riche en minéraux située entre le sol, situé en surface, et la roche-mère, située en profondeur. Le sol est entendu comme étant la couche superficielle de la couche terrestre riche en matière organique et dans laquelle se développent l'activité racinaire et biologique nécessaires à la croissance des végétaux. La roche-mère quant à elle désigne la couche la plus profonde du sol qui n'a pas encore subi d'altération physico-chimique. Dans la suite du manuscrit, et en fonction du contexte, les mots « terre » ou « sol » pourront être utilisés de manière équivalente pour désigner la partie du sous-sol utile à la construction.

1.1. La terre : matière à construire

1.1.1. Historique de la construction en terre

La terre crue a sans doute été utilisée pour la construction dès les débuts de la sédentarisation de l'homme à la fin de la période mésolithique ($\approx 10\ 000$ ans av. J.-C.) [1,2], notamment par l'utilisation de terre argileuse pour recouvrir des structures de branchages [2]. Les premiers habitats attestés de Grèce et d'Égypte datent respectivement du VI^e et V^e millénaire av. J.-C. et sont composés de clayonnages de bois ou de roseaux remplis de mottes de terre et enduits d'argile [2]. Le façonnage de briques de terre crue séchées au soleil est également très ancien et a connu différentes périodes de développement en fonction des aires géographiques. Les plus anciens sites de construction en briques de terre crue se trouvent au Proche et Moyen-Orient, notamment sur le site de Jéricho en Cisjordanie actuelle (8 000 av. J.-C.). Les premières constructions monumentales de l'humanité, comme les sanctuaires d'Uruk et d'Eridu (Irak) érigés au III^e millénaire av. J.-C., sont également réalisées en briques de terre crue.

La construction en terre s'est développée sur tous les continents et a été utilisée dans des environnements techniques et culturels extrêmement variés. La diversité des climats sous lesquels la terre a été utilisée comme matériau de construction est également très grande. Les principaux pays du globe dans lesquels la terre est ou a été utilisée sont [1,2] :

- En Europe : Suède, Danemark, Angleterre, France, Espagne, Portugal.
- Au Moyen-Orient : Iran (Yazd, Tabriz), Irak, Yémen (Shibam).
- En Orient : Chine (sur certaines sections de la Grande Muraille [1]), Inde (où la terre représentait 72 % du parc immobilier en 1971 [2]), Mongolie.
- En Afrique : Niger, Bénin, Mali (Djenné, Mopti), Burkina Faso.
- Aux Amériques : États-Unis (Taos, Santa-Fe), Mexique, Pérou.

La terre est encore aujourd'hui largement répandue à travers le monde dans des constructions contemporaines [3], que ce soit à travers le patrimoine, souvent rural, bâti au cours du dernier siècle ou à travers des constructions plus récentes qui visent à réintroduire l'utilisation de la terre comme matériau de construction durable (**Figure 1**).



Figure 1 : De gauche à droite et de bas en haut : 1, le château de Vaugirard, Champdieu, France (www.visitesloireforez.com/château-de-vaugirard), construit au 17^e siècle en pisé. 2, Salvatierra, bâtiment bioclimatique et passif de 43 appartements, Beaugard, Bretagne, France, 2007. La structure est en béton et la façade est composée de blocs de terre comprimée. Architecte : Jean-Yves Barrier. Photo Ph. Bardel. 3, Hôpital régional de Feldkirch, Vorarlberg, Autriche, 1993. Un mur en pisé de 180 m de long et 6 m de hauteur fonctionnant comme régulateur thermique. Architecte : Martin Rauch. Photo: Bruno Klomfar. 4, Maison privée, Bangalore, Inde. Architecte : Chitra Vishwanath. 5, Centre Ricola Herb, Laufen Suisse, 2014. Façade (100m × 11m) en pisé préfabriqué construit par Lehm Ton Erde GmbH. Architecte : Jacques Herzog & Pierre de Meuron. 6, Entreprise Gugler, Autriche, présence de 160 éléments en pisé. Photo: Bruno Klomfar, Vienne, office@klomfar.com. Issu de : [3].

1.1.2. Les différentes techniques d'utilisation de la terre

La terre est un matériau qui offre de nombreuses possibilités d'emploi et de mise en œuvre. On dénombre plus d'une dizaine de techniques de construction en terre différentes [2,4,5] dont les principales peuvent être classées en deux grandes catégories [6] :

- les techniques de terre moulée, pour lesquelles la terre est saturée en eau et mise en œuvre à l'état plastique ou liquide : bauge, adobe, briques extrudées, mortier, enduit, torchis, terre coulée,

- les techniques de terre compactée, pour lesquelles la terre n'est pas saturée en eau avant mise en œuvre : pisé, blocs de terre comprimée (BTC).

Quelle que soit la technique utilisée, la terre gagne sa cohésion en séchant grâce à l'effet de succion capillaire qui s'exerce entre les particules argileuses de la terre lorsque la teneur en eau de cette dernière diminue [7–10]. Une teneur en eau initiale élevée permet une mise en œuvre rapide et facile de la terre mais nécessite un temps de séchage long et engendre un retrait important causé par le départ de l'eau interstitielle. Ce retrait provoque de la fissuration et nécessite d'être réduit par l'ajout de fibres, synthétiques ou naturelles (paille, chanvre, etc.) ou de sable (mortier).

Les différentes techniques peuvent être mise en œuvre pour différents systèmes constructifs : fondations, soubassement, murs, plancher, toiture, voûte, système d'isolation, enduits, cheminée, etc.

Les techniques de mises en œuvre varient également selon le type d'usage du matériau, la situation géographique et le climat, le contexte historique et culturel mais aussi en fonction du type même de terre présent sur le site de construction. En effet, la diversité des types de terre rencontrés dans le monde est très importante, comme le montre la **Figure 2** où une trentaine de types de terre différents sont répertoriés et localisés, et influence grandement les propriétés finales et de mise en œuvre de la terre. Ces aspects sont détaillés dans les sections suivantes.

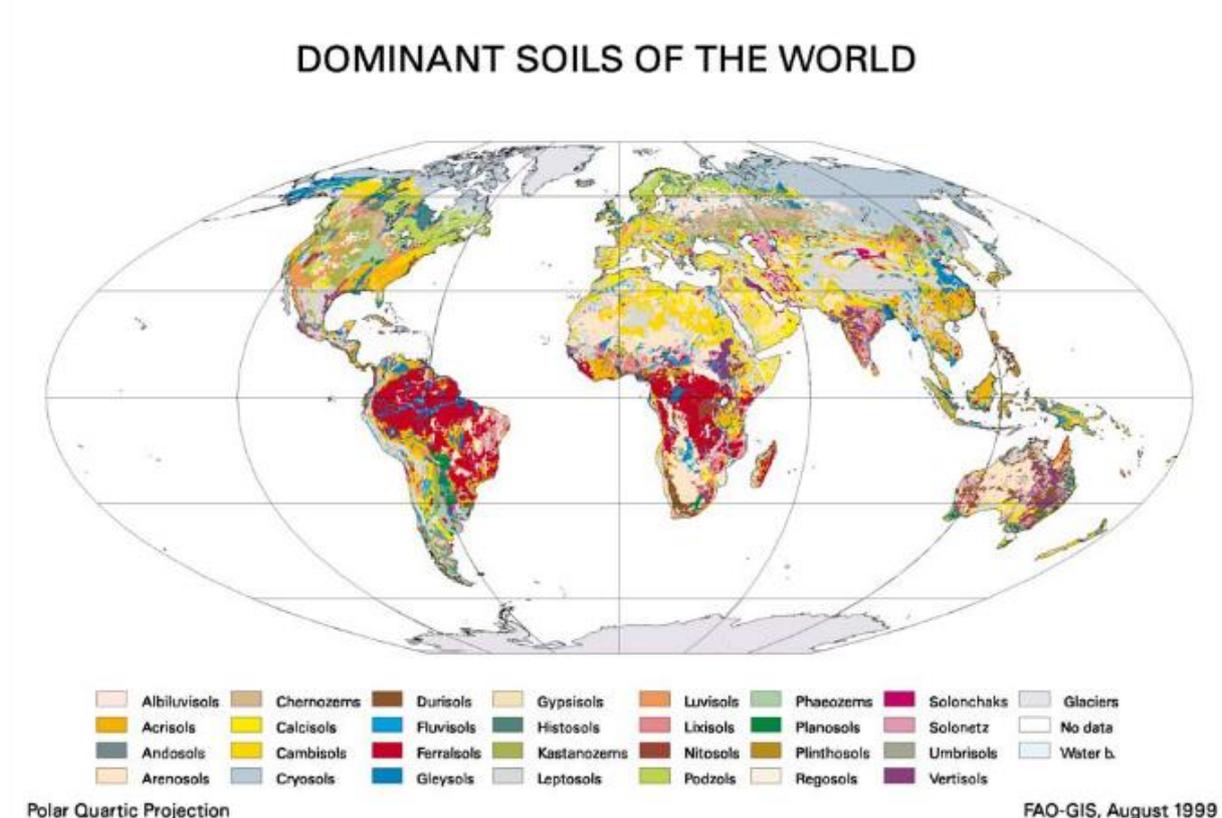


Figure 2 : Répartition des principaux sols selon la classification de la FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations). Source : <http://www.fao.org/soils-portal/soil-survey/cartes-historiques-et-bases-de-donnees-des-sols/carte-faunesco-des-sols-du-monde/fr/>

1.2. Composition générale des sols

La terre est un matériau composite composée de quatre éléments principaux : des éléments minéraux, des éléments organiques, de l'eau et de l'air.

1.2.1. Formation des sols

La composition et la répartition des éléments organiques et minéraux résultent du processus de formation des sols ou pédogénèse (**Figure 3**). La formation d'un sol est le résultat de la transformation de la roche-mère sous-jacente par le biais de différents processus de décomposition [2,11] :

- La désagrégation physico-chimique des roches, qui inclut deux types d'altération :
 - L'altération mécanique : contraintes mécaniques associées aux mouvements tectoniques, effets de chocs thermiques, développements racinaires et activités organiques, chocs et frottements dus à des phénomènes de transport glaciaire, fluvial, marin, éolien ou aux conditions climatiques (pluie, vent, gel, succession de cycle humidité – sécheresse).
 - L'altération chimique par circulation d'eaux agressives (acides / basiques).
- La décomposition des organismes vivants, végétaux ou animaux, en matière organique qui se produit dans le sol ou en surface et modifie les équilibres chimiques du milieu par production d'acide organique.
- La migration verticale des éléments solubles soumis aux déplacements de l'eau à travers le sol en fonction des conditions climatiques (pluie ou sécheresse).

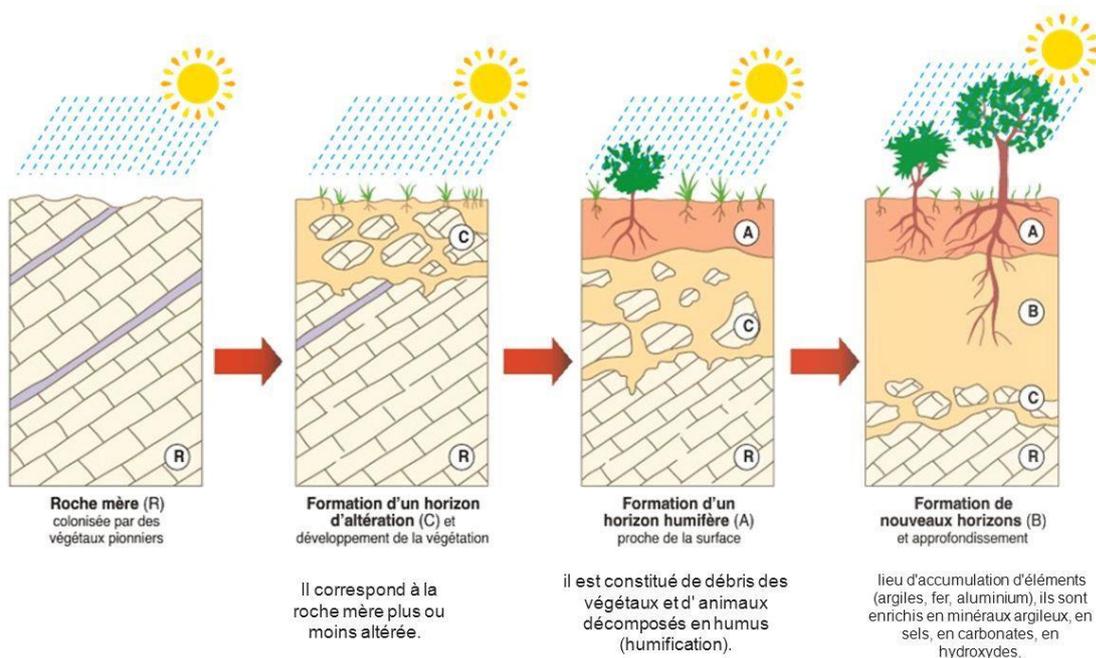


Figure 3 : Schéma du processus de formation d'un sol. Issu de [11].

1.2.2. Les éléments minéraux : Classification physique des sols

Il existe de très nombreux types de sols à la surface du globe en fonction de la composition et de la structure de la roche-mère et de l'état d'avancement de son altération. Du fait des processus de sa

formation, le sol possède une structure granulaire qui se compose de différents éléments particuliers plus ou moins grossiers (**Tableau 1**). La structure de la terre dépend des proportions relatives des différents constituants physiques du sol.

Tableau 1: Classification physique des particules de sol

Composants du sol	Taille des particules
Blocs	> 200 mm
Galets / Cailloux	20 – 200 mm
Graviers	2 – 20 mm
Sables	20 μm – 2 mm
Limons	2 – 20 μm
Argiles	< 2 μm

Les différents types de sols peuvent être classifiés selon des critères physiques ou minéralogiques [12,13]. La classification physique distingue deux grandes familles de sols : les sols grenus et les sols fins [12]. Les sols grenus sont composés à plus de 35 % en masse de particules de taille supérieure à 80 μm [14]. Ils sont peu cohésifs et perméables. Les forces d'attraction intergranulaires sont faibles vis-à-vis des forces de pesanteur. Les forces cohésives sont principalement dues aux frottements entre grains et dépendent donc de leur géométrie (taille, forme et angularité) et de leur compacité [5]. Elles ne dépendent pas de la teneur en eau du matériau et lui permettent de développer une résistance au cisaillement mais pas à la traction. Les sols fins quant à eux sont composés à plus de 35 % par des particules de taille inférieure à 80 μm et présentent une certaine cohésion. Celle-ci est imputable à la fois aux frottements qui s'exercent entre grains mais également à leurs interactions de surface. Elle dépend donc également de la géométrie et de la compacité des particules mais aussi de la teneur en eau du sol (voir section 1.5.1). Cette particularité des sols fins leur permet de développer une résistance au cisaillement et une résistance à la traction [2]. En plus des argiles, la fraction granulométrique la plus fine peut contenir des oxydes ou hydroxydes métalliques, notamment de fer ou d'aluminium.

Les propriétés physiques et mécaniques d'un sol dépendent donc fortement de sa minéralogie [15], de sa distribution granulométrique [16] mais aussi de sa teneur en eau lorsqu'il contient une part non négligeable d'argile ou de limon, comme c'est le cas pour les terres naturelles.

1.2.3. La matière organique

Le sol contient une part non négligeable de matière organique, en particulier dans les couches les plus superficielles. Les principales sources de matière organiques sont les suivantes :

- Matière organique vivante : éléments racinaires et enterrés des végétaux, champignons, faune du sous-sol (lombrics, mollusques, nématodes, etc.), acariens et bactéries.
- Matière organique morte : débris de végétaux, animaux morts, excréments.
- Produits transitoires (en cours d'humification) : cellulose, lignine, tanins, amidon, protéines, acides organiques.
- Humus : produit de la décomposition et de la minéralisation des éléments organiques morts.

L'humus, issu de la biodégradation de la matière organique du sol (humification), se présente sous la forme d'éléments colloïdaux qui possèdent des charges de surface. Ces éléments peuvent donc interagir avec les éléments minéraux fins du sol comme les argiles [17] et former des complexes argilo-humiques (CAH) par l'adsorption de cations intermédiaires comme Ca^{2+} ou Fe^{2+} . L'humus est également hydrophile et peut retenir de grandes quantités d'eau. La présence de matière organique dans un sol peut donc fortement influencer ses propriétés [18].

1.2.4. L'eau et l'air

L'eau est un élément prépondérant du sol. On la retrouve sous différentes formes [2,19] :

- L'eau libre : capable de se déplacer au sein du squelette granulaire par gravitation ou capillarité, elle n'est pas adsorbée et est éliminée à faible température ($< 40^{\circ}\text{C}$).
- L'eau interstitielle : elle est retenue dans les pores de très petits diamètres où les forces capillaires sont prépondérantes sur les forces gravitaires.
- L'eau liée ou adsorbée : film d'eau très fin en surface des particules, retenue par des forces électrostatiques ou d'hydratation ionique. Elle est éliminée au-delà de 100°C .
- L'eau de structure : elle se compose des molécules d'eau (H_2O) ou des groupes hydroxyles (HO^-) intégrés et chimiquement liés dans les réseaux cristallins solides. Elle est éliminée entre 400 et 700°C dans le cas des argiles.

La présence de l'eau a plusieurs effets sur le sol, du fait de son caractère polaire et de son caractère solvant [2] mais aussi en fonction de sa quantité :

- 1) A faible teneur en eau, celle-ci est à l'origine de la cohésion entre particules fines (argiles ou limons), notamment par effet de succion [7,20,21], ou attraction capillaire [19,22]. D'une part, les interactions électrostatiques entre les feuillets argileux électriquement chargés et les molécules d'eau polaires permettent des interactions fortes entre les argiles et l'eau qu'elles retiennent à leur surface. D'autre part, la tension de surface à l'interface eau/air qui se développe dans les porosités non saturées en eau permet de créer des forces d'attraction entre particules hydratées (voir 1.5.1). Le caractère solvant de l'eau, provoque également la dissolution des sels solubles et le transport de cations métalliques, tels que Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , qui peuvent s'adsorber en surface des particules. La présence d'ions hydratés permet d'accroître les forces d'attraction ou de répulsion électrostatiques entre particules chargées adjacentes [2] (voir sections 1.3.2 et 1.4.1). La redistribution ou l'intégration d'éléments minéraux dans le sol peut donc être à l'origine de phénomènes de retrait ou de gonflement [5,23]. Cette redistribution peut également être influencée par la présence de sulfates ou de matières organiques dans le sol [2].
- 2) Lorsque la teneur en eau augmente, une terre cohésive peut se déformer sans perdre sa cohésion, elle acquiert de la plasticité. Cet effet est notamment dû à la lubrification provoquée par les films d'eau englobant les particules.
- 3) Enfin, lorsque la teneur en eau augmente encore, l'absorption d'eau supplémentaire peut provoquer le gonflement du sol, soit par désagrégation et dispersion des particules du sol provoquant un gonflement par accroissement de la distance entre particules, soit par absorption d'eau dans l'espace interfoliaire de certains types d'argiles comme les smectites, provoquant leur gonflement par un accroissement de la distance entre feuillets.
- 4) A l'inverse, lorsque l'excès d'eau s'évapore, des phénomènes de retrait peuvent apparaître et provoquer de la fissuration.

L'air est également présent dans les porosités du réseau granulaire qui sont non accessibles à l'eau ou non saturées en eau. La quantité d'air présent dans le sol dépend donc de la compacité du sol, de sa teneur en eau et des conditions de température et de pression. Lorsque la porosité du sol est entièrement remplie d'air, on dit que le sol est « sec », à l'inverse lorsque toute la porosité est remplie d'eau, le sol est dit « saturé ». Dans la cadre de la construction en terre, le sol est, la plupart du temps, dans un état intermédiaire dit « insaturé » où l'air et l'eau sont présents dans la porosité du matériau. Le degré de saturation, noté S , correspond à la proportion du volume poreux remplis d'eau liquide (Équation 1.1).

Cependant, pour évaluer la quantité d'eau présente dans le sol on utilise plus communément la mesure de la teneur en eau, notée W (Équation 1.2).

$$S = \frac{V_e}{V_v} \quad \text{Équation 1.1}$$

avec V_e : volume d'eau liquide ; V_v : volume des vides

$$W = \frac{m_e}{m_s} \quad \text{Équation 1.2}$$

avec m_e : masse d'eau ; m_s : masse solide sèche

La porosité (Φ) est définie par :

$$\Phi = \frac{V_v}{V_t} = \frac{V_a + V_e}{V_t} \quad \text{Équation 1.3}$$

avec V_a le volume d'air et V_t le volume total.

La terre est un matériau à porosité complexe et qui couvre un très large spectre de tailles différentes: une porosité macroscopique entre grains grossiers de l'ordre du mm, une porosité mésoscopique entre grains ou agglomérats plus fins, de l'ordre de 100 nm, et enfin une porosité nanométrique intrinsèque des argiles qui correspond aux espaces interfoliaires (**Figure 4**) [24].

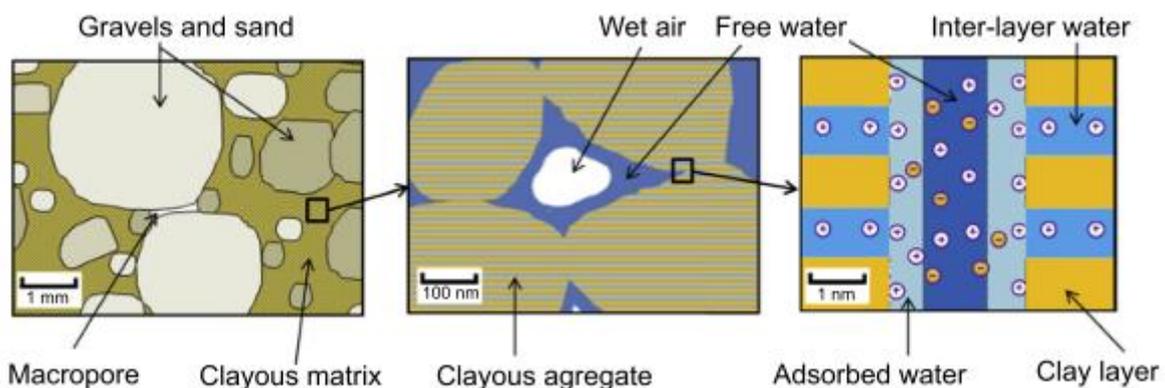


Figure 4 : Représentation schématique de la description morphologique de la terre [24]

La teneur en eau et le degré de saturation d'un sol dépendent donc principalement, en dehors des conditions extérieures, de sa porosité et de l'affinité avec l'eau de ces constituants. Or ce sont les éléments les plus fins, et notamment les argiles, qui présentent une forte affinité avec l'eau. Cette affinité n'est cependant pas identique pour tous les types d'argiles et dépend de leur minéralogie et de leur structure cristallographique.

1.3. Les composés argileux

A la différence de la classification physique, ou géotechnique, la classification minéralogique tient compte de la structure cristallographique des composés du sol. Les argiles sont une famille de minéraux cristallins variés appelés phyllosilicates qui présentent une structure en feuillets pouvant prendre des formes multiples. Ils sont issus de l'altération physico-chimique des minéraux silicatés comme les

feldspaths, les micas, les amphiboles, etc. [2]. Du fait de leurs propriétés particulières, les argiles sont un constituant d'une importance capitale pour comprendre les propriétés macroscopiques d'un sol.

1.3.1. Minéralogie et cristalochimie des argiles

La structure de base des phyllosilicates se compose d'une couche bidimensionnelle de tétraèdres de silicium en coordinence 4 ($[\text{SiO}_4]^{4-}$) liée à une seconde couche formée par des cations métalliques en coordinence octaédrique (Al^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} ou Li^+) [13]. L'assemblage de ces couches forme un feuillet 1:1. Deux couches tétraédriques peuvent également être présentes de part et d'autre de la couche octaédrique, formant ainsi un feuillet 2:1. Les particules argileuses, dont la taille peut varier entre 0,01 et 2 μm , sont formées par la superposition de plusieurs dizaines ou plusieurs centaines de feuillets [2].

Des substitutions ioniques et isomorphiques peuvent avoir lieu au sein des différentes couches (**Figure 5**) [13]. Lorsque la substitution implique des cations de valence plus faible, un déficit de charge positive localisé est créé, ce qui se traduit par l'apparition d'une charge négative en surface du feuillet [2,5,25]. Cette charge négative est alors équilibrée par la présence de cations, dits interfoliaires, présents en surface des feuillets (**Figure 5**).

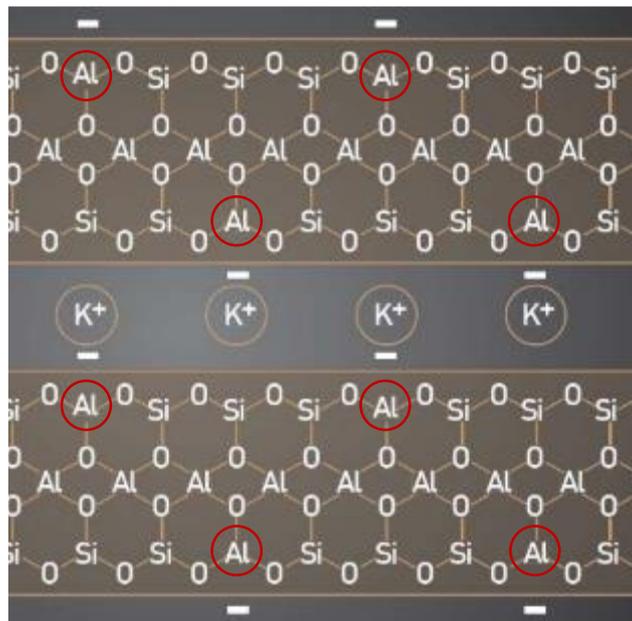


Figure 5 : Représentation schématique de la structure atomique de deux feuillets d'argile présentant des substitutions isomorphiques (repérées par des cercles rouges), adapté de [5]

La classification des argiles en familles spécifiques repose donc sur la connaissance du type de structure et sur la charge du feuillet mais aussi sur la nature des espèces interfoliaires. En effet, ces dernières peuvent être des cations anhydres (famille des illites ou micas), des cations hydratés (famille des smectites) ou des groupements hydroxyles (famille des chlorites) [26].

Parmi les argiles les plus courantes, on retrouve notamment :

- La **kaolinite**, une argile de type 1:1 (**Figure 6.a**) qui ne présente pas de substitution et donc pas de charges de surface. Les feuillets ne sont pas susceptibles de retenir des molécules d'eau ou des cations interfoliaires [25,27]. Ils présentent une forte cohésion et une distance interfoliaire fixe de l'ordre de 7 Å. La kaolinite ne présente pas de sensibilité notable à l'eau. L'épaisseur des cristaux varient de 5 nm à 2 μm [2]. A l'instar des tous les phyllosilicates, les cristaux de kaolinite peuvent néanmoins présenter des charges de bord au niveau des ruptures de couches octaédriques ou tétraédriques. En particulier, la surface libre de la couche aluminium octaédrique est composée de groupes hydroxyles. Ces sites peuvent présenter des charges

électriques variables en fonction de la valeur de pH du milieu puisqu'elles peuvent être associées à la protonation ou déprotonation des groupements hydroxyles. La surface spécifique externe de la kaolinite varie de 10 à 30 m²/g [2,28] alors que la surface interne est nulle.

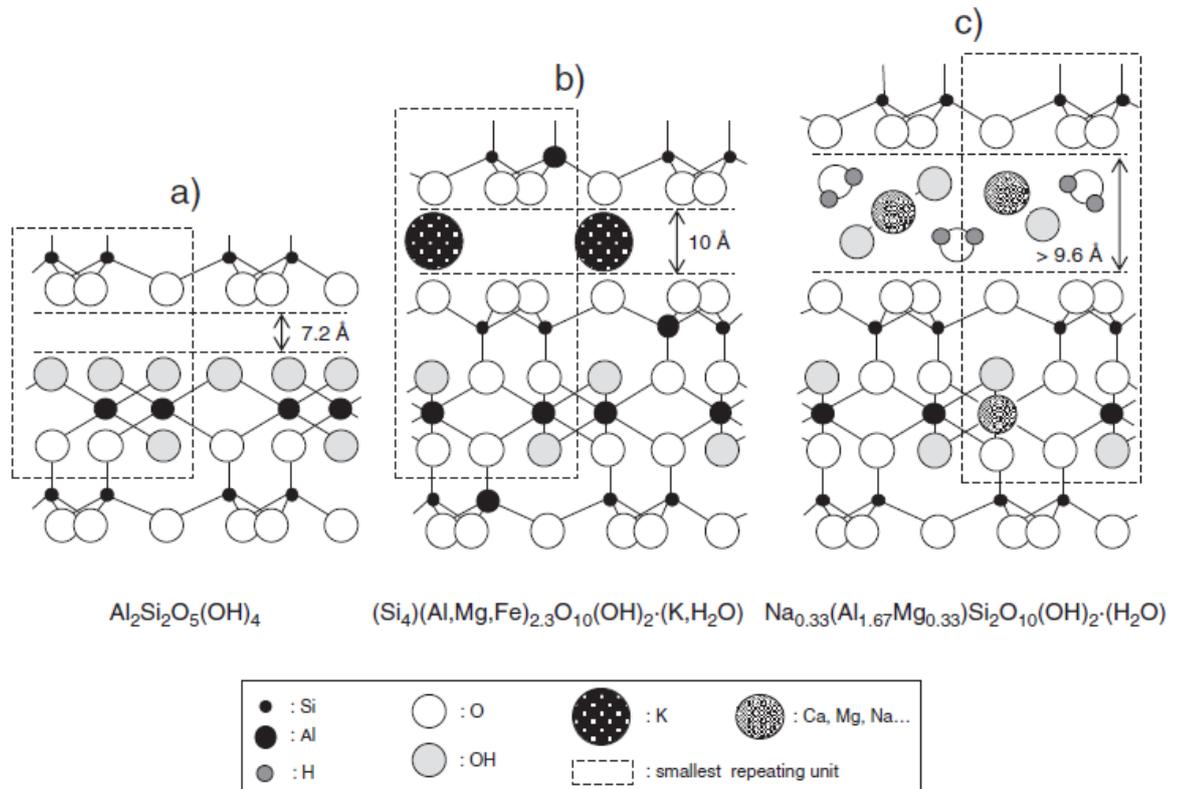


Figure 6 : Structures et formules chimiques idéales de (a) la kaolinite, (b) l'illite et (c) la montmorillonite (du groupe des smectites) [29]

- Les **illites** sont des argiles 2:1 (**Figure 6.b**) qui présentent des substitutions isomorphiques de Si⁴⁺ par Al³⁺ dans la couche tétraédrique ou de Al³⁺ par Mg²⁺ ou Fe²⁺ dans la couche octaédrique [2]. Ces substitutions entraînent donc l'apparition de charges de surface négatives compensées par l'adsorption de cations interfoliaires non hydratés, notamment K⁺ [2,25]. La présence de cations non hydratés engendre une liaison suffisamment forte entre les feuillets pour maintenir une distance interfoliaire relativement fixe autour de 10 Å. L'épaisseur des cristaux varie de 5 à 50 nm. Les surfaces spécifiques externes et internes de l'illite sont respectivement de l'ordre de 20 et 100 m²/g [23]. Du fait de sa structure minéralogique l'illite présente une certaine sensibilité à l'eau et peut être sujette au gonflement.
- Les **smectites** ont une structure de type 2:1 similaire à celle des illites (**Figure 6.c**). Elles présentent un nombre important de substitutions, notamment dans la couche octaédrique, compensées par des cations interfoliaires hydratés facilement échangeables et possédant une énergie d'hydratation autorisant l'adsorption de molécules d'eau entre les feuillets, d'où un gonflement important en présence d'eau. [13,25,27]. Les feuillets sont faiblement liés et peuvent s'écarter d'environ 10 à 20 Å. Une des particularités des smectites est de pouvoir intégrer plusieurs couches de molécules d'eau entre leurs feuillets en fonction des conditions d'hydratation et notamment de l'humidité ambiante. La distance interfoliaire varie donc selon des conditions d'hydratation des feuillets (**Figure 7**). L'épaisseur des cristaux varie de 1 à 20 nm. Les smectites ne sont pas stables au contact de l'eau et sont très gonflantes. Elles présentent une surface spécifique interne importante de l'ordre de 600 à 700 m²/g et une surface spécifique externe de l'ordre de 100 m²/g [23,28].

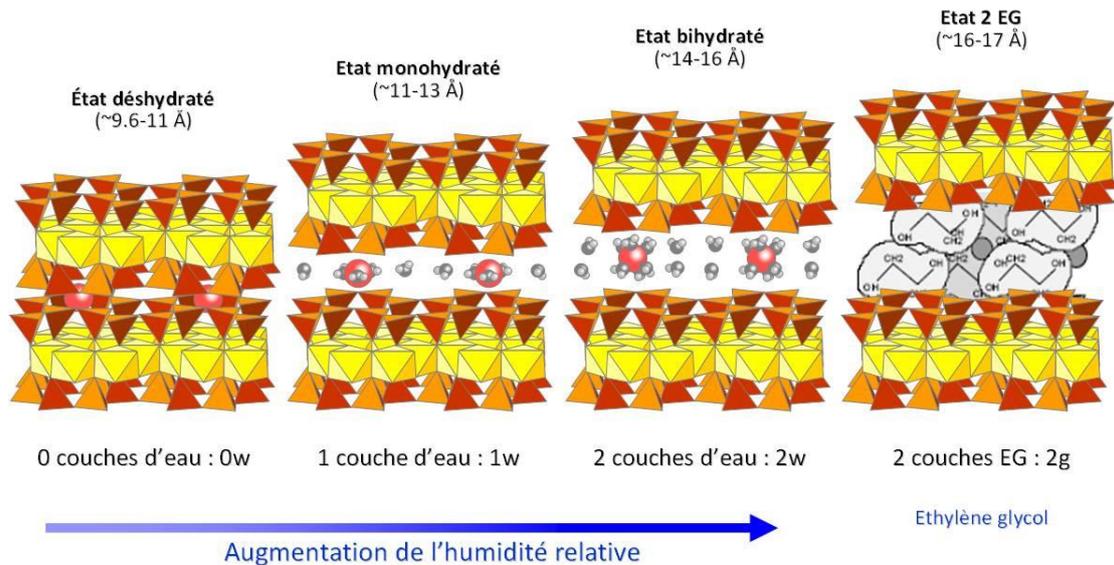


Figure 7 : Structure cristalline d'une smectite composée de tétraèdres de silicium (orange), d'octaèdres d'aluminium (jaune), de cations interfoliaires (ronds rouges) et de molécules d'eau (gris) et évolution de la distance interfoliaire en fonction des conditions d'hydratation des feuillets de smectite, EG pour éthylène glycol, d'après [13]

La densité des charges de surface ainsi que leur localisation dans les feuillets ont un impact sur la cohésion des particules et leurs propriétés colloïdales (affinité avec l'eau ou d'autres composants, capacité d'échange cationique) [30]. La nature des ions interfoliaires joue également un rôle prépondérant car l'échange ionique a un impact fort sur l'épaisseur et l'empilement des feuillets et par conséquent sur la rigidité, la plasticité et les propriétés mécaniques des argiles [30,31].

1.3.2. Propriétés colloïdales des argiles

Du fait de leur petite taille les argiles peuvent être considérées comme des colloïdes, notamment lorsqu'elles sont en solution. En effet, les charges électriques des feuillets permettent de compenser les effets gravitaires, relativement faibles au vu de la taille des particules, lorsque celles-ci sont plongées dans un milieu diélectrique comme l'eau. Il est alors possible d'obtenir des suspensions stables d'argile lorsque la solution est suffisamment diluée et que les forces répulsives entre particules chargées négativement sont prépondérantes. On parle alors de suspension « dispersée » ou « défloculée » [16,23]. En revanche, une variation physico-chimique du milieu, comme la modification de la force ionique de la solution par ajout de sels solubles ou la modification de la valeur de pH, vont modifier les interactions entre particules chargées. Dans certaines conditions ces dernières peuvent s'agréger lorsque les forces électrostatiques attractives deviennent dominantes. Les particules forment alors des flocs plus ou moins gros. Dans ce cas, on parle de suspension « floclée » ou « coagulée » [23]. Or l'état de flocculation et d'interaction entre les particules argileuses influencent notablement le comportement macroscopique de la terre [32]. La maîtrise et la compréhension de ces phénomènes jouent donc un rôle clé pour la formulation et la mise en œuvre de matériaux en terre crue [33].

En particulier, la valeur de pH influence l'état de stabilisation des particules dont la charge de surface peut être variable. C'est notamment le cas des oxydes de fer ou d'aluminium, naturellement présents dans la fraction granulométrique des sols inférieure à 2 μm . En effet, la charge des oxydes dépend de l'état de protonation des atomes d'oxygène de surface dont la valence n'est pas compensée [23]. Or cet état dépend directement de la valeur de pH de la solution [34]. Plus la solution est basique moins le nombre de protons fixés en surface sera important et donc plus la charge sera négative. La valeur de pH pour laquelle la charge des éléments est globalement neutre est appelée point de charge nulle (PCN)

lorsque la particule ne présente aucune charge, ou point isoélectrique (PIE) lorsqu'elle présente simultanément autant de charges positives que négatives.

Une des méthodes permettant d'évaluer la charge des particules en solution est la mesure de la mobilité électrophorétique [34] (**Figure 8**).

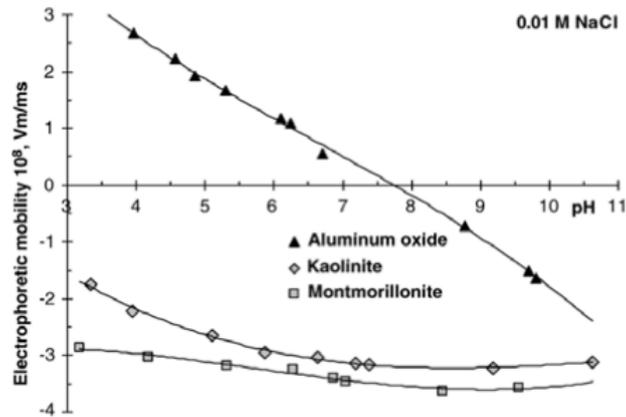


Figure 8 : Mobilité électrophorétique d'un oxyde et de deux argiles en fonction du pH. Le PIE correspond au point de la courbe où la mobilité est nulle, d'après [34]

Il est intéressant de remarquer qu'à l'inverse des oxydes, les particules argileuses comme la kaolinite ou la montmorillonite (du type des smectites) ne présentent pas de PIE (**Figure 8**). Leur charge reste globalement négative quelle que soit la valeur de pH. A la différence des oxydes, les feuillets d'argile ne présentent des sites oxygènes dont la valence n'est pas satisfaite qu'en bordure du feuillet. Les charges variables des argiles sont donc minoritaires par rapport aux charges permanentes, qui, elles, sont dues aux substitutions isomorphiques (voir 1.3.1). En revanche, la kaolinite ne possède que des charges variables, l'évolution globale de la charge en fonction du pH est donc légèrement plus marquée que pour la montmorillonite dont la proportion de charges variables par rapport aux charges permanentes est faible.

Cependant les mesures électrocinétiques, comme celle de la mobilité électrophorétique, ne permettent pas de déterminer directement la densité de charge de surface des particules. Elles permettent seulement de déterminer le potentiel électrique de la particule en solution, également appelé potentiel zêta. Le potentiel zêta correspond au potentiel électrique généré par la particule chargée dans le plan de cisaillement. Ce plan correspond à la délimitation entre la couche solidaire de la particule au cours du mouvement et le reste de la solution. En effet, lorsqu'une particule chargée est plongée dans un milieu diélectrique ou ionique, elle va modifier l'état du liquide alentour par attractivité électrostatique sélective. Cette zone interfaciale, dans laquelle s'exerce l'attraction de la particule chargée, est appelée double couche électrique et peut être modélisée par différents modèles théoriques [35,36]. Ils permettent une description de l'évolution du potentiel électrique créé par la particule au sein de la solution et donc de l'arrangement des charges et des particules polaires à l'interface avec la particule. Une première couche, aussi appelée couche de Stern, où le potentiel électrostatique décroît linéairement avec la distance, contient des contre-ions adsorbés à la surface de la particule. Puis vient une seconde couche, appelée couche diffuse, où le potentiel décroît exponentiellement avec la distance à la particule. La limite entre ces deux couches est appelée plan de Helmholtz. (**Figure 9.a**).

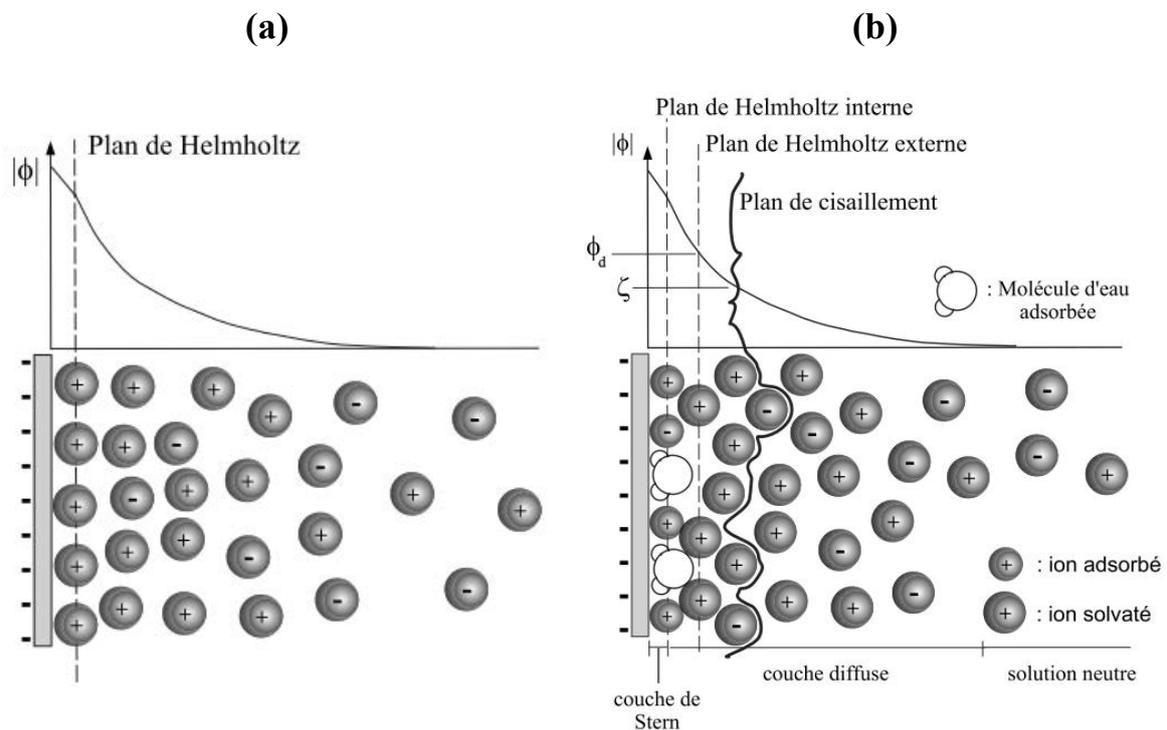


Figure 9 : Evolution du potentiel électrique (ϕ) et de la distribution des charges aux abords d'une surface chargée selon le modèle (a) de Stern et (b) de Bockris. ϕ_d et ζ sont les potentiels de Helmholtz et zéta respectivement. Adapté de [35].

Grahame et ensuite Bockris [37] ont enrichi ce modèle en prenant notamment en compte les interactions avec les particules du solvant, qui dans le cas d'un solvant polaire comme l'eau, ne sont pas négligeables. L'épaisseur de la couche entre la surface et le plan de Helmholtz externe correspond à l'épaisseur de la couche d'hydratation (Figure 9.b). Cette dernière augmente avec la polarité du solvant et la densité de charge de surface de la particule. Ce phénomène explique notamment que les oxydes, les smectites, l'illite et la kaolinite ont une affinité avec l'eau respectivement décroissante. A l'intérieur de cette couche, les molécules d'eau sont sensiblement liées à la surface et leur dynamique est modifiée par rapport à l'eau présente en volume [38]. La présence de la couche riche en contre-ions aux abords de la surface des particules argileuses est responsable de l'apparition de forces de répulsion électrostatique mais aussi osmotique. En effet, lorsque deux particules chargées s'approchent, leurs couches diffuses respectives se chevauchent et créent une surconcentration en ions à l'interface. L'eau est alors attirée dans cet espace surconcentré en ions par effet d'osmose (Figure 10) [5,23].

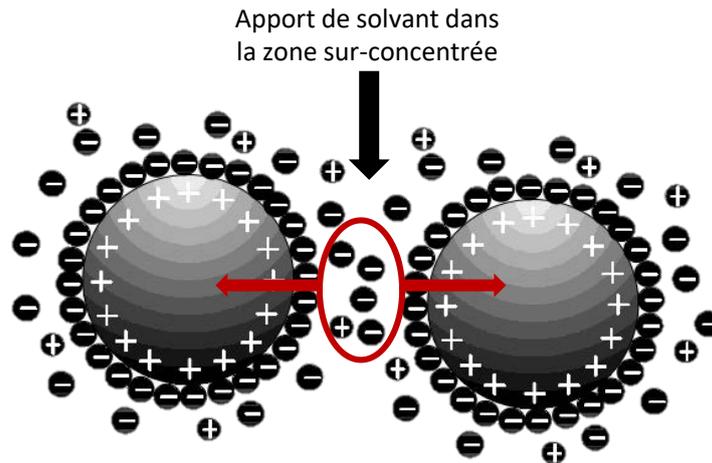


Figure 10 : Schéma du phénomène de dispersion de deux particules chargées par effet d'osmose

Ce phénomène est donc d'autant plus marqué que la solution est diluée [22]. De plus, lorsque la concentration en ions augmente dans la solution, la couche de Stern est plus facilement saturée, ce qui réduit le potentiel électrostatique de la particule au sein de la couche diffuse. La diminution de ce potentiel réduit l'épaisseur de la couche diffuse et donc également l'effet osmotique [23]. Enfin, la compression de la couche diffuse réduit également les forces de répulsion électrostatiques. La concentration en particules, en contre-ions et la nature de ces derniers jouent donc un rôle capital dans les processus de dispersion / agglomération des particules argileuses.

Or, les phénomènes de dispersion et d'agglomération de la matrice argileuse influent sur la porosité du matériau et donc, comme illustré dans la section suivante, sur ses propriétés hygrométriques.

1.4. Propriétés hygrothermiques

A l'intérieur d'un habitat, l'humidité et la température jouent un rôle essentiel. A la fois dans la notion de confort mais également en ce qui concerne la santé des occupants à moyen et long terme [39–42]. Il existe une plage de température et d'humidité relative optimale vis-à-vis de ces deux aspects qu'il est important de maintenir à l'intérieur d'un bâtiment occupé de manière durable (**Figure 11**), que ce soit par des moyens mécaniques actifs (équipements CVC, pour Chauffage Ventilation et Climatisation) ou par des dispositifs non mécanisés (aération naturelle, matériaux isolants ou hygroscopiques).

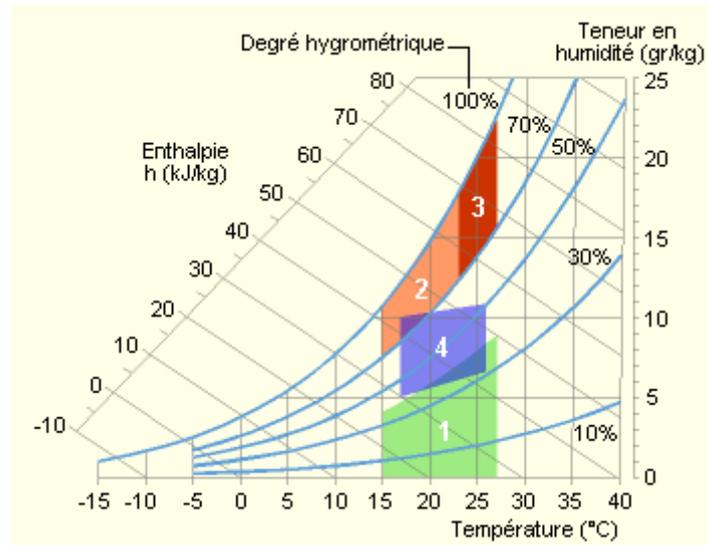


Figure 11 : Diagramme Température – Humidité. 1 : zone à éviter vis-à-vis des problématiques de sécheresse, 2 et 3 : zones à éviter vis-à-vis des développements de bactéries et de microchampignons, 3 : zone à éviter vis-à-vis des développements d'acariens 4 : polygone de confort hygrothermique. Adapté de [43].

La nécessité de réguler l'humidité relative à l'intérieur d'un habitat est liée au fait que son occupation génère des sources internes d'humidité. Notamment par la respiration et la transpiration des occupants mais aussi par certaines activités : cuisine et usages sanitaires principalement [44].

En effet, l'air ambiant est un mélange gazeux homogène d'air sec et de vapeur d'eau. La quantité de vapeur d'eau contenue dans l'air est définie par l'humidité absolue, qui est une mesure de la masse de vapeur d'eau contenue dans un kilogramme d'air sec. Or cette quantité de vapeur d'eau est limitée par la pression de vapeur saturante de l'eau, qui est la pression partielle de vapeur d'eau à l'équilibre avec sa phase liquide à une température donnée. Elle représente donc la masse maximale d'eau contenue sous forme gazeuse dans un volume d'air sec à une température donnée selon la relation :

$$p_{sat}^* = 610,5 \times \exp\left(\frac{17,269 \times T - 4717,03}{T - 35,85}\right) \text{ pour } T \geq 273,15 \text{ K} \quad \text{Équation 1.4}$$

L'humidité relative permet de tenir compte de ce phénomène puisqu'elle est le rapport entre la masse d'eau contenue effectivement dans un kilogramme d'air à une température donnée et la masse d'eau totale que peut contenir cette même masse d'air à la même température.

En dehors d'un renouvellement d'air, naturel ou mécanique, les variations de quantité d'eau évaporée ou de température dans un habitat provoquent donc des variations d'humidité relative. L'intérêt de l'usage de matériaux hygroscopiques pour la construction réside dans leur capacité à limiter et à atténuer ces fluctuations d'humidité de manière active et non mécanisée.

En ce qui concerne les fluctuations de température, on définit l'inertie thermique d'un matériau comme étant sa capacité à limiter et atténuer les fluctuations de température auxquelles il est soumis. Elle se caractérise par deux grandeurs physiques [45,46] :

- la diffusivité thermique, D , exprimée en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, est la capacité du matériau à transmettre la chaleur,
- l'effusivité thermique, E , exprimée en $\text{W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{1/2}$, est la capacité du matériau à échanger de la chaleur avec le milieu l'extérieur.

Ces deux grandeurs sont liées aux caractéristiques du matériau par les relations suivantes :

$$D = \frac{\lambda}{\rho c} \quad \text{Équation 1.5}$$

$$E = \sqrt{\lambda \rho c} \quad \text{Équation 1.6}$$

avec, λ la conductivité thermique ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), ρ la masse volumique et c la capacité thermique massique du matériau ($\text{J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$). La capacité thermique d'un matériau représente l'énergie nécessaire à fournir à un kilogramme de ce matériau pour élever sa température d'un Kelvin.

L'inertie thermique se distingue donc en deux composantes : l'inertie par transmission, qui permet de retarder la transmission des fluctuations de température, et qui est caractérisée par la valeur de la diffusivité et l'inertie par absorption, qui permet de réduire les amplitudes des fluctuations de température par absorption de chaleur et qui est caractérisée par la valeur de l'effusivité [46]. Afin d'accroître l'inertie thermique d'un matériau il est donc intéressant de minimiser sa diffusivité et d'augmenter son effusivité en optimisant sa capacité thermique [45,47].

Application à la terre

La terre est un matériau qui possède des propriétés hygrothermiques intéressantes [24,48–50], c'est-à-dire qu'elle est capable de réguler et d'atténuer les variations de température et d'humidité de l'air à son contact. Utilisé comme matériau de construction, la terre permet donc d'une part, de limiter l'impact des variations saisonnières et journalières extérieures sur les conditions intérieures, et d'autre part de réguler les variations de température et d'humidité internes liées à l'occupation de l'habitat [1,49,51].

Les propriétés hygrothermiques de la terre s'expliquent notamment par :

- une bonne inertie thermique, qui permet de limiter l'impact des variations de température,
- une perméabilité à la vapeur et une capacité de sorption élevées, qui permettent de réguler les variations d'humidité.

Ces propriétés hygrothermiques s'expliquent par la structure poreuse de la terre qui permet la présence et la circulation d'eau sous forme liquide ou vapeur [24]. Ce sont les phénomènes de condensation (processus exothermique) et d'évaporation (processus endothermique) de l'eau liquide sous forme de vapeur qui sont à l'origine des propriétés hygrothermiques de la terre. En effet, la capacité thermique de la terre, qui dépend notamment de sa teneur en eau, est liée à la fois à la capacité thermique de ses constituants (solide, liquide et gazeux) mais également à la consommation d'énergie induite par les changements de phase de l'eau [47]. D'un point de vue thermodynamique, la variation d'enthalpie, ΔH , d'un matériau tel que la terre crue soumis à un flux de chaleur Q et, à pression constante, est de la forme :

$$\Delta H = Q = \sum m_i c_i \Delta T_i + m_v \Delta H_{vap}^T \quad \text{Équation 1.7}$$

avec $m_i c_i$ la capacité calorifique des i constituants du système, ΔT_i la variation de température de chacun des constituants, m_v la masse d'eau évaporée et ΔH_{vap}^T l'enthalpie de vaporisation de l'eau à la température T .

Pendant la journée la température augmente, l'humidité relative diminue, l'eau s'évapore du mur en consommant de la chaleur latente, la hausse de température est réduite. L'absorption du rayonnement solaire joue également un rôle important. Pendant la nuit, le phénomène inverse se produit [24]. La terre peut donc être considérée comme un matériau à changement de phase naturel.

La capacité d'une terre à condenser, évaporer ou laisser circuler la vapeur d'eau et l'eau liquide est principalement due à sa structure poreuse et à l'affinité avec l'eau de ces particules les plus fines, notamment les argiles. Les propriétés intrinsèques du matériau qui déterminent ces phénomènes sont :

le rayon des pores, la géométrie et connectivité des pores, la charge électrique de surface et la température de surface des pores [52]. La condensation de l'eau liquide est gouvernée par les équilibres locaux entre les deux phases eau liquide / vapeur d'eau. Le rayon de l'interface liquide / air est un paramètre majeur de la description de ce phénomène et directement lié à la géométrie des pores.

Les effets de mouillage entre l'eau et les parois des pores conduisent, en effet, à la formation d'un ménisque (Équation 1.15 et **Figure 19.a**) et donc à une interface courbe entre l'eau et l'air. L'évolution de la pression de vapeur saturante en fonction de la température (Équation 1.7) est valable pour une interface liquide plane mais lorsque la surface d'eau considérée n'est pas plane, il existe une différence de pression entre la phase liquide et gazeuse déterminée par la loi de Laplace (voir 1.5.1, Équation 1.13). Cette différence de pression entraîne une modification de la valeur de la pression de vapeur saturante effective dans le pore à laquelle la condensation se produit par la relation de Kelvin :

$$p_{sat} = p_{sat}^* \times \exp\left(\frac{-2\gamma \cdot V_m}{r \cdot R_0 \cdot T}\right) \quad \text{Équation 1.8}$$

Cela conduit au fait que la pression de vapeur saturante effective dans un pore de rayon r peut être inférieure à la pression de vapeur saturante standard. On peut donc exprimer une taille de pore critique, r_{crit} , pour laquelle $p_v = p_{sat}$. La vapeur va alors se condenser dans les pores dont la taille est inférieure à la taille critique ($r < r_{crit}$). La courbe isotherme de sorption d'eau permet de caractériser la capacité du matériau à absorber de l'eau en fonction de l'humidité relative à partir d'un état parfaitement sec (**Figure 12** et **Figure 13**). Il existe plusieurs régimes de sorption successifs et plusieurs domaines de saturation du réseau poreux associés (**Figure 14**) [52,53] :

- 1) Régime (et domaine) hygroscopique (hygrométrie < 95%) : l'eau est adsorbée à la surface des particules solides ou condensée dans les pores de plus petits diamètres. L'eau est donc principalement présente sous forme liée ou adsorbée. La plupart du réseau poreux est rempli de gaz. La quantité d'eau augmente progressivement avec l'hygrométrie et se condense dans des pores de plus en plus grands (**Figure 12** et **Figure 13**). On distingue généralement l'eau adsorbée, qui est liée à la surface solide des particules de sol, de l'eau absorbée, qui est l'eau libre globalement contenue à l'intérieur des pores du matériau. Le moteur principal de l'adsorption de vapeur d'eau est le gradient de pression de vapeur, qui lui-même tend vers zéro à l'approche de l'équilibre.

L'adsorption de surface est un phénomène moléculaire qui a lieu à faible humidité relative (< 20 %) et met en jeu les forces de van der Waals qui s'appliquent entre les molécules d'eau et la surface des particules [52]. Les molécules d'eau sont adsorbées sur les surfaces accessibles au sein du matériau, d'abord en une couche unique de molécules d'eau, puis en couches successives [54–58] (**Figure 12**). Le transfert d'eau est alors gouverné par la diffusion de vapeur au sein du matériau. Lorsque l'humidité relative augmente, les couches successives de molécules d'eau présentes de part et d'autre d'un pore peuvent se rejoindre jusqu'à former un pont capillaire formé par une phase d'eau liquide continue entre les deux surfaces, c'est le début de la condensation capillaire (généralement autour de 50% HR [52]). Les phases liquide et gazeuse sont alors en équilibre selon la loi de Kelvin (Équation 1.8).

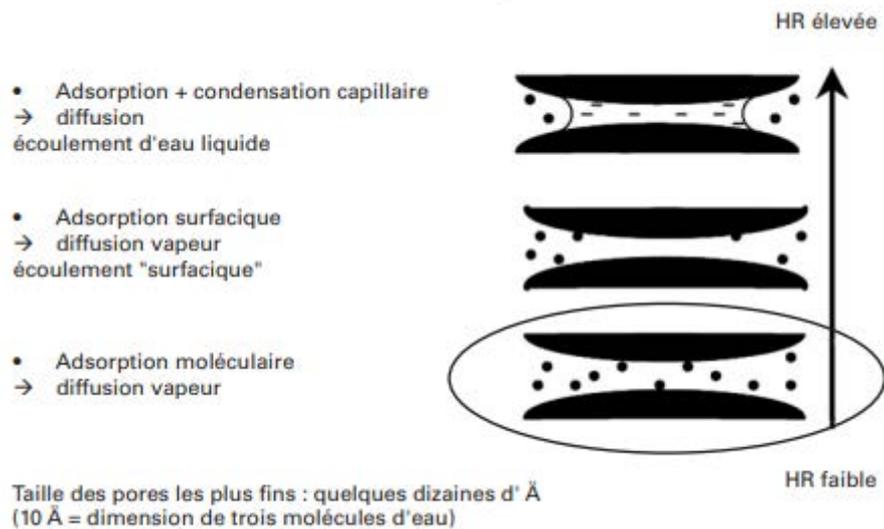


Figure 12 : Mécanisme de fixation de l'eau dans les matériaux. Issu de [59]

- 2) Régime capillaire (hygrométrie > 95%) : l'eau forme des ponts capillaires entre grains, la quantité d'eau augmente significativement et la sorption est liée à la succion matricielle. Le transport d'eau est dominé par le potentiel capillaire et le matériau est défini comme « insaturé ». L'absorption capillaire continue jusqu'à saturation capillaire. Les transferts de masse internes décroissent à mesure que la teneur en eau augmente.

Dans ce régime de sorption, on distingue généralement deux domaines de saturation [19,53,60]:

- le domaine pendulaire : la phase liquide est discontinue.
- le domaine funiculaire : les ponts capillaires fusionnent, la phase liquide est continue et la phase gazeuse n'est plus présente que sous forme de bulles d'air occluses.

Au-delà, la teneur en eau peut encore augmenter grâce à des phénomènes gravitaires jusqu'à saturation complète du matériau, c'est le troisième régime :

- 3) Régime gravitaire (domaine de saturation funiculaire), proche de la saturation : prise en compte des effets de la gravité, l'eau est présente en plus grande quantité dans le bas de la structure [24].

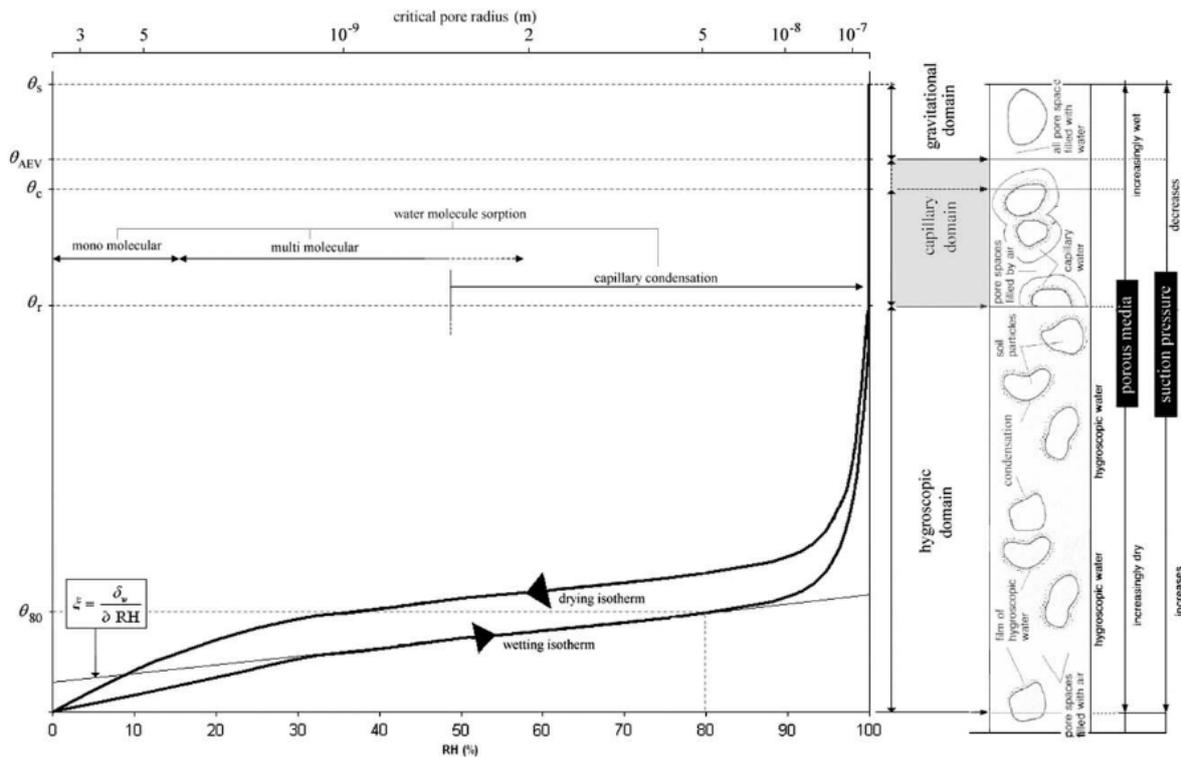


Figure 13 : Isotherme de sorption et désorption d'eau en lien avec la teneur en eau du réseau et le rayon de pore critique de l'équation de Kelvin (critical pore radius), issu de [52]

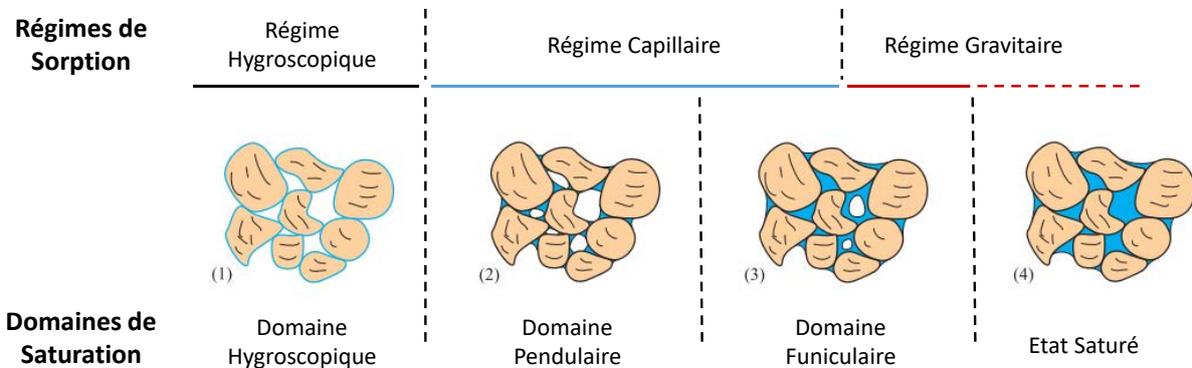


Figure 14 : Représentation schématique de la corrélation entre l'état hydrique d'un sol et les régimes de sorption associés. Adapté de [61].

La teneur en eau totale d'une terre peut donc varier en fonction des conditions climatiques auxquelles elle est soumise [24]. La distribution de taille des pores a donc un impact déterminant sur les propriétés hygrothermiques du matériau [62]. Alors que la capacité de stockage hygroscopique totale varie peu avec la distribution de la porosité du matériau, les cinétiques de réponse changent significativement. Or, la clé pour l'utilisation de ces matériaux comme matériau régulateur de l'hygrométrie est de maîtriser les cinétiques de réponse pour qu'elles soient en adéquation avec les changements qui surviennent à l'intérieur et l'extérieur d'un bâtiment. Une des manières d'évaluer ces performances dynamiques est de mesurer la capacité de tampon hydrique.

1.4.1. Valeur tampon hydrique (MBV, pour Moisture Buffering Value)

La MBV, exprimée $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \% \text{HR})$, représente le flux de vapeur d'eau absorbée en fonction de la variation de l'humidité relative de l'air ambiant [63]. Elle caractérise donc la capacité d'un matériau à échanger de l'humidité avec l'air ambiant au cours d'une variation d'humidité dans le temps, et donc par conséquent à réguler l'humidité de celui-ci. Plusieurs paramètres intrinsèques du matériau influent sur la MBV : la porosité, la surface spécifique accessible à l'eau, les propriétés physico-chimiques ainsi que la teneur en eau du matériau.

Ces paramètres physiques et chimiques intrinsèques au matériau ont, en effet, un impact sur ses propriétés hygrométriques, comme sa perméabilité à la vapeur et sa capacité de sorption. La MBV théorique d'un matériau peut être reliée à ces propriétés par la relation suivante [63] :

$$MBV_{id\acute{e}ale} = \frac{G(t)}{\Delta HR} = 0,01 \cdot b_m \cdot p_s \cdot h(\alpha) \cdot \sqrt{\frac{t_p}{\pi}} \quad \text{Équation 1.9}$$

Avec $G(t)$ (kg/m^2), la masse d'eau absorbée par unité de surface pendant la durée t_p (s) sous la différence d'humidité ΔHR . b_m ($\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}^{1/2})$) est la diffusivité hygrométrique définie par l'Équation 1.10, p_s (Pa) est la pression de vapeur saturante et $h(\alpha)$ est un paramètre qui tient compte de la durée à laquelle le matériau est soumis à forte humidité (Équation 1.11).

$$b_m = \sqrt{\frac{\delta_p \cdot \rho_0 \cdot \frac{\partial u}{\partial \varphi}}{p_s}} \quad \text{Équation 1.10}$$

Avec, δ_p ($\text{kg}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$) la perméabilité à la vapeur, ρ_0 (kg/m^3) la masse volumique sèche du matériau et $\frac{\partial u}{\partial \varphi}$ (kg/kg) la capacité hydrique du matériau (capacité de sorption). Le paramètre $h(\alpha)$ est défini tel que :

$$h(\alpha) = \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin^2(n\pi\alpha)}{n^{3/2}} \approx 2,252[\alpha(1-\alpha)]^{0,535} \quad \text{Équation 1.11}$$

Avec α , la proportion du cycle d'essai pour laquelle l'humidité est à son niveau le plus élevé.

Plusieurs protocoles existent pour mesurer les propriétés hygrométriques d'un matériau. Elles suivent généralement le principe de la réponse échelonnée, qui repose sur le principe de la mesure de la réponse gravimétrique d'un matériau soumis à des changements de conditions externes, comme l'humidité relative. Le protocole le plus couramment utilisé pour mesurer la MBV est la méthode décrite dans le projet Nordtest [48,64,65], qui consiste à mesurer l'évolution de la masse d'un échantillon soumis à des cycles de variation d'humidité à température constante (23°C) [48]. Le cycle standard utilisé dure 24 h et correspond à une HR de 33% maintenue pendant 16 h suivie d'un saut à 75 % HR maintenue pendant 8 h. En règle générale, il faut entre 8 et 10 cycles successifs pour atteindre les conditions d'équilibre qui permettent de déterminer la MBV [48,66,67]. Dans ces conditions, la MBV théorique peut être approximée par :

$$MBV_{id\acute{e}ale} \approx 0,00568 \cdot b_m \cdot p_s \cdot \sqrt{t_t} \quad \text{Équation 1.12}$$

Rode et al. ont également proposé une classification performancielle des matériaux en fonction de leur valeur de MBV mesurée (**Figure 15**) [63].

MBV _{practical} class	Minimum MBV level	Maximum MBV level
	[g/(m ² % RH) @ 8/16h]	
Negligible	0	0.2
Limited	0.2	0.5
Moderate	0.5	1.0
Good	1.0	2.0
Excellent	2.0	...

Figure 15 : Classification de la performance hygrométrique des matériaux en fonction de leur valeur de MBV [63].

Cependant, les résultats obtenus par ces méthodes ne représentent pas les propriétés intrinsèques du matériau et dépendent des protocoles choisis et des conditions de réalisation. Les niveaux d'humidité relative, le nombre de cycles et leur durée sont autant de paramètres dont dépendent directement les mesures, ce qui les rend difficiles à comparer lorsqu'elles sont déterminées par des méthodologies différentes [48].

McGregor et al. ont également montré que la capacité hydrique n'est pas linéaire sur l'ensemble de la plage des HR. La vitesse d'adsorption maximale croît avec l'augmentation de l'HR, notamment entre 45 et 85 % HR [67]. Ils ont également montré que le potentiel de régulation hygrométrique dépend très largement de la faculté du matériau à diffuser la vapeur [67]. Au cours d'un cycle de 24 heures, la distance de pénétration de la vapeur dans le volume du matériau n'excède généralement pas 10 mm [68], ce qui implique que seule la surface du matériau participe à la régulation hygrométrique. La valeur de MBV dépend donc également de la diffusion de l'eau à travers le matériau. Pour améliorer encore la MBV, les auteurs préconisent d'optimiser la capacité hydrique, c'est-à-dire la quantité d'eau absorbable par le matériau, en augmentant notamment l'activité argileuse (charge de surface et surface spécifique accessible).

En effet, les propriétés hygrothermiques d'un sol dépendent principalement de sa minéralogie [69] et de sa proportion et activité argileuse, mais aussi de sa densité, de sa distribution granulométrique et de son taux de stabilisant le cas échéant [48]. Parmi les terres non stabilisées étudiées par Arrigoni et al. [69], celles qui présentent la MBV la plus importante ont un diamètre moyen de pore plus faible et une plus grande surface spécifique du fait d'une faible proportion (< 15 %) de grains supérieurs à 63 µm. L'ajout de chènevotte ou de fibres permet également d'augmenter la capacité de régulation hygrométrique [48,70]. Des résultats de la littérature ont également montré que la stabilisation au ciment réduit significativement la MBV [69,71]. Les objectifs, méthodologies et impacts de la stabilisation de la terre sont détaillés dans la section 1.6 de ce chapitre.

L'évolution de la teneur en eau du matériau terre en fonction des conditions extérieures a également un impact significatif sur ses propriétés mécaniques et fait l'objet de la section suivante.

1.5. Propriétés mécaniques

1.5.1. Les forces cohésives

Les propriétés mécaniques d'une terre résultent d'interactions très complexes entre ses différents éléments constitutifs. Comme tous matériaux granulaires, ce sont en particulier les forces de contact entre particules qui assurent la distribution des contraintes au sein du matériau et le maintien de sa cohésion au cours d'un chargement. Les forces interparticulaires sont très variables, en nature et en intensité, et dépendent du comportement de chaque fraction granulométrique [22] (**Figure 16**). On distingue globalement les forces de friction qui s'exercent entre les particules de taille supérieure à 2 µm

et les forces de cohésion, principalement induites par les particules dont la taille est inférieure à 2 μm [8]. Ces dernières sont principalement :

- les forces de Van der Waals, d'origine électromagnétique. Elles sont significatives à très courte distance (quelques nm) et dépendent de la taille et de la charge des particules mais aussi du milieu dans lequel elles se trouvent,
- les forces électrostatiques (voir 1.6.3),
- les forces capillaires, qui sont prédominantes dans la cohésion macroscopique de la terre crue.

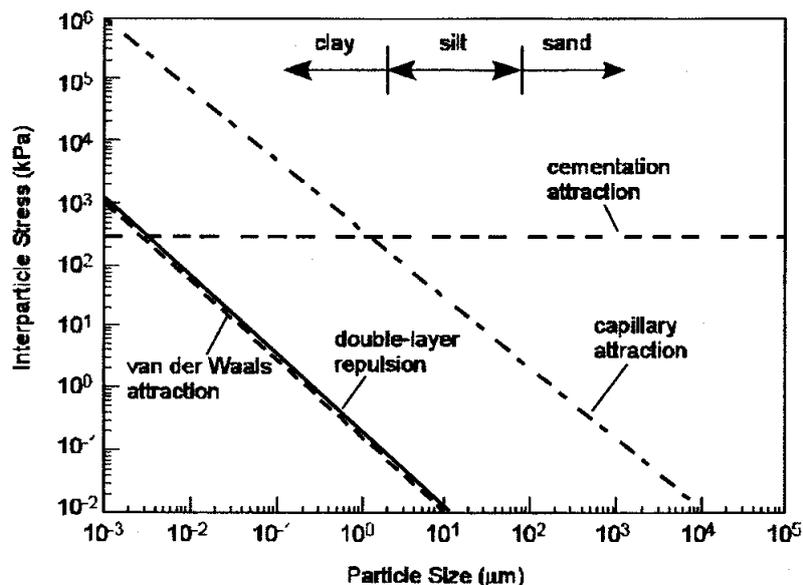


Figure 16 : Evolution théorique de la pression qui s'exerce entre particules d'un sol en fonction de leur taille. Issu de [22].

En effet, les particules dont le diamètre est supérieur à 2 μm (quartz, feldspaths) présentent une cohésion interne très forte assurée par des liaisons chimiques interatomiques dans les trois dimensions de l'espace qui leur permettent de très bien résister à la déformation [2]. Cependant, leurs interactions externes sont faibles et se limitent aux forces de frottement par contact. Afin d'optimiser ces forces, il est donc nécessaire de multiplier les contacts entre particules en optimisant la compacité du squelette granulaire. La multiplication des contacts entre particules permet également une meilleure redistribution des contraintes dans le matériau.

Les particules dont le diamètre est inférieur à 2 μm , principalement les phyllosilicates, forment la partie colloïdale de la terre (voir 1.3.2). Du fait de leur structure en feuillets, elles présentent une cohésion interne principalement en deux dimensions. Cependant, du fait de leur charge de surface et de leur capacité à interagir avec l'eau et les ions en solution présents naturellement dans le sol, elles présentent également une cohésion externe de nature principalement capillaire et électrostatique [2]. En particulier, les smectites, qui présentent une grande surface d'échange et une importante charge électrique de surface, ont une affinité plus grande avec les molécules d'eau et participent donc grandement aux phénomènes de cohésion de la terre crue.

Ce sont ces forces cohésives entre particules argileuses qui sont responsables de la cohésion globale de la terre et qui permettent de maintenir entre eux les différents constituants, notamment ceux de plus gros diamètre [8] (Figure 17).

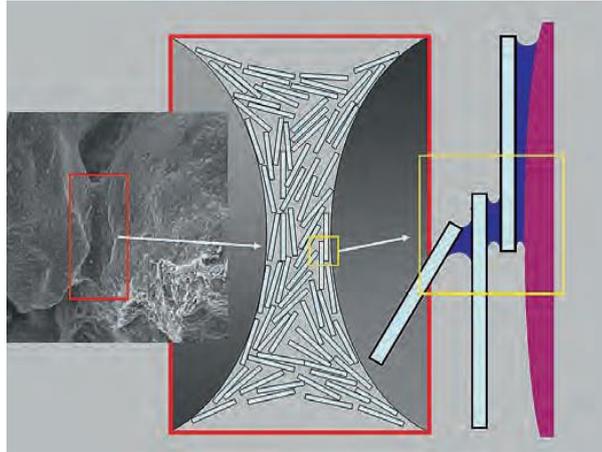


Figure 17 : Représentation de schématique de la liaison de deux grains de sable par des plaquettes d'argile. Basée, entre autres, sur l'observation MEB d'un matériau à base de terre (gauche). Centre : Représentation du pont argileux entre les deux grains. Droite : Représentation de la condensation capillaire entre les plaquettes d'argile et avec le grain de sable. Issu de [8].

Les forces capillaires

Les forces de cohésion capillaire ont pour origine la tension superficielle qui s'exerce à l'interface entre deux phases de nature chimique distincte, comme à l'interface d'un liquide et d'un gaz. Les molécules situées à l'interface entre ces deux phases sont en effet soumises à un ensemble de forces déséquilibrées du fait qu'elles soient liées et attirées préférentiellement aux autres molécules de leur phase respective (**Figure 18**).

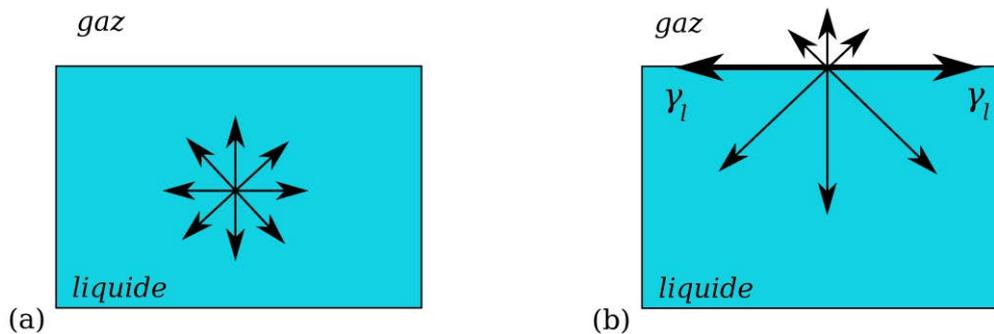


Figure 18 : Forces agissant sur une molécule de liquide : (a) au sein du volume et (b) à l'interface avec le gaz. Issu de [19]

Ce déséquilibre d'attraction moléculaire engendre une contrainte de traction dans le plan tangent à la surface appelée tension de surface, ou tension superficielle. Celle-ci varie en fonction de la nature du liquide et du gaz, de leur affinité physico-chimique et de la température. Cette tension de surface permet également d'équilibrer la différence de pression qui peut exister entre les deux phases distinctes lorsque l'interface n'est pas plane. Cette différence de pression est exprimée par la loi de Laplace :

$$\Delta P = P_L - P_G = \frac{2\gamma}{\rho} \quad \text{Équation 1.13}$$

avec γ la tension de surface à l'interface eau / air et ρ le rayon de courbure moyen de l'interface.

Dans le cas d'un pont capillaire entre deux grains, il convient de considérer la manière dont l'eau mouille la surface des grains solides. Ce mouillage est le résultat des interactions respectives des trois phases en présence, décrites respectivement par la tension de surface entre le solide et le liquide (γ_{SL}), le liquide

et le gaz (γ_{LG}) et le solide et le gaz (γ_{SG}) (**Figure 19.a**) [72]. On définit le paramètre d'étalement S comme la différence d'énergie de surface entre le solide à l'état sec et à l'état mouillé :

$$S = E_{S,sec} - E_{S,humide} = \gamma_{SG} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LG}) \quad \text{Équation 1.14}$$

A l'équilibre, les trois composantes s'équilibrent, d'où la loi de Young-Dupré :

$$\gamma_{LG} \cos \theta = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} \quad \text{Équation 1.15}$$

Avec θ l'angle de contact entre les phases solide et liquide (**Figure 19.a**). Cet angle caractérise le caractère mouillant du liquide vis-à-vis de la surface solide considérée. Il est spécifique de l'interaction entre le liquide et le solide mais dépend également des propriétés de surface du solide, comme sa rugosité.

Il existe plusieurs méthodes afin de déterminer la force capillaire qui lie entre eux deux grains mouillés [8,19,53,72]. Elle est la résultante des efforts de traction engendrés par les contraintes de pression sur la surface du grain mouillé ($\Delta u \cdot dS$) et par les contraintes dues à la tension superficielle qui agissent sur le périmètre de cette surface ($\gamma_l \cdot dl$) (**Figure 19.b**).

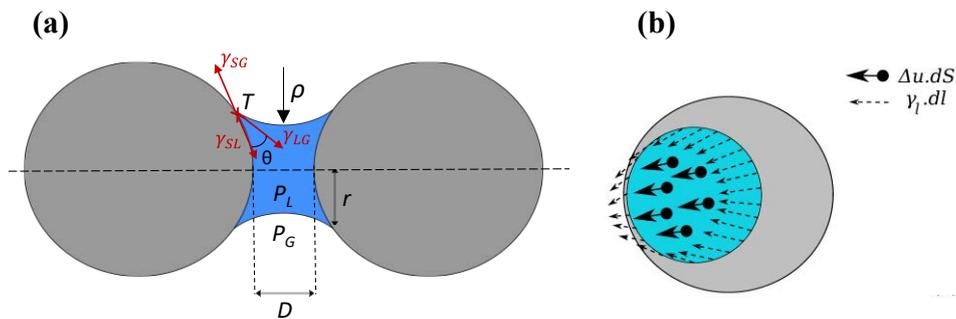


Figure 19 : Représentation d'un pont capillaire (a) et des contraintes de traction associées (vue de côté) (b). Avec Δu , la différence de pression entre les deux phases et γ_l la tension superficielle. Adapté de [19].

Cette force dépend notamment de la tension de surface, γ_{LG} , de l'angle de contact solide-liquide θ et du rayon de courbure du ménisque ρ . Elle dépend donc du volume du pont capillaire et donc de la teneur en eau du matériau (**Figure 20.a**) [8,22]. Dans le cas de surfaces rugueuses, on peut distinguer quatre régimes différents d'évolution de la force capillaire en fonction du volume de liquide que contient le pont capillaire (**Figure 20.b**).

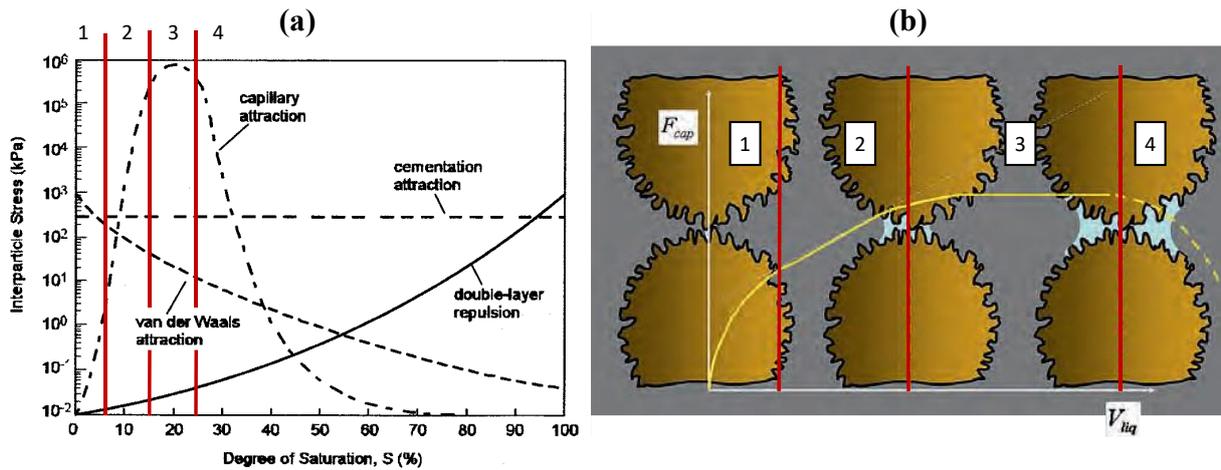


Figure 20 : (a) Evolution théorique des forces entre particules en fonction du degré de saturation, adapté de [22] et (b) évolution de la force capillaire (F_{cap}) en fonction du volume de liquide du pont capillaire (V_{liq}), adapté de [8].

A faible teneur en eau, la condensation n'a lieu qu'au niveau des aspérités et les ponts capillaires se créent au droit des aspérités les plus proches, les forces capillaires augmentent rapidement et non linéairement avec le volume liquide (régime 1). Lorsque la teneur en eau augmente, les ponts capillaires finissent par se rejoindre et fusionner, cependant la section du pont capillaire reste faible par rapport au rayon de la particule, les forces capillaires croissent linéairement avec la teneur en eau (régime 2). Quand le rayon du pont capillaire devient suffisamment important l'influence de la rugosité de surface n'est plus prédominante, les forces capillaires ne dépendent plus du volume du pont (régime 3). Ce régime correspond au cas hypothétique de la liaison de deux sphères parfaitement lisses. Finalement, lorsque la teneur en eau approche la saturation les ponts capillaires fusionnent entre eux, la phase liquide devient continue, l'équilibre avec la phase gazeuse est rompue et les forces de cohésion s'effondrent (régime 4) [8].

Ce sont l'ensemble de ces forces, électrostatiques et capillaires, qui sont à l'origine de la cohésion de la terre. La cohésion globale de la terre dépend donc principalement des paramètres suivants : sa distribution granulométrique, sa minéralogie, et en particulier la minéralogie de la phase argileuse, sa teneur en eau ainsi que la valeur de pH et les concentrations ioniques des espèces qu'elle contient. Or, la terre étant un matériau granulaire, la compréhension des phénomènes de cohésion à l'échelle la plus fine est un facteur déterminant pour comprendre le comportement mécanique macroscopique du matériau.

1.5.2. Résistance à la compression

En tant que matériau de construction, notamment utilisé pour l'édification d'éléments porteurs, la principale propriété mécanique étudiée des matériaux en terre sont leur résistance à la compression uniaxiale.

Les valeurs de résistance à la compression varient considérablement en fonction de la technique de mise en œuvre de la terre utilisée (**Figure 21**). Elles peuvent aller jusqu'à 10 MPa pour les techniques utilisant la terre crue, comme le pisé, les adobes ou la terre-paille [73], mais peuvent atteindre entre 30 et 100 MPa pour les briques de terre cuite [4].

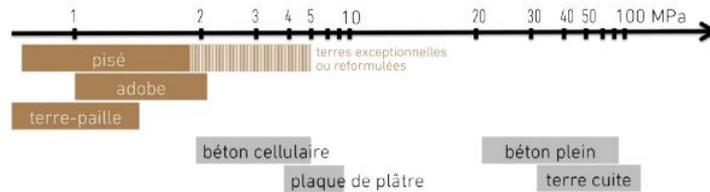


Figure 21 : Echelle de résistance à la compression pour différents matériaux (Moevus, 2016)

La grande majorité des matériaux à base de terre crue présentent néanmoins une résistance à la compression comprise entre 0,5 et 5 MPa [3,47]. A titre d'exemple, la réglementation néozélandaise (NZS 4297) préconise une résistance minimale à la compression de 1,3 MPa pour qu'un sol soit estimé utilisable pour la construction d'ouvrages en pisé [74].

Les principaux paramètres qui améliorent la résistance à la compression de la terre sont les suivants [4,47,75] :

- une faible teneur en eau (mais suffisante pour développer une cohésion),
- une forte teneur en argiles (non gonflantes),
- une granulométrie fine,
- une masse volumique élevée,
- une bonne homogénéité,
- un apport d'énergie de mise en œuvre (compactage, vibrage, etc.).

Du fait de l'importance des forces capillaires dans les phénomènes de cohésion de la terre crue, les propriétés mécaniques macroscopiques du matériau dépendent fortement de la teneur en eau [7,9,48,74] et donc des conditions hygrothermiques dans lesquelles il est testé. La résistance à la compression peut en effet diminuer de 81% lorsque la teneur en eau résiduelle passe de 0 à 10% [24].

Le type d'argile présent dans le sol est également un paramètre important sur la résistance. On le caractérise notamment par la mesure de l'activité argileuse. Cette dernière est définie comme étant le rapport entre la surface spécifique des argiles du sol et la masse de matière dont le diamètre est inférieur à 2 μm . Les sables ont une activité argileuse nulle, la kaolinite à une activité faible alors que les montmorillonites ont une activité forte. Les argiles qui présentent une forte activité sont donc celles capables de développer une importante surface d'échange avec le milieu dans lequel elles se trouvent et sont donc capable d'échanger, notamment, une importante quantité de molécules d'eau. Un accroissement de l'activité argileuse s'accompagne donc d'une sensibilité à l'eau plus importante. Or, la sensibilité à l'eau est responsable des phénomènes de gonflement et de retrait au séchage qui peuvent provoquer de la fissuration à l'échelle du matériau, ce phénomène étant particulièrement défavorable vis-à-vis de la résistance à la compression. Cependant, les argiles sont responsables de la cohésion interne de la terre, et une forte teneur en argile, de faible activité, améliore donc ses propriétés mécaniques [76].

Néanmoins, le comportement mécanique des matériaux en terre crue est très complexe puisqu'il dépend de mécanismes d'endommagements élasto-plastiques et de mécanismes de saturation [9]. La résistance à la compression est donc un paramètre important mais insuffisant pour caractériser le comportement mécanique d'un matériau en terre crue de manière pertinente.

La sensibilité de la résistance mécanique des matériaux en terre crue avec l'évolution de leur teneur en eau est un enjeu majeur de développement pour leur utilisation comme matériaux de construction.

Plusieurs stratégies de stabilisation, outre celle étudiée dans ce travail, existent afin de réduire cette sensibilité.

1.6. Stabilisation de la terre crue

1.6.1. Généralités

La stabilisation de la terre regroupe l'ensemble des procédés qui permettent une amélioration ou optimisation des propriétés de la terre, en particulier sa résistance mécanique et sa tenue à l'eau. La stabilisation nécessite de prendre en compte un ensemble de paramètres tels que : les propriétés initiales de la terre à stabiliser, les améliorations recherchées, la technique de mise en œuvre de la terre lors de la phase opérative ou la durabilité liée aux conditions environnementales du projet. Il faut également que le procédé de stabilisation soit compatible aux coûts et délais de réalisation du projet.

Les différents objectifs qui peuvent être poursuivis lorsqu'une terre est stabilisée sont l'amélioration de ses caractéristiques mécaniques – résistance à la compression, à la traction et au cisaillement – l'obtention d'une meilleure cohésion, la réduction de la porosité et des variations de volume par retrait-gonflement, l'amélioration de la résistance vis-à-vis de l'érosion due à la pluie ou au vent [77], l'amélioration de maniabilité ou de la durabilité [1,2]. Pour atteindre ces objectifs on distingue trois grands modes d'intervention : réduire le volume des vides, réduire la perméabilité en remplissant ces derniers ou renforcer les interactions inter-particules [2].

La stabilisation peut également être classée en fonction du type de procédé utilisé [78].

- La stabilisation mécanique consiste notamment à compacter la terre afin de réduire sa porosité (principe du pisé), augmenter sa densité et optimiser les efforts de friction entre particules adjacentes [79].
- La stabilisation physique consiste à modifier la répartition ou les propriétés minéralogiques d'une terre par mélange avec d'autres fractions granulométrique ou intégration de fibres (le plus souvent végétales). Ces procédés, comme l'optimisation du squelette granulaire, sont notamment issus de l'industrie du béton et permettent d'optimiser les résistances mécaniques [16,73]. L'ajout de dispersants permet également de réduire la teneur en eau nécessaire à la mise en œuvre [16,17,80,81], donc de réduire la porosité du matériau final, le temps de séchage et donc de durcissement, le retrait et la fissuration, et de maximiser les surfaces de contact entre particules, améliorant ainsi ses propriétés mécaniques [16,73].
- Enfin, la stabilisation chimique consiste à introduire un matériau ou un produit qui va, soit réagir avec les particules de terre lors d'une réaction physicochimique, soit former une matrice homogène autour des particules. La stabilisation chimique peut être inorganique [17] : par ajout de ciment [77,82,83] ou de chaux [84–86], ou organique : ajout de macromolécules organiques [73], de protéines ou de tannins [87], de biopolymères [17,32,87,88] ou de résines synthétiques [77].

Aujourd'hui, les méthodes de stabilisation les plus couramment utilisées et étudiées sont la compaction, notamment avec la production de briques de terre compressées (BTC) ou avec la mise en œuvre de pisé, et la stabilisation au ciment. Ces deux techniques sont également utilisées conjointement. La proportion de ciment ajouté varie généralement entre 5 et 10 % du poids sec de sol [74] mais peut atteindre jusqu'à 20 % [79].

1.6.2. Stabilisation au ciment

L'usage de ciment pour la stabilisation entraîne un accroissement des résistances mécaniques, jusqu'à une vingtaine de MPa en compression à 28 jours [3,24,78,89] et de la tenue à l'eau [86,90], notamment par une augmentation de la résistance à l'érosion [91,92]. L'accroissement de ces propriétés est dû à la formation du gel cimentaire autour des particules. Ce gel est composé des hydrates issus directement de l'hydratation du ciment et de ceux produits par l'interaction pouzzolanique entre les argiles et la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) relâchée dans le milieu par l'hydratation du ciment (**Figure 22**) [21,29,78,84,85,93–95].

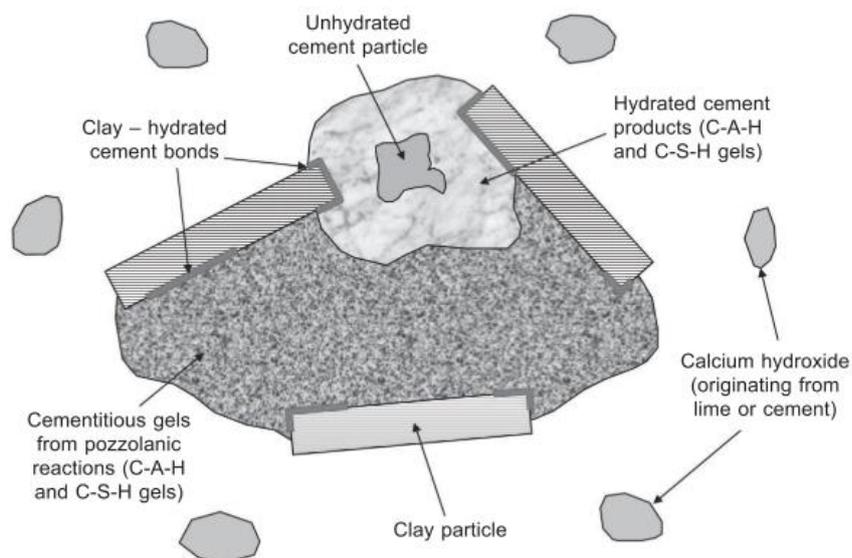


Figure 22 : Représentation schématique des liants cimentaires formés au cours de l'hydratation du ciment et de la réaction pouzzolanique à long terme [93].

L'interaction entre les argiles et les espèces dissoutes lors de l'hydratation du ciment (en particulier les ions calciums) ont donc un impact déterminant sur les propriétés du matériau composite obtenu [96]. La surface spécifique et les propriétés d'échange cationique des argiles présentes dans la terre sont donc des paramètres de premier ordre à considérer [93].

La stabilisation au ciment est notamment plus efficace sur des sols non ou peu cohérents [89] dont les particules sont relativement grosses et permettent une inclusion homogène des grains de ciments qui peuvent alors s'hydrater uniformément entre particules de sol et les lier par multiplication de leurs points de contact. L'accroissement de résistance mécanique est alors fonction du nombre de points de contact entre particules qui lui-même dépend de la granulométrie du sol et de sa compaction [79]. Dans le cas des sols fins, les interactions entre hydrates (C-S-H – voir 1.6.3), portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) et particules argileuses conduisent à une structure complexe dépendante des conditions du milieu, de la dispersion de la phase argileuse et de la teneur en eau [83]. Par exemple, la stabilisation au ciment est plus efficace avec des argiles peu gonflantes comme la kaolinite qu'avec la montmorillonite [97], notamment à cause de la forte proportion de groupes hydroxyles en surface des feuillets de kaolinite [29] et de la concurrence pour l'eau et les ions Ca^{2+} qui s'établit entre les argiles gonflantes et les grains de ciment et qui peut gêner l'hydratation de ce dernier [97]. La cinétique de durcissement d'une terre stabilisée au ciment est décrite généralement comme suit [17] :

1. le gel cimentaire se développe autour des agglomérats argileux et la portlandite libérée par l'hydratation du ciment réagit avec les argiles par le biais de la réaction pouzzolanique [21,29,95],

2. les hydrates se développent et pénètrent les agglomérats argileux,
3. formation à la fois d'une matrice inerte sable-ciment et d'une matrice intimement liée argile / hydrates.

Le durcissement d'une teneur stabilisée ne dépend donc plus directement de l'évolution de sa teneur en eau par séchage mais du développement d'une matrice cimentaire majoritairement composée de C-S-H et qui interagissent entre eux et avec les argiles.

1.6.3. La cohésion des C-S-H

Les forces de cohésion qui se développent dans le ciment au contact de l'eau sont dues à la formation d'hydrates, tels que les silicates de calcium hydratés (C-S-H, de l'anglais : calcium silicate hydrates). Une pâte de ciment durcie, broyée et compactée reforme un solide cohérent de même résistance mécanique que la pâte dans son état initial (expérience de Soroka et Sereda [98]). De plus, au cours de la prise, l'augmentation des propriétés mécaniques est proportionnelle à l'accroissement de la surface spécifique développée par les hydrates [30]. La cohésion des hydrates est donc un phénomène d'adhésion interparticulaire assurée par des forces de surface attractives qui se développent entre particules colloïdales discrètes [17,30]. Les C-S-H ont une structure en feuillet très similaire à celle des smectites [99] (**Figure 23**). A l'échelle du feuillet, de smectite ou d'hydrate, les forces sont d'origine ionique ou covalente [100]. Cependant, contrairement au cas des smectites, la cohésion des hydrates entre eux n'est pas due aux forces de Van der Waals mais à des forces d'origine électrostatique [101].

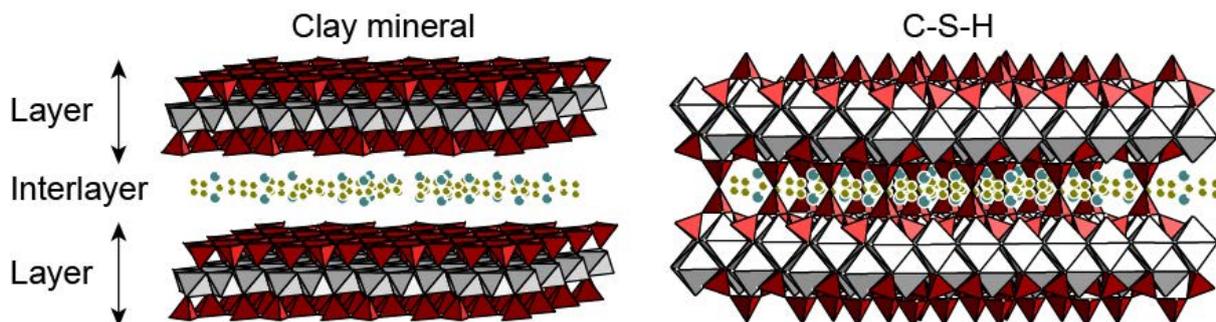


Figure 23 : Représentation schématique des structures d'argile 2 : 1 (gauche) et de C-S-H (droite). Dans les argiles, les feuillets sont constitués d'une couche de cations en coordinence octaédrique (polyèdres gris) entourés de deux couches de cations en coordinence tétraédriques (tétraèdres rouges). Dans les C-S-H, la couche centrale est constituée d'ions calcium en coordinence 7 (polyèdres gris) entourée de deux chaînes de silicium (tétraèdres rouges). Dans les deux cas, les feuillets sont séparés par une couche d'ions hydratés (sphères). Issu de [99].

Ces forces attractives, de nature électrostatique, sont dues à des fluctuations dans la distribution des charges en surface des particules et se matérialisent par des fluctuations de la densité des cations compensateurs aux abords de cette surface (**Figure 24**). Or ces fluctuations sont importantes dans le cas des C-S-H et moindres dans le cas des smectites [30] [101]. Cette importante fluctuation de densité est possible car les C-S-H possèdent une densité de charge de surface supérieure à celle des smectites [17,101]. Aussi, dans le cas des C-S-H, les charges de surface négatives sont portées par les tétraèdres ionisés de silicium, directement en surface du feuillet. Dans le cas des smectites, les charges négatives sont principalement dues aux substitutions isomorphiques dans la couche octaédrique (**Figure 5**). Les deux couches tétraédriques qui entourent cette dernière ont donc un effet de blindage qui réduit l'effet du champ électrostatique généré par ces charges [102]. Ainsi, les smectites développent des interactions électrostatiques répulsives amenant à leur gonflement alors que les interactions entre C-S-H sont

attractives et responsables de leur cohésion. La **Figure 25** représente la valeur calculée par simulation Monte-Carlo des interactions électrostatiques entre deux surfaces chargées négativement en fonction de la densité de charge de surface et de la distance entre celles-ci.

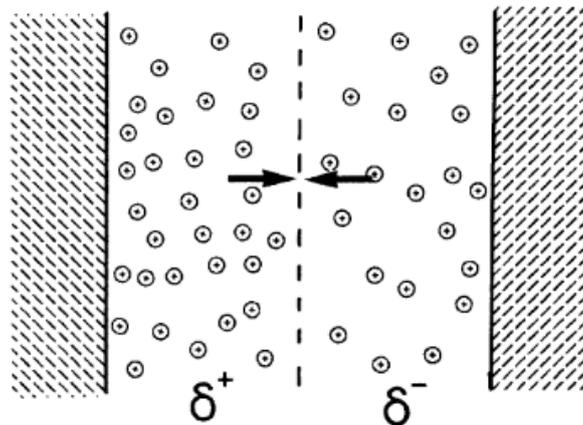


Figure 24 : Schéma d'une configuration instantanée de la distribution ionique dans l'espace entre deux surfaces chargées [30]

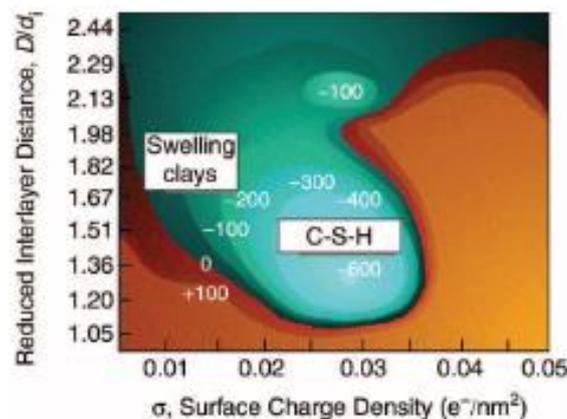


Figure 25 : Carte isobare de la force d'interaction entre deux surfaces chargées négativement avec des contre-ions calcium et de l'eau en fonction de la densité de charge de surface et de la distance inter-lamellaire. Les nombres dans le graphe sont exprimés en atmosphères. La densité de charge de surface pour une surface de C-S-H complètement ionisée correspond au puits de pression attractive le plus profond (zone en bleu clair). La distance interfeuillet D/d est exprimée en unité de diamètre des ions calcium hydratés. Les zones bleues correspondent aux zones attractives, les zones oranges aux zones répulsives [101].

Ces résultats ne s'expliquent pas par les modèles de double couche développés précédemment (voir 1.3.2). Ceux-ci ne permettent que de décrire un champ électrostatique moyen et non localisé spatialement et ne permettent donc pas de prendre en compte les variations de densité de charge de surface [36,103]. De plus, la valeur de pH basique des solutions interstitielles des pâtes de ciment ou des matériaux alcali-activés, avec lesquelles les C-S-H sont à l'équilibre, engendre une déprotonation importante des groupes hydroxyles de surface ou en bord de feuillet. Ceci accroît d'avantage la densité et la fluctuation de la répartition spatiale des charges de surface [104,105]. L'évolution du potentiel électrostatique dépend donc également de la nature de la solution environnant la particule chargée (**Figure 26**).

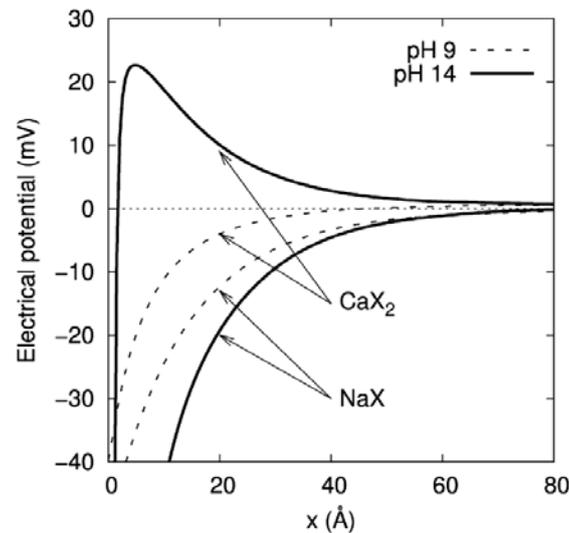


Figure 26 : Simulation Monte Carlo de l'évolution du potentiel électrique à l'extérieur d'une particule de C-S-H en contact avec une solution contenant soit 20 mM de CaX_2 ou 40 mM de NaX et à deux valeurs de pH différentes, issu de [104].

Aussi, les modèles de double couche ne prennent pas en compte les interactions ion-ion qui s'établissent à l'interface entre deux surfaces chargées et qui sont à l'origine des forces d'attraction dans le cas d'ions multivalents (**Figure 27**) [106].

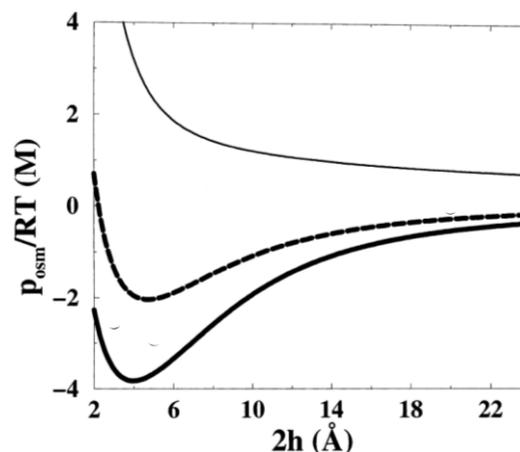


Figure 27 : Evolution de la pression osmotique en fonction de la distance pour différentes valences de contre-ions : ligne continue fine = monovalent ; ligne pointillée = bivalent ; ligne continue épaisse = trivalent. Adapté de [106].

La nature des contre ions présents en solution influence donc les propriétés électrostatiques [107,108], principalement du fait de leur valence [106] mais aussi de leur énergie d'hydratation. Par exemple, le calcium, ion bivalent, possède une énergie d'hydratation plus de trois fois supérieure à celle du sodium [109], ce qui explique sa capacité à agir comme élément réactif de la formation d'hydrates stables [104,110]. Alors qu'à l'inverse, la présence d'ions monovalents en forte concentration, comme Na^+ ou K^+ , peut être délétère à la cohésion car les interactions ion-ion deviennent alors majoritairement répulsives (**Figure 27**) [103,105–108].

Ces phénomènes expliquent notamment la différence de comportement au gonflement observé sur les montmorillonites (argiles du type des smectite), contenant des ions interfoliaires calcium ou sodium. Les premières étant nettement moins sujette au gonflement que les secondes [31,111,112].

Ainsi, la nature et la densité des charges ainsi que leur répartition à la surface des particules d'hydrates ou d'argiles jouent un rôle déterminant dans les processus de cohésion et de dispersion [107]. Ce sont ces processus cohésifs à petite échelle qui sont responsables des propriétés mécaniques développées à l'échelle macroscopique telles que la résistance à la compression ou à la traction.

1.6.4. Les enjeux de la stabilisation

La stabilisation par ajout d'un liant hydraulique, comme le ciment, modifie la distribution de taille de la porosité du matériau terre, en réduisant le diamètre moyen des pores et en augmentant la fraction porale volumique la plus fine (< 10 nm) [69]. Ces modifications sont notamment dues à la présence des hydrates nouvellement formés qui remplissent les méso- ou macropores initialement présents. Cette modification de la porosité entraîne des conséquences importantes sur la diffusion de l'eau dans le matériau [79] (voir 1.4). Elles réduisent notamment la perméabilité à la vapeur [113], d'où une réduction des propriétés hygrométriques [24,69,71,114]. La stabilisation réduit également la surface active des argiles, soit par interaction avec la matrice cimentaire, soit par recouvrement des plaquettes argileuses par cette matrice. Néanmoins la surface spécifique globale augmente légèrement du fait de la présence de l'importante surface spécifique développée par les hydrates formés (jusqu'à quelques centaines de m^2/g) [115]. La sorptivité initiale du matériau est également augmentée, puis diminue ensuite drastiquement dans le temps avec l'augmentation de la teneur en eau [79,116,117]. En effet, l'augmentation de la microporosité induite par la présence du gel cimentaire favorise le potentiel capillaire impliqué dans le transport de la phase liquide en milieu non saturé [52,117,118] (voir 1.4). Or, cette augmentation de la teneur en eau induite par une sorptivité plus importante peut être délétère pour les matériaux en terre.

L'utilisation d'un liant inorganique pour la stabilisation implique de prendre en compte un ensemble d'effets sur le matériau terre, que ce soit du point de vue de ses propriétés, notamment la réduction des propriétés hygrométriques, mais aussi d'un point de vue économique et écologique [3]. En effet, la stabilisation au ciment, qui apporte un gain de performances mécaniques relativement faible (de l'ordre de quelques MPa) et réduit drastiquement son intérêt écologique [3], ne semble pas être une solution durable particulièrement intéressante. D'autres méthodologies de stabilisation ou d'autres types de liants doivent donc être développés, notamment par l'ajout de substituts au ciment [93,119,120]. En particulier, l'utilisation de laitier de haut fourneau granulé alcali-activé semble prometteuse, que ce soit dans l'amélioration des propriétés mécaniques ou de durabilité. Les performances mécaniques obtenues, de l'ordre de 6 MPa à 28 jours avec une addition de laitier de 10 % en masse sèche [121,122], peuvent s'avérer similaires ou supérieures à celles obtenues par une stabilisation au ciment [93,121,123]. Ces méthodologies ne devraient pas être confondues avec une stabilisation par activation alcaline de précurseurs silicatés [93,124,125] tels que les cendres volantes peu calciques ou le métakaolin dont les produits de réactions sont des gels de géopolymères, des silicates sodiques (sodalites) [126], des zéolites ou précurseurs de zéolite [126,127] et non des hydrates. La présentation du laitier de haut fourneau, de ses mécanismes d'hydratation et de ses propriétés font l'objet de la partie suivante.

2. Le laitier de haut fourneau

L'utilisation du laitier dans la construction ou en technique cimentaire n'est pas particulièrement récente puisque la propriété du mélange chaux/laitier de faire prise a été découverte par Langen dès 1862 et le premier brevet de ciment de laitier a été posé par Passow en 1902 [128]. D'une manière générale, le laitier est utilisé sous forme de granulats ou de liant hydraulique, que ce soit en technique routière ou par la formulation de bétons. Les bétons au laitier présentent une faible résistance mécanique à court terme mais une très haute résistance à long terme, le processus d'hydratation étant continu et plus lent que celui du ciment Portland. De ce fait, ils présentent une faible chaleur d'hydratation, ce qui limite le retrait thermique et permet leur utilisation dans des environnements de mise en œuvre très contraints ou pour la réalisation de structures massives. La substitution totale ou partielle du ciment Portland par du laitier est également particulièrement recherchée pour réduire l'impact environnemental des matériaux de construction [129–131] (voir 2.2). De ce point de vue, il est donc tout à fait intéressant de s'intéresser au laitier comme liant pour la stabilisation de la terre crue.

2.1. Production et traitement du laitier

Le laitier est un coproduit de l'industrie sidérurgique obtenu au cours de la production de fonte ou d'acier. Il correspond aux scories obtenues après l'élaboration ou le traitement de métal en fusion par voie liquide. En fonction de leur procédé d'obtention et de leur position dans la chaîne de production de l'acier, on distingue deux grandes familles de laitier : le laitier de haut fourneau et le laitier d'aciérie (Figure 28).

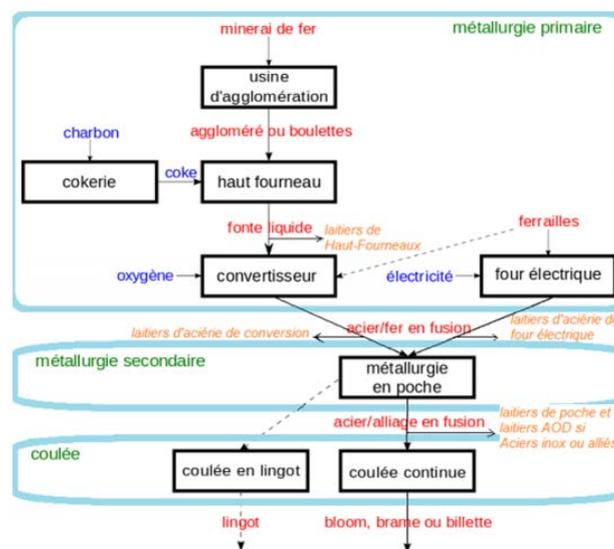


Figure 28 : Représentation schématique de la filière métallurgique [132]

Le laitier de haut fourneau correspond au résidu issu de la combustion du minerai de fer avec du coke dans un haut fourneau (Figure 29). Le laitier, moins dense que la fonte liquide, forme un surnageant qui peut en être séparé au cours de la coulée. Il est ensuite refroidi à l'eau ou à l'air et conditionné pour être revalorisé. La quantité de laitier produite par un haut fourneau varie généralement entre 220 et 370 kg de laitier par tonne de fonte produite [133].

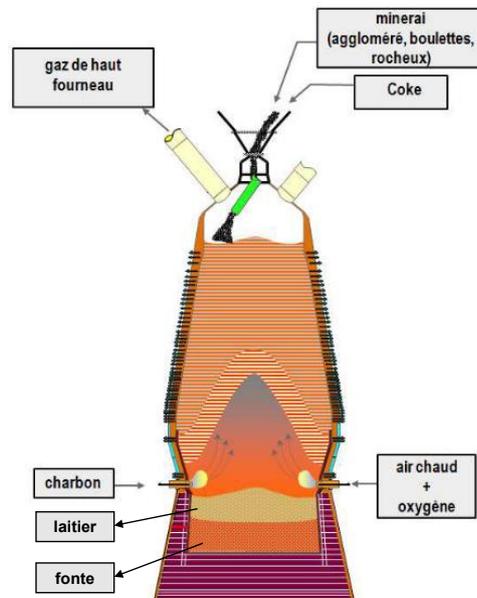


Figure 29: Schéma de principe d'un haut fourneau. Issu de [134].

Il existe plusieurs procédés de refroidissement du laitier qui vont impacter les propriétés finales du matériau produit. Si le laitier est refroidi rapidement il forme un verre potentiellement réactif [134,135], à l'inverse, s'il est refroidi lentement le laitier cristallise et forme une microstructure beaucoup plus stable. Ainsi on distingue trois principaux types de laitiers de haut fourneau produits :

- Le laitier granulé, est obtenu par un refroidissement rapide à l'eau, généralement sous un jet à haute pression. Le laitier vitrifié ainsi obtenu contient plus de 95 % de phase vitreuse [133]. Il est ensuite finement broyé pour accroître encore sa réactivité et permettre son utilisation en tant que liant cimentaire. Le produit obtenu est un laitier de haut fourneau granulé moulu (GGBFS, pour Grounded Granulated Blast Furnace Slag),
- Le laitier bouleté est obtenu par un refroidissement moins rapide, effectué à l'eau et à l'air en utilisant un tambour rotatif à pales. Le taux de vitrification est moins élevé que le laitier granulé (environ 50 % [133]). Il permet d'obtenir des granulats de faible densité. Ce type de laitier est principalement utilisé comme granulats légers pour bétons,
- Le laitier refroidi à l'air est cristallin, il permet l'obtention de granulats dur et denses principalement utilisé en techniques routières, comme ballast ou granulats pour bétons.

La proportion de laitier vitrifié est de 80 % en France, dont les sites de production sont situés à Fos-sur-Mer et Dunkerque [135].

2.2. Impact environnemental & Durabilité

Bien que la production de laitier soit inhérente à la production de fonte, les procédés énumérés ci-dessus montrent que la production de laitier valorisable dans le cadre d'une utilisation comme liant hydraulique n'est pas complètement neutre en termes d'impacts environnementaux. Le refroidissement rapide du laitier nécessitant de grandes quantités d'eau (10 volumes d'eau pour un volume de laitier [136]) et le broyage ou bouletage du laitier vitrifié nécessitant d'investir dans des procédés consommateurs d'énergie [137]. Typiquement, le broyage d'une tonne de laitier granulé à 5500 cm²/g (Blaine) consomme entre 65 et 69 kWh, comparativement aux 36 kWh nécessaire pour broyer un clinker à 3800 cm²/g (Blaine) [136]. Les impacts environnementaux liés à la production de laitier de haut fourneau

dépendent également de la méthode d'allocation utilisée. Une partie des impacts liés à la production de fonte pouvant être attribuée au laitier. Celle-ci peut notamment être déterminée en considérant le rapport massique de fonte et de laitier produit ou bien en considérant le rapport économique entre le prix de la fonte et du laitier [129–131,138]. Les choix méthodologiques inhérents à l'analyse de cycle de vie ont, dans le cas des sous-produits ou co-produits comme le laitier, un impact très fort sur les résultats obtenus [139]. Notamment, la méthode d'allocation retenue peut faire varier les valeurs d'impact environnemental d'un facteur 10 ou 100 [131]. Néanmoins, en dehors de la comparaison avec le ciment Portland, l'utilisation du laitier permet de réduire les impacts liés à son stockage, par la réduction de l'utilisation de terrain d'une part, et par la réduction des risques de contamination des eaux souterraines en métaux lourds liée à des infiltrations au cours du stockage [137]. Le principal avantage de l'utilisation du laitier de haut fourneau concernant son usage en tant que substitution d'une partie du ciment [140], dont l'impact environnemental est bien plus important, notamment en terme d'émissions de gaz à effet de serre [137,138,141]. La réduction des émissions de gaz à effet de serre entre un béton au ciment Portland et un béton de laitier pouvant aller jusqu'à 70 % [129,138,141–145]. Cependant, dans le monde, la production de laitier de haut fourneau représente environ 330 Mt/an, ce qui correspond à seulement 8 % de la production totale de ciment portland [146].

Les ciments de laitier sont également étudiés pour leur durabilité et leur capacité à résister aux différents phénomènes de dégradation des ciments portland, tels que : les attaques chimiques aux sulfates, acides ou chlorides [140,147–149], la carbonatation [147,150–153] ou les cycles de gel / dégel [110,154,155].

2.3. Propriétés physiques et chimiques

Le laitier de haut fourneau granulé est un mélange amorphe de différents oxides dont les principaux sont la silice, l'alumine, la chaux et la magnésie, qui représentent 95 à 97 % de la composition chimique du laitier [134]. La composition chimique du laitier dépend principalement de son lieu de production, des minerais utilisés au sein du haut fourneau et des process industriels de production et de traitement. Les proportions des différents oxides et éléments rencontrés dans les laitiers et dans le clinker sont donnés à titre indicatif dans le **Tableau 2**.

Tableau 2 : Répartition des différents constituants présents dans la composition chimique des laitiers [134,156,157] et du clinker [135].

Constituant		CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O + K ₂ O	Fe	S
Teneur	Laitier	35-48	32-41	9-18	1-9	0,5-2	0,2-3	0,4-1,5
(%)	Clinker	60-70	19-25	2-9	0-3	1-1,5	-	-

La composition chimique du laitier a une influence majeure sur sa réactivité et sur ses propriétés après activation [140,149]. Ces points spécifiques sont détaillés dans les sections suivantes.

La réactivité du laitier, ou sa capacité à former des hydrates stables, dépend également d'autres propriétés telles que son organisation microstructurale. En effet, le laitier granulé est réactif car son refroidissement rapide lui confère une structure amorphe désorganisée et riche en énergie de cristallisation non dissipée [135,157]. Cependant, une faible proportion de phases cristallines semblent augmenter la réactivité en créant des zones d'interface propice à la réaction d'hydratation [135]. Bien que la nature amorphe du laitier soit essentielle à sa réactivité [110,157–159], il ne semble pas y avoir de corrélation directe entre la teneur en phase vitreuse et la réactivité du laitier [160–162].

La finesse de broyage du laitier est également un paramètre important pour caractériser la réactivité du laitier. Comme pour tous matériaux cimentaires, sa réactivité augmente avec sa surface spécifique

[161,163–165], en général la surface spécifique Blaine du laitier granulé se situe entre 3500 et 5500 cm²/g [161]. Lorsqu'il est hydraté, le laitier, sous la forme initiale d'une poudre blanche, prend la forme d'un solide cohérent d'une teinte bleue foncée/noire. Cette coloration serait due à la présence de soufre sous des formes anioniques non oxydées comme S²⁻ ou S³⁻, dont les charges sont compensées par les ions alcalins pour former des complexes qui ne s'oxydent pas. C'est la présence de ces formes anioniques du soufre qui sont responsables de la coloration bleue, que l'on retrouve également dans la structure de la lazurite, minéral d'une couleur bleue intense [166].

2.4. Hydratation du laitier

2.4.1. La réaction d'hydratation

Le laitier possède un pouvoir hydraulique latent [167]. C'est-à-dire qu'il peut engendrer, sous certaines conditions d'activation à pH élevé (> 12,5), la formation d'hydrates par un processus de dissolution – concentration – précipitation similaire à celui qui régit l'hydratation du ciment portland [128,134,156–158]. La première phase de l'hydratation est la dissolution des différents oxydes [164,168–171] et principalement les oxydes de calcium, de silicium et d'aluminium. Cette dissolution entraîne une augmentation des concentrations de ces composés, sous forme ionique, au voisinage du grain. Lorsque les concentrations réciproques atteignent la limite de solubilité des différents hydrates, ceux-ci précipitent à la surface du grain, entraînant une chute des concentrations qui permet d'entretenir la dissolution du grain et la formation des précipités en équilibre avec la phase aqueuse saturée [170]. La consolidation du matériau intervient lorsque la croissance des hydrates est suffisamment importante pour atteindre un état de coalescence entre grains [163].

A l'inverse du ciment Portland, l'hydratation du laitier dans l'eau pure est très longue [172], puisqu'après 7 jours aucune formation d'hydrates n'est détectable [156].

La première étape de la dissolution en milieu basique des verres d'aluminosilicates, tels que le laitier de haut fourneau, est l'échange ionique entre les espèces de la solution (Na⁺, K⁺, etc.) et les modificateurs de réseau présent dans le verre (Ca²⁺), créant une couche appauvrie en alcalins en surface du grain et une augmentation locale de la valeur de pH. La cinétique de dissolution initiale est proportionnelle au rapport molaire Ca / (Si + Al) du verre [173]. La valeur de pH élevée des solutions d'activation favorise l'hydrolyse des silicates et aluminates qui dépend du caractère nucléophile de l'eau et de la concentration en ions HO⁻ [149,159]. La dissolution entraîne une saturation locale qui ralentit la dissolution et parallèlement la précipitation de phases en une couche protectrice autour du grain. La saturation locale de la solution en silicate et aluminate entraîne la précipitation de silico-aluminate de calcium hydraté, les C-A-S-H, en surface des grains. Un enrichissement de la surface est observé pour les espèces les plus mobiles (Ca²⁺) et le plus facilement hydrolysées (Al³⁺), qui sont également les espèces préférentiellement libérées en solution. D'où un enrichissement relatif en silicium de l'intérieur du verre. Deux modèles de dissolution sont couramment admis : le mécanisme de couche lessivée, correspondant à une dissolution non congruente et le mécanisme interfacial de dissolution-reprécipitation, correspondant à une dissolution congruente (**Figure 30**). Les études de dissolution du laitier granulé [164] ou de précurseurs amorphes aluminosilicatés de composition similaires [169,173] tendent à montrer que la dissolution du silicium et de l'aluminium sont congruentes [170]. Le mécanisme de couche lessivée implique la formation d'une couche de surface chimiquement altérée par rapport au verre initial, à travers laquelle les espèces doivent diffuser pour que la dissolution se poursuive. Le mécanisme interfacial de dissolution-reprécipitation implique l'avancée d'un front de dissolution caractérisé par une couche mince de fluide au sein de laquelle précipitent les nouvelles phases. Newlands et al. remarquent que, dans le cas d'un verre d'aluminosilicate, malgré des conditions non favorables – solution interstitielle sous-saturée – la précipitation de nouvelles phases a lieu en surface. Il existe donc un gradient de concentration aux abords de la surface du verre. C'est-à-dire que les phases précipitées

ne sont pas à l'équilibre avec le reste de la solution et que la précipitation est gouvernée par les conditions de saturation présentes dans la porosité et la couche sous-surfacique du grain. Ces observations sont favorables à une explication par le mécanisme interfacial de dissolution-reprécipitation sous forme d'un front d'hydratation qui diffuse vers l'intérieur du grain et qui provoque un enrichissement de la surface par les phases les plus facilement dissoutes (Al^{3+} et Ca^{2+}).

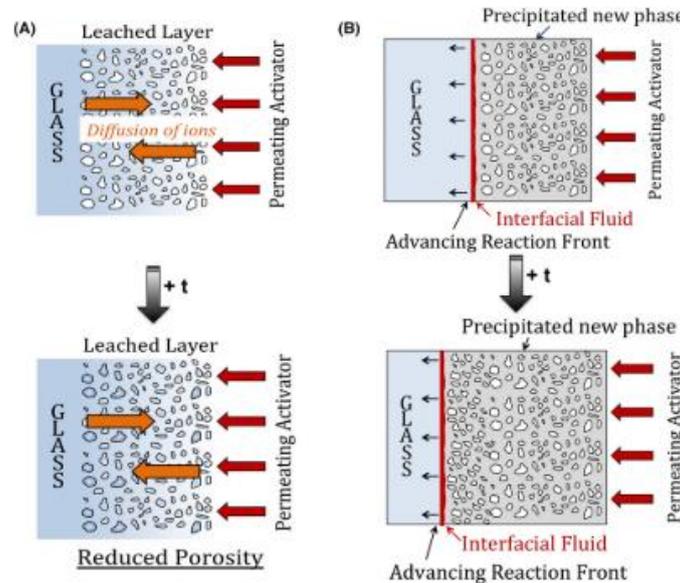


Figure 30 : Représentation schématique des modèles (A) de couche lessivée et (B) de dissolution-reprécipitation interfaciale [170].

La dissolution-reprécipitation a lieu en surface du grain et permet l'hydratation continue. L'interaction chimique entre la sous-surface riche en silicium et la solution surfacique riche en aluminium et calcium entraîne deux modes de précipitation selon les conditions du milieu :

- En milieu neutre (eau pure), le calcium est partiellement réintégré via la précipitation à la surface sous forme d'aluminate de calcium insoluble, bloquant l'avancée du front d'hydratation [134,174].
- En milieu alcalin, le calcium participe à la précipitation de phases hydratées telles que les C-A-S-H à travers lesquelles l'eau et les ions interfoliaires peuvent circuler. Les phases précipitées en surface grossissent par consommation d'éléments dissous présents dans la solution ou dans la couche hydratée elle-même. L'altération de cette couche hydratée permet le transport massique vers et en dehors de la zone non hydratée. La solution interstitielle présente à l'interface permet donc à la fois la dissolution progressive du grain et la précipitation des nouvelles phases à mesure de son avancée, ce qui engendre l'hydratation complète du grain à long terme. De plus, lorsque la valeur de pH est supérieure à 12,5, la concentration des ions calcium en solution est fortement réduite car cette valeur de pH correspond à la valeur de pH d'équilibre de la portlandite dans l'eau pure [156,164,174,175]. Or, certains travaux démontrent que la dissolution des verres du même type que le laitier granulé est fortement réduite par la présence d'ions calcium en solution [173]. La **Figure 31** illustre le fait que la solubilité du calcium dans une solution de soude est très faible, celles de la silice et de l'alumine sont importantes et augmentent avec la concentration en NaOH et donc avec la valeur de pH [110,128,174].

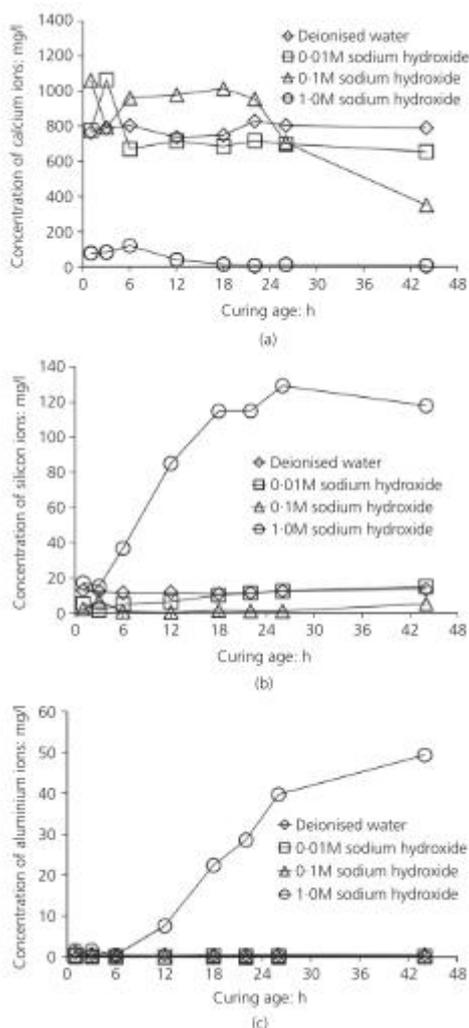


Figure 31 : Concentration en ions de la solution d'hydratation de pâtes de laitier hydratées par différentes solutions de NaOH en fonction du temps de cure : (a) ions calcium ; (b) ions silicium ; (c) ions aluminium [174].

La dissolution complète du laitier nécessite donc un milieu fortement alcalin ($\text{pH} > 12,5$ [134,174,176–178]) pour pouvoir se poursuivre suffisamment longtemps afin de former une quantité optimale d'hydrates. Le laitier a donc besoin d'être « activé » par une solution alcaline pour pouvoir s'hydrater. Le potentiel d'hydratation du laitier, autrement dit sa réactivité, ainsi que les paramètres de l'hydratation, comme la cinétique de réaction et les caractéristiques des hydrates formés, dépendent donc à la fois des caractéristiques physico-chimiques du laitier (voir 2.3 et 2.4.2) mais aussi des conditions d'activation. Celles-ci sont définies par le type du ou des activateurs utilisés (voir 2.4.4), leur concentration, la température et la teneur en eau.

2.4.2. Influence de la composition chimique du laitier

La réactivité du laitier, qui se caractérise par sa capacité à s'hydrater, dépend donc en premier lieu de l'aptitude de la solution d'activation à dissoudre les différents oxydes qui le composent. Or, la dissolution du laitier dépend également en grande partie de sa composition chimique. Elle dépend notamment du degrés de connectivité du réseau amorphe formé par les silicates et les aluminates [170] (**Figure 32**). Le degré de connectivité du réseau dépend du rapport entre les espèces modificatrices de réseau (Ca^{2+} , Mg^{2+}) et les espèces formatrices de réseau (Al_2O_3 , SiO_2) [170,179,180].

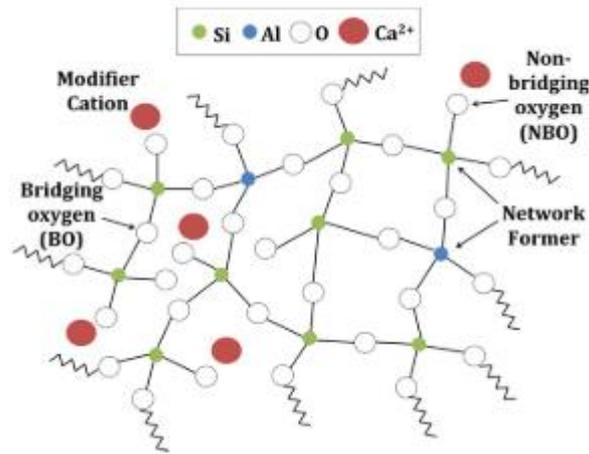


Figure 32 : Représentation schématique de la structure d'un verre d'aluminosilicate calcique [170].

La réactivité du laitier augmente donc avec la teneur en oxyde de calcium et en magnésium mais diminue avec sa teneur en silice (Divet 2006). Plusieurs indicateurs empiriques ont donc été proposés pour évaluer la réactivité du laitier en fonction de sa composition en oxydes [161,181,182] (Tableau 3).

Tableau 3 : Indicateurs empiriques de réactivité du laitier (Adapté de [161]).

Indicateurs Empiriques	Intervalle considéré pour une bonne performance
$\text{CaO} / \text{SiO}_2$	1.3 – 1.4
$(\text{CaO} + \text{MgO}) / \text{SiO}_2$	> 1,4
$(\text{CaO} + \text{MgO}) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$	1,0 - 1,3
$(\text{CaO} + 0,56 \text{Al}_2\text{O}_3 + 1.4 \text{MgO}) / \text{SiO}_2$	$\geq 1,65$
$(\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}) / \text{SiO}_2$	$\geq 1,0$
$(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)_2$	> 0,18

Outre sa réactivité, la composition chimique du laitier influence également la nature et la proportion des hydrates formés [183]. Plus spécifiquement, la teneur en oxyde de magnésium influence à la fois la cinétique d'hydratation [184,185], les produits d'hydratation formés et les propriétés finales du matériau [184]. Une teneur plus élevée en MgO (> 5%), favorise notamment la formation d'hydrotalcite [180,184–188]. Dans ce cas, l'aluminium est préférentiellement intégré à l'hydrotalcite à défaut d'autres aluminates hydratés [180]. La formation d'hydrotalcite réduit l'intégration de l'aluminium dans les C-A-S-H [188], permet de réduire la porosité du matériau et donc d'augmenter légèrement ses résistances mécaniques [184] et permet également de réduire les risques de dégradation liés à la carbonatation [186].

La teneur en alumine (Al_2O_3) ne présente pas un impact fort sur la cinétique d'hydratation du laitier [189] puisque c'est une espèce formatrice de réseau qui a tendance à accroître la connectivité du réseau [179]. Cependant, la présence de liaison Al-O, du fait de sa forte polarité et de sa sensibilité à l'hydrolyse, a tendance à affaiblir le réseau amorphe et peut donc accroître légèrement la réactivité du laitier [179]. Enfin, un taux élevé d'aluminium dans le laitier peut influencer le type d'hydrates formés, notamment par la formation de strätlingite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) [187,189].

2.4.3. Les produits de l'hydratation

Les produits de l'hydratation du laitier sont principalement des C-S-H, de rapports C/S inférieurs à ceux produits par l'hydratation du ciment Portland [110,134,156,163,190,191] qui peuvent contenir une part non-négligeable d'aluminium et sont donc souvent nommés C-A-S-H (Figure 33) [192–200].

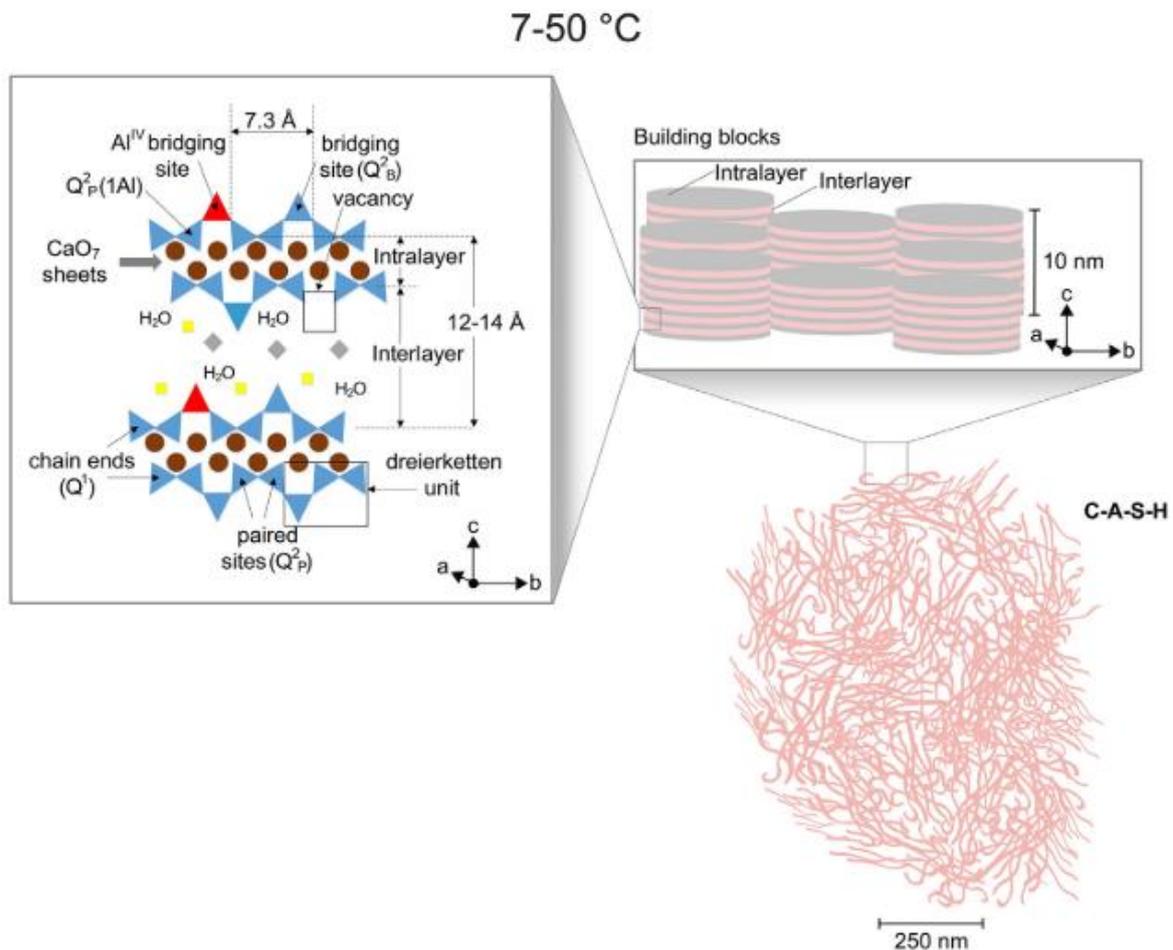


Figure 33 : Représentation schématique de C-A-S-H nanocristallins. Les cercles marrons représentent les espèces Ca^{2+} dans la couche de CaO_7 . Les triangles bleus et rouges représentent les sites tétraédriques SiO_4 et AlO_4^- respectivement. Les diamants gris et jaunes sont les contre-ions : les espèces Ca^{2+} et Al^{3+} en coordinence 5 respectivement. Issu de [193].

Les autres hydrates formés sont de l'hydrotalcite [$\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4(\text{H}_2\text{O})$] [196], particulièrement quand la quantité initiale d'oxyde de magnésium contenu dans le laitier dépasse 5 % en masse [180,184,186]. Lorsque la quantité de magnésium est plus basse, des sulfoaluminates ou carboaluminates de calcium hydraté de type AFm [$(\text{CaO})_3(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{CaSO}_4), 12\text{H}_2\text{O}$] [180,196,201] ou encore des hydrates d'aluminium calciques C_4AH_{13} [187] sont formés. Une phase de C-S-H riche en alcalin, souvent dénommé C-N-S-H, est également répertoriée dans les systèmes activés par une solution sodique [162,196,202–208]. La formation de portlandite n'est pas observée lorsque l'activation n'est pas calcique [163]. Les hydrates présentent une structure plus dense que ceux formés après hydratation du ciment Portland ce qui permet aux ciments de laitier de mieux résister aux attaques chimiques en réduisant leur porosité [156,157]. Le nombre et la nature des hydrates dépendent uniquement de la composition de la solution interstitielle au moment de leur formation [128]. Or, cette composition dépend du type et de la quantité du ou des activateurs utilisés, de la structure et composition du laitier ainsi que des conditions de cure [110].

2.4.4. Influence du type d'activateur

L'activation peut être réalisée, par attaque calcique, sulfatique ou par activation alcaline d'hydroxydes, de carbonates ou de silicates alcalin [157] [156] [128]. Certains activateurs sont catalyseurs, comme la soude, puisqu'ils initient la réaction de dissolution / précipitation mais n'entrent pas dans la structure des hydrates formés. Alors que d'autres sont des activateurs réactifs car ils sont consommés au cours de la formation des hydrates, c'est le cas notamment de la chaux ou de la portlandite lors d'une utilisation en complément du ciment Portland, et des sulfates [134].

Le pouvoir polarisant des différents cations, soit le rapport de leur charge sur leur rayon ionique, est un paramètre important pour comprendre la nature des phases hydratées formées avec les différents activateurs. D'une part, plus le pouvoir polarisant du cation est important, plus il aura tendance à attirer les électrons de l'oxygène participant à la liaison Si-O-Si ou Si-OH, et donc à affaiblir cette liaison et accentuer les phénomènes d'hydrolyse [209]. Le cation pourra ainsi déstructurer les réseaux d'aluminosilicates, en jouant alors le rôle de cation modificateur de réseau. Le pouvoir polarisant est également lié à l'enthalpie d'hydratation du cation. Or, plus cette énergie est grande, plus le cation aura tendance à rester fortement hydraté, même à des valeurs de pH élevées, et donc à former des gels ou des hydrates. Le calcium possède un pouvoir polarisant quasiment deux fois supérieur au sodium et une énergie d'hydratation plus de trois fois supérieure [109], ce qui explique sa capacité à agir comme modificateur de réseau et comme élément réactif de la formation d'hydrates stables [104,106,107,110,210] (voir section 1.5.1). De même, le sodium possède un pouvoir polarisant supérieur au potassium, ce qui explique une meilleure dissolution du silicium et de l'aluminium avec NaOH qu'avec KOH, et une énergie d'hydratation supérieure, ce qui explique sa plus grande facilité à former des gels [110,211]. Enfin, lors de l'activation, les ions Na⁺ ou K⁺ présents se fixent autour des groupes sialates Si-O⁻, ce qui les empêche de se reformer en chaîne [Si-O-Si-O]_n [110]. La présence des cations alcalins empêche donc la repolymérisation des particules siliciques formées en empêchant la reformation des groupes silanols. Le processus de polymérisation par oxolation est donc bloqué [209].

Activateurs alcalins

Les principaux activateurs utilisés pour l'hydratation du laitier sont le **silicate de sodium** et l'**hydroxyde de sodium** [110,162,167,177,212,213].

La cinétique d'activation du laitier est plus rapide avec une solution de NaOH qu'avec du silicate de sodium, se traduisant par des résistances mécaniques et un degré d'hydratation supérieurs au jeune âge [184,214]. En revanche, les propriétés mécaniques à long terme sont supérieures avec une activation au silicate [184,201,215,216]. En effet, la concentration en NaOH est directement corrélée à la cinétique d'hydratation du laitier ; plus la concentration est élevée, plus l'hydratation est rapide [177,189,216]. Cette hydratation plus rapide entraîne la formation d'un gel de C-(N)-A-S-H moins uniforme et moins bien réparti dans l'espace poral entre grains de laitier, ce qui engendre à terme une porosité plus élevée et des résistances mécaniques plus faibles qu'avec une activation par du silicate de sodium [189]. De plus, lorsqu'un silicate de sodium est utilisé, le gel de C-S-H formé présente une structure plus réticulée avec de nombreux tétraèdres de silicium en sites Q² ou Q³ (lié par une liaison covalente Si-O-Si ou Si-O-Al à 2 ou 3 autres tétraèdres respectivement) [201].

La concentration optimale en activateur ne fait pas consensus dans la littérature. En effet, lorsque la quantité de NaOH de la solution alcaline augmente, la concentration en ions calcium présents dans la phase liquide diminue, ce qui réduit leur disponibilité pour la formation d'hydrates [174]. Les concentrations en silicium et en aluminium restent stables, ce qui peut induire un ralentissement dans la formation des hydrates [163,187]. Ce cas est notamment rencontré lorsque la masse totale de Na₂O est supérieure à 4% de la masse de laitier [187]. Pour certains auteurs, la teneur optimale en Na₂O se situe donc entre 3 et 5 % de la masse de laitier [212,215,217]. Cependant, dans d'autres études et pour des teneurs supérieures à 4%, l'accroissement de la résistance mécanique est corrélé avec la concentration

en sodium [110,190,215,216,218]. Pour des valeurs de rapport massique activateur / laitier inférieures à 1,4%, la dissolution du calcium augmente et celle du silicium et de l'aluminium diminue, la consommation de ces derniers sous forme d'hydrates est donc accélérée jusqu'au moment où la teneur en calcium passe en excès. Le calcium précipite alors sous forme de portlandite en consommant les groupes OH, ce qui diminue la valeur de pH du milieu [187]. La dissolution du laitier et la formation de nouveaux hydrates sont donc ralenties. Afin de maintenir le taux de dissolution et la cinétique de formation des hydrates il faut donc maintenir le milieu dans des conditions où la dissolution du silicium et du calcium sont équilibrées et stables.

L'utilisation de **carbonate de sodium** diminue la cinétique d'hydratation [178,188,216,219], d'où une diminution des résistances mécaniques à jeune âge. Les résistances finales peuvent cependant être supérieures à celles obtenues avec une activation par l'hydroxyde de sodium [215,216]. Les laitiers activés au carbonate de sodium présentent une structure hautement réticulée avec de nombreux sites Q^3 [201]. Les produits de l'hydratation sont les C-S-H, la gaylussite ($Na_2Ca(CO_3)_2 \cdot 5H_2O$) [220–222] et un gel de carbonates [110,178].

L'utilisation de **sulfate de sodium** comme activateur augmente également le temps de prise [141,223]. A la différence de l'hydroxyde de sodium, une augmentation de la concentration en sulfates alcalins n'entraîne pas de réduction de la période d'induction mais accroît également le degré d'hydratation [165,223]. Les principales phases formées sont les C-A-S-H et l'ettringite [165,223]. L'ettringite n'est stable que pour des valeurs de pH comprises entre 10,7 et 13 [224], ce qui explique qu'elle ne soit pas formée à forte concentration de NaOH [141]. L'utilisation de sulfates permet d'obtenir une activation du laitier à une valeur de pH plus basse qu'avec de l'hydroxyde ou du silicate de sodium, cependant les résistances mécaniques sont généralement plus faibles [165,223].

Activateurs calciques

L'ajout de calcium sous forme d'hydroxyde (chaux) ou de carbonate accélère la prise du laitier [156]. L'ajout de sels inorganiques ($CaCl_2$, $CaBr_2$, $Ca(NO_3)_2$) permet également d'accélérer la prise, d'augmenter le degré et la chaleur d'hydratation ainsi que la résistance mécanique maximale à 28 jours, mais uniquement en présence d'**hydroxyde** ou de **carbonate de calcium**. Ces ajouts permettent de réduire la valeur de pH de la solution porale tout en optimisant l'hydratation du laitier [156]. La concentration en ion calcium joue donc un rôle déterminant dans le processus d'hydratation. L'hydratation du laitier par une solution de chaux en excès conduit à la formation de C-S-H, de carboaluminate [156] et d'aluminates de calcium (C_4AH_{13}) [196].

Les autres formes d'activation, par exemple sulfatique, engendrent la formation d'hydrates différents, notamment de type étringitiques (AFt ou AFm). [128] [134].

Les activateurs peuvent également être combinés. Dans le cas de ciments CEM III (mélanges de ciment portland et de laitier), l'activation est de forme sulfo-calcique.

3. Positionnement de ce travail

L'utilisation de la terre crue comme matériau de construction présente de nombreux avantages écologiques : matériau disponible et valorisable localement, propriétés hygrométriques permettant de réduire les besoins énergétiques des bâtiments [49] et d'améliorer la santé et le confort des occupants [39,48,67] (voir 1.4), fort potentiel de recyclage et valorisation de terres excavées ou encore réduction de l'utilisation de ressources peu renouvelables pour la fabrication de bétons (granulats de rivière, sable). Mais aussi économiques : ressource abondante, bon marché et disponible sur l'ensemble du globe au contraire de matériaux de plus haute valeur ajoutée comme les bétons.

Cependant, l'usage de terre crue à grande échelle soulève de nombreuses problématiques, dont les principales sont :

- La forte variabilité granulométrique et minéralogique des sols qui engendre des difficultés de normalisation et d'usage à grandes échelles.
- La maîtrise de la rhéologie de mise en œuvre et des processus de solidification pour un durcissement et un décoffrage rapide [6,225] et une résistance suffisante à court et long terme permettant des cadences et une productivité économiquement viables [73].
- La durabilité vis-à-vis des conditions climatiques extérieures, en particulier au contact de l'eau [83,92,114,226], qui nécessite généralement de stabiliser la terre crue.

L'utilisation de liants cimentaires pour la stabilisation, même en faible quantité, réduit considérablement l'intérêt écologique du matériau terre puisqu'il augmente son empreinte écologique lors de sa production [3,227] et réduit sa potentialité de recyclage [92]. De plus, la stabilisation, notamment au ciment ou à la chaux, réduit également les propriétés de régulation hygrométrique [69,71,228] et thermique [113] de la terre crue, ce qui réduit significativement son intérêt écologique au cours de l'usage [229].

L'utilisation d'un liant alcali-activé pour stabiliser la terre crue est donc une alternative potentiellement intéressante, particulièrement du fait que la microstructure des hydrates formés soit, bien que similaire à celle formée par les hydrates du ciment, fortement dépendante des conditions d'activation. Ce point permet donc d'envisager de maîtriser la microstructure formée et notamment la distribution de porosité de la terre stabilisée. Ce paramètre est critique à la fois vis-à-vis des propriétés hygrométriques et mécaniques. De plus, l'impact de ce type particulier de stabilisation sur les propriétés hygrométriques, thermiques et rhéologiques de la terre crue est aujourd'hui peu documenté.

Néanmoins, cela impose de prendre en considération les interactions entre le milieu fortement alcalin et les argiles de la terre : évolution des charges de surfaces avec la valeur de pH [34,230], floculation et gonflement des argiles [124,231,232], interactions chimiques et possible dissolution des feuilletés d'aluminosilicates [124,126]. L'impact environnemental de certains activateurs, notamment le silicate et l'hydroxyde de sodium [130,141,149,165,233–235] doit également être pris en compte dans l'évaluation de l'intérêt écologique de cette solution de stabilisation.

Chapitre II

Matériaux et Méthodes

INTRODUCTION	63
1. MATERIAUX	64
1.1. Laitier de haut fourneau	64
1.2. Terres étudiées.....	65
1.2.1. Terre de Levens	66
1.2.2. Terre de Saint-Martin	66
1.2.3. Fines argilo-calcaires (FAC)	66
1.2.4. Comparaison des terres étudiées	68
2. PROTOCOLES D'ELABORATION	71
2.1. Laitier hydraté	71
2.1.1. Les activateurs utilisés.....	72
2.1.2. Préparation et mise en œuvre des échantillons de laitier.....	72
2.2. Pâtes pures.....	74
2.3. Bétons.....	77
3. METHODES EXPERIMENTALES	82
3.1. Analyses Génériques	82
3.1.1. Mesure du pH.....	82
3.1.2. Teneur en eau	83
3.1.3. Granulométrie.....	83
3.2. Essais Mécaniques.....	83
3.2.1. Compression uniaxiale	83
3.2.2. Indentation instrumentée sphérique.....	84

3.3. Caractérisation Microstructurale	88
3.3.1. Diffraction aux rayons X.....	88
3.3.2. Analyse thermique différentielle	88
3.3.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	88
3.3.4. Microscopie électronique à balayage	90
3.3.5. Porométrie mercure	91
3.3.6. Porosimétrie par saturation à l'eau	92
3.3.7. Analyse BET	92

3.4. Propriétés hygrothermiques.....	94
3.4.1. Sorption d'eau	94
3.4.2. Perméabilité à la vapeur	95
3.4.3. Valeur de la capacité tampon hydrique	97
3.4.4. Propriétés thermiques	98

Introduction

Ce chapitre présente les différents matériaux étudiés au cours de ce travail doctoral. Tout d'abord, une description physico-chimique du laitier de haut fourneau utilisé est présentée. Puis, la composition minéralogique et les caractéristiques géotechniques des trois terres étudiées sont détaillées et comparées.

Dans un second temps, les protocoles d'élaboration des différents types d'échantillons qui ont pu être élaborés sont présentés. Les activateurs utilisés pour l'étude de l'activation du laitier sont introduits et commentés. Les protocoles de mise en œuvre des échantillons de pâtes pures et de bétons sont détaillés afin d'explicitier les démarches et les choix de formulation opérés. Les nomenclatures des échantillons utilisées dans la suite du manuscrit sont également introduites.

Enfin, la troisième partie de ce chapitre détaille l'ensemble des caractérisations physiques, chimiques, microstructurales et mécaniques qui ont été utilisées au cours de travail.

1. Matériaux

1.1. Laitier de haut fourneau

Le laitier utilisé au cours de cette étude est un laitier de haut fourneau granulé fourni par la société Ecocem (Fos-sur-Mer, France). Il se présente sous la forme d'une poudre blanche finement divisée (**Figure 34.a**) dont le diamètre médian D_{50} est de $11,3 \pm 0,1 \mu\text{m}$ et la surface spécifique (Blaine) est $4450 \text{ cm}^2/\text{g}$. La distribution en volume de la taille des grains du laitier anhydre, mesurée par granulométrie laser en voie sèche, est présentée en Figure 35. La taille des grains varie de quelques microns à plus de $50 \mu\text{m}$ et présente une distribution de taille bimodale centrée autour des valeurs de $0,8$ et de $15 \mu\text{m}$. Néanmoins, les valeurs obtenues par granulométrie laser sont à nuancer par le fait que les grains de laitier présentent une forme anguleuse relativement éloignée de l'hypothèse de forme sphérique utilisée pour l'évaluation des tailles de grains en granulométrie laser (**Figure 34.b**).



Figure 34: (a) Photo du laitier de haut fourneau sous forme de poudre [236] et (b) Image MEB d'un grain de laitier anhydre

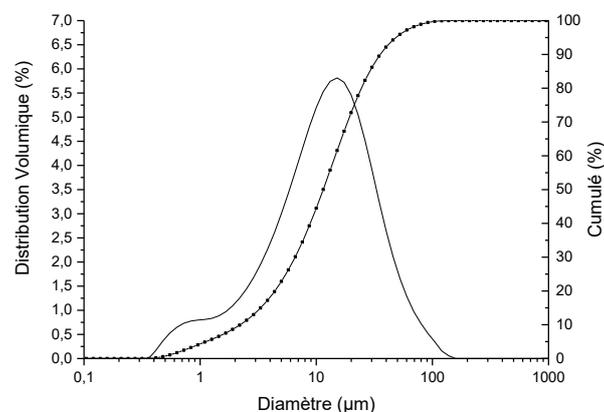


Figure 35: Distribution volumique (ligne continue) et cumulée (ligne et symboles carrés) de la taille des grains de laitier anhydre

Le laitier est un matériau amorphe formé de différents oxydes dont la composition est donnée dans le **Tableau 4**. Le dôme amorphe du laitier en diffraction des rayons X est centré à 32° (2θ) (**Figure 36.a**).

Le taux de vitrification du laitier est supérieur à 90% [236]. La réactivité du laitier peut être évaluée en considérant les proportions relatives des différents oxydes et notamment grâce au rapport de basicité défini comme le rapport massique $(\text{CaO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2$ [181]. La réactivité du laitier est considérée comme bonne lorsque ce rapport est supérieur à 1. Dans cette étude, le rapport de basicité du laitier considéré est de 1,33, ce qui lui confère théoriquement une forte réactivité. De plus, la teneur en oxyde de magnésium est supérieure à 5%, ce qui est considéré comme une teneur élevée. La valeur de pH naturelle du laitier a été mesurée dans de l'eau déminéralisée selon les prescriptions de la norme NF ISO 10390. Sa valeur est de $10,8 \pm 0,3$.

Tableau 4 : Composition chimique du laitier obtenue par fluorescence X

Eléments	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Autres
Fraction massique (%)	42.0	35.3	10.9	7.5	2.3	2.0

Le laitier contient également une part non négligeable de carbonates, principalement calciques. Ces carbonates sont identifiables à la fois par diffraction des rayons X, où la présence de vaterite (CaCO_3) est mise en évidence (**Figure 36.a**), mais aussi par spectroscopie infrarouge, où les bandes caractéristiques des groupements carbonates sont identifiées à 875 cm^{-1} et 1475 cm^{-1} (**Figure 36.b**) [237–240]. La bande principale centrée autour de 915 cm^{-1} ainsi que celle centrée autour de 685 cm^{-1} sont attribuées aux groupements silico-alumineux sous différentes formes de type T-O-R (T = Si ou Al, R = Si, Al, OH, Na^+/K^+) [240,241].

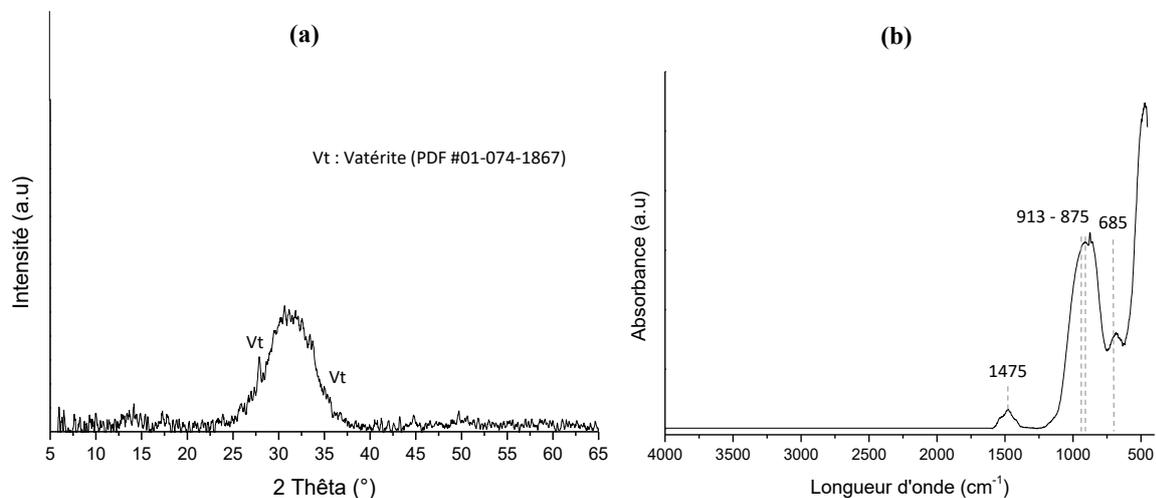


Figure 36: (a) Diffractogramme X et (b) spectre infrarouge ATR du laitier anhydre

1.2. Terres étudiées

La terre n'est pas un matériau standardisé et la forte variabilité de composition des terres valorisables est un des verrous majeurs de la construction en terre crue. Trois terres de différentes sources et de différentes compositions sont considérées dans ce travail.

1.2.1. Terre de Levens

La terre de Levens est une terre naturelle provenant du département des Alpes-Maritimes et est fournie par la société Filiater (Nice, France).

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) (**Figure 37.a**) couplée à une analyse thermique différentielle (ATD) (**Figure 37.b**) permet de mettre évidence que la terre de Levens est principalement composée de quartz, de calcite et de phyllosilicates argileux comme la muscovite, la kaolinite, la montmorillonite ainsi que d'albite.

La présence d'argiles de la famille des smectites, telle que la montmorillonite, est observable par analyse thermodifférentielle (**Figure 37.b**), notamment par la présence de deux pics endothermiques à basse température (120 et 185°C) associés à la perte d'eau adsorbée dans l'espace interfoliaire de ces minéraux [242]. Le pic endothermique présent à 535°C est associé à la déshydroxylation des feuillets argileux et indique la présence de kaolinite. Le phénomène endothermique continu au-delà de 535°C est associé à la déshydroxylation des feuillets de muscovite et de montmorillonite [242]. Enfin, le pic étroit à 870°C est associé à la décarbonatation de la calcite [243].

1.2.2. Terre de Saint-Martin

La terre de St-Martin est également une terre naturelle provenant du département des Alpes-Maritimes et fournie par la société Filiater.

La composition de la terre de St-Martin est similaire à celle de la terre de Levens puisque les mêmes composés minéraux y sont présents mais dans des proportions légèrement différentes (**Figure 38**). La présence d'eau adsorbée en surface des feuillets de montmorillonite est détectable à des températures similaires (115 et 185°C). Il en est de même pour la déhydroxylation de la kaolinite, observable à 535°C, et pour la décarbonatation de la calcite (870°C). Toutefois, il est possible de constater, à la fois sur la courbe ATD et sur le diffractogramme, que les pics associés à la calcite sont moins importants pour la terre de St-Martin, indiquant une teneur en carbonates moins importante que pour la terre de Levens.

1.2.3. Fines argilo-calcaires (FAC)

Contrairement aux deux autres terres, les fines argilo-calcaires (FAC) ne sont pas une terre naturelle mais un résidu du séchage des boues de lavage obtenues après rinçage des granulats lors de leur extraction en carrière. Le terme « terre » sera néanmoins abusivement utilisé pour décrire les FAC dans la suite du manuscrit par souci de clarté. Elles proviennent du nord de la France et sont fournies par les Carrières du Boulonnais (Leulinghen-Bernes, France). Elles sont principalement constituées de carbonates tels que la calcite et la dolomite mais contiennent également dans une moindre mesure du quartz, de la muscovite et de la kaolinite (**Figure 39.a**).

La quantité de quartz détectée par DRX, et associée à la présence de sable, est également nettement moins importante pour cette terre. Le faible phénomène endothermique à basse température (102°C) indique une quantité d'eau adsorbée nettement moins marquée que pour les terres naturelles (**Figure 39.b**). La teneur en éléments argileux, capables d'adsorber l'eau, est donc moins importante dans le cas des FAC. Toutefois la présence de kaolinite et de muscovite est visible par les deux pics endothermiques associés à leur déshydroxylation à 535°C et 760°C respectivement [242,244]. Le principal phénomène endothermique (800 - 950°C) est associé à la décarbonatation de la calcite présente en grande quantité dans les FAC.

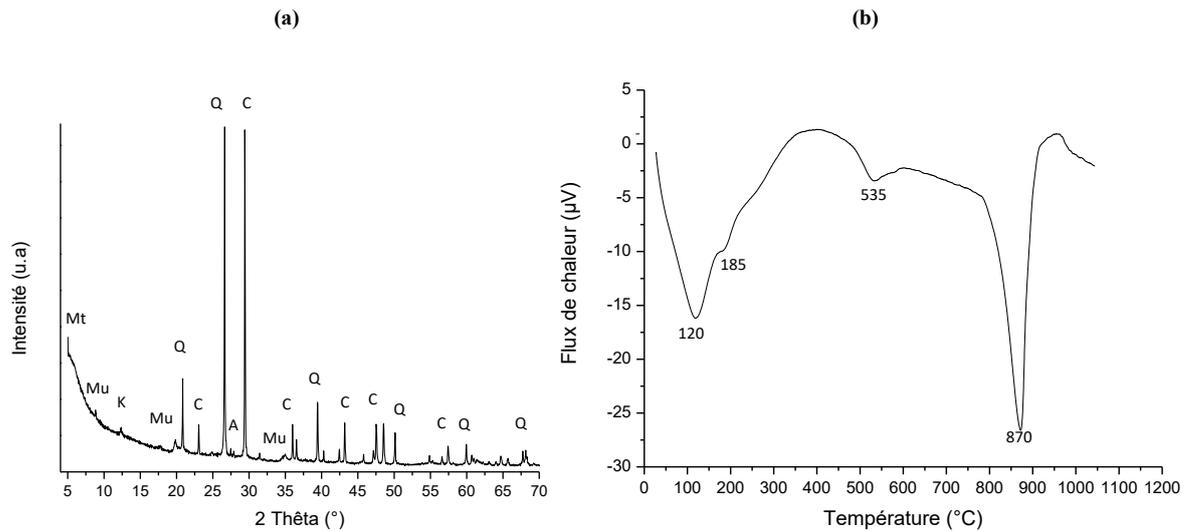


Figure 37: (a) Diffractogramme des rayons X et (b) courbe d'analyse thermodifférentielle (ATD) de la terre de Levens. Q : Quartz (PDF #00-046-1045), C : Calcite (PDF #01-086-2334), K : Kaolinite (PDF #01-080-0886), Mu : Muscovite (PDF #01-080-0742), Mt : Montmorillonite (PDF #00-012-0219).

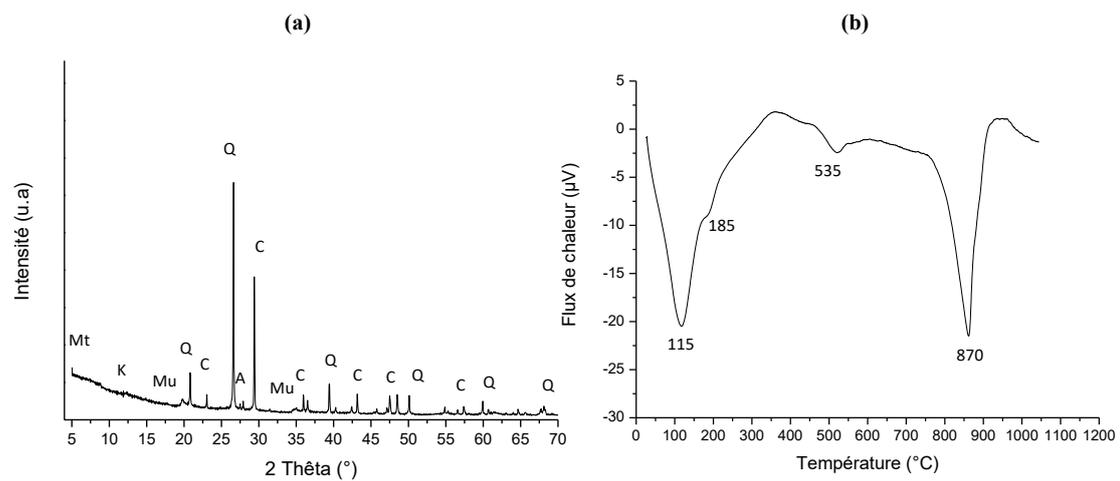


Figure 38: (a) Diffractogramme s X et (b) courbe d'analyse thermodifférentielle (ATD) de la terre de St-Martin. A : Albite (PDF #01-083-2215), Q : Quartz (PDF #00-046-1045), C : Calcite (PDF #01-086-2334), K : Kaolinite (PDF #01-080-0886), Mu : Muscovite (PDF #01-080-0742), Mt : Montmorillonite (PDF #00-012-0219).

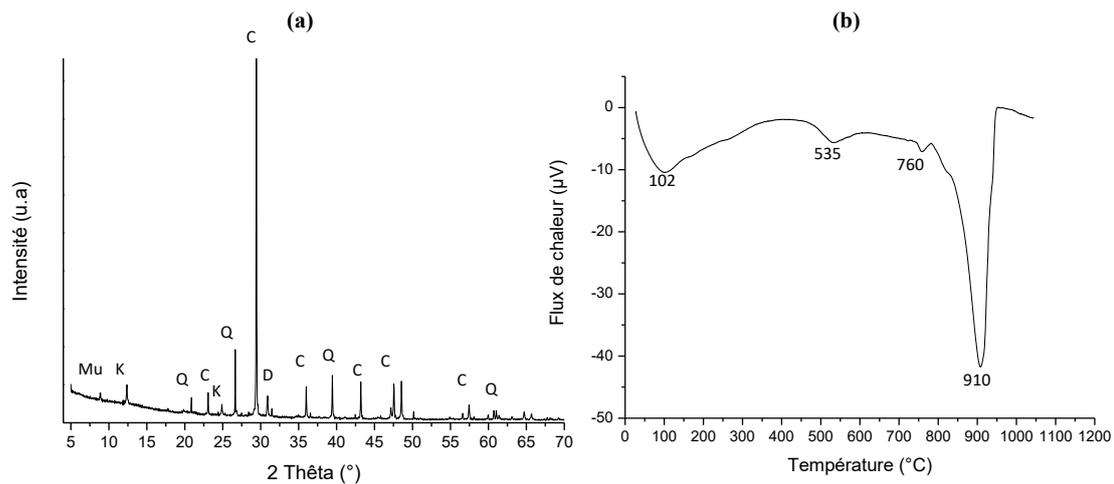


Figure 39: (a) Diffractogramme X et (b) courbe thermodifférentielle (ATD) des FAC. Q : Quartz (PDF #00-046-1045), C : Calcite (PDF #01-086-2334), K : Kaolinite (PDF #01-080-0886), Mu : Muscovite (PDF #01-080-0742).

1.2.4. Comparaison des terres étudiées

La caractérisation des différents paramètres physico-chimiques des trois terres suit les normes et protocoles usuellement utilisés en géotechnique pour la caractérisation des sols.

Dans un premier temps, les caractérisations granulométriques des terres ont été effectuées par voie sèche sur la fraction inférieure à 10 mm (**Figure 40**). Du fait de leur méthode de production, et à la différence des deux autres terres, les FAC présentent un diamètre maximal de 100 µm. L'origine naturelle des terres de Levens et St-Martin se caractérise par une distribution granulométrique bien plus larges. Ces deux terres approchent notamment un optimum de compacité qui peut être défini par la courbe de Dinger (Équation 1.1) [245].

$$F(d) = \frac{d^n - d_{min}^n}{d_{max}^n - d_{min}^n} \quad \text{Équation 1.1}$$

Avec d diamètre de la particule, d_{min} et d_{max} les diamètres minimal et maximal de la distribution et n le coefficient de distribution.

Les distributions granulométriques des terres naturelles présentent une compacité proche de l'optimale théorique puisqu'elles sont comprises dans un fuseau délimité par les courbes de Dinger ayant un coefficient de distribution n de 0,2 et de 0,6 [245] et qu'elles peuvent être approchées par une courbe de Dinger avec un coefficient de distribution n égal à 0,45 ($R^2 = 0.98$ pour la terre de Levens) (Figure 40) :

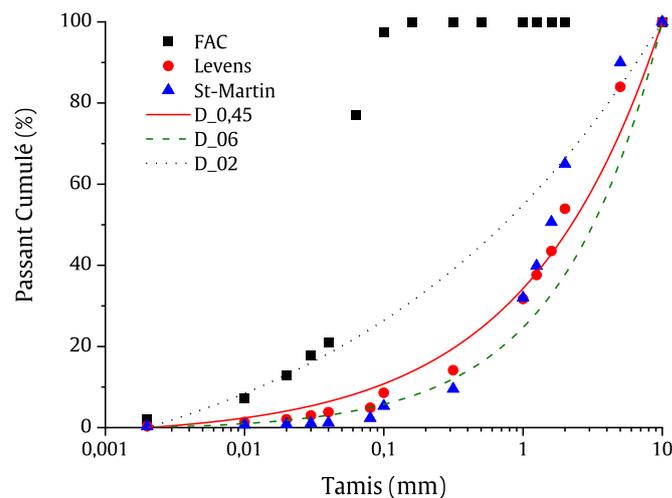


Figure 40 : Courbes granulométriques des trois terres obtenues par voie sèche (symboles) et courbes théoriques de Dinger (lignes).

Dans un second temps, des tamisages par voie humide ont également été réalisés sur les terres naturelles et confirment leur état très aggloméré (Figure 41). En effet, le tamisage par voie humide permet de dissocier les agglomérats formés par les particules les plus fines, suffisamment stables pour résister au séchage à 105°C et aux vibrations mécaniques imposées lors du tamisage en voie sèche. Pour la réalisation des bétons de terre coulée la terre sera soumise à une forte teneur en eau, son comportement rhéologique sera donc nettement influencé par la dissociation de ces agglomérats. La prise en compte de la granulométrie obtenue par voie humide est donc indispensable pour ce mode de mise en œuvre. Les courbes présentées en **Figure 41** sont caractéristiques de sols fins puisque la majorité des particules ont un diamètre inférieur à 80 μm , cette proportion s'élève à 85% pour les FAC, 77% pour Levens et 87% pour la terre de St-Martin. Cette dernière présente la granulométrie la plus fine puisque 23% des particules ont un diamètre inférieur à 10 μm alors que cette proportion chute à 7% et 1% pour les FAC et Levens respectivement. Cependant, les deux terres naturelles possèdent également des particules de plus gros diamètre, notamment la terre de Levens.

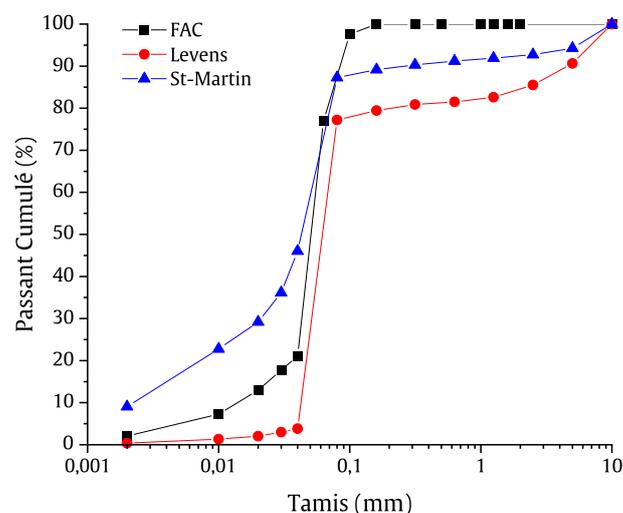


Figure 41 : Courbes granulométriques des trois terres étudiées obtenues par voie humide.

Toutes les autres caractérisations géotechniques sont réalisées sur la fraction inférieure à 400 μm conformément aux normes correspondantes. Les mesures de masse volumique des particules solides ont été réalisées par la méthode du pycnomètre à eau en suivant la norme NF P 94-054. Les mesures des limites d'Atterberg et de l'indice de plasticité ont été réalisées selon la norme CEN ISO/TS 17892-12. Les mesures de surface spécifique ont été réalisées par la méthode de l'adsorption de bleu de méthylène en suivant la norme NF P 94-068. Les capacités d'échange cationique (CEC) ont été déterminées à l'aide d'une solution de trichlorure de cobaltihexammine selon la norme ISO 23470:2018.

Il est intéressant de noter que la terre de St-Martin présente la valeurs au bleu, les limites de liquidité et de plasticité et la CEC les plus élevées (**Tableau 5**), ce qui témoigne d'une plus grande teneur en argile pour cette terre. A l'inverse, les FAC présentent la teneur en argile la plus faible et la terre de Levens ont une teneur intermédiaire. En revanche, toutes les terres ont un pH naturel équivalent et relativement basique, notamment du fait de la présence de carbonates calciques.

L'ensemble des caractéristiques géotechniques mesurées permettent de classer les FAC comme un limon peu plastique alors que les terres naturelles sont classées comme argiles peu plastiques selon la classification établie par le LCPC (Laboratoire Central des Ponts et Chaussées) [14].

Tableau 5 : Tableau des paramètres géotechniques des trois terres étudiées.

	FAC	Levens	St-Martin	Normes et Références
d_{max} (μm)	100	400	400	[246]
d₁₀ / d₅₀ / d₉₀ (μm)		41,6 / 56,6 / 76,9	2,0 / 39,1 / 72,5	[246]
Densité sèche (g/cm^3)	2,54	2,47	2,63	[247]
Valeur au bleu, VBS	1,22	2,11	2,77	[248]
Surface spécifique (m^2/g)	25,50	44,12	58,04	[248]
Limite de liquidité, Wl (%)	31,9	42,0	46,3	[249]
Indice de plasticité, Ip (%)	10	18	21	[249]
CEC (cmol^+/kg)	6,10	16,70	27,11	[250]
pH naturel	8,6	8,4	8,2	[251]
Teneur en argile	Faiblement argileux	Moyennement argileux	Moyennement argileux	[14]
Classification LCPC	Limon peu plastique	Argile peu plastique	Argile peu plastique	[14]
Teneur en matière organique (%)	0,72	2,23	1,59	[252]

L'analyse par diffraction des rayons X menée sur les trois terres permet de semi-quantifier, en combinaison avec les résultats d'analyses thermiques, les différentes phases cristallines présentes et donc les proportions des différents éléments minéraux qui les composent (**Figure 42**). Cette analyse confirme les observations des essais géotechniques puisque les terres naturelles sont plus riches en éléments argileux, notamment en muscovite et montmorillonite. Ce sont ces éléments qui leur confèrent une surface spécifique, une limite de liquidité, un indice de plasticité et une CEC plus élevés que les

FAC (**Tableau 5**). La terre de St-Martin est légèrement plus riche en argiles (27,2 %) que celle de Levens (23,8 %), d'où une limite de liquidité, un indice de plasticité et une CEC légèrement plus élevés. La forte proportion de quartz confirme également la classification géotechnique en terres moyennement argileuses ainsi que la présence de sable visible sur leurs courbes granulométriques (entre 80 µm et 2 mm) (**Figure 41**). Les FAC quant à elles sont principalement composées d'éléments non argileux, les carbonates de calcium (calcite et dolomite). Leur teneur en quartz est nettement plus faible, et leurs composés argileux se limitent principalement à des éléments de surface spécifique faible à moyenne tels que la kaolinite et la muscovite. Les teneurs en matière organique des terres ont été déduites par mesure gravimétrique après un traitement thermique de 2h à 400 °C. L'eau contenue dans les terres a préalablement été enlevée par un séchage de 24h à 105 °C. La teneur en matière organique correspond à la différence de masse entre la masse de l'échantillon mesurée après traitement à 400 °C et la masse de l'échantillon après séchage à 105 °C. Les teneurs de matières organiques mesurées sont inférieures ou proches de 2% et sont considérées comme faibles et ne présentant pas de risque d'interférence avec les mécanismes de stabilisation [12,18,253].

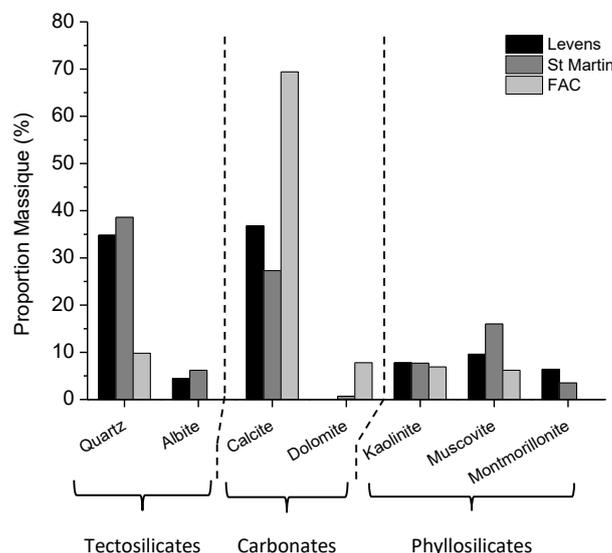


Figure 42 : Répartition des principales phases minéralogiques présentes dans les trois terres obtenue par DRX.

2. Protocoles d'élaboration

2.1. Laitier hydraté

Les nombreuses recherches sur l'hydratation du laitier de haut fourneau montrent que plusieurs facteurs régissent ses mécanismes, sa cinétique ainsi que la composition des hydrates qui seront formés. Ces paramètres sont notamment la composition chimique du laitier, sa finesse de broyage et les conditions de son activation, dont le type d'activateur utilisé et sa concentration. Les conditions d'activation et la préparation des échantillons de laitier hydraté sont décrites ci-après.

2.1.1. Les activateurs utilisés

Les activateurs sont utilisés sous deux formes principales : soit en solution d'activation, soit en addition complémentaire sous forme de poudre sèche (**Tableau 6**).

L'activateur utilisé en solution est l'hydroxyde de sodium (NaOH), qui est l'activateur le plus couramment utilisé pour l'hydratation du laitier et qui est l'un des activateurs qui permet d'obtenir des liants avec les meilleures propriétés (résistance mécanique, résistance chimique, temps de prise, taux d'hydratation, etc.) [201,202]. Ce dernier est préféré au silicate de sodium dont l'impact environnemental est nettement plus important [130,235], réduisant de fait l'intérêt écologique du matériau obtenu.

Tableau 6 : Liste des activateurs utilisés.

<i>Activateur</i>	<i>Forme utilisée</i>	<i>Symbole</i>	<i>Fournisseur (pureté)</i>
Hydroxyde de sodium (NaOH)	Solution	NH	Fisher Scientific (99%)
Hydroxyde de calcium (Ca(OH) ₂)	Poudre	CH	Sigma Aldrich (≥ 95%)
Oxyde de Magnésium (MgO)	Poudre	Mg	Sigma Aldrich (≥ 95%)
Sulfate de calcium (CaSO ₄)	Poudre	CS	Knauf (> 90%)
Carbonate de calcium (CaCO ₃)	Poudre	Cc	Sigma Aldrich (99%)

Les autres activateurs, utilisés en complément de la solution d'hydroxyde de sodium, sont ajoutés sous forme de poudre sèche. Les activateurs complémentaires sont tous constitués d'un cation bivalent, notamment afin d'accroître la force ionique de la solution d'activation qui tend à favoriser la dissolution du laitier, mais aussi pour favoriser la précipitation d'hydrates stables et cohésifs (voir Chap.I – 1.4.1). L'hydroxyde et le carbonate de calcium sont principalement utilisés afin d'augmenter la teneur en calcium disponible pour la précipitation des hydrates. L'utilisation d'hydroxyde de calcium permet également de maintenir une valeur de pH supérieure à 12,5, facteur déterminant pour assurer une bonne dissolution du laitier. L'oxyde de magnésium est utilisé afin de favoriser la précipitation d'hydrotalcite [185]. Enfin, le sulfate de calcium est utilisé pour favoriser la précipitation d'ettringite.

2.1.2. Préparation et mise en œuvre des échantillons de laitier

La préparation des échantillons de laitier hydraté commence par la préparation des solutions d'activation. Les activateurs retenus pour la solution d'activation sont dissous dans l'eau déionisée de manière à obtenir la concentration souhaitée. La dissolution est réalisée sous agitation magnétique et à température ambiante. La solution d'activation n'est utilisée qu'après dissolution complète des éléments et retour à la température ambiante.

- *Activateurs :*

L'impact de la concentration en hydroxyde de sodium dans la solution d'activation a été étudié grâce à l'utilisation de plusieurs solutions d'activation concentrées entre 1 et 12 M (**Tableau 7**). L'hydroxyde de sodium est utilisé sous forme de pastilles dissoutes directement dans l'eau distillée.

Tableau 7 : Caractéristiques des solutions d'activation de NaOH

Activateur	Na ₂ O			
[Na ⁺] (M)	1.01	4.03	8.06	12.1
Valeur de pH	13.2	13.6	13.8	13.9

Les activateurs complémentaires utilisés sous forme de poudre sont directement mélangés au laitier anhydre sans dissolution préalable dans la solution d'activation.

- *Mis en œuvre des échantillons :*

La solution d'activation est ajoutée au laitier anhydre ou au mélange sec composé du laitier anhydre et des éventuels activateurs complémentaires (**Figure 43**). La concentration de la solution et la masse de solution ajoutée permettent de contrôler les rapports Eau / Laitier et Activateur / Laitier. Les concentrations des solutions d'activation sont donc calculées en fonction de ces deux paramètres de formulation visés. Dans le cas des formulations comprenant des activateurs complémentaires, le rapport Eau / Masse sèche (laitier anhydre et activateur sous forme de poudre) est ajusté par ajout d'eau déionisée. Le mélange sec et la solution d'activation sont ensuite mélangés à la spatule pendant deux minutes, permettant l'obtention d'une pâte homogène.

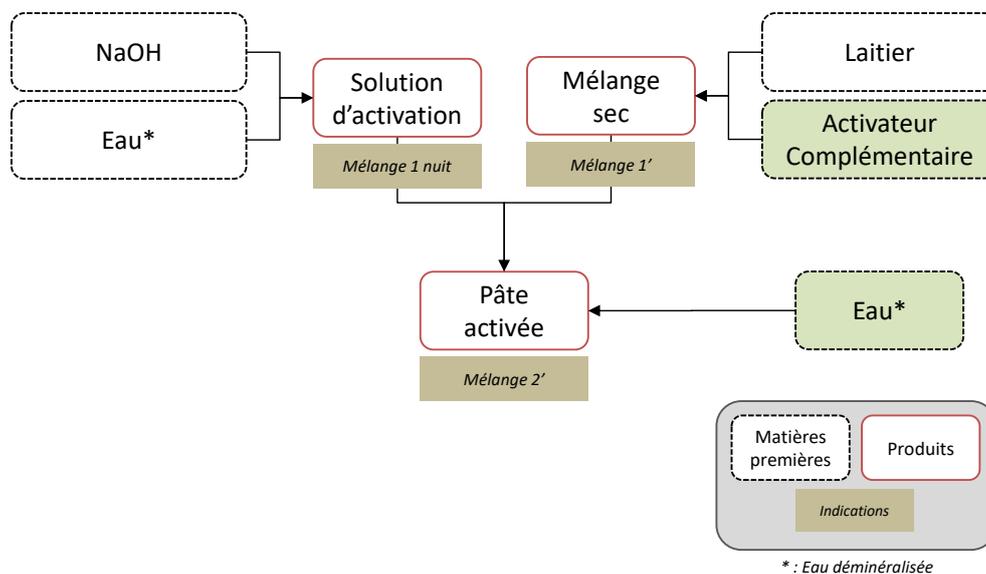


Figure 43: Organigramme d'élaboration des éprouvettes de laitier activé

Après malaxage, la pâte fraîche est directement coulée dans des moules cylindriques en plastique de diamètre 20 mm et de hauteur 40 mm. Les moules sont préalablement enduits d'huile synthétique afin de faciliter le décoffrage. Les moules sont remplis en deux temps et chaque phase de remplissage est suivie d'une étape de vibration par le biais de 15 coups successifs à la table à chocs. Enfin, la partie supérieure des moules est fermée par une plaque plastique adaptée afin de limiter les gradients de teneur en eau dans l'échantillon par évaporation de surface (**Figure 44.a**). Chaque formulation est coulée en série de 3 échantillons pour chaque échéance considérée. Les échantillons sont démoulés après 24 heures (**Figure 44.b**) et scellés individuellement dans du film plastique afin de rester en conditions endogènes

pendant la cure, puis placés dans des sacs plastiques par série d'échantillons en attente de leur caractérisation. Les échéances considérées sont de 24 heures, 7, 28 et 90 jours. Les échantillons testés à 24 heures sont caractérisés directement après démoulage.

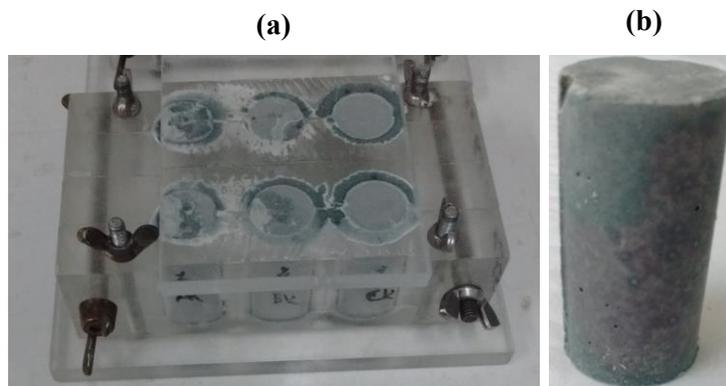


Figure 44: Photographies (a) des moules cylindriques après coulage et (b) d'un échantillon cylindrique après démoulage

- *Nomenclature*

La nomenclature des échantillons de laitier hydraté dans ce manuscrit est la suivante :

Nature de l'activateur _ Concentration en activateur _ Teneur en eau _ Echéance

La *Nature de l'activateur* permet de désigner le ou les activateurs utilisés (**Tableau 6**). La *Concentration en activateur* fait référence à la concentration en activateur de la solution d'activation. La *Teneur en eau* est le rapport entre la masse d'eau totale et la masse sèche de laitier. La teneur en eau est gardée constante et égale à 0,4 dans la majorité des formulations, elle n'est spécifiée que pour les échantillons dont la teneur en eau est différente. L'*Echéance* est le temps de cure après coulage auquel l'échantillon a été testé.

Exemple de nomenclature pour un échantillon de laitier activé par une solution d'hydroxyde de sodium concentrée à 12 M, avec une teneur en eau de 0,4 et testé après 28 jours de cure : NH_12M_28j

2.2. Pâtes pures

Sous le terme « pâtes pures » sont désignés les mélanges de la fraction fine des terres étudiées, de laitier anhydre et de solution d'activation. La fraction fine des terres naturelles est considérée ici comme la fraction granulométrique inférieure à 400 μm . Cette fraction granulométrique correspond à la fraction caractérisée lors des essais géotechniques normés présentés dans la section 1.2 de ce chapitre. Cependant, pour les FAC, la taille maximale des particules ne dépasse pas 100 μm , et cette terre est donc considérée comme uniquement composée de fines.

Les échantillons de pâtes pures sont élaborés afin de caractériser les interactions entre la fraction fine des terres et le laitier alcali-activé.

- *Formulation & Nomenclature :*

Les formulations de pâtes pures sont déterminées en fonction de trois paramètres : le rapport entre les masses sèches de terre et de laitier, la teneur en activateur exprimée en fonction de la masse de laitier et

la teneur en eau. Les rapports massiques $Eau_{Laitier}/Laitier$ et $Eau_{Terre}/Terre$ sont maintenus constants et égaux à 0,4. Ils ne sont précisés que pour les échantillons pour laquelle cette valeur diffère.

La nomenclature des échantillons est la suivante :

Type de terre + Lt + Nature de l'activateur_Teneur en laitier_Concentration en activateur_Echéance

Le *Type de terre* permet de mentionner quelle terre est considérée (**Tableau 8**). La mention *Lt* fait référence à l'ajout de laitier. Cette mention est absente pour les échantillons dont la teneur en laitier est nulle. La *Nature de l'activateur* permet de désigner le ou les activateurs utilisés. La *Concentration en activateur* fait référence à la concentration en activateur de la solution d'activation utilisé pour produire la pâte de laitier. L'*Echéance* est le temps de cure après coulage auquel l'échantillon a été testé. L'ensemble des compositions testées est listé **Tableau 9**.

Tableau 8 : Liste des symboles relatifs au type de terre utilisés dans la nomenclature

Type de terre	Symbole
Terre de Levens	Lev
Terre de St-Martin	SM
Fines argilo-calcaires	FAC

Exemple de nomenclature pour un échantillon de terre de Levens stabilisé avec 15% de laitier activé par une solution d'hydroxyde de sodium à 4 M et testé après 7 jours : Lev+Lt+NH_15_4M_7j

Tableau 9 : Nomenclature des échantillons de pâtes pures

Nom des échantillons	Solution d'activation	Na ₂ O / Laitier (%)	Laitier / Terre (%)	Na ₂ O / Terre (%)
Terre+NH_4M	4 M	5	0	0
Terre+Lt+NH_5_4M			5	0,25
Terre+Lt+NH_8_4M			8	0,40
Terre+Lt+NH_10_4M			10	0,50
Terre+Lt+NH_12_4M			12	0,60
Terre+Lt+NH_15_4M			15	0,75
Terre+NH_12M	12 M	15	0	0
Terre+Lt+NH_5_12M			5	0,75
Terre+Lt+NH_8_12M			8	1,20
Terre+Lt+NH_10_12M			10	1,50
Terre+Lt+NH_12_12M			12	1,80
Terre+Lt+NH_15_12M			15	2,25

- *Protocole :*

Les pâtes pures sont obtenues par mélange de deux pâtes primaires : celle de terre humide et celle de laitier activé encore à l'état frais. La quantité de terre tamisée nécessaire est pesée puis de l'eau est ajoutée afin d'obtenir un mélange homogène dont la teneur totale en eau est de 0,4. Puis le laitier est mélangé à la solution d'activation préalablement préparée selon le même protocole que pour les échantillons de laitier activé. Le rapport $\text{Eau}_{\text{Laitier}}/\text{Laitier}$ est de 0,4 et la quantité $\text{Eau}_{\text{Laitier}}$ correspond à la quantité d'eau libre présente dans la solution d'activation utilisée pour activer le laitier. La masse nécessaire de laitier activé est ensuite pesée et ajoutée au mélange de terre humide. L'ensemble est mélangé à la spatule pendant 1 minute (**Figure 45**).

L'intérêt majeur d'une préparation préalable des deux pâtes est d'éviter la formation d'agglomérats solides, en particulier de laitier et d'obtenir un mélange plus homogène. En effet, la présence d'humidité engendre une floculation importante des grains de laitier. Or, la teneur en eau de la terre n'étant pas nulle ($< 4,0\%$), le mélange de terre et de laitier sec entraîne la formation de flocons de laitier et ne permet pas un mélange homogène. En revanche, la solution alcaline avec laquelle est mélangé le laitier sec permet une bonne dissociation des grains.

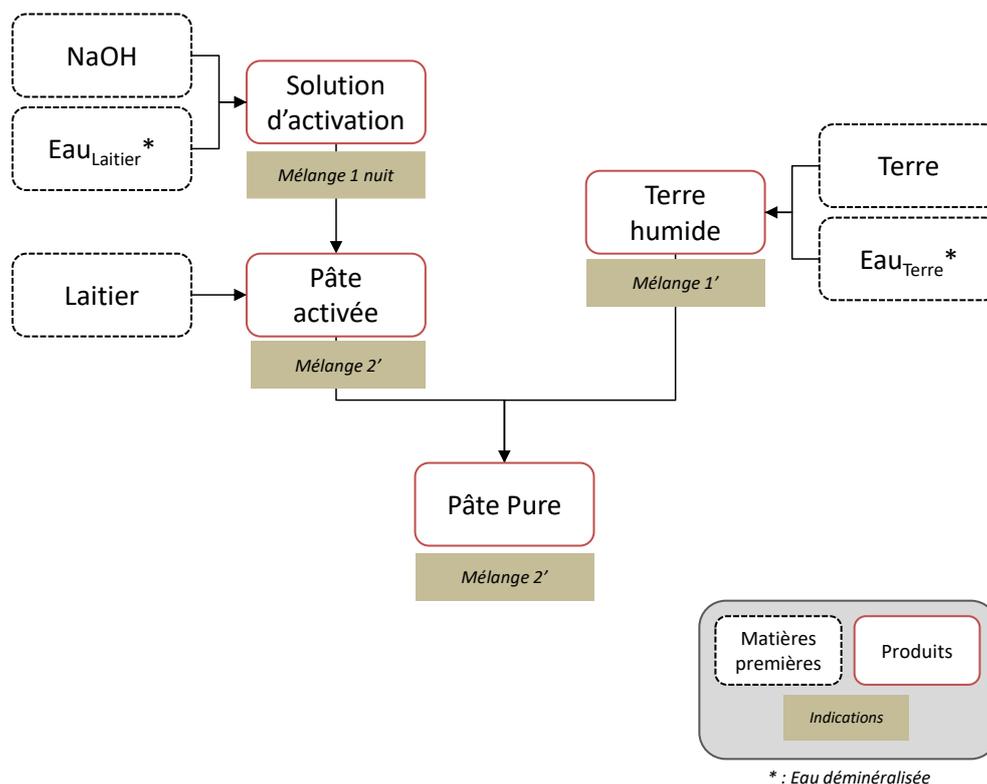


Figure 45 : Organigramme d'élaboration des échantillons de pâte pure.

Les échantillons sont prismatiques et réalisés dans des moules rectangulaires de section 4 x 6 mm et de longueur 40 mm (**Figure 46**) et préalablement enduits d'huile synthétique afin de faciliter le démoulage. Les moules sont ensuite placés dans une boîte étanche dont l'atmosphère est saturée en humidité ($> 95\%$) afin d'éviter un gradient de teneur en eau dans l'échantillon dû aux phénomènes de séchage en surface. Les échantillons sont ensuite démoulés après 24 heures et conditionnés selon le même protocole que les échantillons de laitier jusqu'à l'échéance d'essai souhaitée.



Figure 46: Photographies (a) des moules prismatiques après coulage et (b) échantillons prismatiques après démoulage

2.3. Bétons

Les échantillons de béton présentent une granulométrie plus étendue que les pâtes pures puisqu'ils intègrent également du sable et des graviers.

- *Formulation & Nomenclature :*

Les terres naturelles (Levens et St-Martin) sont tamisées au diamètre maximal souhaité pour la formulation et utilisées telles quelles. Les quantités de sable et graviers roulés ajoutés sont calculées en fonction du diamètre de grain maximal souhaité en vue d'obtenir un maximum de compacité. Ce maximum de compacité est obtenu lorsque la courbe granulométrique du mélange se trouve dans le fuseau formé par les deux courbes de Dinger (**Figure 40**) dont les indices n sont respectivement de 0,2 et 0,6 [254]. L'indice n a été fixé à une valeur de 0,45 pour toutes les formulations en accord avec la courbe granulométrique obtenue pour Levens par tamisage sec (Cf. 1.2.1 et **Figure 40**). Pour les formulations de béton, le diamètre maximal des grains d_{max} est maintenu constant et égal à 12,5 mm. Le diamètre minimal d_{min} considéré pour le calcul de la distribution est de 2 μm . La courbe granulométrique du mélange est obtenue par la somme pondérée des fractions massiques de chaque phase du mélange sous la forme :

$$F_{mélange}(d) = X \cdot F_{Terre}(d) + Y \cdot F_{Sable}(d) + Z \cdot F_{Gravier}(d) \quad \text{Équation 2.1}$$

Avec X , Y et Z les proportions respectives de terre, de sable et de graviers. La distribution granulométrique des terres considérée, $F_{Terre}(d)$, correspond à la distribution obtenue par voie humide (Cf. 1.2.4 et **Figure 41**). La courbe granulométrique du mélange est alors approchée de la courbe de Dinger ($n = 0,45$) par la méthode des moindres carrés dont les variables sont les valeurs X , Y et Z et avec la contrainte $X+Y+Z = 1$. Les courbes granulométriques ainsi obtenues sont présentées **Figure 47**.

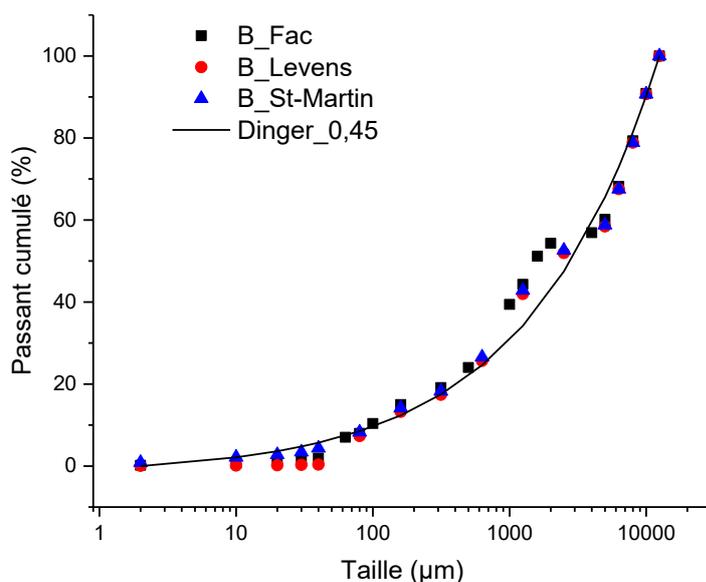


Figure 47 : Courbes granulométriques des mélanges calculées pour la formulation des bétons et courbe théorique de Dinger ($n=0,45$).

Pour faciliter la comparaison entre les formulations, la distribution granulométrique du laitier n'est pas prise en compte dans le calcul de compacité. Ainsi, les quantités de terre, de sable et de gravier sont constantes pour les formulations de chaque terre quelle que soit la quantité de laitier ajoutée (Tableau 10).

Tableau 10 : Répartition massique des formulations par type de terre.

	Proportions massiques calculées (%)			Masses (kg/m ³)		
	Terre	Sable	Gravier	Terre	Sable	Gravier
FAC	9,1	45,2	45,7	221,5	1044,9	1055,4
Levens	9,5	43,8	46,7	195,0	891,4	928,6
St-Martin	9,5	43,8	46,7	185,7	891,4	928,6

Les teneurs en eau de chaque constituant ont été mesurées avant coulage afin de tenir compte de la masse d'eau contenue dans chacun d'eux. Les masses effectives prélevées et la masse d'eau totale ajoutée ont ainsi été corrigées. Les paramètres de formulations sont : le type de terre, le taux de laitier et l'affaissement au cône.

Le slump est la mesure de l'affaissement au cône d'Abrams et permet de caractériser l'état rhéologique du mélange. L'essai est réalisé selon la norme NF EN 12350-2 [255]. La granulométrie étant maintenue constante pour toutes les formulations, le paramètre intrinsèque du mélange permettant de fixer ou faire varier la valeur du slump est la teneur en eau. Afin de tenir compte de la variation des propriétés rhéologiques des différentes terres en fonction de la teneur en eau, il a été décidé de travailler à consistance équivalente plutôt qu'à teneur en eau équivalente. La consistance visée correspond à la partie supérieure de la classe de consistance des bétons S3, ce qui correspond à un affaissement au cône compris entre 120 et 150 mm. La quantité d'eau nécessaire à ajouter pour obtenir la consistance souhaitée est donc considérée comme un paramètre de sortie de l'étude de formulation et non comme

un paramètre d'entrée. Ce choix est également en accord avec l'objectif de formuler des bétons de terre qui soient facilement coulables avec une mise en œuvre et des outils similaires à ceux utilisés pour des bétons usuels.

Les différentes formulations ont fait l'objet d'un plan d'expérience permettant d'évaluer l'impact des paramètres d'entrée sur les résultats obtenus. Le plan d'expérience retenu est un plan factoriel fractionnaire à 3 facteurs et 3 niveaux. Les paramètres d'entrée de ce plan d'expérience sont indiqués dans le **Tableau 11** ci-dessous :

Tableau 11 : Paramètres d'entrée du plan d'expérience

Paramètres	Types	Valeurs
Type de terre	Qualitatif	Levens / St-Martin / FAC
Teneur en laitier	Quantitatif	5 / 10 / 15 (%)
Concentration d'activation	Quantitatif	4 / 8 / 12 (M)

La teneur en laitier est relative à la quantité totale de matière sèche, soit la somme des masses de terre, sable et gravier. A titre de comparaison, le plan d'expérience a été enrichi d'une formulation supplémentaire stabilisée à l'aide de 10% en masse de ciment Portland CEM I-52,5 pour chaque terre. Les formulations retenues du plan d'expérience résultant sont reportées dans le **Tableau 12**.

Tableau 12 : Liste des formulations. Les formulations de ciment (grisées) ne sont pas retenues pour le plan d'expérience

Nom	Terre	Stabilisant	Taux	Solution d'activation
BF_5_4M	FAC	Laitier	5	4 M
BF_10_8M		Laitier	10	8 M
BF_15_12M		Laitier	15	12 M
<i>BF_C_10</i>		<i>Ciment</i>	<i>10</i>	-
BLev_5_8M	Levens	Laitier	5	8 M
BLev_10_12M		Laitier	10	12 M
BLev_15_4M		Laitier	15	4 M
<i>BLev_C_10</i>		<i>Ciment</i>	<i>10</i>	-
BSM_5_12M	St-Martin	Laitier	5	12 M
BSM_10_4M		Laitier	10	4 M
BSM_15_8M		Laitier	15	8 M
<i>BSM_C_10</i>		<i>Ciment</i>	<i>10</i>	-

Les mesures suivantes de sortie du plan d'expérience sont réalisées après 28 jours de cure, en dehors des mesures liées à la formulation :

- *Mesures liées à la formulation* : teneur en eau, slump effectif,
- *Mesures mécaniques* : résistance à la compression uniaxiale,
- *Mesures microstructurales* : porosité à l'eau, porosité au mercure, analyse infrarouge (FTIR),

- *Mesure hygrométriques* : MBV (Moisture Buffering Value), courbes de sorption / désorption d'eau, perméabilité à la vapeur,
- *Mesures thermiques* : conductivité, capacité et diffusivité thermiques.

- *Protocole* :

Le protocole d'élaboration (**Figure 48**) suit les mêmes étapes que celles évoquées pour l'élaboration des pâtes pures.

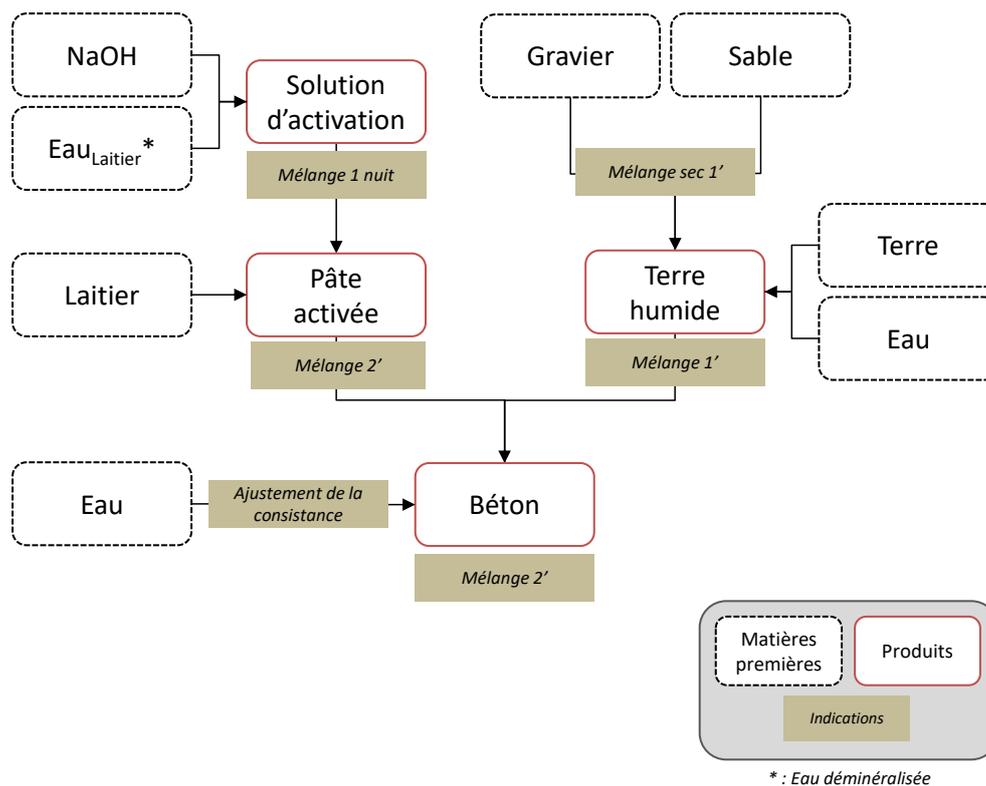


Figure 48 : Organigramme d'élaboration des éprouvettes de béton

- 1) La solution d'activation est préparée la veille du coulage. Les quantités de NaOH dissoutes étant importantes, le récipient du mélange est maintenu dans un bac d'eau glacée afin de limiter l'échauffement. La solution est maintenue sous agitation constante pendant une nuit et le récipient est hermétiquement fermé afin d'éviter l'évaporation d'eau et de limiter la carbonatation due aux échanges de CO_2 avec l'air ambiant.
- 2) Les masses de terre, de granulats et d'eau sont corrigées par les mesures de la teneur en eau des différents constituants réalisées avant coulage. Le malaxage commence par le mélange sec de gravier et de sable pendant 1 minute. La terre est ensuite incorporée ainsi que 30 % de la masse d'eau théorique, elle-même fixée à 10 % du poids de masse sèche (terre + granulats) (**Figure 49**). Ce prémouillage a pour but de limiter la perte en particules fines sous forme de poussière lors du malaxage, de limiter l'adsorption de la solution d'activation par les argiles lors de l'ajout de la pâte de laitier activé et enfin d'optimiser l'homogénéité

du mélange en évitant la formation d'agglomérats secs de particules de terre. Le mélange est à nouveau malaxé pendant 1 minute.

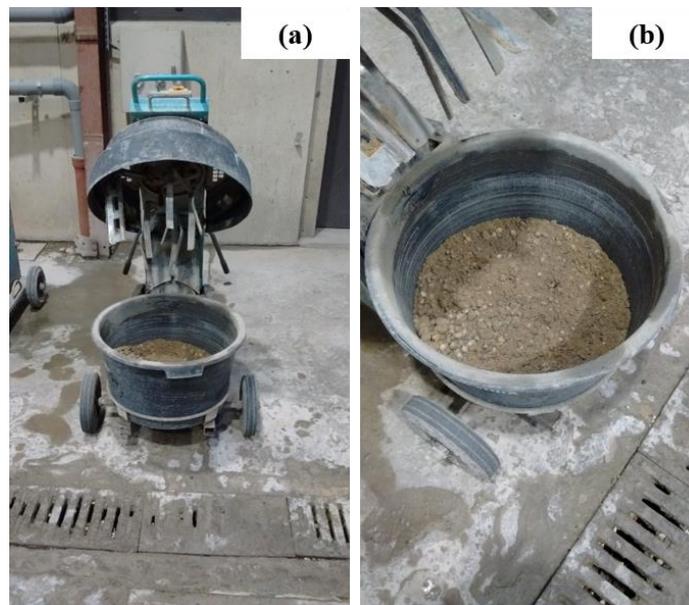


Figure 49 : Photographies (a) du malaxeur utilisé pour la gâchée de béton et (b) du mélange de terre humide obtenu (terre de Levens)

- 3) En parallèle, le laitier et la solution d'activation sont malaxés pendant 2 minutes à l'aide d'un malaxeur pour mortier (**Figure 50**).

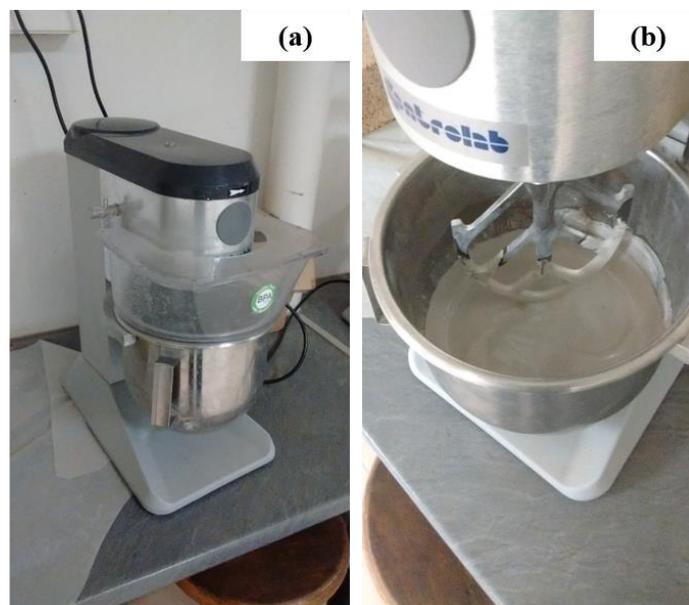


Figure 50: Photographies (a) du malaxeur utilisé pour la préparation du laitier activé et (b) de la pâte obtenue après mélange

- 4) Enfin, la pâte de laitier activé est ajoutée au mélange humide de terre et de granulats. Le tout est à nouveau mélangé pendant 2 minutes (**Figure 51**).

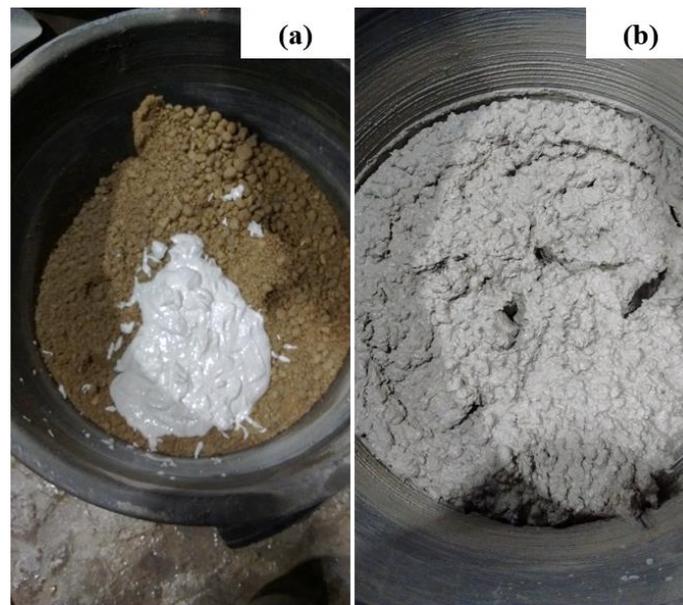


Figure 51 : Photographies (a) de l'ajout du laitier activé à la terre humide et (b) du béton obtenu après mélange (terre de Levens)

- 5) La quantité d'eau nécessaire est ajoutée au fur et à mesure afin d'obtenir la consistance désirée. Chaque ajout d'eau est pesé précisément et le slump est contrôlé après chaque ajout et après 1 minute de malaxage.
- 6) Lorsque la consistance souhaitée est atteinte la gâchée est coulée dans des éprouvettes cylindriques remplies en 3 fois et vibrées à l'aide d'une aiguille vibrante à chaque étape de remplissage. La durée d'ouvrabilité des bétons est inférieure à 1h30.

Pour chaque formulation, un lot de quatre éprouvettes cylindriques de 11 x 22 cm est réalisé. Trois d'entre elles sont utilisées pour les mesures de résistance mécanique en compression et la dernière est utilisée pour la mesure des propriétés hygrométriques. L'intérêt de ce protocole est de maintenir des conditions d'élaboration et de mise en œuvre identiques pour chaque type de mesures. Les éprouvettes sont hermétiquement fermées et conservées à température contrôlée (23 ± 2 °C) afin de maintenir des conditions endogènes pendant toute la durée de la cure (28 jours).

3. Méthodes Expérimentales

3.1. Analyses Génériques

3.1.1. Mesure du pH

Les mesures de pH ont été effectuées à l'aide d'un pH-mètre SevenExcellence Multiparameter (Mettler Toledo, Suisse) équipé d'une électrode combinée InLab® Routine Pro-ISM munie d'une sonde de température intégrée. Les gammes de mesure de pH et de température sont de [0 ; 14] et [0 ; 100 °C] respectivement.

La sonde est étalonnée régulièrement grâce à quatre solutions tampon fournies par le fabricant et dont les valeurs de pH sont : 4,01 – 7,00 – 9,21 et 10,01.

3.1.2. Teneur en eau

La teneur en eau des matières premières ou des éprouvettes réalisées est contrôlée par méthode gravimétrique. Un fragment d'échantillon est placé dans une coupelle en aluminium et pesé (masse totale : m_t). L'ensemble est ensuite placé dans une étuve à 105°C pendant 24 heures, puis pesé de nouveau (masse sèche : m_s). La teneur en eau (W) est déterminée grâce à ces deux mesures :

$$W = \frac{m_t - m_s}{m_s} = \frac{m_{eau}}{m_s} \quad \text{Équation 3.1}$$

3.1.3. Granulométrie

Les courbes granulométriques des terres sont obtenues par tamisage par voie sèche ou humide jusqu'à une ouverture minimale de tamis de 80 μm . Le protocole d'essai suit les recommandations de la norme NF EN ISO 17892-4 [246]. Dans le cas d'un tamisage par voie sèche, le séchage préalable s'effectue pendant 24 heures à 105°C. Les tailles de tamis utilisées sont les suivantes (mm) : 12,5 – 5 – 2,5 – 1,25 – 0,630 – 0,315 – 0,160 – 0,080.

Afin d'accéder à la distribution granulométrique la plus fine, le tamisage est complété par une mesure au granulomètre laser de la fraction granulométrique inférieure à 80 μm à l'aide d'un appareil Mastersizer 2000 (Malvern Instruments, U.K.). La mesure est effectuée par voie humide, dans une solution aqueuse d'hexamétaphosphate de sodium (HMP) concentrée à 0,8% en masses sèches, afin d'assurer une bonne dispersion des particules.

3.2. Essais Mécaniques

3.2.1. Compression uniaxiale

- *Préparation des échantillons :*

Le mode opératoire d'élaboration des échantillons de laitier hydraté permet d'obtenir des surfaces supérieures et inférieures perpendiculaires à l'axe du cylindre, planes et de faible rugosité apparente, ils ne sont donc pas surfacés. En revanche, les échantillons cylindriques de béton sont surfacés à l'aide d'un mélange fin de FAC (63%), de plâtre (11%) et d'eau (26%). L'épaisseur de 1 mm de la couche de surfacage est obtenue par surélévation des moules, par rapport à l'échantillon, à l'aide de cales lors de l'étape de décoffrage. Le délai de prise du surfacage est de 2 heures pour chaque face.

- *Déroulement de l'essai :*

Les essais de compression uniaxiale sont réalisés sur une presse Zwick équipée d'une cellule de force de 100 kN de classe 0,5. La vitesse de déplacement de la traverse est maintenue constante et égale à 0,3 mm/min. L'élancement des échantillons testés, caractérisé par le rapport hauteur / diamètre, est de 2. Ce paramètre géométrique permet de limiter les effets de fretage dus aux frottements à l'interface entre l'échantillon et les plateaux métalliques de la presse. La distribution des contraintes, au centre de l'éprouvette, est considérée comme non perturbée par la présence des plateaux. Cet élancement est identique à celui des éprouvettes de béton normalisées utilisées pour les essais de compression selon la norme NF EN 12390-3 [256].

Les courbes force-déplacement sont enregistrées tout au long de l'essai. La contrainte à rupture, σ_R (MPa), des échantillons est déduite la relation suivante :

$$\sigma_R = \frac{F_{max}}{S} \quad \text{Équation 3.2}$$

Avec F_{max} (N), la force maximale appliquée à l'échantillon et S (mm²), la section de l'échantillon.

3.2.2. Indentation instrumentée sphérique

Les essais d'indentation sphérique permettent de mesurer localement la dureté et le module élastique des échantillons testés. La dureté définit la résistance d'un matériau à l'enfoncement ou à la pénétration. Ce type d'essai mécanique a notamment été utilisé au laboratoire pour la caractérisation mécanique de liants hydrauliques et de céramiques poreuses [257–259]. L'intérêt de cette mesure est d'apporter une information supplémentaire sur la cohésion des matériaux, et notamment des matériaux granulaires comme la terre. En effet, la cohésion se définit comme la résultante des forces qui permettent de maintenir les particules élémentaires de la terre dans un ensemble mécaniquement homogène. Or, une manière simple d'évaluer la valeur de ces forces cohésives est de mesurer la résistance à l'enfoncement. Ce critère est notamment utilisé en géotechnique afin de mesurer la résistance mécanique des sols, par essai au pénétromètre, mais également leur plasticité, par essai de pénétration au cône. De plus, cet essai présente l'avantage de pouvoir être réalisé sur des échantillons de petites dimensions nécessitant une faible quantité de matières premières, ce qui est adapté aux éprouvettes de pâtes pures décrites dans la section 2.2.

Le principe de l'indentation instrumentée est d'enfoncer un indenteur d'une géométrie particulière dans un matériau, sous une charge ou à une vitesse de déplacement donnée. L'enregistrement au cours de l'essai de la force appliquée et du déplacement de l'indenteur permet de déterminer la dureté et le module d'élasticité du matériau (**Figure 52**). La dureté H , se définit comme le rapport entre la charge appliquée maximale P_{max} et la surface de contact projetée entre l'indenteur et la surface du matériau A_c :

$$H = \frac{P_{max}}{A_c} \quad \text{Équation 3.3}$$

Au cours d'un essai d'indentation, la phase de charge est élastoplastique alors que la décharge est considérée purement élastique. L'indenteur laisse donc une empreinte résiduelle à la surface du matériau due à la déformation plastique de celui-ci. La valeur de dureté calculée est donc dépendante de la géométrie de l'indenteur utilisé et du calcul de la surface projetée de contact A_c .

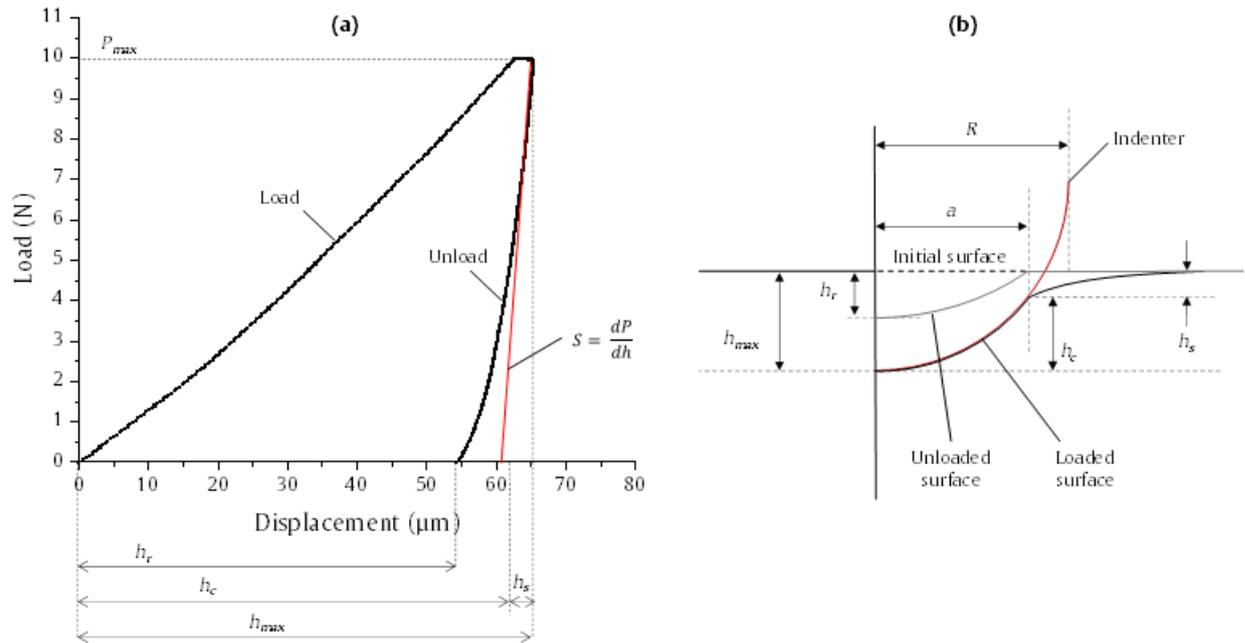


Figure 52: (a) Courbe Force - Déplacement type d'un essai d'indentation instrumentée (noir) et représentation de la pente de la courbe de décharge au point de force maximale (rouge) et (b) Schéma en coupe de l'essai : h_r : profondeur résiduelle finale, h_c : profondeur de contact, h_{max} : profondeur maximale, h_s : retour élastique, R : rayon de l'indenteur et a : rayon de l'aire de contact projetée.

L'aire de contact est dépendante de la profondeur de pénétration de l'indenteur h et plus particulièrement de la profondeur de contact entre l'indenteur et le matériau h_c (**Figure 52**). Du fait du comportement du matériau dans la zone de surface non plastifiée autour de l'indenteur, des phénomènes d'enfoncement élastique (sinking-in) ou de formation de bourrelet (piling-up) apparaissent aux bords de l'indenteur (**Figure 53**). La profondeur de contact n'est donc pas équivalente à la profondeur totale de pénétration. Dans le cas d'un comportement avec sinking-in, le plus couramment observé pour les céramiques, la profondeur de contact se définit par la méthode analytique développée par Oliver et Pharr [260] :

$$h_c = h_{max} - h_s = h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{S} \quad \text{Équation 3.4}$$

Avec S la pente de la courbe de décharge au point de force maximale et ε une constante qui dépend de la géométrie de l'indenteur et qui est égal à 0,75 dans le cas d'un indenteur sphérique. L'aire de contact projetée peut alors être directement calculée par la relation suivante :

$$A_c = \pi a^2 = 2\pi R h_c - \pi h_c^2 \quad \text{Équation 3.5}$$

Avec a le rayon de l'aire de contact projetée et R le rayon de l'indenteur sphérique (**Figure 52.b**).

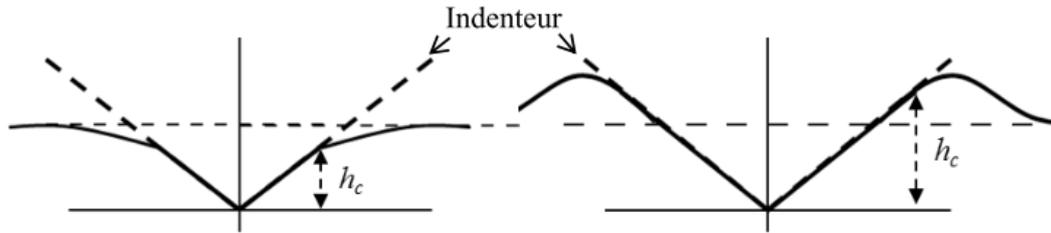


Figure 53 : Schéma des phénomènes de sinking-on (gauche) et de piling-up (droite) illustrés avec un indenteur pyramidal. Issu de [261].

Une méthode d'évaluation du module d'Young a été développée à partir des travaux de Sneddon [262]. La pente de la courbe de décharge au point de force maximale S est alors reliée à l'aire de contact par la relation suivante :

$$S = \left(\frac{dP}{dh}\right)_{P_{max}} = 2 \frac{\sqrt{A_c}}{\sqrt{\pi}} E_r \quad \text{Équation 3.6}$$

Avec E_r le module d'élasticité réduit de l'ensemble {indenteur + matériau} défini comme :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu'^2}{E'} \quad \text{Équation 3.7}$$

Avec E et ν , le module élastique et le coefficient de Poisson du matériau testé et E' , ν' ceux de l'indenteur.

Les essais sont menés sur une machine ElectroForce 3200 (Bose, USA) équipé d'une cellule de force de 22 N de résolution 0.05 mN et d'un capteur de déplacement capacitif dont la gamme de mesure est de $\pm 0,5$ mm avec une résolution de $0.5 \mu\text{m}$ (**Figure 55**). L'échantillon est maintenu mécaniquement lors de l'essai afin de réduire au maximum les mouvements macroscopiques qui pourraient biaiser les mesures de déplacement, notamment lors de la mise en contact et de la décharge de l'échantillon (**Figure 55**). L'indenteur utilisé est une sphère en carbure de tungstène de diamètre 3 mm. La force maximale appliquée est ajustée en fonction des caractéristiques du matériau. D'une part, elle est limitée afin de ne pas atteindre les limites de résistance mécanique du matériau et maintenir l'intégrité de l'échantillon, et d'autre part, elle doit être suffisante afin d'avoir une profondeur d'enfoncement finale résiduelle de l'indenteur au moins supérieure à $40 \mu\text{m}$. Ce critère permet de s'affranchir des éventuels effets dus à la rugosité de surface du matériau et permet de s'assurer de tester les caractéristiques moyennes du matériau. La rugosité de surface des échantillons testés a été mesurée à l'aide d'un microscope optique 3D haute résolution RH-2000 (Hirox, Japon) équipé d'un profilomètre confocal sans contact à lumière blanche NPS (Nano point scanner) muni d'un capteur NP1 (précision en hauteur : 20nm). Les rugosités mesurées sont inférieures à $5 \mu\text{m}$ (R_a), une profondeur de pénétration de $40 \mu\text{m}$ est donc considérée comme suffisante dans la mesure où celle-ci est plus de 5 fois supérieure à la rugosité mesurée [263,264]. Le rapport a/R , entre le rayon de l'aire de contact projetée (a) et le rayon de l'indenteur (R) varie entre 0,3 et 0,6, ce qui correspond à un rayon de contact (a) variant entre 450 et $900 \mu\text{m}$. La dureté mesurée par indentation sphérique n'est pas une mesure intrinsèque au matériau et dépend de la profondeur d'indentation. Cependant, au-delà d'une profondeur suffisante, correspond à un rayon de contact (a) suffisant, l'évolution la dureté atteint une valeur relativement constante (**Figure 54**) [263]. La force maximale appliquée est maintenue constante pour toute la série d'essais d'un même échantillon. Cette dernière peut varier entre 2 et 15 N en fonction des échéances et des formulations.

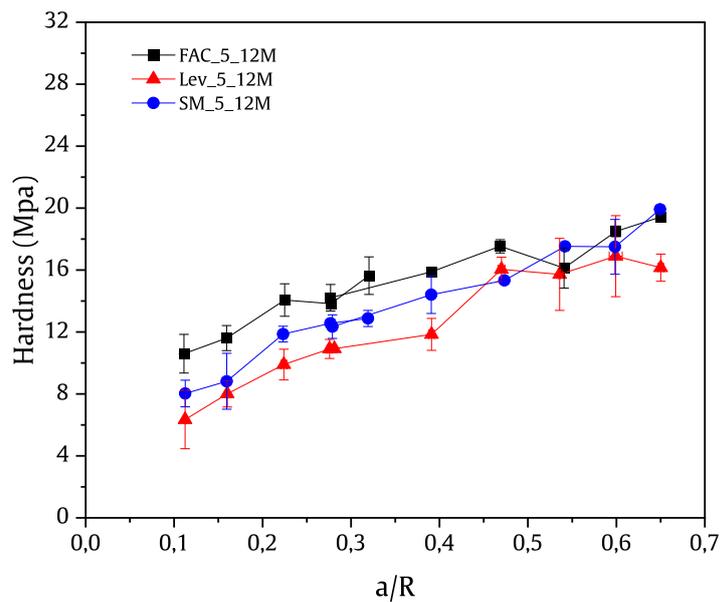


Figure 54: Evolution de la dureté (Hardness) avec la profondeur de pénétration exprimée comme le rapport a/R pour des échantillons de terre stabilisés avec 5 % de laitier et une solution d'activation de NaOH concentrée à 12 M.

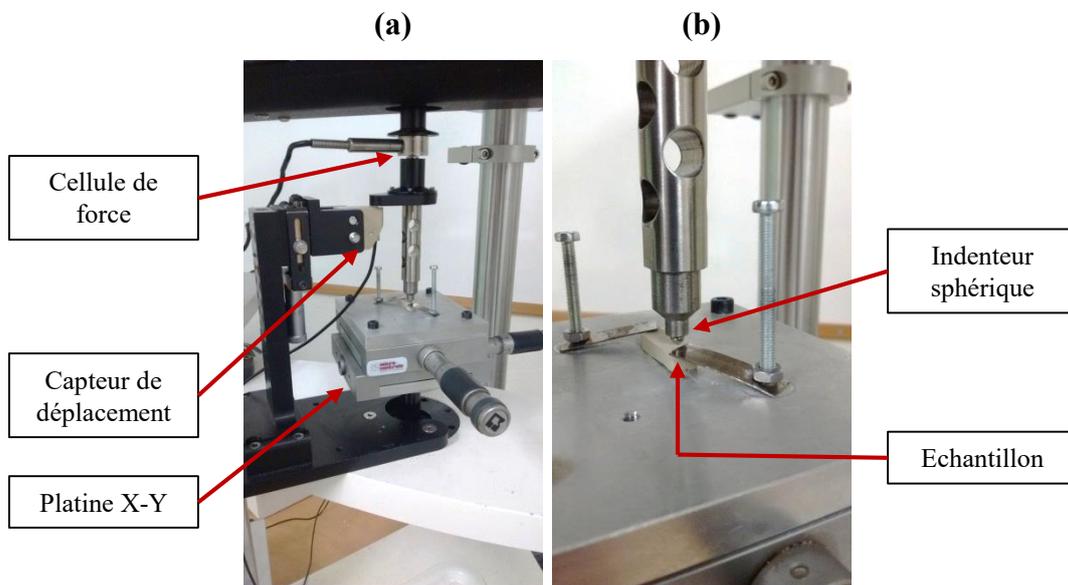


Figure 55: Dispositif d'essai d'indentation sphérique

Le module d'Young et de dureté sont obtenus par l'analyse des courbes charge-déplacement via le code Matlab développé par P. Clément au cours de sa thèse au laboratoire Mateis [261]. Le déroulement analytique est le suivant :

- Entrée des paramètres d'essai : paramètres indenteur et correction de raideur par calibration de la pointe sphérique et prise en compte de la raideur de la machine.
- Détermination du point de contact initial effectif par la méthode du contact de Hertz : le point de contact est défini comme l'origine de la phase élastique de la courbe de chargement.

- La pente initiale de la courbe de décharge (S) est déterminée par la modélisation de la courbe de décharge par une loi puissance de la forme [265]:

$$P = C_e(h - h_r)^m \quad \text{Équation 3.8}$$

- La vérification analytique de l'approximation de la courbe de décharge par la loi puissance.
- La détermination de l'aire de contact (Ac), du module d'Young et de la dureté.

Lorsque l'approximation par une loi puissance n'est pas satisfaisante (courbe de décharge irrégulière), la pente de la courbe de décharge au point de force maximale est déterminée par une approximation linéaire. Les résultats définitifs sont la moyenne de ces deux méthodes appliquées à chacun des essais pour un unique échantillon. Cinq essais sont réalisés par échantillon, avec une distance supérieure au rayon de contact afin d'assurer l'indépendance des mesures.

3.3. Caractérisation Microstructurale

3.3.1. Diffraction aux rayons X

L'analyse et l'identification des phases cristallines sont réalisées grâce à des mesures de diffraction aux rayons X menées sur un diffractomètre D8 Advance (Bruker, Allemagne) et utilisant la raie K_α du cuivre ($\lambda_{K_\alpha} = 0.154186$ nm). L'acquisition est réalisée entre 5° et 65° (2θ), avec un pas de $0,02^\circ$ (2θ) et un temps d'acquisition de 1,3 s pour chaque pas.

Les fragments sélectionnés pour l'analyse sont prélevés au cœur de l'échantillon afin d'éviter les biais dus aux phénomènes de surface (séchage, ségrégation). Ce prélèvement s'effectue après broyage de l'échantillon. Le broyage et le prélèvement sont réalisés au moment de l'essai afin de limiter les risques de carbonatation.

Les diffractogrammes sont traités et analysés à l'aide du logiciel EVA (Bruker). Le traitement des données brutes se résume à la suppression du bruit de fond et à la correction de la contribution de la raie $K_{\alpha 2}$. L'analyse et l'identification des phases cristallines s'effectuent par comparaison aux fiches PDF (Powder Diffraction Files) de l'ICDD (International Center for Diffraction Data).

3.3.2. Analyse thermique différentielle

Les analyses thermiques sont menées sur des appareils Setsys Evolution (Setaram, France) et Labsys Evo (Setaram, France). Une masse de $50,0 \pm 0.5$ mg d'échantillon finement broyé est insérée dans un creuset d'alumine. Le creuset contenant l'échantillon ainsi que le creuset de référence sont chauffés jusqu'à 1100°C avec une vitesse de montée en température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ sous un flux d'air sec constant de 20 mL/min. L'exploitation des données est réalisée sur le logiciel Setsoft (Setaram). Une correction de ligne de base est réalisée grâce à une mesure à blanc effectuée sur le creuset d'alumine vide. Chaque nouveau creuset utilisé fait l'objet d'une mesure à blanc de sorte que la correction est apportée pour chaque creuset correspondant.

3.3.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge permet de mettre en évidence les liaisons et groupements chimiques présents au sein d'un matériau. Les liaisons chimiques peuvent être considérées comme des oscillateurs

harmoniques composés de deux masses représentant les atomes ou groupements impliqués dans la liaison et reliés entre eux par un ressort dont la raideur dépend de la force de cette liaison. Lorsque ces oscillateurs sont exposés à un rayonnement électromagnétique dont la fréquence correspond à leur fréquence de résonance ils peuvent entrer en vibration. La fréquence d'absorption est caractéristique du mode de vibration et de la liaison chimique (force de la liaison et atomes impliqués). La mesure de l'évolution de l'intensité infrarouge transmise à travers le matériau en fonction de la fréquence (ou du nombre d'onde) permet d'obtenir le spectre infrarouge du matériau. L'assignation des fréquences d'absorption est principalement discutée au regard des données de la littérature.

Les analyses ont été menées sur un spectromètre IS50 (Thermo Fisher Scientific, USA) dans le moyen infrarouge, soit dans un intervalle de nombre d'onde compris entre 400 et 4000 cm^{-1} . Les données sont recueillies et traitées via la suite de logiciel OMNIC (Thermo Fisher Scientific). Chaque mesure est moyennée sur un total de 32 scans avec une résolution spectrale de 0,5 cm^{-1} . Toutes les mesures ont été réalisées en mode ATR (Attenuated Total Reflection). Ce mode d'acquisition a été choisi car il permet d'analyser des matériaux qui présentent différents niveaux de structuration : poudres, solides, pâtes, fluides. Cette diversité d'analyse est particulièrement intéressante dans le cas des matériaux cimentaires ou argileux dont la structuration varie avec la teneur en eau et l'état d'hydratation. Ce mode permet également d'analyser les matériaux sans préparation particulière préalable, ce qui permet de fortement diminuer les biais expérimentaux.

Les analyses menées ont été de deux sortes : des analyses ponctuelles et des mesures continues *in situ*. Les spectres infrarouges sont obtenus avec les mêmes paramètres d'acquisition pour les deux types d'analyse.

- *Caractérisation ponctuelle :*

Ces analyses sont réalisées ponctuellement sur les matières premières ou les échantillons arrivés à échéance d'analyse. Les matériaux analysés peuvent être des poudres ou des solides cohésifs. Dans le cas des matériaux cohésifs, un broyage préalable permet l'obtention de fragments adaptés à l'analyse ATR. Etant donné que le mode d'analyse ATR ne permet de caractériser l'échantillon que sur une très faible épaisseur ($\approx 5 \mu\text{m}$), les fragments analysés sont choisis à cœur du matériau. Le broyage est réalisé au moment de l'essai afin de limiter les risques de carbonatation. Bien que la masse exacte d'échantillons analysés ne soit pas contrôlée, elle est suffisante pour recouvrir l'intégralité de la zone d'analyse. La pression appliquée sur l'échantillon n'est pas mesurée mais la pression maximale applicable par le support du module ATR est atteinte pour chaque analyse. De fait, les deux paramètres quantitatifs (masse et pression) déterminants pour la caractérisation infrarouge en mode ATR ne sont pas contrôlés mais sont maintenus le plus constants possible. Chaque analyse fait l'objet d'une série de trois mesures indépendantes sur des fragments d'échantillons différents d'une même composition. La mesure du bruit de fond est réalisée avant chaque série de mesure. Les traitements apportés aux données collectées sont la suppression du bruit de fond, la correction du bruit correspondant au CO_2 de l'atmosphère ambiante entre 2400 et 1800 cm^{-1} et la correction automatique de la ligne de base.

- *Caractérisation in situ :*

La caractérisation infrarouge *in situ* permet de suivre l'évolution de la structuration chimique du matériau au cours du temps et de manière quasi-continue. Les spectres infrarouges sont acquis automatiquement toutes les minutes sur une durée maximale de trois jours. Il est important de souligner que les paramètres d'acquisition permettent l'obtention d'un spectre complet et moyenné en 47 s. Le choix de l'intervalle de temps entre deux mesures *in situ* est donc contraint par la résolution souhaitée pour chaque spectrogramme.

Cette approche est particulièrement intéressante dans le cas de l'hydratation du laitier puisqu'elle permet de suivre la cinétique d'hydratation et les modifications chimiques qui s'opèrent au cours de la prise. Le dispositif développé au cours de la thèse permettant les mesures *in situ* est présenté **Figure 56**.

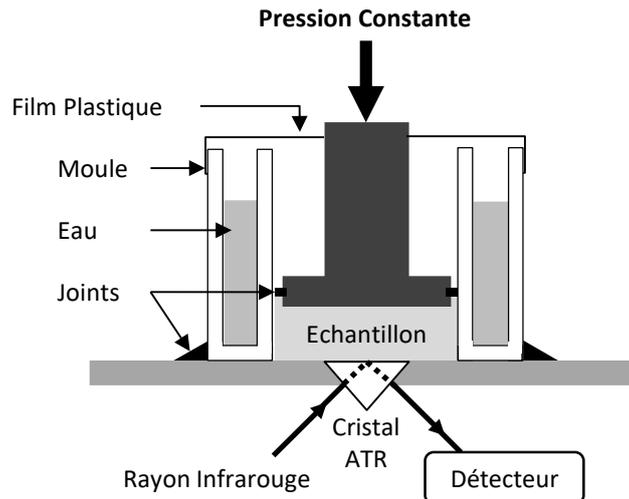


Figure 56: Schéma du dispositif de mesure infrarouge in situ

Les principales exigences du dispositif sont de :

- maintenir le contact entre l'échantillon et le cristal ATR pendant toute la durée de l'analyse,
- maintenir une pression de contact constante,
- assurer une hydratation en condition endogène en évitant la perte d'eau par évaporation.

Le contact entre l'échantillon et le cristal ATR est maintenu grâce à un piston positionné sous la vis de serrage du module ATR. La vis de serrage est serrée à son maximum. Ce montage permet d'assurer un contact continu malgré d'éventuelles variations dimensionnelles de l'échantillon au cours de l'hydratation. Il permet également de maintenir la pression appliquée sur l'échantillon au cours de l'essai.

Les conditions endogènes sont maintenues d'une part par la présence de joints entre le piston et l'intérieur du moule ainsi qu'entre l'extérieur du moule et la surface d'analyse. De plus, l'air intérieur au moule est saturé en humidité grâce à la présence d'eau dans la surépaisseur du moule et d'un film plastique soigneusement serré autour de l'ensemble et permettant son cloisonnement. Ces dispositions permettent d'éviter la perte d'eau de gâchage par évaporation au cours de l'essai.

La mise en œuvre de l'essai s'effectue avec la chronologie suivante :

- 1) Mise en place du moule sur la zone d'analyse ATR et mise en place du joint externe,
- 2) Remplissage du réservoir d'eau,
- 3) Acquisition et sauvegarde du bruit de fond,
- 4) Elaboration, sur place, de la pâte à analyser et mise en œuvre sans délai dans le moule d'une partie du mélange,
- 5) Démarrage de l'acquisition et mise en place immédiate du film plastique.

Ce protocole permet de démarrer l'acquisition moins d'une minute après la fin du malaxage de la pâte.

3.3.4. Microscopie électronique à balayage

Les observations en microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées sur un équipement Vega 3 SEM (Tescan, République Tchèque) équipé d'un filament tungstène. Les fragments

d'échantillons étudiés sont préalablement déposés sur des scotchs carbonés mis en place sur les supports, puis sont métallisés à l'aide d'une fine couche d'or de l'ordre d'une dizaine de nm. Les observations topographiques sont réalisées en mode électrons secondaire (SE pour *Secondary Electrons*).

Le microscope est également équipé d'un détecteur EDX (pour *Energy Dispersive X-ray spectroscopy*) INCA x-act (Oxford Instruments, UK) permettant la détection des différents éléments atomiques présents ainsi que leur répartition spatiale. Ces analyses EDX ont été menées grâce à l'outil logiciel Aztec One (Oxford Instruments).

3.3.5. Porométrie mercure

Par définition, un pore est une cavité ou un canal plus profond que large qui existe soit à l'intérieur d'un grain de matière (intragranulaire), soit qui est formé par l'empilement de plusieurs grains ou agrégats / agglomérats (intergranulaire). La porosité intergranulaire dépend de la distribution de taille des particules et de leur compacité.

La caractérisation de la porosité d'un matériau nécessite de définir deux propriétés du réseau poreux : le volume poreux total, qui caractérise la porosité ouverte et la distribution de taille des pores. La classification de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) distingue trois classes de taille de pores (**Tableau 13**) [55] :

Tableau 13 : Classification IUPAC des tailles de pores

Taille (nm)	Type de pore
> 50 nm	Macropores
2 – 50 nm	Mésopores
< 2 nm	Micropores

Pour caractériser la taille des pores, on admet généralement l'hypothèse simplificatrice que leur géométrie est cylindrique, ce qui permet de définir un rayon moyen tel que :

$$r_m = \frac{2V_p}{A_p} \quad \text{Équation 3.9}$$

Avec V_p le volume poreux accessible total et A_p la surface du pore

Enfin, le volume poreux total permet de définir la porosité du matériau (ε) qui correspond au rapport entre le volume poreux accessible total et le volume apparent du matériau (V) :

$$\varepsilon = \frac{V_p}{V} \quad \text{Équation 3.10}$$

La porosimétrie à intrusion de mercure repose sur l'hypothèse que le mercure est un liquide non mouillant vis-à-vis du matériau à étudier. C'est-à-dire, que le mercure ne s'étale pas spontanément à la surface du solide et ne pénètre donc pas à l'intérieur des pores. Toutefois, en appliquant une pression suffisamment élevée il est possible de remplir des pores de diamètres de plus en plus petits à mesure que la pression appliquée augmente. En effet, en considérant le ménisque formé par le mercure à l'interface avec le vide préalablement réalisé dans le matériau comme sphérique, la loi de Laplace permet d'obtenir la relation de Washburn suivante :

$$D = \frac{-4\gamma \cos \theta}{P} \quad \text{Équation 3.11}$$

Avec D le diamètre d'entrée du pore, γ la tension de surface à l'interface mercure / solide ($\gamma = 0,485$ N/m), θ l'angle de mouillage du mercure avec le matériau étudié ($\theta = 130^\circ$) et P la pression appliquée.

Le volume de mercure introduit dans l'échantillon à chaque pas de pression P croissante permet alors de remonter à la distribution de taille d'entrée des pores. Le volume total de mercure introduit est directement lié au volume poreux accessible. Il est important de considérer le fait que cette méthode ne permet d'accéder qu'à la porosité ouverte du matériau et non pas à sa porosité totale. Néanmoins, dans le cas des matériaux étudiés dans ce travail, c'est bien la porosité ouverte qui joue un rôle prépondérant au vue de leur propriétés hygrothermiques.

L'appareil utilisé est un Autopore IV 9500 (Micromeritics Instrument Corporation, USA). Les fragments d'échantillons testés sont utilisés entiers sans broyage et séchés à 105°C . Leur masse varie entre 7,5 et 10,0 g. Les pénétromètres utilisés sont des pénétromètres adaptés à la caractérisation des bétons, dont le volume de la cellule est de 15 cm^3 et dont le volume du capillaire est de 4,185 ou $3,263\text{ cm}^3$ en fonction du type de cellule. Ces dispositions permettent d'avoir un volume de capillaire utilisé supérieur à 25%. En basse pression, 18 points de mesure sont effectués entre 0,0034 et 0,1602 MPa avec un temps d'équilibre de 10 s. En haute pression, 35 points de mesure sont effectués entre 0,2006 et 400,0 MPa avec un temps d'équilibre de 20 s. Enfin, 10 points de mesure sont effectués entre 400,0 et 0,1034 MPa avec un temps d'équilibre de 20 s. L'intervalle de pression considéré correspond à des tailles de pores accessibles théoriques variant de $272\text{ }\mu\text{m}$ à $3,1\text{ nm}$.

3.3.6. Porosimétrie par saturation à l'eau

La porosité des échantillons de béton a également été mesurée par la méthode de la saturation à l'eau, selon les prescriptions de la norme NF P 94-410-3. Le principe de cette méthode est de saturer le volume poreux total accessible par de l'eau dont la masse volumique (ρ_w) est connue. Le volume de porosité ouverte (V_p), ou connectée, est ainsi obtenu par la différence de masse entre l'échantillon sec (m_s) et l'échantillon saturé (m_{sat}) selon la relation suivante :

$$V_p = \frac{m_{sat} - m_s}{\rho_w} \quad \text{Équation 3.12}$$

Le volume apparent de l'échantillon (V_t) est déterminé par pesée hydrostatique. La porosité totale est donnée par le rapport de ces deux volumes.

3.3.7. Analyse BET

La surface spécifique des échantillons a été évalué à partir des isothermes de sorption d'eau en utilisant la méthode BET [58,266–268]. L'équation BET (Équation 3.13) donne la relation entre l'eau absorbée par le matériau et la pression relative de vapeur d'eau de l'air environnant [55] :

$$n^a = n_m^a \cdot \frac{Cx}{(1-x)(1-x+Cx)} \quad \text{Équation 3.13}$$

Où n^a est le nombre de moles d'eau absorbée, n_m^a est le nombre de moles d'eau nécessaire pour couvrir la surface accessible avec une monocouche de molécules d'eau, C est la constante BET du matériau et x est la pression relative de vapeur d'eau ($x = \frac{p}{p_0} = \text{RH}(\%)/100$).

Le nombre de moles d'eau absorbées (n^a , mmol/g) est déterminé comme suit:

$$n^a = \frac{m_w}{M_{H_2O}} \times 10^3 = \frac{W \cdot m_d}{M_{H_2O}} \times 10^3 \quad \text{Équation 3.14}$$

Avec, m_w la masse d'eau absorbée, M_{H_2O} la masse molaire de l'eau, W la teneur en eau et m_d la masse de matériau sec.

Afin d'affiner les résultats obtenus, les isothermes de sorption expérimentaux, qui ne sont composés que d'un nombre restreint de points de mesure, sont interpolés en utilisant la méthode Akima par le logiciel OriginPro (v. 9.7). Puis les isothermes sont ajustés à deux équations différentes : l'équation BET (Équation 3.14) ou une équation polynomiale (Équation 3.15) par régression non linéaire en utilisant l'algorithme de Levenberg-Marquardt (**Figure 57.a**).

$$n^a = \frac{Kx}{(ax^2 + bx + 1)} \quad \text{Équation 3.15}$$

La suite de l'analyse est conduite sur chacune des deux courbes de sorption obtenues ainsi que sur la courbe expérimentale. La surface spécifique calculée est la moyenne de ces trois analyses.

Ensuite, l'expression linéarisée de l'équation BET (Équation 3.16) est ajustée à une droite linéaire par régression orthogonale dans le domaine d'absorption linéaire, entre $0.1 < p/p_0 < 0.3$, ce qui permet de déterminer les paramètres C , via l'Équation 3.17, et n_m^a par l'Équation 3.18 (**Figure 57.b**).

$$\frac{x}{n^a(1-x)} = \frac{1}{n_m^a C} + \left[\frac{C-1}{n_m^a C} \right] x = b + sx \quad \text{Équation 3.16}$$

Avec s et b le coefficient directeur et l'ordonnée à l'origine respectivement de l'ajustement linéaire.

$$C = \frac{s}{b} + 1 \quad \text{Équation 3.17}$$

$$n_m^a = \frac{1}{b \cdot C} \quad \text{Équation 3.18}$$

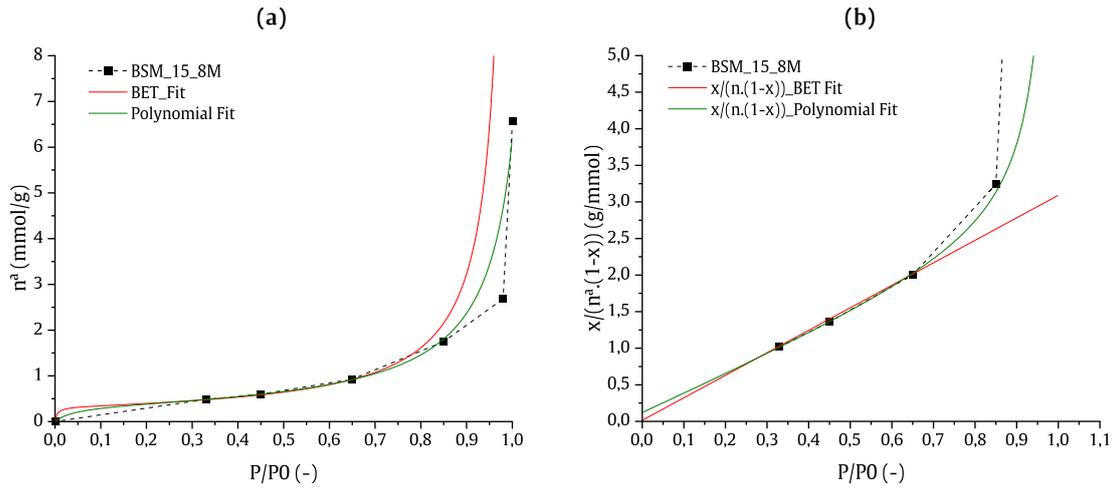


Figure 57: (a) Isotherme de sorption expérimental d'un échantillon de béton de la formulation BSM_15_8M (carrés noirs et ligne pointillée) ainsi que les courbes ajustées obtenues par l'équation BET (ligne rouge) et l'équation polynomiale (courbe verte). (b) Courbes linéaires ajustées correspondantes.

Finalement, la surface spécifique (A) est donnée par la relation suivante:

$$A = n_m^a \cdot N \cdot a_m \quad \text{Équation 3.19}$$

Avec N le nombre d'Avogadro et a_m la surface occupée par une molécule d'eau ($a_m = 1.15 \times 10^{-19} \text{ m}^2$ [56]).

Du fait du peu de points expérimentaux disponibles pour les isothermes de sorption et des différents ajustements nécessaires pour conduire une analyse plus fine, les résultats obtenus ne sont pas considérés comme des valeurs absolues de surface spécifique mais comme des valeurs approchées qui permettent de comparer les échantillons entre eux et de définir des tendances.

Le volume capillaire total (V) est obtenu en considérant que proche de la saturation ($RH = 98\%$) tout le volume de pore dans lequel la condensation capillaire peut avoir lieu est occupé par de l'eau liquide :

$$V = m_{w,98\%} / \rho_w \quad \text{Équation 3.20}$$

Avec $m_{w,98\%}$ la masse d'eau absorbée par l'échantillon à 98% HR ($m_{w,98\%} = W(98\%) \cdot m_d$) et ρ_w la masse volumique de l'eau à 23°C ($\rho_w = 0.997 \text{ g/cm}^3$).

3.4. Propriétés hygrothermiques

Les propriétés hygrothermiques sont mesurées sur les éprouvettes de béton de diamètre 11 cm et de hauteur 22 cm. Celles-ci sont tronçonnées, à sec et à l'aide d'une scie circulaire, en segments de 2 à 6 cm de hauteur pour la réalisation des mesures hygrothermiques.

3.4.1. Sorption d'eau

Les mesures de sorption d'eau permettent de caractériser la capacité hydrique d'un matériau, c'est-à-dire sa capacité à absorber de l'eau en fonction de l'humidité relative de l'air ambiant. Le principe de la mesure est de mesurer la masse d'eau absorbée par le matériau soumis à différentes humidités relatives successives et à température constante.

L'isotherme de sorption d'eau complet se compose d'une courbe de sorption et d'une courbe de désorption caractéristiques d'un phénomène d'hystérésis. La capacité hydrique du matériau se définit comme la pente de la région linéaire de la courbe de désorption.

Les mesures de sorption sont réalisées sur des échantillons de béton de dimensions 2 x 3,5 x 3,5 cm, obtenus par sciage des éprouvettes à la scie circulaire. Chaque courbe est obtenue indépendamment avec des séries d'échantillons distinctes. Chaque point de chaque courbe est obtenu par la mesure de deux échantillons au minimum. Les différentes ambiances sont obtenues par l'utilisation de boîtes hermétiques contenant des solutions salines saturées (**Tableau 14**) et placées dans une pièce à température contrôlée ($23 \pm 2^\circ\text{C}$).

Tableau 14 : Liste des humidités relatives considérées pour les mesures de sorption et des sels utilisés correspondants ($T = 23^\circ\text{C}$).

Humidité relative	Sel utilisé
0%	Étuve à 105°C
33%	MgCl_2
45%	K_2CO_3
65%	NH_4NO_3
85%	KCl
98%	H_2O

Les courbes de sorption sont obtenues après un séchage à l'étuve à 105°C jusqu'à obtention d'une masse constante. Les différents échantillons sont ensuite répartis dans les différentes ambiances. Les courbes de désorption sont obtenues de manière équivalente après avoir atteint l'équilibre massique dans l'ambiance à 98% d'humidité relative. Pour chaque ambiance, l'équilibre est considéré atteint lorsque la variation de masse entre deux mesures successives séparées de 3 jours est inférieure à 0,1%. Les masses sont mesurées à l'aide d'une balance de précision à 1 mg près.

3.4.2. Perméabilité à la vapeur

Les mesures de perméabilité à la vapeur sont réalisées grâce à la méthode de la coupelle (wet-cup) et selon la norme ISO 12572:2016 [269]. Cette méthode permet de déterminer le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau du matériau.

Le principe de la mesure est de soumettre les deux faces d'un échantillon, de dimension connue et contrôlée, à deux ambiances d'humidité relative différente. Le gradient d'humidité imposée de part et d'autre de l'échantillon est le moteur de la diffusion de la vapeur au sein du matériau. La mesure de la masse de l'échantillon au cours du temps permet de déterminer le temps nécessaire à atteindre un régime d'équilibre entre les deux ambiances. Cette mesure permet de déterminer la perméance à la vapeur (W) d'eau définie comme :

$$W = \frac{\Delta m}{\Delta t \cdot A \cdot \Delta p_v} \quad \text{Équation 3.21}$$

Avec Δm la variation de masse de l'échantillon, Δt le temps entre les deux mesures de masse, A la surface de l'échantillon et Δp_v la variation de pression de vapeur imposée de part et d'autre de l'échantillon.

La perméabilité à la vapeur d'eau δ est ensuite déterminée en fonction de l'épaisseur d de l'échantillon :

$$\delta = W \cdot d \quad \text{Équation 3.22}$$

Un disque de 3 cm d'épaisseur de l'éprouvette de béton tronçonnée est positionné sur une coupelle contenant une solution saline saturée de chlorure de sodium (NaCl) permettant d'obtenir une humidité relative au sein de la coupelle de 75%. Les coupelles sont remplies de solution saline de manière à ce que l'épaisseur d'air entre la surface de la solution et la face inférieure de l'échantillon soit constante et égale à 15 ± 2 mm. Cette disposition permet de limiter l'influence de la résistance à la diffusion de la vapeur d'eau de l'air se trouvant entre la solution et l'échantillon. Le disque est scellé sur la coupelle à l'aide de silicone et de scotch aluminium afin d'éviter tout échange gazeux entre l'intérieur de la coupelle et l'extérieur en dehors de la surface du matériau à caractériser (**Figure 58.a**). Enfin, l'ensemble est placé dans une boîte à gants hermétique et ventilée mécaniquement dont l'humidité relative est imposée à 23% par des bacs ouverts contenant une solution saturée d'acétate de potassium (CH_3COOK) (**Figure 58.b**). L'humidité et la température à l'intérieur de l'enceinte sont contrôlées en continu grâce à un capteur portatif placé dans l'enceinte. L'humidité relative à l'intérieure des coupelles est contrôlée par mesure dans une coupelle témoin contenant la même solution saline mais sans échantillon. Ce contrôle est réalisé à chaque mesure de masse des échantillons. Les mesures de masse sont réalisées à un intervalle de 3 ou 4 jours à l'aide d'une balance située à proximité immédiate de la boîte à gants afin de limiter les échanges avec l'atmosphère ambiante extérieure à celle-ci. Le diamètre intérieur des coupelles utilisées est de 9,0 cm alors que le diamètre des échantillons est de 11,3 cm.

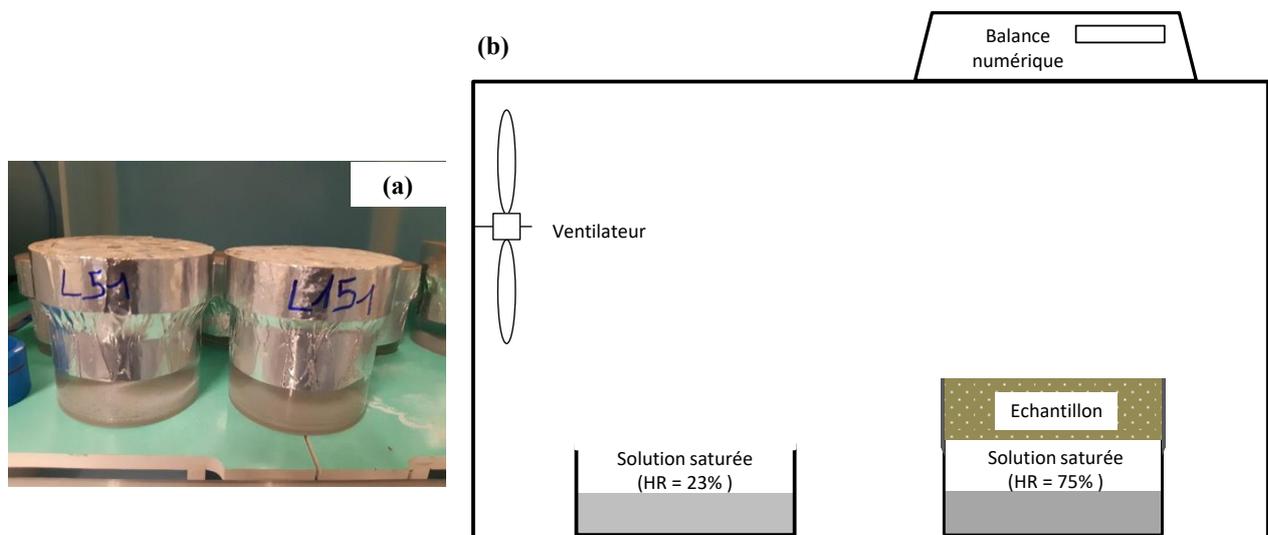


Figure 58 : (a) Photographie des échantillons utilisés pour les mesures de perméabilité et (b) schéma du dispositif d'essai

L'influence de l'épaisseur de l'échantillon a été prise en compte lors de la première série de mesure sur la première formulation testée (BF_5_4M). Cette série de mesure a été réalisée avec des échantillons de 2, 4 et 6 cm d'épaisseur. Cette série de mesure a permis d'évaluer la résistance de surface des échantillons à la diffusion de vapeur et de quantifier le facteur de correction correspondant à appliquer aux mesures selon le mode opératoire décrit par McGregor et al. [270]. Les protocoles d'essai, de mise en œuvre et de préparation des échantillons étant identiques pour toutes les formulations et la rugosité des échantillons obtenus étant considérée comme très proche pour toutes les formulations, la même correction a ensuite été appliquée sur l'ensemble des mesures.

Les mesures de perméabilité ont été réalisées au laboratoire LTDS de l'ENTPE (Vaulx-en-Velin, 69) en collaboration avec A. Fabbri et F. McGregor.

3.4.3. Valeur de la capacité tampon hydrique

La valeur de capacité tampon hydrique (MBV, pour Moisture Buffering Value) caractérise la capacité d'un matériau à atténuer les variations d'humidité relative (HR) de l'air ambiant. Le principe de mesure de la MBV consiste à soumettre une surface connue de matériau à une variation brusque et contrôlée d'humidité relative et de mesurer la quantité d'eau absorbée par le matériau après un temps donné. Plusieurs cycles d'alternance entre un palier de plusieurs heures à humidité relative élevée et un second palier à humidité relative faible sont nécessaires afin d'atteindre un équilibre dynamique représentatif. Les cycles considérés ont généralement une durée totale de 24 heures afin de simuler les variations d'humidité relative entre le jour et la nuit mais les durées de chaque palier peuvent varier. En effet, plusieurs protocoles d'essai existent afin de déterminer la MBV d'un matériau [48]. Les valeurs de MBV obtenues ne sont pas des valeurs directement intrinsèques du matériau mais sont dépendantes du protocole utilisé et ne peuvent être comparées entre elles que lorsque le protocole d'essai est strictement identique. Les principaux paramètres influençant la valeur de MBV mesurée sont : la surface de matériau testée, la température, les deux niveaux d'humidité relative considérés, le débit de flux d'air ventilé auquel est soumis le matériau, la durée relative de chaque palier et le dispositif de contrôle de l'humidité relative (boîte à sels ou enceinte climatique). Le protocole le plus couramment utilisé, et qui a été retenu pour ces travaux, est le protocole NordTest [48,63] dont les caractéristiques sont données dans le **Tableau 15**.

Tableau 15 : Conditions d'essai de la mesure de MBV

<i>Paramètres</i>	<i>Valeur</i>
Surface des échantillons	100,3 cm ²
Épaisseur des échantillons	3 cm
Température	23°C
Paliers d'humidité relative	33% / 75%
Durée respective des paliers	16h / 8h

Les échantillons sont obtenus par tronçonnage d'éprouvettes cylindriques de béton de dimension 11 x 22 cm. L'épaisseur des échantillons doit être supérieure à l'épaisseur totale de matériau saturée en eau à la fin du cycle à haute HR. Sur la base des résultats de la littérature obtenus sur des blocs de terre comprimée et des mortiers de terre commerciaux, une épaisseur de 3 cm a été choisie [48,67,270]. Les surfaces inférieures et latérales des échantillons sont recouvertes de scotch aluminium afin de garantir leur étanchéité à l'air (**Figure 59**). Ainsi, la face supérieure est la seule surface d'échange de l'échantillon en contact avec les différentes ambiances.

La MBV est calculée en fonction de la masse d'eau totale absorbée par l'échantillon (Δu) après le palier de 8 heures à haute humidité relative par la relation suivante :

$$MBV_{exp} = \frac{\Delta u_{après\ 8h}}{A \cdot \Delta HR} \quad \text{Équation 3.23}$$

Avec A la surface de l'échantillon et ΔHR la différence d'humidité relative entre les deux paliers.

Les essais sont menés à l'aide d'une enceinte climatique Type WKL 150/+10 (Weiss, Allemagne) et d'une boîte à sels contenant une solution saturée de chlorure de magnésium ($MgCl_2$) correspondant à une humidité relative de 33%. La boîte est conservée dans une pièce à température contrôlée ($23 \pm 2^\circ C$). L'humidité et la température à l'intérieur de la boîte et de l'enceinte sont contrôlées par un dispositif de mesure spécifique tout au long de l'essai. Deux protocoles distincts ont été menés afin d'évaluer l'impact de la ventilation mécanique imposée dans l'enceinte :

- Protocole 1 : Haute humidité en enceinte ventilée et basse humidité en boîte à sels (sans ventilation)
- Protocole 2 : Haute et basse humidité en enceinte ventilée

La vitesse de l'air dans l'enceinte ventilée est mesurée à l'aide d'un anémomètre HD 2103.2 (Delta OHM, Italie) équipé d'une sonde AP471-S2. Différents points de mesures ont été considérés au sien de l'enceinte. La vitesse de l'air varie entre 0,2 et 0,3 m/s en régime stationnaire et entre 0,7 et 1,0 m/s en régime transitoire entre les deux paliers d'humidité relative.

Les pesés sont réalisées à la fin de chaque palier au moment de transférer les échantillons d'une boîte à l'autre. Le régime permanent est considéré atteint lorsque deux mesures de masse correspondant à la même étape du cycle diffèrent de moins de 5%. En régime permanent, les mesures sont réalisées toutes les 2h pendant le cycle à haute humidité relative (8h – 75%).

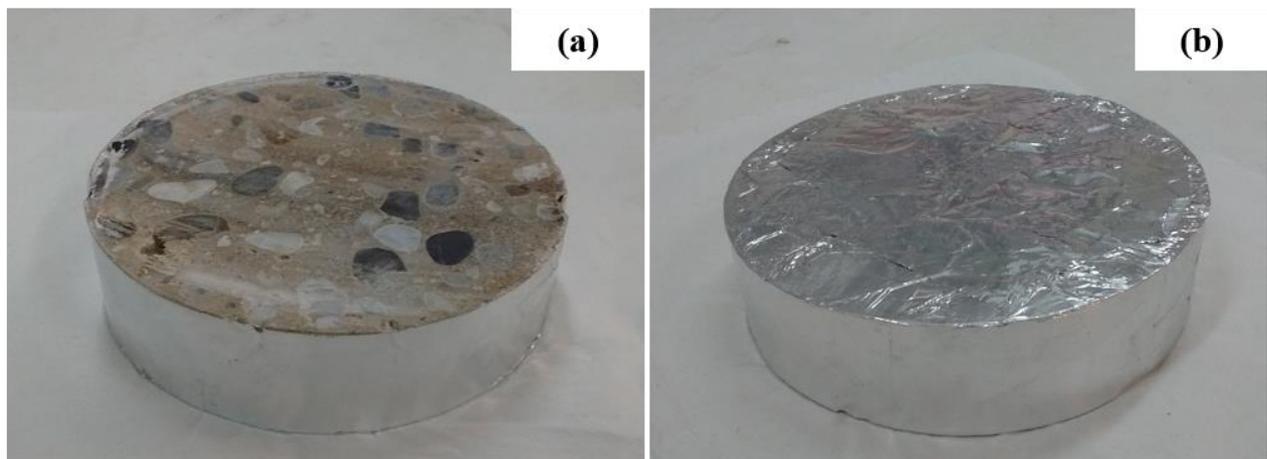


Figure 59 : Photographies (a) de la face supérieure et (b) de la face inférieure des échantillons utilisés pour la mesure de MBV

3.4.4. Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques (conductivité, capacité calorifique et diffusivité) ont été mesurées par la méthode du disque chaud à l'aide d'un appareil TPS-2500 (Hot Disk, Suède) équipé d'une sonde Kapton 8563 de rayon 9,868 mm. La sonde est positionnée entre deux échantillons sciés (**Figure 59**) issus de la même éprouvette et préalablement équilibrés pendant 24h dans les conditions hygrothermiques de la pièce où sont réalisées les mesures. Les temps de mesure (40 ou 80 s) et la puissance de chauffage [200 – 300 mW] sont adaptés à chaque formulation afin d'obtenir les conditions nécessaires à l'obtention de données fiables : ratio temps total sur temps caractéristique compris entre 0,3 et 1 et élévation de température comprise entre 3 et 5 K. La profondeur sondable est toujours inférieure à l'épaisseur de l'échantillon. Les acquisitions et le traitement des données sont réalisés à l'aide du logiciel Thermal

Constants Analyser 5.9 (Hot Disk). Les mesures ont également été réalisées sur matériau sec afin d'obtenir des valeurs de référence indépendantes de la teneur en eau du matériau.

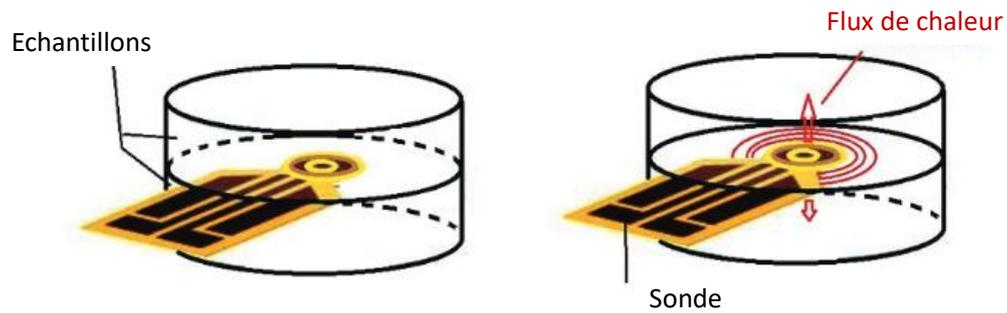


Figure 60 : Principe de mesure par la méthode du disque chaud [271].

Chapitre III

Slag Hydration

<i>INTRODUCTION</i>	103
<i>1. INFLUENCE OF ACTIVATOR RATIO ON SLAG HYDRATION</i>	104
1.1. Results	104
1.1.1. Mechanical Properties	104
1.1.2. Early Age Hydration	105
1.1.3. Extent of Reaction	107
1.1.4. Phase identification	109
1.2. Discussion	116
1.3. Partial Conclusion	118
<i>2. USE OF BINARY OR TERNARY ACTIVATORS MIXES</i>	119
2.1. Materials and Methods	119
2.2. Results	121
2.2.1. Binary mixtures	121
2.2.2. Ternary mixtures	129
2.3. Discussion	134
2.4. Partial Conclusion	137
<i>3. GENERAL CONCLUSION</i>	138

Introduction

The hydration of blast furnace slag depends on several factors and especially on the slag chemistry along with the nature and the amount of activator used (see Chap.I – 2.4). It is therefore interesting to study the influence of these two parameters on the hydration of the slag used in this work to, on the one hand, ensure its optimal activation and achieve the best mechanical performances, and on the other hand, to characterize the hydrated microstructure formed during hydration. This work on slag-based binder is crucial before considering the formulation of mortars and concretes.

This chapter is composed of two main parts. The first one deals with the influence of the activator content on the slag hydration with a particular focus on the study of sodium hydroxide as an activator. Sodium hydroxide was chosen for its efficiency - it is largely reported in the literature - and for its lower environmental impact than the sodium silicate. The activator content was varied from 1.25 to 15 wt.% of anhydrous slag, which corresponds to activating solution ranging from 1 to 12 M of NaOH considering a constant water to slag mass ratio of 0.4 (see Chap.II – 2.1). Most of the previously published studies on slag activation focus on activator content from 2 to 6 wt.% of slag, but some works have shown an increase in mechanical performances up to 10 wt.%. Moreover, in the specific case of raw earth stabilization, interactions between sodium hydroxide and the clay particles of the raw earth are expected and may modify significantly the alkaline conditions in which the slag is activated. A precise knowledge of the influence of modifications in the alkaline conditions on slag hydration, in a relatively large range, is therefore needed to understand how cationic activity of clays could disturb slag activation.

Nonetheless, the use of relatively high amount of sodium hydroxide, which has a non-negligible environmental impact, reduces the ecological interest of the stabilized raw earth. Therefore, the second part of this chapter deals with the potential substitution of a part of the NaOH content by a complementary activator (see Chap.II – 2.1). Each additional activator is used individually in addition to sodium hydroxide in binary activating mixtures and in addition to sodium hydroxide and magnesium oxide in ternary activating mixtures. The magnesium oxide is used to favor the precipitation of hydrotalcite and to increase the concentration in bivalent ions in the activating solution (see Chap.II – 2.1.2). The influence of the water content is also investigated. Finally, the environmental impact of the different formulation is assessed to evaluate the real impact of such substitutions.

This chapter presents the results of two recently published articles [272,273].

1. Influence of Activator Ratio on Slag Hydration

The influence of the sodium hydroxide content, used as activator, on the slag hydration is studied in this first part by varying the Na₂O to slag mass ratio (A/S) from 1.25 to 15 wt.%. The sodium hydroxide is firstly dissolved in deionized water in such proportion that the water to slag mass ratio is kept constant and equals to 0.4. This corresponds to activating solutions with a sodium concentration from 1 to 12 M (see Chap.II – 2.1). The measured mechanical performances up to 90 days are firstly presented depending on the activator content. Then the microstructure is fully characterized, through the phase identification and the evaluation of extent of hydration at 90 days. A specific focus is also made at early age to characterize the kinetics of reaction during the first three days through *in situ* FTIR analyses (see Chap.II – 3.3.3).

1.1. Results

1.1.1. Mechanical Properties

Evolution of compressive strength is displayed in **Fig. 1.a** for different A/S ratios as a function of time. After 1 day of curing, strength development is very low for 1.25% of activator and samples are almost impossible to demold properly because cohesion is not sufficiently achieved. For samples with an A/S ratio superior to 1.25%, cohesion is achieved and all samples present a compressive strength close to 10 MPa. Above this threshold, the ratio doesn't seem to noteworthy impact strength development after 24 hours [274]. This observation is made more obvious when compressive strength is plotted against sodium to slag ratio for each curing time (**Fig. 1.b**) since for 1 day of curing strength development does not appear to be linked to activator content above 1.25%.

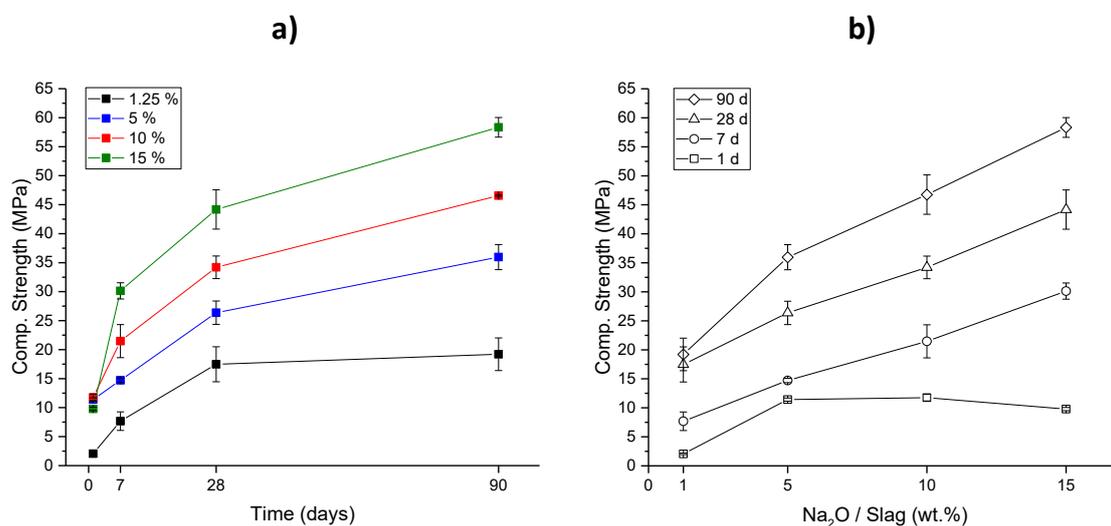


Fig. 1: Evolution of compressive strength (a) for each A/S with time, and (b) for different curing time as a function of activator ratio.

From 7 days, compressive strength increases for each formulation, this increase being proportional to the sodium concentration. Between 1 and 7 days, compressive strength increases by a factor of 1.3, 1.8 and 3.0 for 5, 10 and 15% respectively. As it can be seen in **Fig. 1.b**, compressive strength varies linearly

with initial A/S at 7 and 28 days. This linear trend is still noted at 90 days except for 1.25% sample, since compressive strength doesn't evolve anymore after 28 days for this formulation (**Fig. 1.a**). Strength development above 1 day of curing strongly depends on A/S in the case of sodium hydroxide activation, especially regarding long term performances.

1.1.2. Early Age Hydration

Fig. 2 shows FTIR spectra collected from anhydrous slag and from all hydrated samples after 24h of curing. Considering the spectrum of anhydrous slag, the broad band noted between 1550 - 1400 cm^{-1} and centered on 1475 cm^{-1} (**Fig. 2.b**) is attributed to CO_3^{2-} vibrations in different configurations [237–240,275], revealing the presence of carbonated species. The broad dome visible between 1050 and 750 cm^{-1} (**Fig. 2.a**) is mainly attributed to silico-aluminate groups which form the main structure of anhydrous slag. Finally, the presence of a band at 875 cm^{-1} , attributed to CO_3^{2-} vibrations in calcium carbonates [237–240], confirm the presence of CaCO_3 phases.

Spectra of activated samples show a broad band between 3650 - 2600 cm^{-1} typical of O-H stretching vibration of hydroxyl groups from hydrated phases and from free water, the latter being also visible at 1640 cm^{-1} . The broad OH-band clearly tends to shift to lower frequencies while activator content increases. This shift is due to the dissolution of sodium hydroxide in the activating solution. It is related to Na – OH vibrations [276] and a reduction of the OH – O bound length [277] due to the structuration of water involved by the presence of soda. The specific band of portlandite (Ca(OH)_2) at 3640 cm^{-1} , attributed to Ca – OH vibrations [240], is clearly visible for samples with activator content above 10% (**Fig. 2.c**) and its absorbance increases with sodium content. This result is consistent with those reported in the literature with an A/S of 8% [278]. Considering carbonates vibrations region (**Fig. 2.b**), the specific bands of anhydrous state centered on 1475 cm^{-1} are visible for 1.25% of activator, so that anhydrous carbonated species have not been dissolved. However, for an activator content superior to 1.25%, bands at 1385 and 710 cm^{-1} differ from those of anhydrous slag, revealing a change in carbonates configuration [279]. These bands are close to those observed for dissolved carbonate anions CO_3^{2-} [275]. This is attributed to an attack of calcium carbonate phases which can leads to its partial or total dissolution. For the 15% sample, a band at 1435 cm^{-1} is attributed to the presence of hydrated sodium carbonates, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})$ [201,237]. The formation of calcium silicate hydrates potentially containing high amount of aluminum, C-A-S-H [197], is revealed in the low-frequency region (500 – 1200 cm^{-1}) by the bands at 932, 812 and 650 cm^{-1} [197,207,208,240,241,280–283] (**Fig. 2.a**). The relatively low main wavenumber associated to asymmetric stretching vibration of Si-O-T (T= Si or Al) bonds at 932 cm^{-1} could be associated to relatively depolymerized C-A-S-H, mainly composed of Q^1 or Q^2 tetrahedral units, either due to high calcium to silicon (C/S) ratio [240], sodium uptake [205] or to high amount of aluminum incorporation [197,240,280,284]. It can be noted that the bands associated to C-A-S-H gel do not shift with increasing activator content. The band at 890 cm^{-1} is not visible for 5% sample, slightly present for 10%, and well defined for 15%, indicating significant differences in the hydrated phases formed. This band is attributed to the formation of a hydrotalcite-like phase noted at early age only when A/S is above 10%.

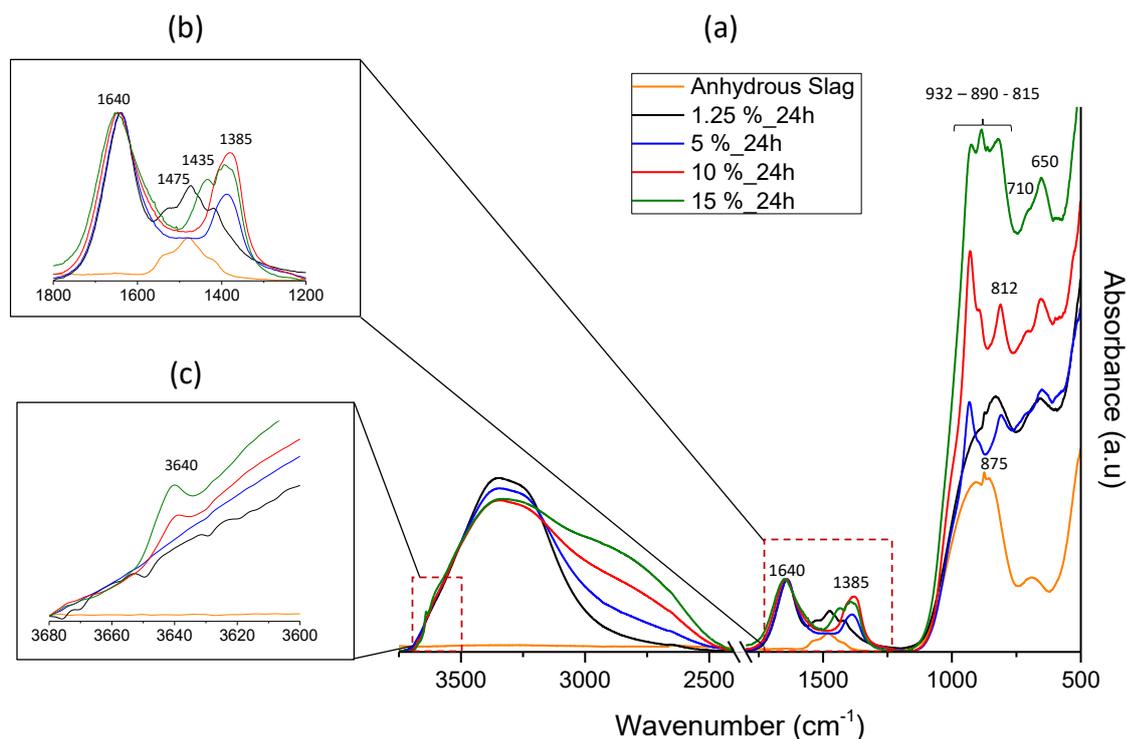


Fig. 2: (a) FTIR spectra of anhydrous slag and hydrated samples for each A/S after 24 hours of curing, between 500 - 3750 cm^{-1} , (b) zoom between 1200 - 1800 cm^{-1} and (c) zoom between 3600 - 3680 cm^{-1} .

The continuous *in situ* acquisition of infrared spectra during the first 3 days of hydration allowed to measure the evolution with time of the absorbance of the 932 cm^{-1} band, related to C-A-S-H (**Fig. 3**). The absorbance is normalized by its value at the beginning of the experiment. When slag is mix with free water ($\text{Na}_2\text{O} = 0\%$), no evolution of the absorbance of the band at 932 cm^{-1} is observed. No C-A-S-H hydrates are detected during the first 3 days, which is consistent with the fact that slag hydration in water is very slow [157]. For an A/S ratio of 1.25%, first hydrates precipitation is detected around 1500 min (25 h). This result is consistent with individual measurements (**Fig. 2.a**) and with the poor cohesion noted at 1 day (**Fig. 1.a**). The absorbance increases then rapidly until 2500 min (42 h) before slowing down until being almost constant at a relatively low level regarding to others formulations. One can note that during the first 24 hours, *in situ* spectra of 1.25% sample and of free water present a similar shape, with no possible identification of any characteristic band of anhydrous or hydrated slag (available in the supplementary material). Since the depth of penetration of the evanescent infrared wave used in ATR mode is estimated to approx. 5 μm for those materials, it may only penetrate a thin water layer formed between slag grains and ATR crystal. The formation of this water layer indicates a poor solubility of slag grains in water and limited chemical interactions between slag and pure water. That could explain the low dissolution rate of slag in these conditions. This phenomenon is not observed with higher amount of activator. For an activator content above 5%, hydrate formation starts in the very first minutes after mixing and can be separated into two main phases. At first, hydrate formation accelerates and quickly increases until 490 min (≈ 8 h) for 5 and 10% of activator and 550 min (≈ 9 h) for 15%. Then in a second phase, the absorbance increase is smaller but still noted. Above 1.25%, the absorbance evolution is quite the same whatever the A/S, showing that the hydrate formation is not related to it. Nonetheless the IR signal associated to hydrates formation increases slightly with activator ratio, especially above 10%. It could be noted that these results are comparable with those obtained with *in situ* calorimetry with similar mix compositions [214,278].

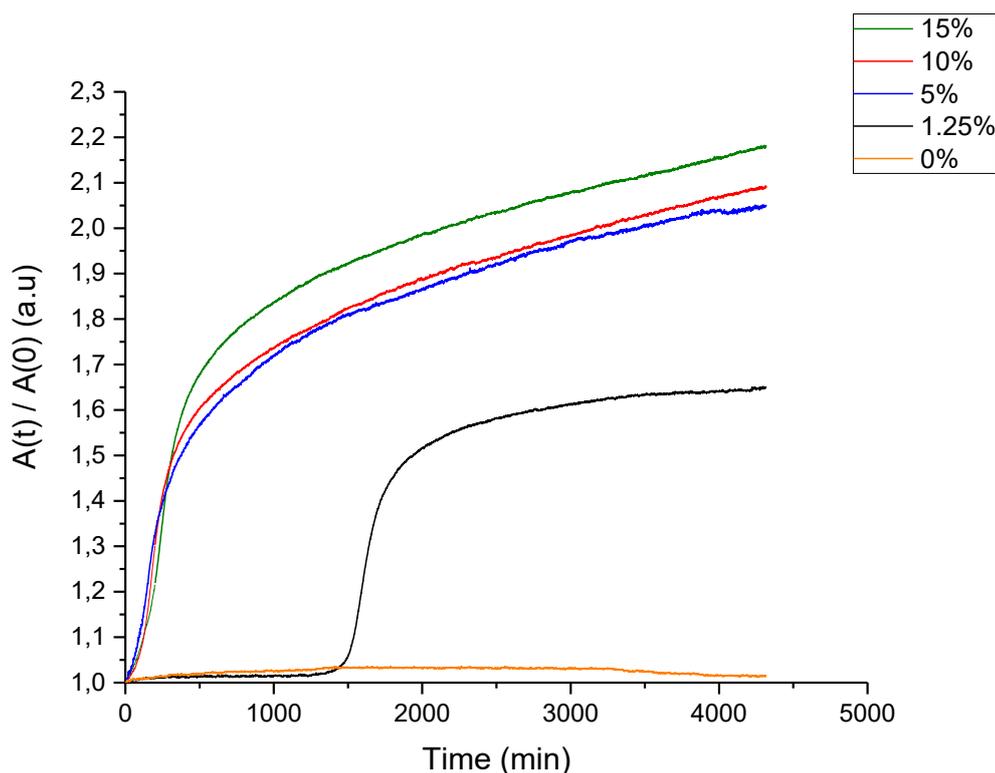


Fig. 3: Evolution of normalized absorbance at 932 cm^{-1} during the first three days of curing for each A/S, obtained by FTIR in situ measurements. $A(0)$ is the absorbance value at time $t = 0$ min.

1.1.3. Extent of Reaction

Extent of reaction of hydraulic materials such as OPC or slag can be qualitatively evaluated thanks to differential thermal analysis [158,285]. Indeed, as illustrated in **Fig. 4**, anhydrous slag starts to crystallize above 700°C into a metastable phase, Merwinite ($\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$), and then to a more stable crystalline phase, Melilite ($\text{Ca}_2(\text{Mg,Al})[(\text{Al,Si})\text{SiO}_7]$) [158]. These crystallizations are clearly noted on the DTA curve of anhydrous slag by two exothermic peaks at 850°C and 930°C respectively [157]. Besides, the endothermic zone between 700°C and 830°C corresponds to the germination of slag before its crystallization [158]. **Fig. 4** also presents the DTA curves obtained for hydrated samples with different activator ratio after 90 days of curing. For the 1.25% sample, the slag germination phenomenon is still noted and the two crystallization's exothermic peaks are identifiable. Nonetheless, dissolution of slag grains is observable by the modification of both the germination endothermic zone and the shape of exothermic peaks, the latter being spread out on a larger range of temperature. This is related to a chemical and structural modification of amorphous phases. However, the presence of these exothermic peaks indicates that amorphous phases are still present in the sample, so that hydration is not fully achieved after 90 days. The shape of exothermic peaks is even more modified when the activator ratio increases to 5%, even if the first transition peak is slightly visible at 800°C . The extent of reaction can thus be considered as more advanced. When activator ratio exceeds 10%, no identifiable exothermic phenomena are identifiable, so that no more initial amorphous phases, specific of anhydrous slag, are present in the sample. The dissolution of initial grains can be considered as complete.

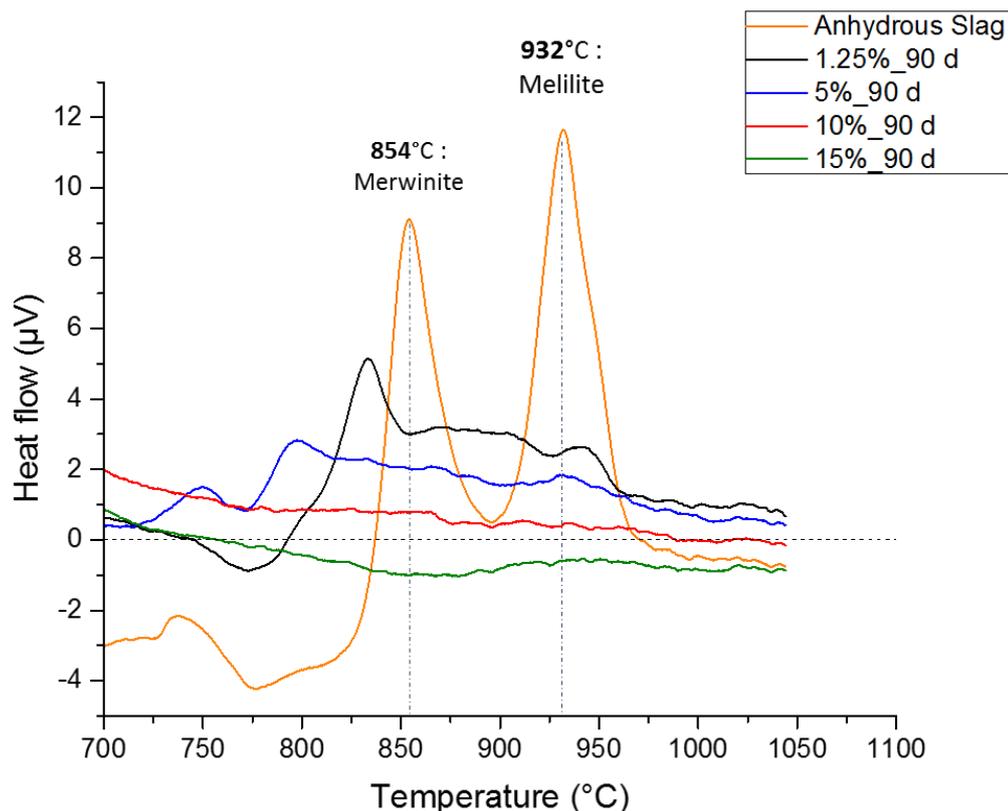


Fig. 4: DTA curves of anhydrous slag and hydrated samples for each A/S after 90 days of curing between 700°C and 1100°C.

These interpretations are confirmed by FTIR results after 90 days of curing time (**Fig. 5**). For both anhydrous slag and sample activated with 1.25% of sodium, carbonate phases specific of anhydrous state are identifiable between 1550 and 1400 cm^{-1} (**Fig. 5.b**) and also at 875 cm^{-1} . Besides, for this activated sample, characteristic bands of hydrated phases such as C-A-S-H at 932, 812 and 650 cm^{-1} are very weak (**Fig. 5.a**). These observations confirm that, even after 90 days, hydration of the 1.25% sample is very low and dissolution of anhydrous phases are far from complete. For samples with activator content above 5%, a change in the chemical environment of carbonates is observable as it is the case after 24 hours of curing (**Fig. 2**), since the main band of carbonates is shifted from 1475 to 1385 cm^{-1} , attributed to hydrated sodium carbonates. This evolution is also illustrated with the increase of the C-O band at 710 cm^{-1} . The main bands at 932, 812 and 650 cm^{-1} , corresponding to Si-O-T (T= Si or T=Al) bonds and mainly attributed to C-A-S-H phase, are also clearly visible. After 90 days, the differences between spectra are less obvious, meaning that the extent of reaction are closer whatever the content of activator is, especially for 10% and 15%. Nonetheless, development of hydrotalcite-like phase at 890 cm^{-1} is only noted for an activator content above 10%, and is more obvious when activator amount increases. It could be also indicated by the presence of the absorbance bands at 605 cm^{-1} , attributed to Al-OH or Mg-OH translation frequencies [279], and at 710 cm^{-1} , attributed to carbonated species. Besides, it is worth noting that portlandite is only detectable at 3640 cm^{-1} for samples with 10 and 15% of activator ratio (**Fig. 5.c**).

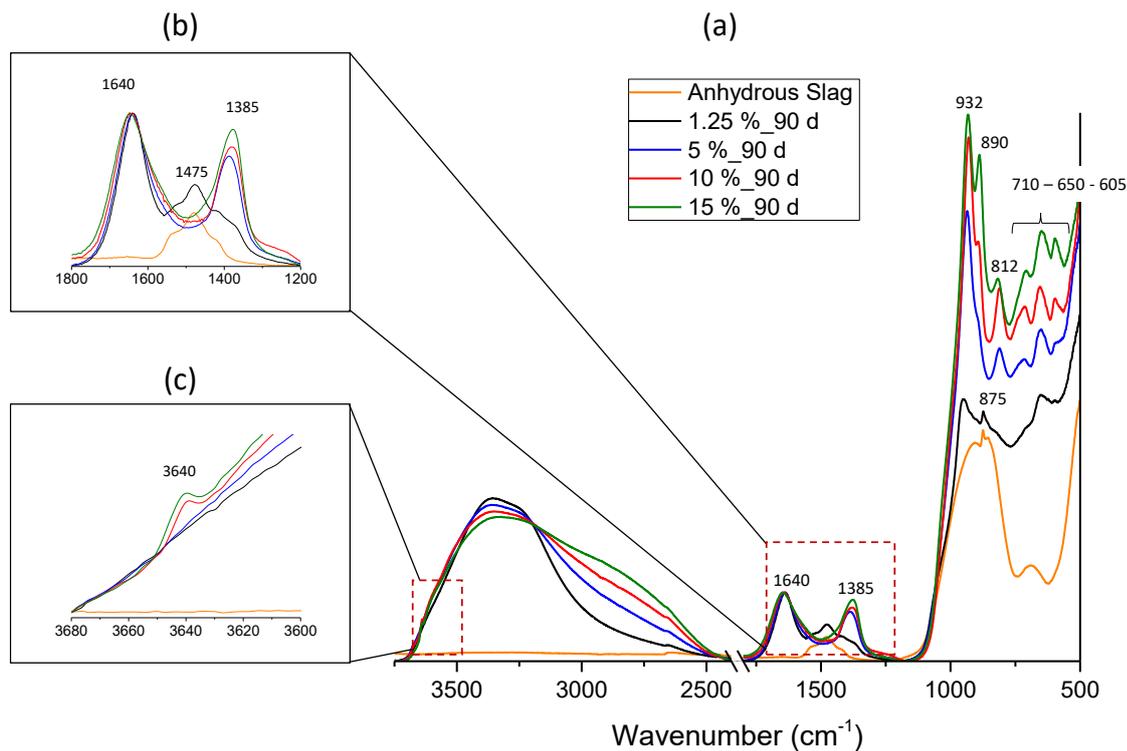


Fig. 5: (a) FTIR spectra of anhydrous slag and hydrated samples for each A/S after 90 days of curing between 500 - 3800 cm^{-1} , (b) zoom between 1200 - 1800 cm^{-1} and (c) zoom between 3600 - 3680 cm^{-1} .

1.1.4. Phase identification

Fig. 6 presents XRD patterns obtained for anhydrous slag and each sample at 90 days. XRD data for anhydrous slag confirms its amorphous state, as noted by the broad dome between 25° and 37.5° . The presence of vaterite, a calcium carbonate crystalline phase, is clearly visible at 27° and confirm FTIR results previously presented (**Fig. 2**). The sample with 1.25% of activator presents a broad dome that can be attributed to either the formation of a poor crystalline hydrates gel or the remaining of non-dissolved anhydrous slag. The latter hypothesis is preferred since it is consistent with DTA (**Fig. 4**) or FTIR (**Fig. 5**) results. C-A-S-H formation is noted with peaks at 29° , 32° , 44° and 50° [190,197,207,286–288]. The C-A-S-H peak at 32° is less clearly visible for 1.25% of activator than for other formulations. It could be specific of less crystallized C-A-S-H or it could be an indication of a larger amount of Al uptake. In fact, C-A-S-H diffractograms may evolve with Al content integrated into C-A-S-H phase [194]. It has been shown that increasing Al content can slightly modify basal distances of C-A-S-H, especially above an Al/Si ratio of 0.2, as noted on XRD diffractograms by a reduction in intensity of the 32° peak [197,289]. Al uptake seems thus favored for low activator content, that is to say when aluminum is not precipitated into more stable phases such as aluminate hydrate or hydrotalcite-like phases [180]. Indeed, hydrotalcite amount is very low for this formulation and almost undetectable. Vaterite is no longer clearly visible, assuming it has been at least partially dissolved during slag hydration.

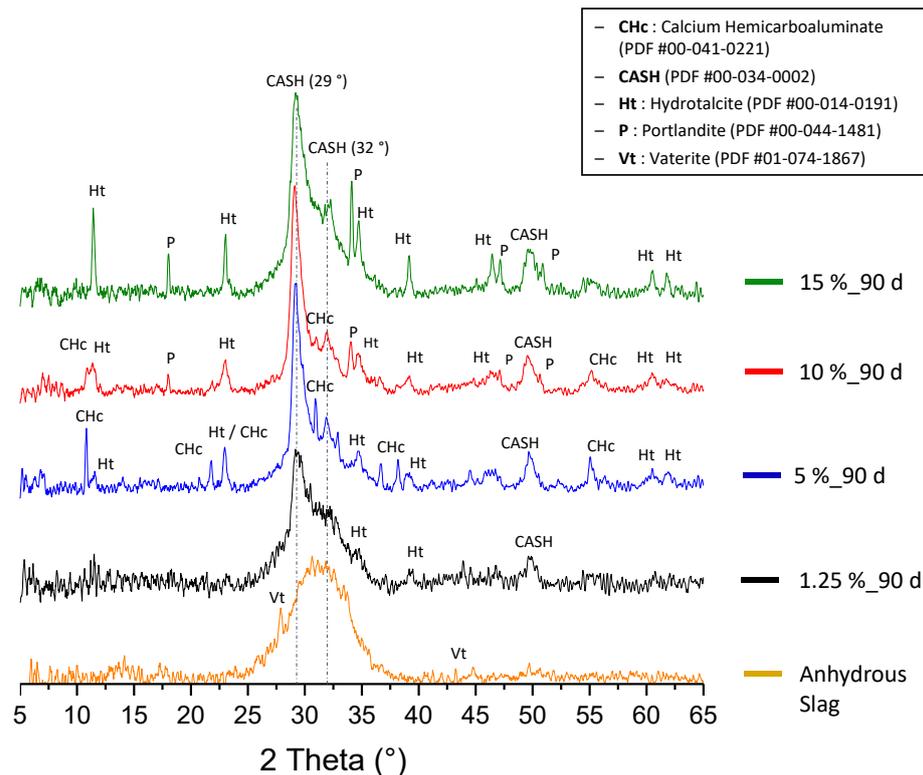


Fig. 6: XRD patterns (Intensity (a.u.) versus 2 Theta (°)) of anhydrous slag and hydrated samples for each A/S after 90 days of curing.

The diffractogram obtained for the 5% sample presents the main peaks at 29°, 32° and 50°, confirming formation of C-A-S-H hydrates. The main difference with the 1.25% sample is the presence of calcium hemicarboaluminate hydrate (CHc – $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}][(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ [290], with a structure close to AFm-like phases: $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot \text{X} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, where X can be a single or half a double charged anion [291]). The formation of this phase is correlated with the chemical change observed in the carbonates region of the FTIR spectra for 5% (**Fig. 5.b**). The formation of hydrotalcite-like phase is poorly observable at this stage. With an increase of A/S up to 10%, the peak of C-A-S-H is more pronounced and hydrotalcite-like becomes predominant over CHc. The formation of portlandite is clearly visible at 18° and 34°. This observation confirms the FTIR results previously presented (**Fig. 5.c**). For the sample with 15% of activator, the main phase is still C-A-S-H. The widening of a small dome between 30 and 32° can be related to the formation of a poorly crystalline gel whose structure and chemical composition are slightly different from the main C-A-S-H phase and could be attributed to C-N-A-S-H phase. Hydrotalcite-like phase and Portlandite are more visible and well-defined than for the other formulations, meaning that the increase in sodium content favors the formation and the crystallinity of these phases.

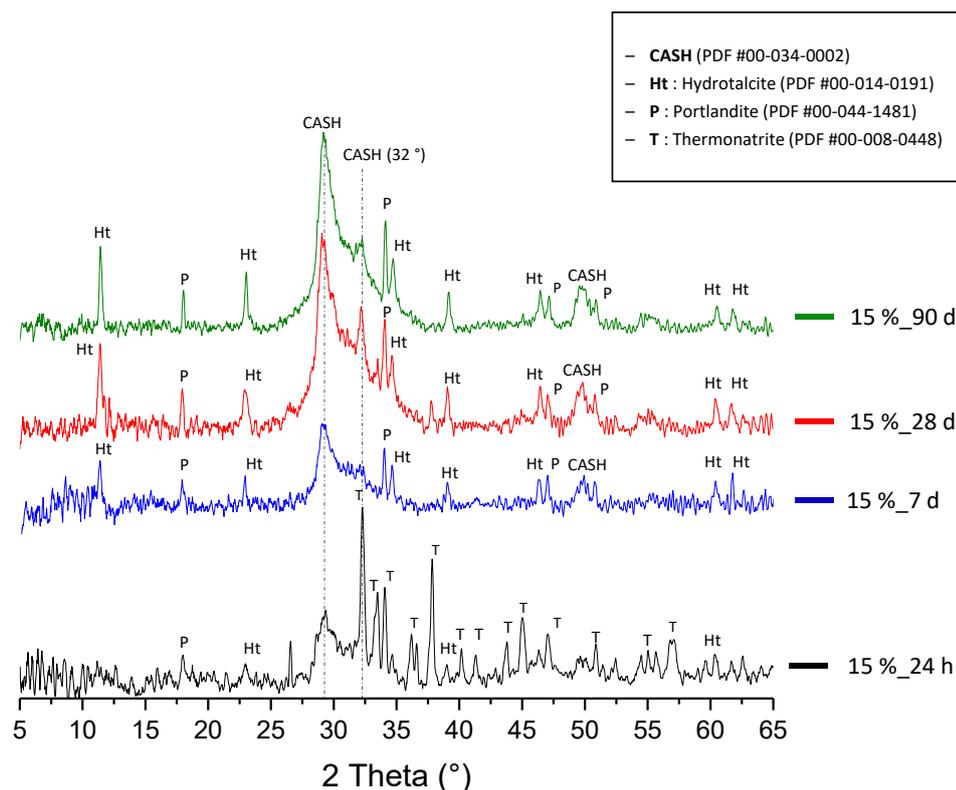


Fig. 7: XRD patterns (Intensity (a.u.) versus 2 Theta (°)) of the hydrated samples with 15% of activator for different curing time.

Evolution of phase formation with time is illustrated by comparing XRD patterns for a given sample at each curing time, as shown in **Fig. 7** for the 15% sample. After 24 hours of curing, the amorphous dome of anhydrous slag is no longer visible, assuming that dissolution of initial grains is complete. The main phase detected is thermonatrite ($\text{Na}_2(\text{CO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$), a hydrated sodium carbonate. Formation of sodium carbonates reveals the presence of a large amount of free sodium available to react with carbon dioxide present in the ambient air that could be formed during sample grinding or during XRD acquisition. This phase has not been detected in other formulations, meaning that this excess of sodium at early age is noted when sodium hydroxide is used above 10% of slag mass. In these conditions sodium ions in excess may participate to slag dissolution but they are not integrated into stable phases, allowing their reaction with carbon dioxide of ambient air through the precipitation of sodium carbonates. The characteristic peak of C-A-S-H is obviously present at 29° . A small amount of hydrotalcite-like phase and portlandite are also detectable at this age. After 7 days of curing, sodium carbonates are no longer detected, assuming that all initial excess of sodium takes part into hydrated phase formation, so that they are no more available to precipitate into carbonated phases. Portlandite and hydrotalcite-like phase formation increase. XRD patterns for 28 and 90 days are similar and no notable evolution is detectable after 28 days. The hydrated phases formed are then mainly C-A-S-H, portlandite and hydrotalcite-like phase.

Phase identification can be completed and confirmed by thermogravimetric analysis (TGA). Derivative weight loss (dTG) for anhydrous slag and hydrated samples after 90 days (**Fig. 8.a**) present several characteristic peaks in the range of $50^\circ\text{C} - 1100^\circ\text{C}$. The main one is attributed to the loss of bound water of C-A-S-H phase [202,223,292,293], its temperature increases with initial activator content as follow: 142, 155, 157 and 170°C for 1.25, 5, 10, and 15% of activator respectively.

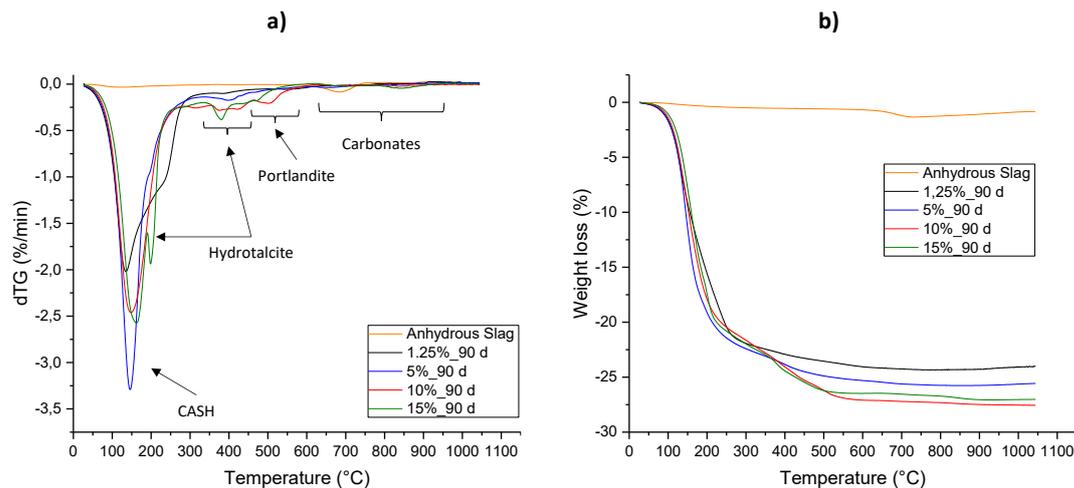


Fig. 8: (a) Derivative mass loss (dTG) and (b) weight loss of anhydrous slag and hydrated samples at 90 days for each A/S.

This temperature shift is related to the enthalpy of evaporation of water in the main hydrated phases, so that the more the temperature increases, the more the water molecules are bound into the structure. A stronger bound water can be related either to a more compact structure, or to an increase in alkali uptake into the structure that can bind more strongly a larger number of water molecules. The shoulder observed for 1.25% sample at 250°C can be related to the formation of better crystallized calcium aluminosilicate hydrates containing a large amount of aluminum, in accordance with XRD measurements (**Fig. 6**). It should be noticed that this reorganization of the C-S-H appears between 28 and 90 days. The shoulder at 200°C and the peak at 385°C for the 15% sample, are attributed to water loss and dehydroxylation of hydrotalcite-like phase respectively [163,190,202,223,292,294]. Weight loss between 450 and 650°C is related to dehydroxylation of portlandite [292] and is only observed for 10 and 15% sample, supporting that this phase is only formed for high activator ratios. The weight loss observable at 680°C for anhydrous slag is attributed to the loss of CO₂ from the vaterite phase. This loss is no more observable after 90 days of curing whatever the initial activator content is. This supports that vaterite has been at least partially dissolved at this curing time, as noted with XRD results (**Fig. 6**). A slight weight loss at 850°C noted for initial activator content superior to 10% is attributed to the loss of CO₂ from the hydrotalcite-like phase [184] (**Fig. 8.b**).

Fig. 9 shows SEM images of fracture surfaces of 1.25 and 15% samples after 24 hours, 7 and 28 days of curing respectively. After 24 hours, slag grains are clearly visible for both formulation but present different surface morphologies. For 1.25% sample, grains are angular, present smooth surfaces and are individually dispersed. They show a morphology very close to those of anhydrous grains [283]. This observation is coherent with the fact that hydration has not already occurred after 24 hours with 1.25% of activator. Conversely, for the 15% sample, grain's surfaces show large pits, assumed to be centered on points of favored attack and dissolution. Besides, hydrates precipitation, such as C-A-S-H phases, are visible on the surfaces. Hydrates growth allow connections between grains which start to form a continuous structure so that macroscopic cohesion is achieved.

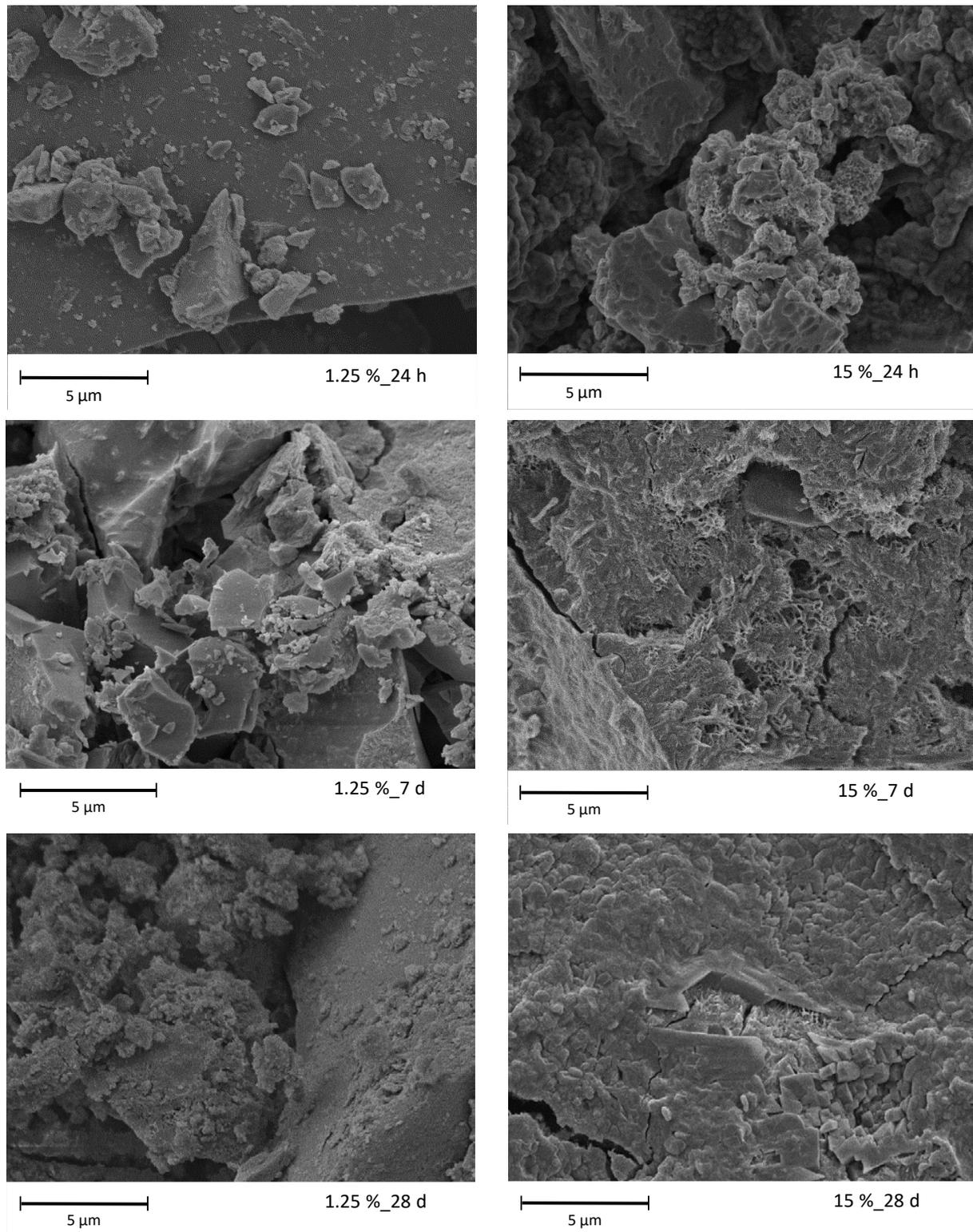


Fig. 9: SEM backscattered electron images of fracture surfaces of samples with 1.25 (left) and 15% (right) of activator after 24 hours (top line), 7 days (middle line) and 28 days (bottom line) of curing time.

After 7 days of curing, slag grains are still visible for 1.25% of activator but they present signs of activation with a less angular morphology and with precipitated hydrates on their surface. First signs of activation are noted but in a relatively limited amount. With 15% of activator, slag grains are no more identifiable and the sample shows a relatively dense gel of honeycomb-like type II C-A-S-H phase, with

hydrotalcite-like or portlandite platelets [119]. These observations agree with a well hydrated paste containing the hydrates identified previously. After 28 days, hydration of slag grains is not complete for 1.25% of activator, since grains are still identifiable. Nonetheless, their surface shows a larger amount of hydrates, related to a better extent of reaction. Alkaline attack seems to be preferential on smaller grains and angular edges. These topologies presenting smaller radius of curvature that favors dissolution/precipitation phenomena [209,295]. On the other hand, the 15% sample presents a dense and packed structure formed by C-A-S-H phases coated by a dense gel.

EDX analyses were performed on the sample with 15% of activator and after 90 days of curing (**Fig. 10**). The gel is composed of two main phases nested one into the other (**Fig. 10.a**). The shape of the core phase allows to consider it as the section of a fully hydrated slag grain surrounded by a second hydrated phase. A line analysis was performed to compare the atomic distribution between the core and the shell phases (**Fig. 10.b**). The local concentrations are different inside and outside the volume of the initial grain, leading to the formation of inner products (Ip) and outer products (Op), as already mentioned by Richardson [191,296]. Inner products show a higher concentration in calcium and silicon and a lower concentration of sodium with Ca/Na atomic ratio of 13.67 ± 4.38 , and Ca/Si ratio of 1.10 ± 0.24 as compared to outer products which values are 2.08 ± 0.87 and 1.24 ± 0.41 respectively. The measured Ca/Si ratios are consistent with those reported in literature [184,278]. The concentration gradient clearly observed here has also been suggested in previous studies [170]. The atomic ratios between Op and Ip phases are presented in Table 1. They are significantly inferior to 1 for calcium, aluminum and silicon. These species, initially present in the slag grain, are more present in Ip than in Op, suggesting a low rate of diffusion outside of the grain. Conversely, sodium ratio is largely superior to 1, supporting that a large proportion of sodium has not diffused into the grain. This analysis underlines the weak diffusion of sodium into the initial slag grains, already pointed out in other studies [214,220]. Therefore, with a high initial activator content, sodium is mainly integrated into an outer hydrated gel, which is commonly described as C-N-A-S-H gel [183,196,203,207]. It could be noted that Ca/Si atomic ratio of anhydrous slag is closed to that of the Op phase (1.27 -Table 1) which is consistent with a relatively congruent dissolution of calcium and silicon in the vicinity of the grain.

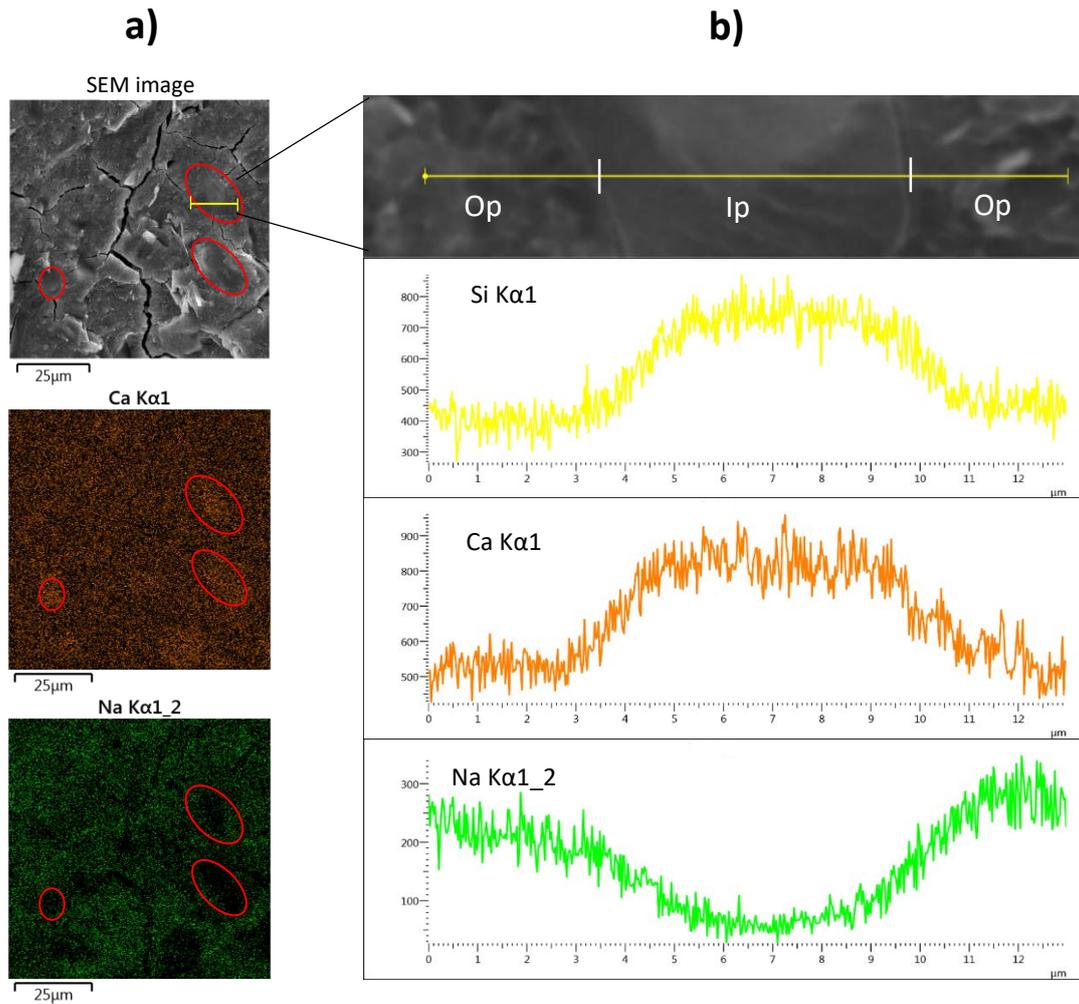


Fig. 10: (a) SEM image and elemental maps - red circles refer to grain's shape and yellow line to the line analysis performed - and (b) EDX elemental line analysis, for sample with 15% of activator after 90 days of curing.

The kinetic of hydration can be considered fast for the 15% sample, since hydrates formation begins during the first few minutes after mixing (**Fig. 3**). Under these conditions, hardening of the paste is too fast to allow a good diffusion of dissolved species between the slag grain and the interstitial solution, leading to different compositions for Ip and Op. Besides, locally different compositions have been pointed out by some authors in relation to the kinetic of the reaction, the slower the reaction of hydration, the higher the level of diffusion throughout the gel [202].

Table 1: Atomic ratio (from EDX analysis) between inner (Ip) and outer (Op) products for the sample with 15% of activator after 90 days (see Figure 10)

	Ca	Si	Al	Na
Op / Ip (atomic ratio)	0.65 ± 0.14	0.58 ± 0.19	0.49 ± 0.17	4.33 ± 1.39

1.2. Discussion

Thanks to the use of complementary characterization techniques, it is possible to give a quantitative estimation of hydrates fraction with time for slag formulations at different A/S ratios (see **Fig. 11**). The phases considered are those identified by XRD, FTIR, and TGA analyses. Their amounts are evaluated thanks to thermogravimetric measurements according to temperature range assignation described in section 3.4 (the curves of weight loss are available in the supplementary material). **Fig. 11** presents the proportion of the total weight loss assigned to each hydrated phase, including physisorbed water. This representation synthesizes the results previously reported (**Fig. 8**).

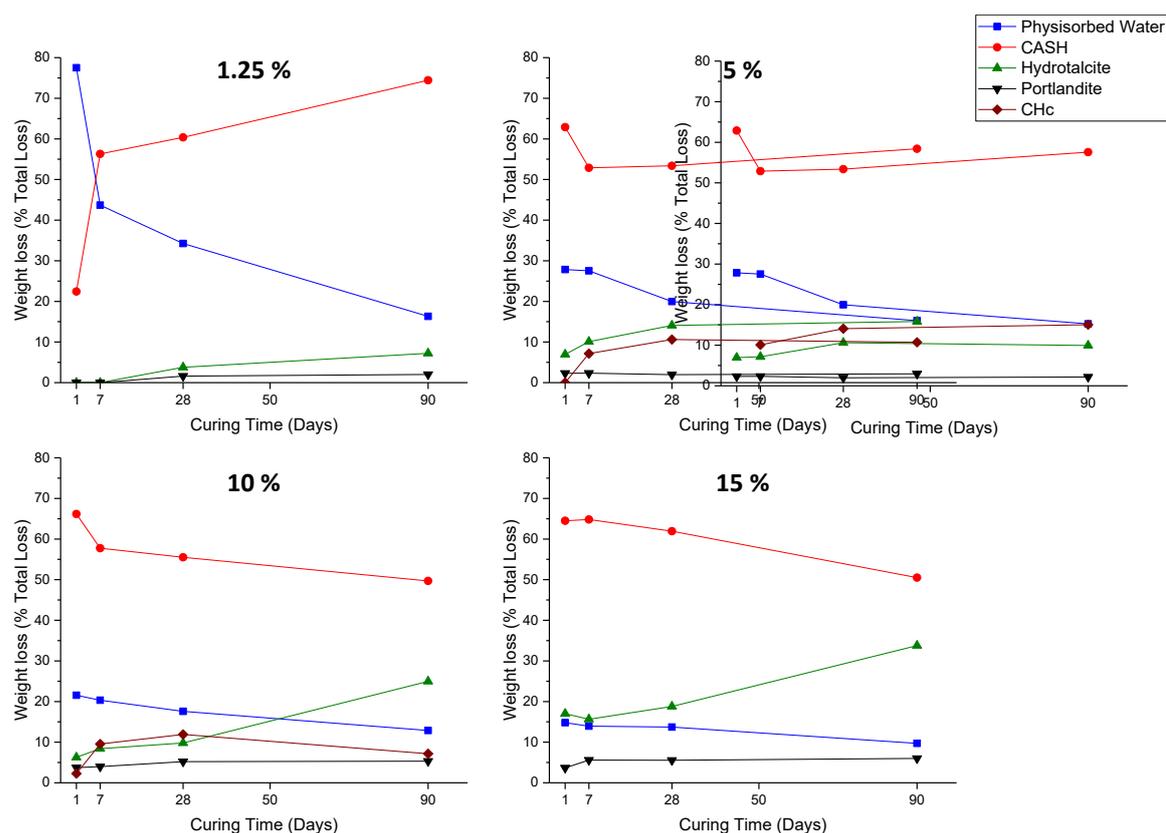


Fig. 11: Evolution with time of the weight loss proportion assigned to hydrated phases for each A/S.

With only 1.25% of initial activator content, experimental data show that the dissolution is not completely achieved even after 90 days. The presence of initial glass structure and vaterite, both specific of the anhydrous state of the grains, is still noted by DTA (**Fig. 4**) and FTIR (**Fig. 5**) respectively. Kinetic of hydration is slow, considering the important amount of free water and the low content of hydrates such as calcium aluminum silicate hydrates (C-A-S-H) after 24 hours. Absence of significant amount of calcium hemicarbonate (CHc) or hydrotalcite-like phase is also an indicator of the low level of reaction. Mechanical properties are then very low and reach a maximum at 28 days with little evolution afterwards (**Fig. 1.a**). An A/S ratio of 1.25% (equivalent to a 1 M activating solution) is therefore not sufficient for a good hydration of the tested GBFS. Considering that the activating solution for this material has an initial pH value superior to 13 and close to other formulations (see *Tableau 4* in Chap.II – 2.1.2), this underlines the importance of cationic content for slag's activation, so that a high initial pH value is not sufficient to ensure a good activation, especially at early age. Besides, it is worth noting that increasing sodium concentration in the activating solution increases its ionic strength, which enables a better deflocculation of anhydrous slag grains. A good dispersion of slag grains is critical to achieve a better dissolution and a better extent of hydration. This deflocculating effect is easily observable by the

increase of fluidity during mixing when activator content increases, even though water content is kept constant.

Above 5% of activator, no more anhydrous calcium carbonates are detected regardless of the curing time. Hydration starts quickly, with compressive strength above 10 MPa at 24 hours (**Fig. 1** and **Fig. 3**). This activator content leads to the formation of C-A-S-H and CHc in different proportions regarding curing time. Increase of CHc amount can be related to a better dissolution of carbonate phases with time and to an increase of calcium and carbonates ions available, and also to a favored precipitation of aluminum in CHc than in C-A-S-H phases with ageing. The better dissolution of anhydrous slag, observable by DTA (**Fig. 4**), leads to better mechanical properties (see **Fig. 1.a**) thanks to a more complete hydration process as compared to 1.25%.

For 10 and 15% of activator, in addition to the main C-A-S-H phase, portlandite and hydrotalcite-like are formed since the first day of hydration. The precipitation of portlandite for high activator content is mainly due to the common ion effect of NaOH which drastically reduces its solubility by several order of magnitude [297]. Incorporation of sodium into a C-N-A-S-H phase, partially instead of calcium interlayer counter ions, can also yields to higher amount of portlandite precipitation [205,298]. Conversely precipitation of portlandite consumes calcium released by slag dissolution and enhances alkali substitution by reducing calcium content integrated in C-A-S-H [205]. Alkali uptake in C-N-A-S-H phase instead of calcium can also favor precipitation of calcium-aluminum hydrates such as hydrotalcite-like or CHc. Nonetheless, when sodium hydroxide content is sufficient, hydrotalcite-like phases seem to be preferentially formed than CHc whose content decreases with time when activator content is superior to 10%. The higher the initial sodium content, the higher the alkali substitution and the formation of C-N-A-S-H phase [195,203,205,207,299] occurs. The precipitation of portlandite is also associated to a pH value of the interstitial solution above 12.5, corresponding to the dissolution equilibrium pH of this phase. For an activator content superior to 10%, the pH value superior to 12.5 over time is partially responsible for the better extent of hydration observed on these samples. Besides, increasing sodium hydroxide content increases ionic strength and conductivity of the activating solution, which enhances slag grains dispersion and dissolution and allows a faster hydration.

Finally, with 15% of activator, the initial excess of free sodium is illustrated by the presence of hydrated sodium carbonate, such as thermonatrite, whose amount decreases rapidly with time after the first 24 hours. Then, sodium uptake into stable phases is mainly achieved after 7 days of curing. The higher sodium content leads also to a better stability of portlandite and C-A-S-H, and to a higher fraction of hydrotalcite-like phase. These observations and the large amount of hydrotalcite-like phase formed, are signs of a better hydration of slag grains and an increase in long-term mechanical performances.

At early age (in the first 24 h) hydrated phases compositions are comparable for all A/S ratios superior or equal to 5%, the amount of hydrotalcite-like phases is low and the kinetics of formation of C-A-S-H are similar (**Fig. 3**). At this curing time, it is assumed that the amount of hydrotalcite-like phase is not sufficient to have an impact on mechanical results. Besides, the formation of portlandite does not result in an increase of the mechanical properties. Finally, presence of sodium carbonates in the 15% sample could be detrimental for mechanical performances. It results in equivalent mechanical properties for all A/S ratios superior or equal to 5% (**Fig. 1**), so that above 5% the initial activator content has a little influence on slag's hydration at early age.

However, at later ages (after 28 days), hydrated phase compositions depend on the initial activator content. Especially, the amount and kinetic of hydrotalcite-like phase formed are correlated to an increase in mechanical performances. Therefore, initial activator content has a great influence on slag's hydration at later ages.

1.3. Partial Conclusion

This work shows that the extent of reaction, the nature of hydrates formed, their kinetics of formation and their stability with time are affected by the initial activator to slag ratio, more than by the initial pH value of the activating solution, when this one is superior to 13. Especially, the following conclusions can be drawn:

- An activator to slag ratio superior to 1.25%, corresponding to an activating solution concentration of 1 M, is needed to trigger a satisfactory activation of slag,
- The kinetics of hydration during the first three days does not depend on activator content when this one is superior to 1.25%,
- The compressive strength mainly depends on the pH value after one day but increases with activator ratio at later ages,
- The higher compressive strength obtained for an activator ratio superior to 10 wt.% are associated to the formation of a hydrotalcite-like phase,
- From an activator ratio of 10 wt.%, portlandite is formed during hydration due to common ion effect. The mechanical impact of portlandite is negligible but plays a part in maintaining a pH value superior to 12.5 in the material, which is critical for most of the hydrates' stability and for slag activation,
- When the activator content reaches 15% of slag weight (i.e., 12 M solution), sodium is considered in excess at early age but is incorporated into a C-N-A-S-H phase over time.

These observations can be explained by an increase of the ionic strength of the solution and an increase of the amount of cationic network modifiers, sodium in this case. Nonetheless, it should be kept in mind that other parameters influence slag hydration such as: slag chemistry and granulometry, mixing and curing protocols, water content and nature of the activator used. Besides, the use of high sodium hydroxide content has a significant contribution on the environmental impact of the formulated binder. Then, the following section focus on the possibility of substituting a part of the sodium hydroxide by another activator with a lower environmental impact.

2. Use of binary or ternary activators mixes

The influence of a partial substitution of the sodium hydroxide with another activator to trigger a satisfactory activation of the slag is studied in this section through a mechanical and microstructural investigation of the formulated binders. Binary mixes composed of NaOH and a complementary activator are studied as well as ternary mixtures composed of NaOH, MgO and a complementary activator.

2.1. Materials and Methods

The different activators used in this work are presented in **Table 2**. Sodium hydroxide is used in a liquid form (see Chap.II – 2.1). Pure pellets (purity 99.9%, Fisher Scientific) are dissolved in distilled water to prepare an alkaline activating solution. The concentration of the sodium hydroxide solution is kept constant to 4 M and the pH value is equal to 13.6. The total amount of sodium hydroxide solution used is calculated to keep a constant amount of Na₂O to 5 wt.% of slag mass. In the case of pure sodium hydroxide activation (formulation labelled as NH in **Table 3**), these conditions correspond to a free water to solid mass ratio (W/S) of 0.4 (see section 1 of this chapter). All other activators are used in the form of dry powder and directly mix with anhydrous slag prior to the addition of the sodium hydroxide solution. The additional activators are not incorporated into the sodium activating solution to avoid any interference with the sodium hydroxide dissolution due to common ion effects [297].

Table 2: List of activators and the associated global warming potential (GWP 100a) obtained from the life cycle assessment (see below). The acronyms for considered location are: GLO = Global, CH = Switzerland and RER = Rest of Europe.

Activator	Used form	Label - Ecoinvent 3	GWP 100a (kg CO ₂ eq / kg)
Sodium hydroxide (NaOH)	Solution	Sodium hydroxide, without water, in 50% solution state {GLO} market for	1.31*
Calcium hydroxide (Ca(OH) ₂)	Powder	Lime, hydrated, packed {RER} market for	8.78·10 ⁻¹
Magnesium oxide (MgO)	Powder	Magnesium oxide {GLO} market for	1.16
Calcium sulfate (CaSO ₄)	Powder	Anhydrite {GLO} market for	5.63·10 ⁻²
Calcium carbonate (CaCO ₃)	Powder	Limestone, crushed, washed {CH} market for	4.97·10 ⁻³

* GWP 100a value of NaOH powder

The total free water to dry mass ratio (W/S) was kept constant to 0.4 by adding additional water corresponding to the additional dry mass of activators used as powder. This water addition is introduced in the final mixture after the addition of the sodium hydroxide solution. The addition of water is required to avoid workability issues linked to the increase of water demand due to the use of complementary activators in a dry state. The effective concentration of sodium in the final mixture considers all the water additions (**Table 3**). The impact of an increase in water content is studied for two specific formulations, for which W/S ratio is increased to 0.5. The formulations of all the tested samples are listed in **Table 3**. The final sodium concentration is superior to 3 M for each formulation, the pH value of the interstitial solution is then considered to be superior to 13 for each sample [272].

Table 3: Formulations tested: binary and ternary mixes.

Nomenclature	Activator / Slag (wt.%)					Free water / Solid (wt.)	[Na ⁺] (M)	
	Na ₂ O - (NH)	MgO - (Mg)	Ca(OH) ₂ - (CH)	CaSO ₄ - (CS)	CaCO ₃ - (Cc)			
NH	5	-	-	-	-	0.4	4.0	
NH_10	10	-	-	-	-		8.0	
NH+Mg_2.5	5	2.5	-	-	-		3.9	
NH+Mg	5	5	-	-	-		3.8	
NH+Cc	5	-	-	-	5		3.8	
NH+Cs	5	-	-	5	-		3.8	
NH+CH	5	-	5	-	-		3.8	
NH+Mg+Cc_5_5	5	5	-	-	5		3.7	
NH+Mg+Cs_5_5	5	5	-	5	-		3.7	
NH+Mg+CH_2.5_2.5	5	2.5	2.5	-	-		3.8	
NH+Mg+CH_5_5	5	5	5	-	-		3.7	
NH _{0.5}	5	-	-	-	-		0.5	3.2
NH+Mg_5 _{0.5}	5	5	-	-	-			3.1

The environmental impact of the activator mixes are evaluated through a cradle-to-gate assessment [300]. For comparison purpose, only the impact of activators needed for the activation of 1 kg of slag was considered and the environmental impact of slag and water content were not considered. The life cycle inventory (LCI) datasets are obtained from the Ecoinvent 3 database [301] (**Table 2**). The environmental impacts of the activators mainly depend on the industrial processes from which they are produced [233] and on the energy mix of the country of production [129]. This is especially true for sodium hydroxide production which mainly requires electricity. No specific further transportation distance was considered, since this approach is only relevant for projects with a specific location. The life cycle impact assessment (LCIA) method used was the CML-IA baseline method (version 3.06) [302], which indicators are given in **Table 4**. The total impact of each formulation, for each indicator i , is then given by (1):

$$Total\ Impact_i = \sum_{j=1}^n m_j \cdot Imp_j \quad (1)$$

Where m_j is the weight content of activator j and Imp_j is the impact factor for 1 kg of activator j produced.

The analyses were conducted on SimaPro v9.1.1 software.

Table 4: Environmental indicators and units for the CML-IA baseline (v3.06) method.

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

2.2. Results

2.2.1. Binary mixtures

The compressive strength along with the total sodium concentration obtained for all binary mixtures are presented in Fig. 12. A compressive strength of 26.4 MPa with 5 wt.% of Na₂O is considered as a reference value (dashed line). The addition of 2.5 wt.% of MgO shows no significant modification of the compressive strength (+ 3%), while a further addition up to 5 wt.% is detrimental (- 9%). The addition of water is detrimental for compressive strength in any cases: - 31% and - 41% for NaOH and NaOH-MgO activated slag respectively. The latter combines the detrimental effects of a too important addition of MgO and of addition of water. The negative effect of water addition is well documented for hydrated materials such as cements [303]. In the case of alkali-activated materials an increase in water content also implies a decrease of activators concentration (Fig. 12), which has an important impact both on hydration reaction and on compressive strength [272].

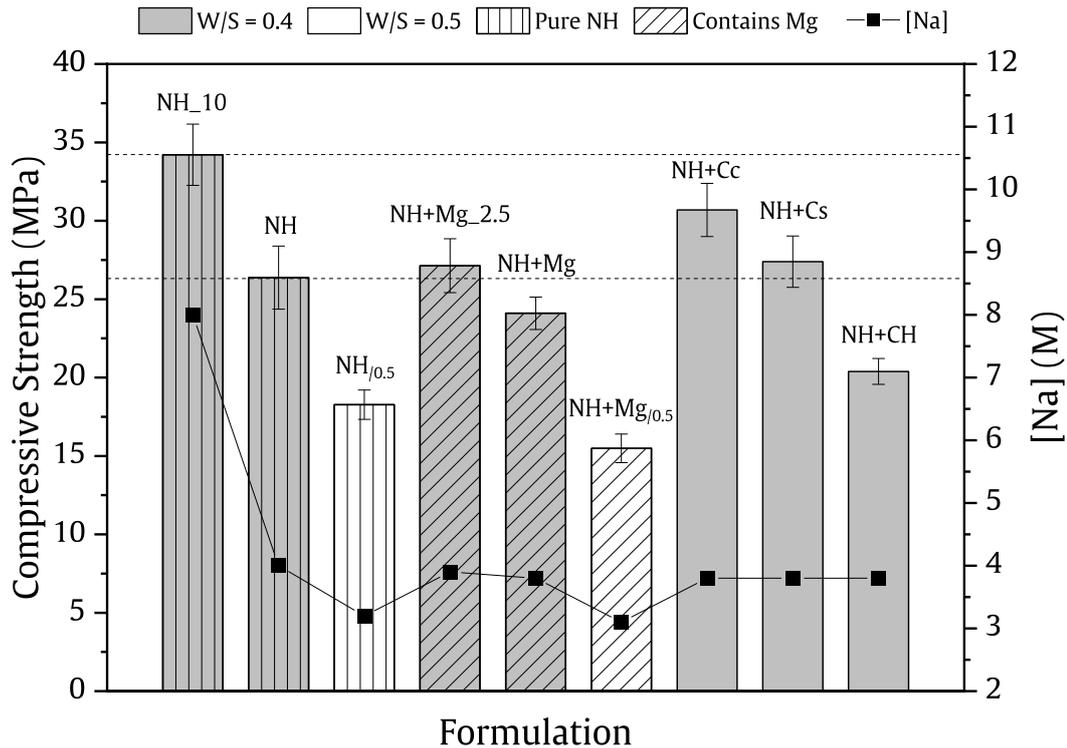


Fig. 12. Compressive strength at 28 days and effective sodium concentration (square symbols) of samples activated with pure sodium hydroxide and with binary mixtures. Samples activated with a water ratio of 0.5 are white filled. Straight hatching is for samples activated with pure sodium hydroxide solution and diagonal hatching is for samples activated with NaOH and MgO. The dashed lines refer to the compressive strength of the NH and NH₁₀ samples (26.4 and 34.2 MPa respectively).

Samples activated with a complementary calcic activator (Cc, CS or CH) show a different mechanical behavior, although the total sodium concentration is kept constant. Hence, the addition of 5 wt.% of calcium carbonate leads to a significant increase (+ 16%) and presents the highest compressive strength of all formulations tested with binary mixtures (30.7 MPa), while the use of 5 wt.% of calcium sulfate presents an increase of 4% and the use of 5 wt.% of calcium hydroxide shows an important decrease of 23% as compared to the mechanical properties of NH sample.

The influence of the activator mixes on hydrated microstructures after 28 days of hydration has been studied. **Fig. 13** presents the infrared spectra obtained for the samples activated with binary mixtures and the NH formulation. The microstructure obtained with the NH₁₀ formulation has been discussed and compared to the one obtained with NH formulation in a previous work [272]. All the samples present a spectrum with a main band at 932 cm⁻¹ completed by bands at 812 and 650 cm⁻¹ (**Fig. 13**) which are all associated to Si-O and Al-O vibrations in C-A-S-H [197,208,304,305]. A slight shoulder at 890 cm⁻¹, more or less well defined depending on the samples, is associated to the formation of hydrotalcite [272] and especially to Al-O bonds [197]. Finally, the bands at 710 and 1385 cm⁻¹ are associated to hydrated carbonates [275,276,306], showing a significant dissolution and hydration of initial anhydrous slag [272]. Then, no substantial chemical modification of the microstructure formed whatever the complementary activator used is noted. The band at 1640 cm⁻¹, associated to free water, and the broad band between 2800 and 3800 cm⁻¹ associated to -OH vibrations are present in all spectra.

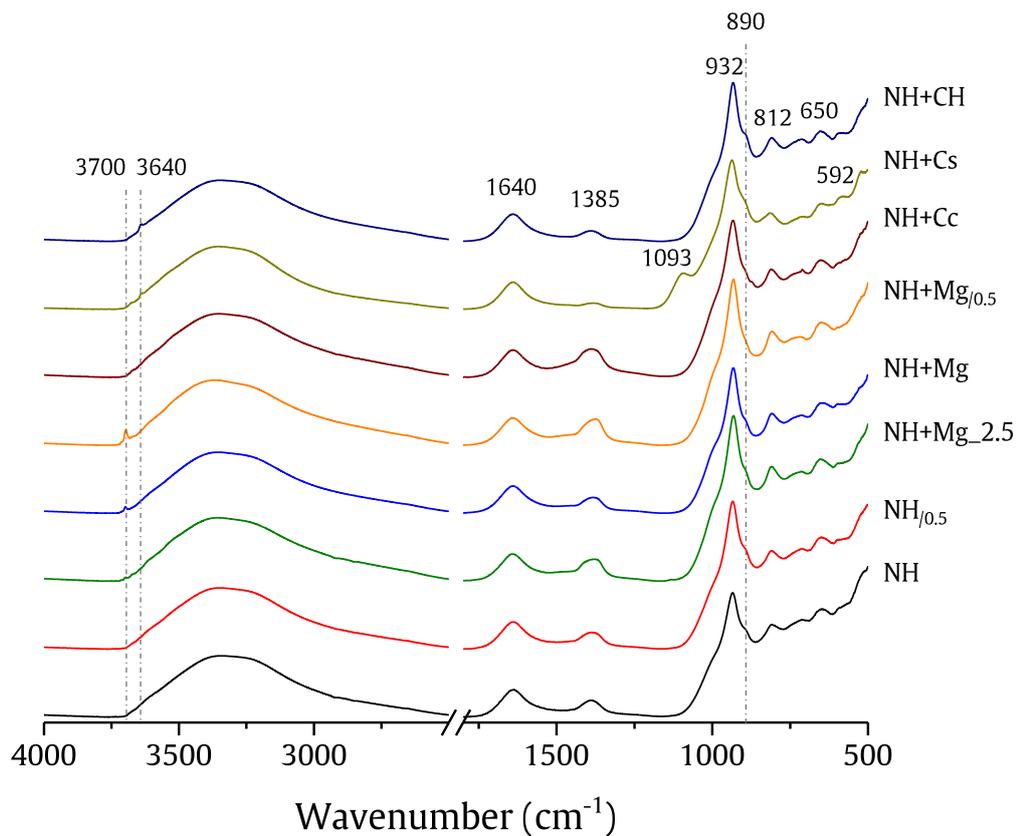


Fig. 13. FTIR spectra between 500 and 4000 cm^{-1} of samples activated with pure sodium hydroxide and with binary mixtures after 28 days of curing.

The samples prepared with an addition of MgO present another band at 3700 cm^{-1} (**Fig. 13**) associated to Mg-OH bond stretching vibrations [307–309], thus indicating MgO dissolution and/or its integration in hydrated phases. The intensity of this band increases with MgO content and is maximal for the sample containing 5 wt.% of MgO and additional water (NH+Mg_{0.5}). The hydrated carbonate band at 1385 cm^{-1} is also slightly increased for this sample, indicating a more pronounced carbonatation. The bands associated to carbonates group are maximal for the sample containing an additional amount of calcium carbonate (NH+Cc). No band shifts are observed for the hydrated carbonate bands, indicating the formation of similar carbonated groups than in the other formulations. With the use of Cs, the carbonatation is especially low. Supplementary bands are observed for this particular sample at 592 and 1093 cm^{-1} , associated to out-of-plane bending vibrations (ν_4) and asymmetric stretching vibrations (ν_3) of SO_4^{2-} groups respectively [239,305,310]. The microstructure and the nature of the precipitated hydrates are then different than in the other formulations. Finally, a small band at 3640 cm^{-1} is associated to the stretching vibrations of OH groups in portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) [208,240,307,308]. The band associated to portlandite is even more visible in the sample activated with calcium hydroxide CH, suggesting that a non-negligible amount of this activator has not reacted with the slag. As for the sulfate-activated sample, the carbonate band at 1385 cm^{-1} is less noticeable than for the other formulations.

X-ray diffraction patterns of binary formulations are presented in **Fig. 14**. No peaks associated to the initial calcium sulfate nor to magnesium oxide are detected, suggesting a total dissolution of these anhydrous activators. The main hydrated phase formed by all the activator mixtures is a C-A-S-H gel. The microstructure is completed by various amounts of hydrotalcite (Ht) and calcium

hemicarboaluminates (CHc) depending on the activating mix. In particular, the addition of water in pure sodium-activated sample does not modify the nature of the crystalline phases formed. When comparing the magnesium-activated samples with pure sodium-activated ones, it appears that magnesium addition broadly favors hydrotalcite over hemicarboaluminate precipitation.

This tendency seems to depend more on the magnesium concentration than on the total magnesium amount in the system. Indeed, the X-ray pattern of the sample with 5 wt.% of MgO and W/S of 0.5, and thus with a lower magnesium concentration, is closer to the one with 2.5 wt.% MgO and W/S of 0.4 than the one with 5 wt.% of MgO and W/S of 0.4. Especially, the highest magnesium concentration in the sample NH+Mg promotes hydrotalcite and calcite (C) formation while it hinders CHc precipitation. Brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) is not observable, suggesting that the Mg-OH bounds observed in infrared spectra (**Fig. 13**) are related to magnesium groups well-integrated in hydrated structures such as hydrotalcite.

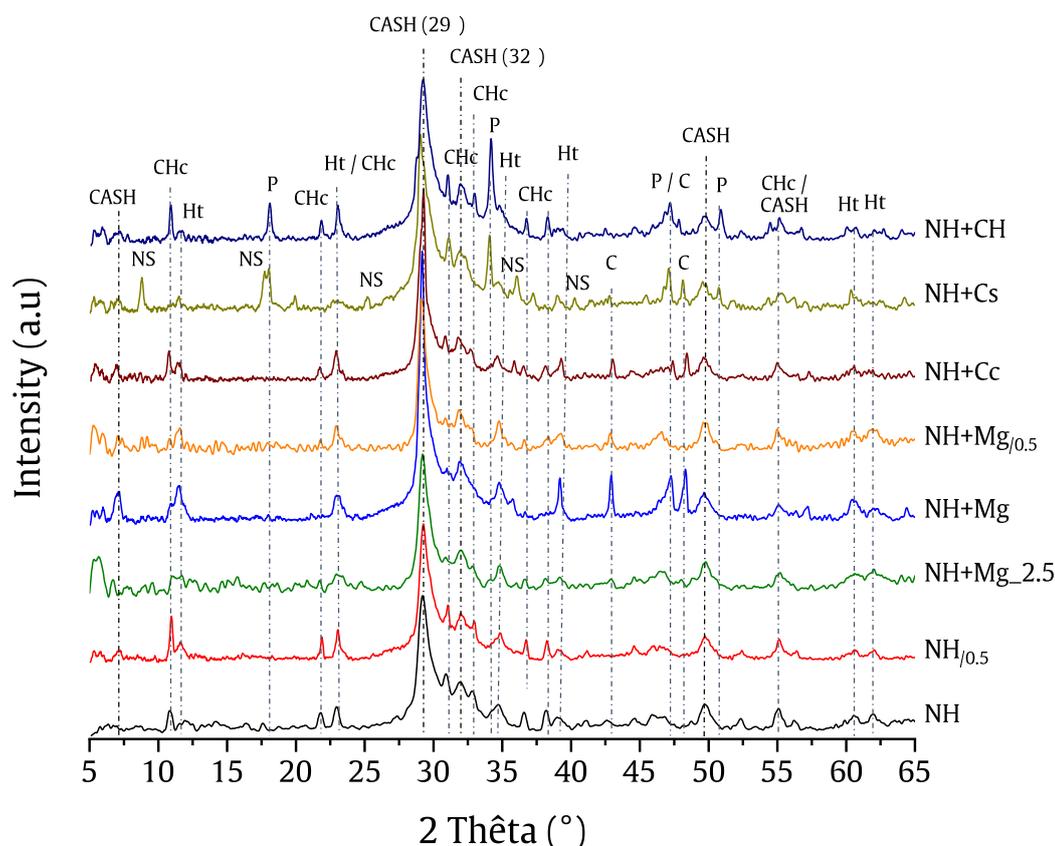


Fig. 14. X-ray diffraction patterns of the samples activated with binary mixtures and of the pure sodium-activated sample at 28 days. C-A-S-H: PDF #00-034-0002, CHc: calcium hemicarboaluminate - PDF#00-041-0221, Ht: hydrotalcite - PDF#00-014-0191, P: portlandite - PDF#00-044-1481, NS: sodium calcium aluminum sulfate hydrate - PDF#00-044-0272 and C: calcite - PDF#01-081-2027.

In the sample activated with an addition of calcium carbonate, a larger amount of calcite is observable but the diffractogram is very similar than the one of pure sodium-activated samples. The presence of calcium sulfate leads to the precipitation of a sodium calcium aluminum sulfate hydrate (NS) and portlandite (P), confirming the observations from infrared spectroscopy (**Fig. 13**). The precipitation of hydrotalcite, but above all of hemicarboaluminate, is hindered while a slight amount of calcite is observable. Finally, the presence of calcium hydroxide in the activating mixture promotes hemicarboaluminate precipitation over hydrotalcite and the excess is present in the form of portlandite.

The relative mass fractions of hydrated and carbonated phases have been evaluated through thermogravimetric analyses. The temperature ranges associated to each phase are presented in **Table 5**.

Table 5: Temperature ranges of the mass losses associated to each identified phase (from XRD analysis). CHc: calcium hemicarboaluminate, Ht: hydrotalcite, P: portlandite, NS: sodium calcium aluminum sulfate hydrate and C: calcite.

Phase	Free Water	C-A-S-H	CHc	NS	Ht	P	Carbonates
Temperature Range (°C)	0 - 100	100 - 170	170 - 280	180 - 300	280 - 415	415 - 500	650 - 900
References	[243,278]	[202,223,243,292,293]	[141,311]	[311]	[163,190,202,223,278,292,294,312]	[197,278,292,313,314]	[165,243,315]

The mass loss associated to each hydrated phase (**Table 6**) and the corresponding relative mass fraction (mass loss / total mass loss) labelled in **Fig. 15** correspond to the mass loss measured in the ranges mentioned in **Table 5**. It should be noted that the relative mass fractions are only semi-quantitative and should be used for comparison purposes between the different samples and not for a precise quantification of the phase fractions, and this for two reasons. The first one is that the effective mass losses of different phases overlap in a broad range of temperatures, especially between 100°C and around 180°C. In this range, water molecules from different phases, more or less bounded into hydrated structures, can be extracted. It could lead to an overestimation of C-A-S-H and CHc contents and to an underestimation of the content of other hydrated phases. The second reason is that for an accurate quantitative estimation of one phase, the exact chemical formula and especially the water stoichiometry should be precisely known to link the water mass loss to the corresponding mass of hydrates. This is not the case in complexes systems such as alkali-activated slag binders. Nevertheless, the calculation presented are consistent with the previous observations made from the other characterization techniques.

Table 6: Total mass loss up to 900°C and mass loss associated to each identified hydrated phase for samples activated with pure sodium hydroxide and with binary mixtures after 28 days of curing.

Formulation	Total mass loss (%)	Mass loss related to each phase (%)						
		Free water	C-A-S-H	CHc	Ns	Ht	P	Carbonates
NH	22.84	4.57	12.21	3.60	-	1.84	0.40	0.22
NH _{0.5}	25.92	5.28	15.47	3.08	-	1.63	0.40	0.06
NH+Mg _{2.5}	25.93	4.75	14.41	3.87	-	2.28	0.42	0.20
NH+Mg	23.97	6.03	11.97	3.04	-	2.47	0.38	0.08
NH+Mg _{0.5}	27.36	6.42	14.40	3.39	-	2.48	0.42	0.25
NH+Cc	21.66	4.24	11.05	3.20	-	1.60	0.31	1.26
NH+Cs	22.12	5.35	11.60	-	2.84	1.39	0.85	0.09
NH+CH	23.64	6.02	10.86	3.69	-	1.73	1.26	0.08

The samples presenting the most important proportion of free water are those with an addition of calcium hydroxide, calcium sulfate and high amount of magnesium oxide (5 wt.%). The addition of water does not significantly increase the amount of free water for both formulations tested (**Table 6**). The total mass loss and the proportion of C-A-S-H are increased and the proportion of CHc and hydrotalcite are decreased as compared to the corresponding formulation with a water ratio of 0.4 (**Fig. 15**). The thermogravimetric analyses confirm the fact that CHc precipitation is also hindered by an addition of magnesium oxide, especially at high magnesium content, and by an addition of calcium sulfate. Besides, the addition of 5 wt.% of magnesium oxide slightly increases the precipitation of hydrotalcite.

Conversely, in the case of a calcium hydroxide addition, the precipitation of CHc is favored over hydrotalcite one. The amount of portlandite formed is increased with an addition of calcium sulfate and is the highest with an addition of calcium hydroxide.

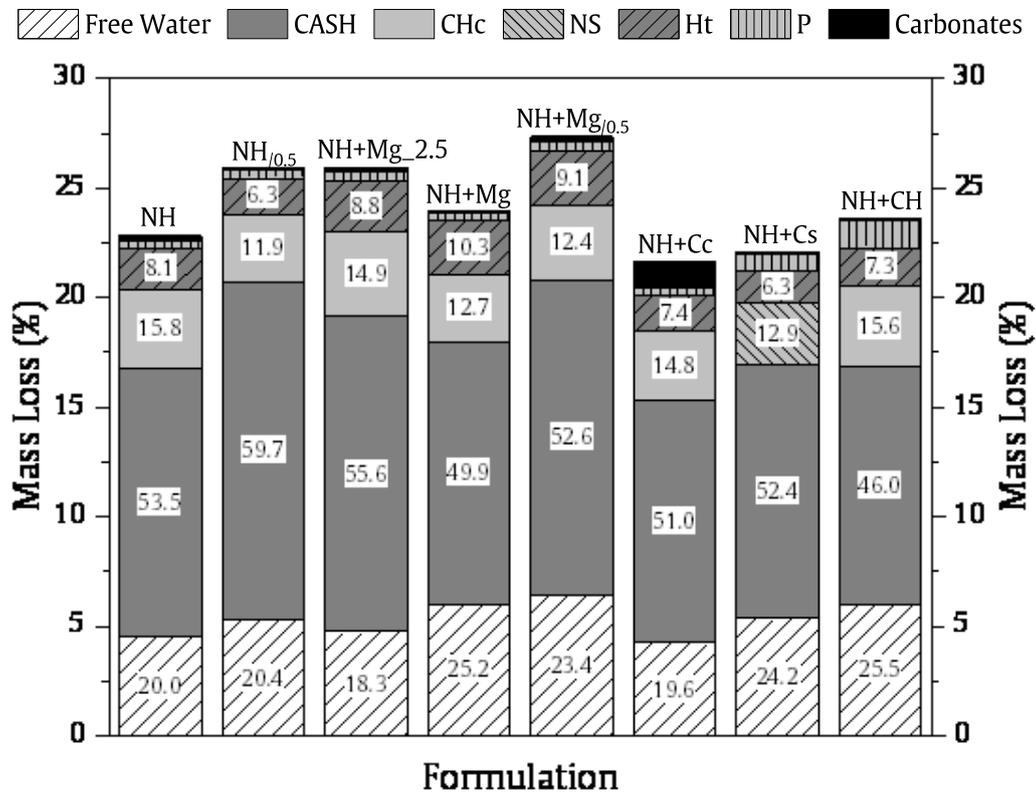


Fig. 15: Semi-quantitative phase distribution of the total mass loss of samples activated with pure sodium hydroxide solution and with binary mixtures at 28 days. The labelled numbers correspond to the percentage of the total mass loss associated to the main phases. CHc: calcium hemicarboaluminate, Ht: hydrotalcite, P: portlandite, NS: sodium calcium aluminum sulfate hydrate and C: calcite.

Fig. 16 shows the SEM observations of samples activated with sodium hydroxide and binary mixtures. The sample activated with sodium hydroxide presents a dense structure of C-A-S-H gel with a honeycomb-like morphology. The sample containing 2.5 wt.% of MgO presents a similar structure with a clearly visible proportion of CHc hydrates incorporated in the C-A-S-H matrix. However, when the MgO content is increased up to 5 wt.%, large and poorly hydrated slag grains are observable. The anhydrous or poorly hydrated slag grains are easily identifiable by their smooth and angular surfaces. These grains are surrounded by a matrix of C-A-S-H and hydrotalcite gel. Slag grains are also observable with the sample activated by calcium hydroxide (NH+CH). This latter presents large platelets of portlandite included in the C-A-S-H and hydrotalcite matrix. The calcium carbonate and calcium sulfate samples present a dense C-A-S-H gel structure containing respectively CHc and NS hydrates. It is worth noting that the NS hydrates seem to have precipitated in very specific sites which could correspond to the presence of initially anhydrous calcium sulfate particles. These observations confirm the nature of hydrated phases as identified by FTIR (**Fig. 13**) and XRD (**Fig. 14**) analyses.

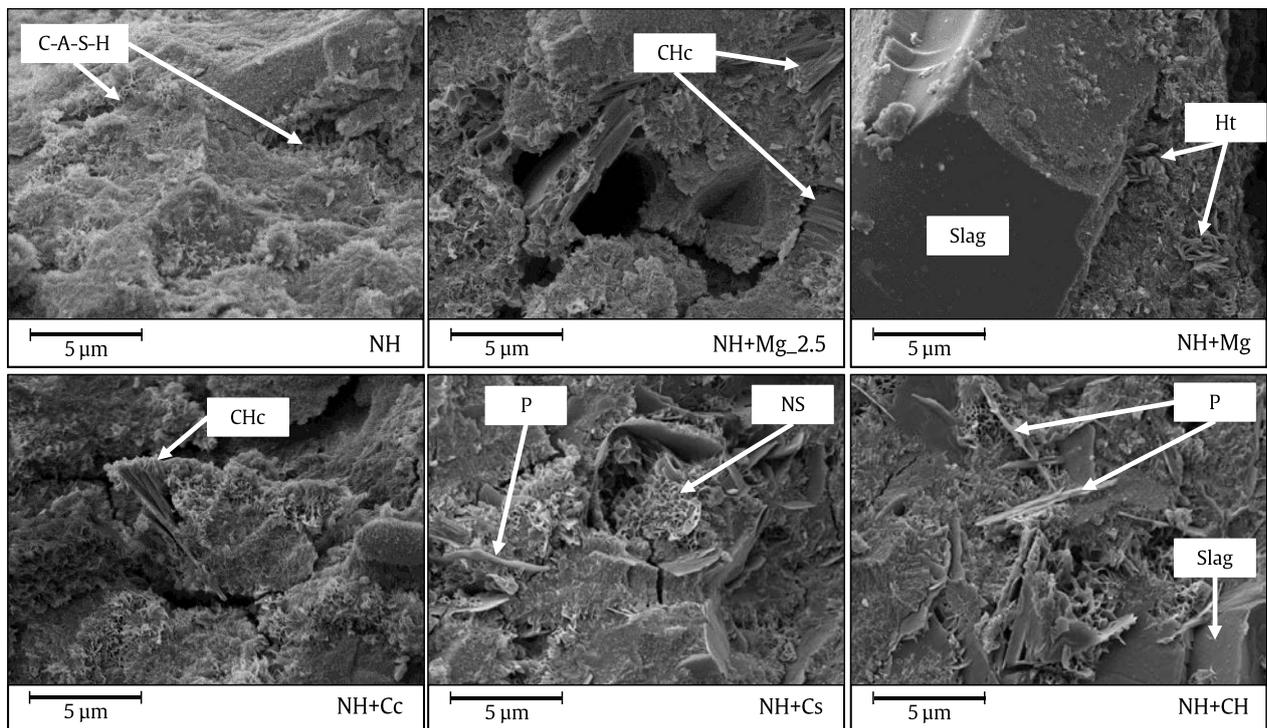


Fig. 16: SEM images at 28 days of samples activated with pure sodium hydroxide and with binary mixtures (see label on the bottom right of each image). CHc: calcium hemicarboaluminate, Ht: hydrotalcite, P: portlandite and NS: sodium calcium aluminum sulfate hydrate.

Concerning the samples activated with an addition of water (**Fig. 17**), the observed C-A-S-H gel structure are less dense than for the other samples. It is mainly due to the presence of large anhydrous slag grains in the structure identifiable in the two concerned samples. In addition to the main C-A-S-H gel, only traces of hydrotalcite or CHc hydrates are noted.

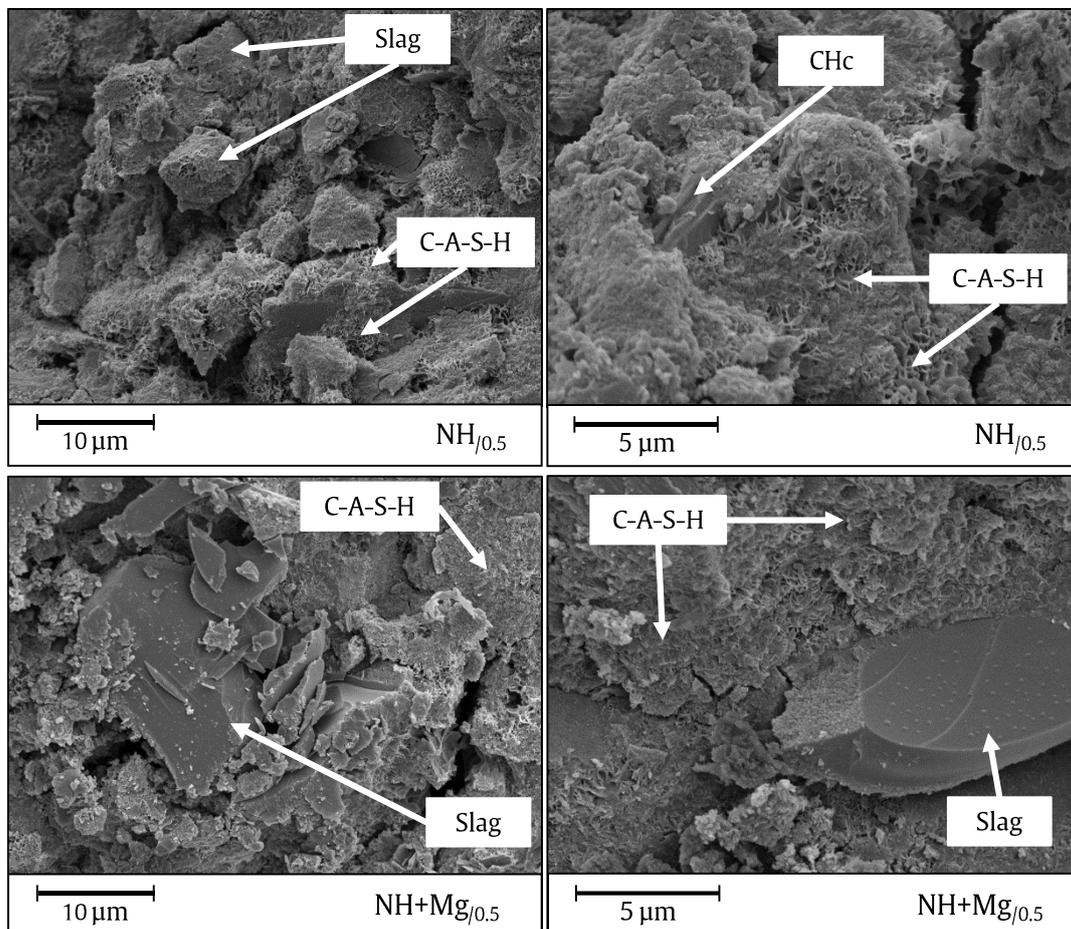


Fig. 17: SEM images at 28 days of samples with water addition. CHc: calcium hemicarboaluminate.

2.2.2. Ternary mixtures

The mechanical properties of the samples activated with ternary mixtures are presented in **Fig. 18**. As for the binary mixtures, the pure sodium-activated sample is taken as a reference (compressive strength after 28 days of 26.4 MPa) and the total sodium concentration of the activating mix is plotted with dark squares for each sample.

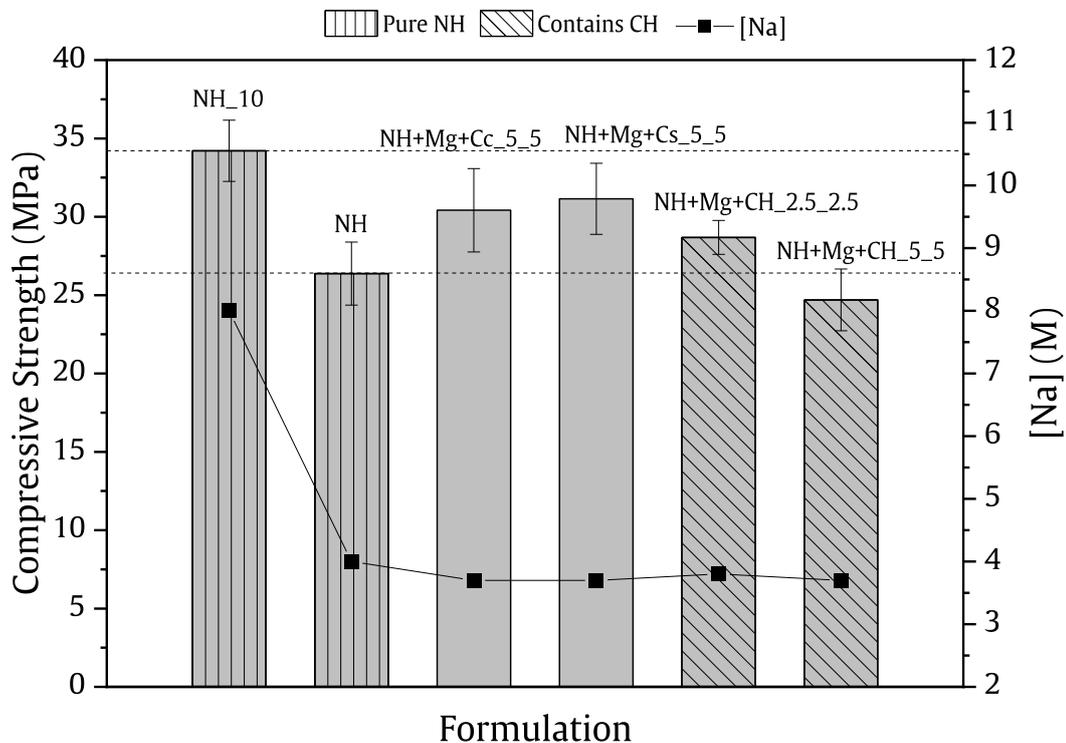


Fig. 18. Compressive strength and effective sodium concentration (square symbols) of samples activated with pure sodium hydroxide and ternary mixtures obtained after 28 days of curing. Straight hatching is for samples activated with pure sodium hydroxide solution and reverse diagonal hatching is for samples activated with an addition of calcium hydroxide. The dashed lines refer to the compressive strength of the NH and NH₁₀ samples (26.4 and 34.2 MPa respectively).

The samples activated with an addition of both magnesium oxide and calcium carbonate (NH+Mg+Cc_5_5) or calcium sulfate (NH+Mg+Cs_5_5) present a higher compressive strength than the reference despite a lower total sodium concentration in the activating mix (-7.5%). The compressive strength increase is about 15% and 18% for calcium carbonate and calcium sulfate respectively. The sample activated with an addition of calcium hydroxide presents a slight increase of the compressive strength (+9%) when the amount of magnesium and calcium hydroxide are kept to a low level (2.5 wt.%). However, these additions become detrimental for mechanical properties when their amount is raised to 5 wt.%.

The infrared spectra of the samples activated with ternary mixture present similar shapes since the main observable bands of absorption are those associated to C-A-S-H (650, 812 and 932 cm⁻¹), hydrated carbonates (1385 cm⁻¹) and free water (1640 cm⁻¹) (**Fig. 19**). The shoulder at 890 cm⁻¹ is associated to the presence of hydrotalcite. Nonetheless, some differences between samples can be pointed out. Considering the sample activated with calcium sulfate, the bands associated to C-A-S-H are less sharp than for the other formulations and the two bands associated to sulfate groups at 592 and 1093 cm⁻¹ are

present, like in the binary mixture containing calcium sulfate (**Fig. 13**). Besides, a band at 1473 cm^{-1} is also present for this sample and, to a lesser extent, for the one containing calcium carbonate. This band is associated to Ca-CO_3 vibrations [237–240] and is not observable in other samples, indicating a modification of the chemical environment of a part of carbonate groups.

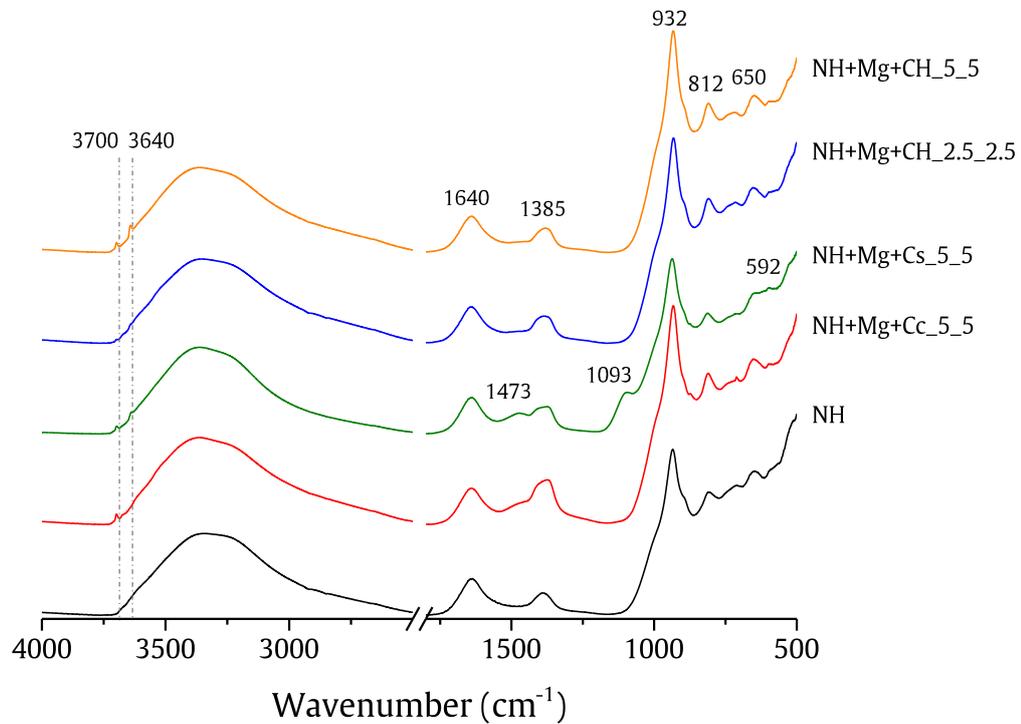


Fig. 19. FTIR spectra between 500 and 4000 cm^{-1} of samples activated with pure sodium hydroxide and with ternary mixtures obtained after 28 days of curing.

As for binary mixtures, the samples containing a magnesium amount superior to 2.5 wt.% present a band at 3700 cm^{-1} related to Mg-OH stretching vibrations (**Fig. 19**). Finally, the Ca-OH vibration band at 3640 cm^{-1} is observable for the sample containing calcium sulfate and for the sample with the highest amount of calcium hydroxide (5 wt.%).

This observation is confirmed by XRD results, since portlandite is identifiable and well defined for these two samples (NH+Mg+Cs_5_5 and NH+Mg+CH_5_5 in **Fig. 20**). As well as for the binary mixtures, the main phases identifiable by XRD for the ternary mixtures are C-A-S-H, CHc and hydrotalcite (Ht) (**Fig. 20**). The main differences with the results obtained for the binary mixtures and for the pure sodium-activated sample lie in the fact that all the samples activated with ternary mixtures contains some calcite (C) and low amount of CHc. Especially, calcite is well crystallized in the samples containing calcium sulfate and calcium carbonate, confirming the infrared observations (**Fig. 19**). The same sulfate-based hydrate detected in the binary mixture containing calcium sulfate is observable in the presence of magnesium oxide and calcium sulfate. No peaks associated to the initial calcium sulfate nor to magnesium oxide are detected.

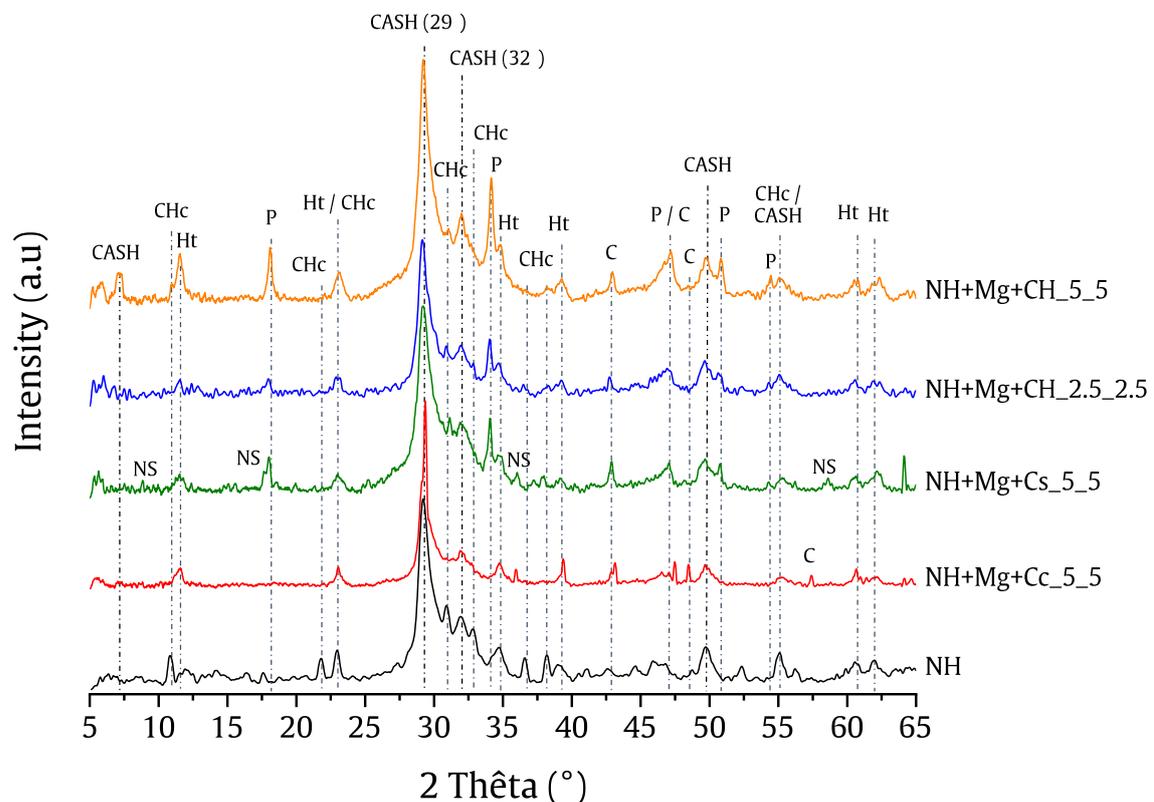


Fig. 20. X-ray diffraction patterns of the samples activated with ternary mixtures and of the pure sodium-activated sample at 28 days. CHc: calcium hemicarboaluminate, Ht: hydrotalcite, P: portlandite, NS: sodium calcium aluminum sulfate hydrate and C: calcite.

The thermogravimetric analyses of the samples activated with ternary mixtures are presented in **Table 7** and **Fig. 21** with the pure sodium-activated sample for comparison.

Table 7: Total mass loss up to 900°C and mass loss associated to each identified phase (from XRD analysis) for samples activated with pure sodium hydroxide and with ternary mixtures after 28 days of curing.

Formulation	Total mass loss (%)	Mass loss related to each phase (%)						
		Free water	C-A-S-H	CHc	Ns	Ht	P	Carbonates
NH	22.84	4.57	12.21	3.60	-	1.84	0.40	0.22
NH+Mg+Cc_5_5	24.10	4.72	14.46	-	-	3.11	0.37	1.44
NH+Mg+Cs_5_5	22.87	5.02	13.09	-	2.34	1.79	0.38	0.25
NH+Mg+CH_2.5_2.5	24.72	5.10	12.25	3.63	-	2.34	0.82	0.58
NH+Mg+CH_5_5	22.76	5.43	10.92	2.89	-	2.39	0.97	0.16

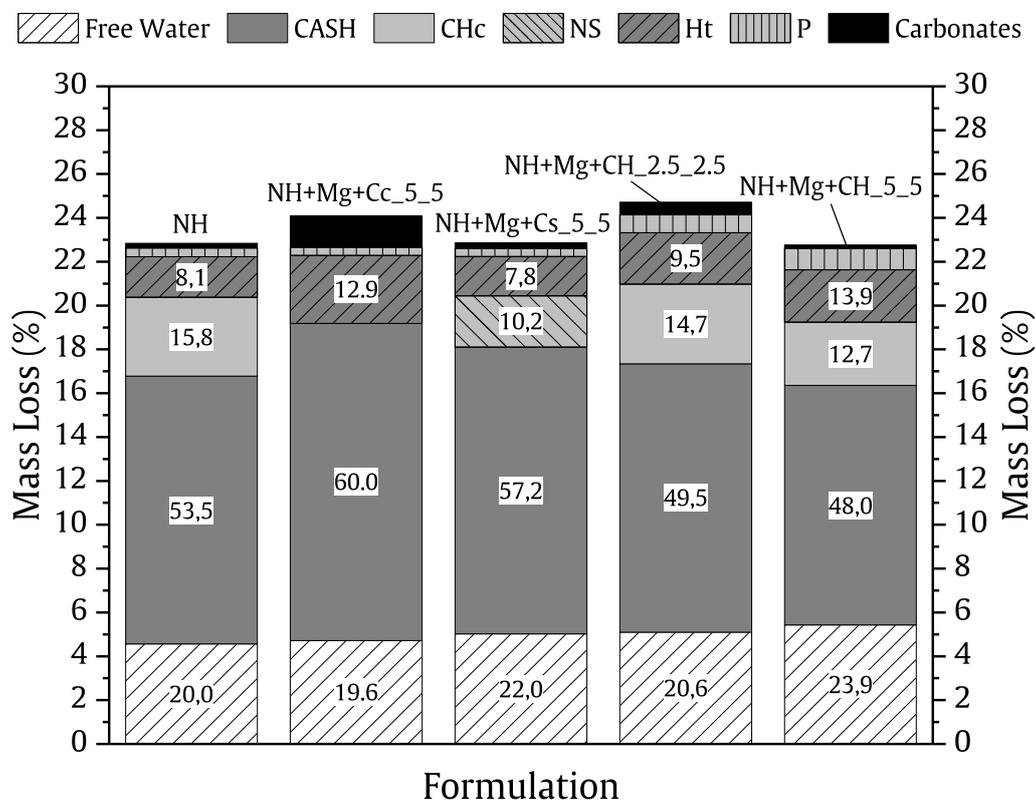


Fig. 21. Semi-quantitative phase distribution of the total mass loss of samples activated with pure sodium hydroxide solution and with ternary mixtures at 28 days. The labelled numbers correspond to the percentage of the total mass loss associated to the main phases. CHc: calcium hemicarboaluminate, Ht: hydrotalcite, P: portlandite, NS: sodium calcium aluminum sulfate hydrate and C: calcite.

The total amount of free water is slightly higher for the samples containing calcium sulfate and 5 wt.% of calcium hydroxide. The obtained mass losses are similar than the ones measured for the samples activated with binary mixtures (Fig. 15). C-A-S-H amount is lower for the samples containing calcium hydroxide. The addition of magnesium oxide in combination with calcic activators promotes the precipitation of hydrotalcite over CHc in all the samples. The lower proportion of hydrotalcite for the sample with calcium sulfate can be explained by the presence of the sodium calcium aluminum sulfate hydrate.

The SEM observations of the samples activated with ternary mixtures are shown in (Fig. 22). They all present highly dense C-A-S-H gel structure combined with varying amount of complementary phases. Few carbonates are observable in the sample activated with calcium carbonate (NH+Mg+Cc_5_5) along with well-integrated hydrotalcite phases. The honeycomb-like structure of the C-A-S-H is clearly observable in the calcium sulfate-containing sample (NH+Mg+Cs_5_5) as well as portlandite and NS hydrates. The impact of magnesium oxide and calcium hydroxide contents on the microstructure are also visible using SEM observations. Although the two samples present a dense C-A-S-H gel matrix, the sample with low complementary activators contents (NH+Mg+CH_2.5_2.5) present a relatively high amount of well crystallized CHc hydrates. However, when the activators contents increase (NH+Mg+CH_5_5), the amount of calcite and portlandite precipitation is also increased. Besides, poorly hydrated slag grains are noted in this sample.

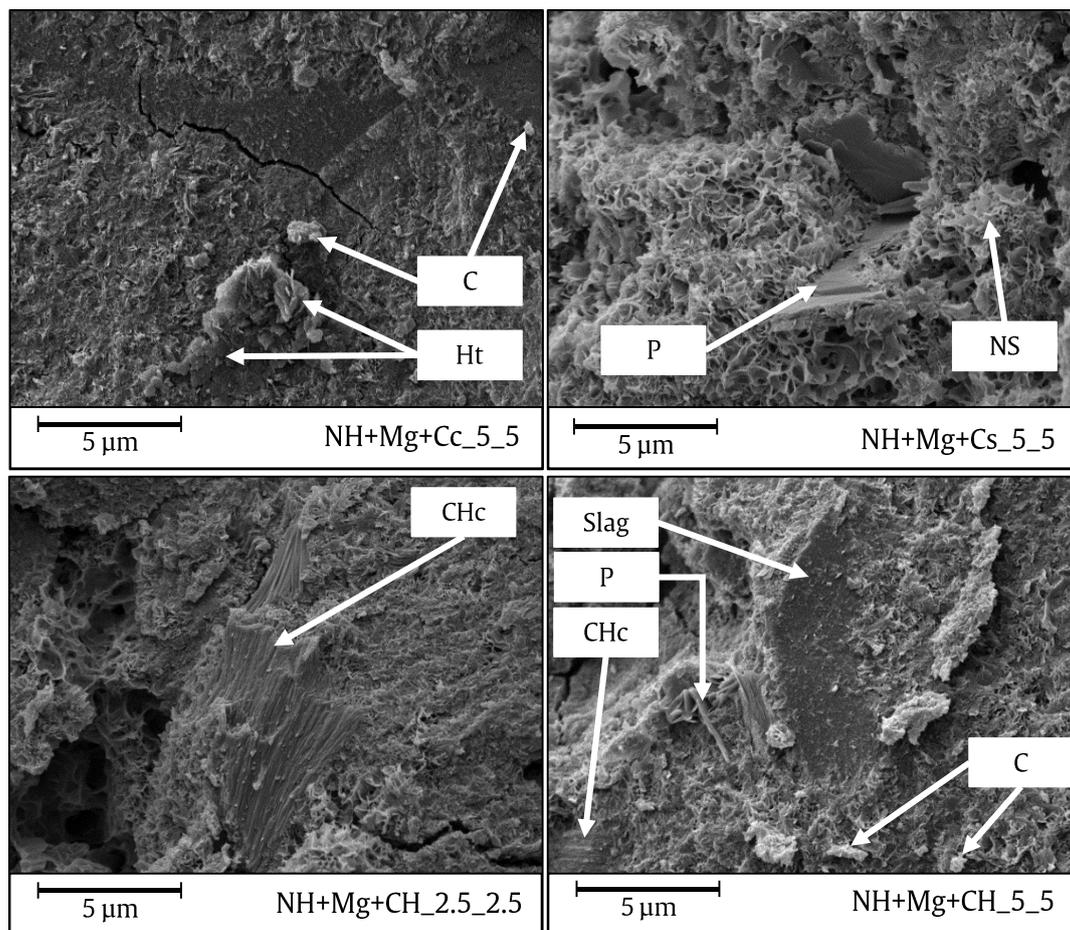


Fig. 22: SEM images at 28 days of samples activated with pure sodium hydroxide and with ternary mixtures. CHc: calcium hemicarboaluminate, Ht: hydrotalcite, P: portlandite, NS: sodium calcium aluminum sulfate hydrate and C: calcite.

2.3. Discussion

The addition of complementary activators impacts both the compressive strength (**Fig. 12** and **Fig. 18**) and the nature and relative proportions of hydrates formed during slag hydration (**Fig. 15** and **Fig. 21**). However, whatever the chemical nature and the amount of complementary activators studied in this work, the overall microstructure of the hydrates assemblage is not significantly modified for binary (**Fig. 13**) or ternary mixtures (**Fig. 19**). The main hydrated phases formed are a relatively dense C-A-S-H gel, with very similar chemico-physical microstructure, containing various amount of hydrotalcite and hemicarboaluminate hydrates (**Fig. 14** and **Fig. 20**). This result stands even for ternary mixtures for which the total mass of complementary activators is higher than the one of sodium hydroxide. This emphasizes that, under these conditions, slag hydration is mainly conducted by the sodium concentration of the activating solution.

Impact of higher water content

Indeed, the addition of water up to a fraction of 0.5 to the dry mass leads to a decrease of 20% in sodium concentration (**Table 3**) which is clearly detrimental for the mechanical performances (**Fig. 12**). Nonetheless, the total amount or the relative proportion of free water observed in the concerned samples is not significantly higher than the samples with a 0.4 water ratio (**Fig. 15**). Then, the decrease in compressive strength is not only associated to an excess of water but to the decrease in activators concentration. The reduction of the activator concentration leads to a lower extent of hydration which is clearly visible on SEM observations by the presence of poorly hydrated slag grains at 28 days (**Fig. 17**). The reduction of the extent of hydration is also associated to a decrease in hemicarbonate and hydrotalcite fraction in the hydrates assemblage, as already showed in [272]. Thus, the reduction of sodium concentration in the activating solution hinders the activation process, leading to a lower proportion of hemicarbonate and hydrotalcite and to lower mechanical properties. It is worth noting that the pH value is estimated sufficiently high in all the samples, which suggests that the sodium concentration is a critical parameter over pH value for slag activation. This result is consistent with other studies where a reduction of the Na₂O content, in the range of 3-6% of slag mass, led to a significant decrease of compressive strength at 28 days [215,216]. Besides, the authors have shown in a previous work [272] that a concentration of 4 M is in the lower range for a satisfactory activation of slag, thus a further reduction is expected to be critical for slag hydration.

The use of complementary activators promotes or hinders precipitation of specific phases depending on their amount and on their chemical nature. This is one of the reasons why a similar sodium concentration in the activating solution with different complementary activators, for binary (3.8 M) or ternary mixtures (3.7 M), does not lead to similar compressive strengths (**Fig. 12** and **Fig. 18**).

Effect of calcic activators addition

Considering the different molar mass of these activators, the molar addition of calcium per gram of slag is as follows for an activator addition of 5 wt.%: CS = 0.367 mmol/g; Cc = 0.499 mmol/g; CH = 0.675 mmol/g. Nonetheless, the concentration of effectively active calcium cations dissolved in the solution, which could participate to slag dissolution and hydrates precipitation, depends on the solubility of each activator in the highly alkaline medium of the activating solution (pH = 13.6). In addition to the high pH value of this solution, the high concentration in alkali (> 3M) plays an important role in the solubility behavior of these compounds. The solubility of CH decreases significantly with increasing sodium concentration in solution [297]. However, the solubility of CS increases with pH value above 11.0 [316] and the one of Cc increases significantly with alkali concentration [317]. The good solubility of these activators is shown by the fact that no traces of initial Cc or CS were found in the samples (**Fig. 14** and **Fig. 20**). So that, the activating potential of each activator appears as not directly related to the total calcium amount in the mix but strongly depends on its chemical nature.

Effect of calcium hydroxide addition

The addition of calcium hydroxide is detrimental for mechanical performances in binary (**Fig. 12**) and ternary mixtures, especially when its amount is superior to 5 wt.% (**Fig. 18**). These samples present a higher amount of portlandite than other formulations (**Fig. 15** and **Fig. 21**) and the addition of calcium hydroxide promotes the precipitation of CHc and hinders precipitation of hydrotalcite (**Fig. 14**). The high amount of portlandite is associated to a low dissolution of complementary calcium hydroxide, which is explained by a pH value of the pore solution superior to the equilibrium pH value of portlandite (12.5). Moreover, the common ion effect due to the high sodium concentration in the solution prevents calcium hydroxide dissolution [297]. The low dissolution of the complementary activator, along with the water addition due to its use in a dry form, can result in a low concentration in activating ions in the solution, leading to a low extent of hydration. This assumption is supported by the presence of poorly hydrated slag grains noted by SEM (**Fig. 16**). The preferential precipitation of CHc over hydrotalcite is also associated to a lower extent of hydration [272] which explains the lower mechanical properties measured.

Effect of calcium sulfate addition

The addition of calcium sulfate is beneficial for mechanical properties when used with magnesium oxide in ternary mixture (**Fig. 18**). It is worth noting that the measured average compressive strength of this formulation (31.2 MPa) is close to the one measured on a sample of the same slag activated with pure sodium hydroxide in the same conditions and 10 wt.% of Na₂O (34.2 MPa) [272]. The partial substitution of sodium hydroxide by calcium sulfate allows therefore to maintain equivalent mechanical properties while decreasing the sodium hydroxide amount needed. The presence of calcium sulfate hinders both CHc and hydrotalcite precipitation in favor of NS hydrates and calcite, whether in binary (**Fig. 14**) or ternary mixtures (**Fig. 20**). The aluminum dissolved from slag grains is then preferentially precipitated in sulfate than carbonate hydrates. Unlike the activation with sodium sulfate [141,165,223], no traces of ettringite have been found in these samples. This observation is attributed to the high pH value of the pore solution since ettringite is stable over the range of pH value between 10.7 and 13.0 [224]. It is worth noting that NS phase consumes a part of dissolved sodium which is no more available for slag dissolution nor integrated in C-(N)-A-S-H gel.

Effect of calcium carbonate addition

The addition of calcium carbonate enhances slag activation in binary and ternary mixtures. This is shown by the higher mechanical results (**Fig. 12** and **Fig. 18**) and the lower total and free water mass losses of the corresponding samples (**Fig. 15** and **Fig. 21**). Activation with calcium carbonate leads to the highest mechanical properties for binary (30.7 MPa) mixes and almost highest for ternary (30.4 MPa) mixtures. It does not seem to promote a specific phase precipitation when used in binary mixtures. However, calcium carbonate promotes hydrotalcite and prevents CHc precipitation when used in complement of magnesium oxide (**Fig. 21**), which is correlated to the development of higher mechanical properties (**Fig. 18**). Furthermore, these observations on the hydrates assemblage have been correlated, in a previous work [272], to a higher extent of hydration and was especially observed with Na₂O content superior or equal to 10 wt.% of slag mass. The combined use of calcium carbonate and magnesium oxide seems then to favor slag activation in a similar way than an increase in Na₂O content. These results are also promising in the objective of the reduction of the sodium hydroxide amount needed.

Effect of magnesium oxide addition

The use of magnesium oxide promotes the precipitation of hydrotalcite (**Fig. 15**). When MgO amount is increased to 5 wt.% of slag mass, the addition is detrimental for the mechanical strength because of the reduction in sodium concentration (-5%) due to the water addition needed to ensure a W/S of 0.4 as

MgO is added in a dry state (**Table 3**). The extent of hydration is then reduced. This is observable by a higher amount of free water (**Fig. 15**) and the presence of anhydrous slag in the sample (**Fig. 16**).

The use of a calcic activator in addition to MgO in ternary mixes leads to similar or higher mechanical properties than the reference (**Fig. 18**). In this case, it is assumed that the calcic activator makes up for the decrease in sodium concentration and promotes a good dissolution, and thus activation, of the slag. This assumption is based on the high amount of hydrotalcite detected in these samples (**Fig. 21**) and on the dense hydrated microstructures observed by SEM (**Fig. 22**). The high amount of hydrotalcite precipitated, instead of CHc, has been correlated to a higher extent of hydration in a previous work [272].

Environmental impact

The results of the LCIA in terms of global warming potential (GWP) shows that all the binary mixtures present a lower impact than the NH_10 formulation (**Fig. 23.a**), which is one of the aims of this work. Especially, NH+CS and NH+Cc present an impact just slightly higher than the NH formulation (5 wt.%). This result lies on the fact that the CS and Cc production present the lowest GWP impact among the activators used (**Table 2**). However, the ternary mixtures contain MgO, which GWP impact is similar to that of NaOH (**Table 2**). Therefore, the GWP of the ternary mixtures are similar or even higher than the one of NH_10 formulation, especially in the case of NH+Mg+CH formulation which combines the relatively important impact of MgO and Ca(OH)₂ production (**Fig. 23.a**).

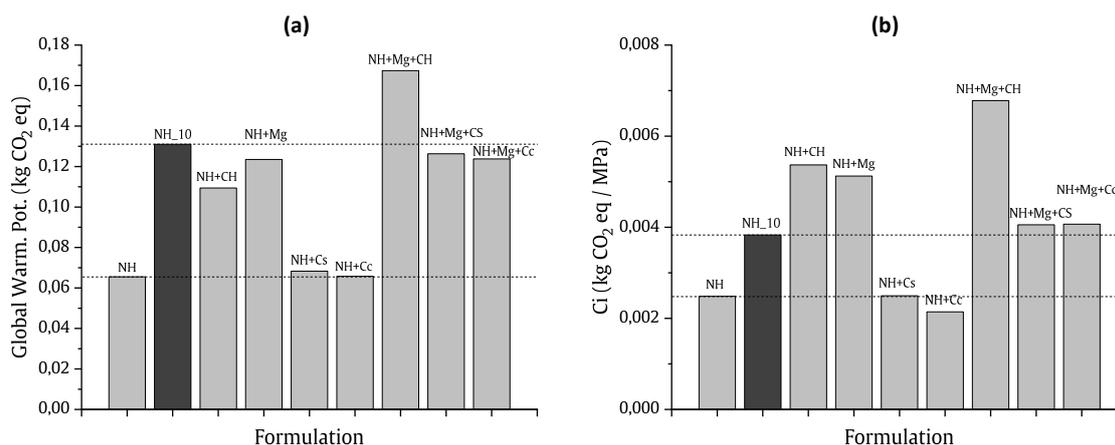


Fig. 23: (a) Global Warming Potential (kg CO₂ eq) and (b) CO₂ intensity (Ci) of the main formulations. The values are given for the activation of 1 kg of slag.

For comparison purpose among the formulations, we can consider the CO₂ intensity indicator (Ci) [142,145,318] and expressed as the amount of CO₂ emitted per functional unit, which is here the mechanical performance (**Fig. 12** and **Fig. 18**). The Ci of each formulation are given by (2):

$$Ci = \frac{GWP (kg CO_2 eq)}{Compressive Strength (MPa)} \quad (2)$$

It is worth noting that the Ci value for the NH_10 formulation is less than twice higher than the NH formulation (5 wt.%) (**Fig. 23.b**). It emphasizes the non-linear mechanical improvement achieved with increasing sodium hydroxide concentration [272].

Finally, only two formulations result in lower Ci than the NH_10 formulation: NH+CS and NH+Cc (**Fig. 23.b**). The NH+CS formulation presents a similar Ci to the NH formulation, so that the increase in GWP impact due to the addition of CS is balanced by an increase in compressive strength. Likewise,

for the NH+Cc formulation, the mechanical performance improvement is higher than the GWP impact increase, resulting in a lower C_i value than the NH formulation. The NH+Mg+CS and NH+Mg+Cc formulations present similar C_i values than the NH_10 formulation. It underlines the fact that the mechanical improvement is not sufficient for these formulations to be interesting regarding NaOH substitution. Besides, three formulations present higher C_i values than the NH_10 formulation, especially due to the detrimental impact on compressive strength of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and MgO additions (**Fig. 12** and **Fig. 18**).

In the same way that the CO_2 indicator, the environmental performance indicator (EPI) can be expressed for all the environmental indicators studied with (3):

$$EPI = \frac{\text{Total Impact}_i}{\text{Compressive Strength (MPa)}} \quad (3)$$

The Epi values (**Fig. 24**) allow to estimate the global environmental impact of a formulation which is not only focusing on the global warming potential impact. For comparison purpose, the Epi values of each indicator presented are normalized on the results obtained on all formulations. It mainly underlines that the use of high amount of sodium hydroxide (NH_10 formulation) has a non-negligible impact regarding fundamental issues such as Human Toxicity, Eutrophication or Ozone Layer depletion. The use of MgO and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ have also a relatively important impact regarding the majority of the indicators. Finally, the NH+Cc formulation present lower Epi values for all of the indicators.

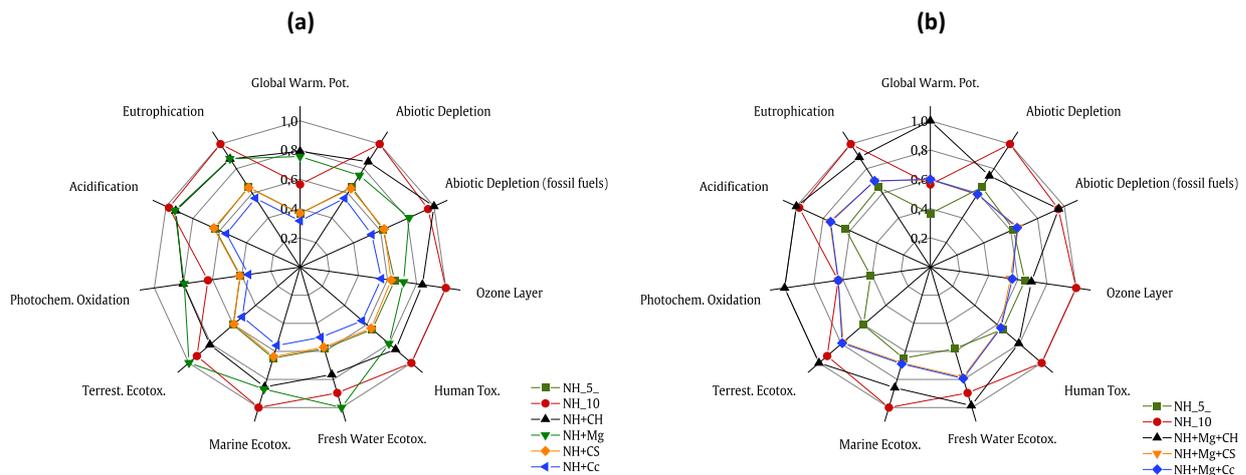


Fig. 24: Normalized EPI values obtained for each environmental indicator for (a) binary and (b) ternary mixtures.

2.4. Partial Conclusion

Considering the results presented in this work, the main following conclusions can be drawn:

- Slag activation is mainly driven by the sodium concentration in the activating solution. Thus, it seems more appropriate to refer to the activators as their molar concentration in the solution rather than as their dry percentage of slag mass,
- The nature and amount of the complementary activator impact the extent of hydration, the nature and the proportion of the hydrated phases,

- The use of appropriate complementary activators, such as calcium carbonate (Cc) or calcium sulfate (CS), can help optimizing sodium hydroxide slag activation by increasing the extent of reaction and the mechanical properties (up to 18% with respect to a NaOH activation at 5 wt.%). The mechanical properties obtained were close to the one measured on the same slag with 10 wt.% of Na₂O, which is promising for a significant reduction of the sodium hydroxide content,
- The efficiency of the complementary activator used mainly relies on its chemical nature and its dissolution behavior in presence of highly concentrated sodium hydroxide solutions, which explains the positive effect of a Cc or CS addition due to an increased solubility with alkali concentration. These results also underline the relevance of using complementary calcic activators to improve the mechanical performances,
- The use of Cc allows to achieve better environmental performances, regarding all the environmental indicators studied including the global warming potential impact. Those could be probably enhanced with an optimization of the NH/Cc weight ratio.

These conclusions support the efficiency and the relevance of using complementary activators to optimize slag hydration while enabling a partial decrease in sodium hydroxide content needed to trigger a satisfactory activation.

3. General Conclusion

The study of the main features of slag hydration enabled to determine a relevant range of activating solution concentration and to identify the composition of hydrates formed depending on this concentration. Especially, an activating solution with a sodium concentration from 4 to 12 M will be selected for the next chapters. A 4 M activating solution is a minimum to achieve a satisfactory activation of the slag and the concentration above 12 M is detrimental because of induced carbonation. Finally, the following work will focus on a pure sodium hydroxide activation to optimize the binder phase properties and to limit the parameters of formulations. It has been shown in what extent slag activation could be affected by a reduction in sodium concentration, especially from a mechanical point of view. This point turns out to be crucial when slag activation is considered in the scope of raw earth stabilization, as interactions between the activating solution and the clayey particles are expected through their cationic exchange capacity. Moreover, the choice of the initial activating solution concentration will allow to partially control the microstructure of the hydrates formed, especially regarding portlandite and hydrotalcite precipitation, and to study their interactions with the clayey matrix of raw earth.

Chapitre IV

Stabilized Earth Plasters

<i>INTRODUCTION</i>	143
<i>1. EVOLUTION OF LIQUID LIMIT</i>	144
1.1. Results	144
1.2. Discussion	146
1.1.1 Partial Conclusion	148
<i>2. MICROMECHANICAL STUDY</i>	149
1.2 Materials and Methods	149
1.2.1 Samples Preparation	149
1.2.2 Instrumented Indentation.....	150
1.3 Results	152
1.3.1 Indentation Results for Endogenous-cured Samples	152
1.3.2 Indentation Results with RH Level	154
1.3.3 Porous Structure Characterization.....	158
1.3.4 Microstructural characterization.....	159
1.4 Discussion	167
<i>3. CONCLUSION</i>	170
<i>SUPPLEMENTARY</i>	171

Introduction

This chapter deals with the interactions between the clayey matrix of the raw earth (RE) and the alkaline activating solution through the study of their impact on both the clayey particles and the hydration of slag when mixed to RE.

The high pH and high sodium concentration of the alkaline activating solution are known to modify the electro-physical behavior of the clays present in the RE (see Chap.I – 1.3.2). This impact is firstly assessed through the study of the evolution of the liquid limit of the studied RE with the sodium concentration of the surrounding water. This method is chosen because it is a simple way to study the overall organization of the colloidal fraction of the RE. Besides, this test gives valuable insights into the impact of the activating solution use on the rheological properties of the RE, which is of a great interest to formulated poured earth concretes.

Then, in a second part, the mechanical interactions between the clayey and hydrates matrixes are assessed through micromechanical measurement. The most common tests for the mechanical characterization of RE are unconfined compressive strength (UCS) [7,82,121,123] and triaxial shear stress test [121]. However, a characterization of the mechanical properties at a local scale is needed to study the interactions between hydrates and clayey particles of the RE, which are the active part of RE materials. Instrumented indentation testing is a more appropriate method for that purpose, enabling the determination of hardness (H) and elastic modulus (E) on small size samples [260,265,319]. These mechanical parameters, related to the penetration resistance, can be interpreted as an evaluation of the cohesive forces that develop within the material, especially for granular cohesive-frictional materials like RE [320–322]. Especially, the mechanical characterization is carried out over a large range of hygrometric conditions to study the evolution of mechanical properties with water content in the samples, which is a critical parameter regarding earthen materials [7–10], and enables to assess the efficiency of RE stabilization. To do so, this mechanical characterization is conducted on stabilized earth plasters composed of activated slag and the finest granulometric part of the RE ($< 400 \mu\text{m}$ – see Chap.II – 2.2). The mechanical characterization is also supported by microstructural investigations to study the impact of the presence of clays on slag hydration.

The second part of this chapter presents the results of a recently submitted article.

1. Evolution of Liquid Limit

1.1. Results

The influence of sodium hydroxide addition on the rheological behavior of the RE was studied through the cone penetration test, according to ISO 17892-6 standard [323], which enables to determine the liquid limit of the sample. The procedure of the teste consists in measuring the depth of penetration of a normalized cone only submitted to gravity and positioned just at the level of the surface of the sample (**Fig. 25.a**). After measuring the starting height of the cone (e_0), this one is released during 5 seconds (**Fig. 25.b**). The height of the cone after penetration is measured (e_1) (**Fig. 25.c**) and the penetration depth (e) is given by:

$$e = e_1 - e_0 \quad (4)$$

The test is repeated for increased and controlled water content in the sample. The evolution of the penetration depth with the water content is linear (**Fig. 26**). The liquid limit is defined as the water content in the sample for which the cone penetration depth is equal to 20 mm (**Fig. 26**) [323]. The linear coefficients of the obtained characteristic curves, and therefore the calculated liquid limits depend on the nature of RE (**Table 8**).

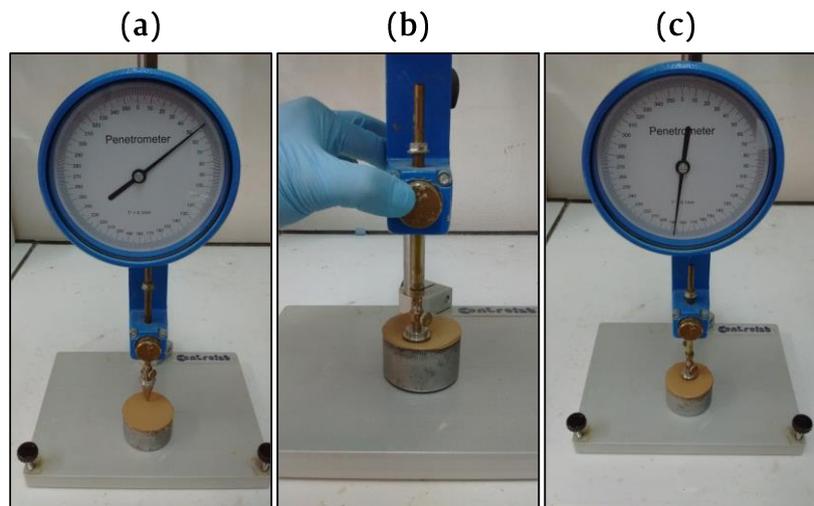


Fig. 25: Photographs of the cone penetration test procedure: (a) measure of the position before penetration (e_0), (b) release of the cone during 5 s and (c) measure of the position after the penetration (e_1).

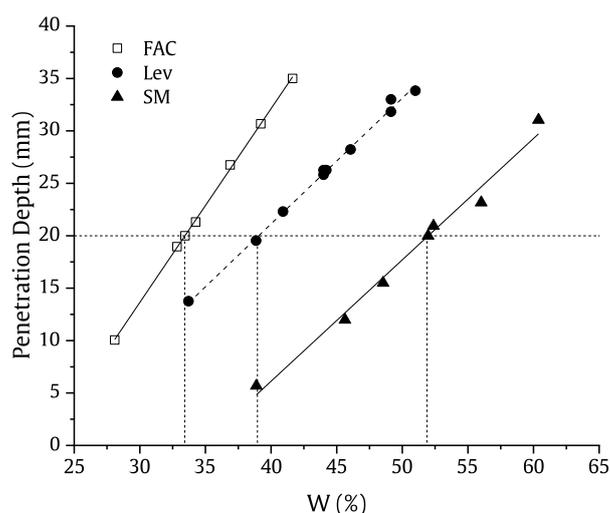


Fig. 26: Cone penetration depth as a function of the water content (W) for the three RE.

The value of the liquid limit shows a satisfactory correlation with the measured methylene blue value (MBV) and cationic exchange capacity (CEC) of each RE (**Fig. 27**) which are parameters that characterized the clayey activity of the RE.

Table 8: Linear equations of depth of penetration (e) with water content (W) and calculated liquid limits (WL) for the three RE.

	FAC	Lev	SM
Linear Equation	$e = 1.85 \cdot W - 41.8$	$e = 1.20 \cdot W - 26.8$	$e = 1.16 \cdot W - 40.19$
Liquid Limit (WL, %)	33.4	39.0	51.9

The liquid limit was also measured with different solutions of sodium hydroxide with different concentrations to study the impact of sodium on RE rheological behavior (**Fig. 28.a**). A similar set of measurements was also performed with an addition of 10 wt.% of slag, firstly added and dry mixed with RE (**Fig. 28.b**). The evolution of liquid limit with sodium concentration depends on the nature of the RE. Regarding, the FAC, the liquid limit is slightly increased when the sodium concentration is equal to 0.5 M and present no evolution with further concentration increase (**Fig. 28.a**). The addition of slag, does not change the evolution of the limit with sodium concentration but the measured values are slightly decreased (**Fig. 28.b**) as compared to the pure RE (**Fig. 28.a**). Although SM presents higher liquid limits than Lev, their respective evolutions with sodium concentration both present a maximum at 0.5 M, either without (**Fig. 28.a**) or with slag (**Fig. 28.b**). Nonetheless, whereas SM liquid limits at sodium concentration superior to 1 M are inferior to the value in pure water without or with slag addition, the evolution of Lev RE depends on the presence of slag. With no slag, the liquid limit at sodium concentration superior to 1 M remain higher than the value in pure water (**Fig. 28.a**). In the case of slag addition, the values at high concentration similar than the one in pure water (**Fig. 28.b**). It is worth noting that their liquid limits tend to similar values at high sodium concentration. The slag addition decreases the liquid limits for all RE and considering all sodium concentrations.

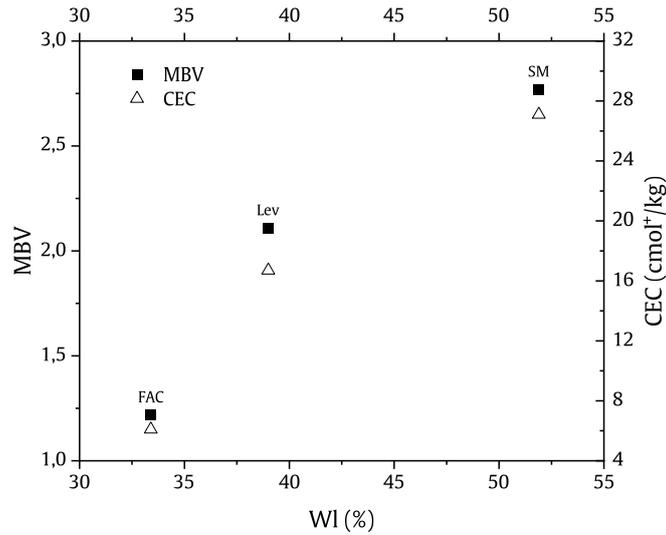


Fig. 27: Evolution of the liquid limit with the methylene blue value (MBV) and cationic exchange capacity (CEC).

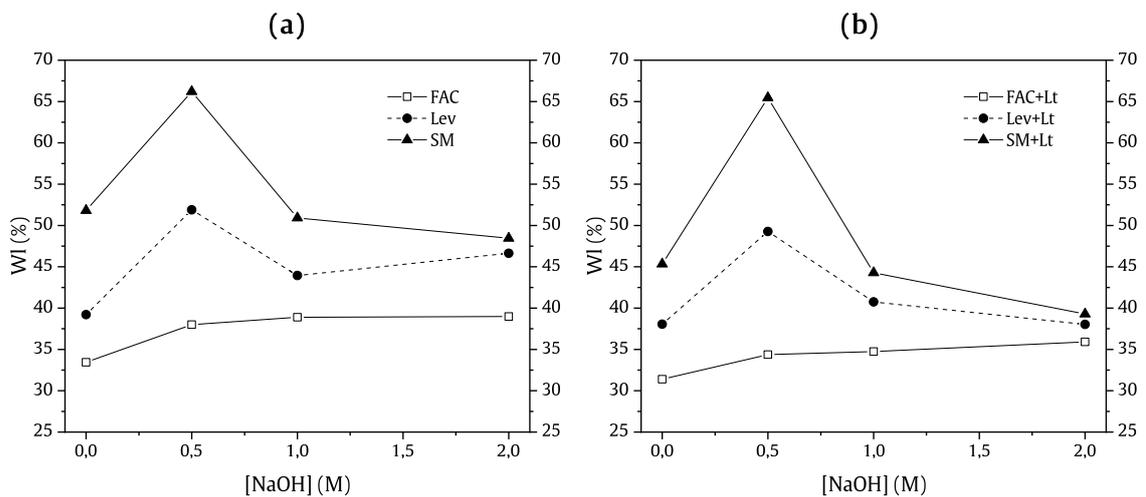


Fig. 28: Evolution of the liquid limit (WL) with the NaOH concentration of the solution for (a) the three RE and (b) the three RE with 10 wt.% of slag.

1.2. Discussion

The liquid limit of a RE mainly depends on the overall organization of its particles and their interactions as well as the ability of the clay fraction to uptake water, especially in the interlayer space between clay sheets. The more the water retention in clayey particles, the lesser the water content which takes part in the overall flow behavior of the particles. This is the reason why the liquid limit is correlated to the clayey activity of the RE (Fig. 27) and thus why SM shows the highest liquid limit and FAC the lowest (Table 8 and Chap.II – 1.2.4). Moreover, the overall organization of the clayey particles impacts the flow behavior of the RE since the presence of large flocs hinders the flow and trapped water between them whereas the dispersion of the particles favors the flow by facilitating the movement of the particles in the surrounding water. Therefore, the dispersion of the particles tends to lower the water content needed to flow and thus the liquid limit of the RE.

The evolution of the liquid limit with increased sodium hydroxide addition is significantly different for the FAC than for SM and Lev. This is due to the fact that the former has a low clay content which is composed of clays with low specific surface area and low water sensitivity such as kaolinite or muscovite whereas the two other earths have higher clay contents which are partly composed of smectites, a swelling clay with high specific surface area and high water sensitivity (see Chap. I – 1.3.1).

The increase in liquid limit with sodium hydroxide addition observed for the FAC (**Fig. 28**) is therefore associated to the flocculation of the particles due to interactions between Na^+ and the negatively charged muscovite layers. Besides, the high pH value of the solutions (> 12.5) induces the deprotonation of the hydroxyl groups present at the broken edges of the kaolinite or muscovite sheets [23,34] and thus the presence of a negative charge on these sites able to interact with Na^+ . In these conditions, the formation of flocs due to edge-face flocculation [34,231], and referred as electrostatic flocculation (**Fig. 29.a**), of the clayey particles is favored and explains the increase in liquid limit. The low clay content in the FAC involves a rapid saturation of the interacting sites with sodium content and explains why the liquid limit does not evolve anymore for sodium concentrations superior to 1 M.

The same observations can be made regarding SM and Lev for sodium concentration up to 0.5 M (**Fig. 28**). The increase in liquid limit is higher than for the FAC due to higher clay contents. However, and unlike what is observed with the FAC, a further increase in NaOH concentration leads to a decrease of the liquid limit. As mentioned above this is associated to a more deflocculated state of the particles. The increase in sodium concentration between the clay sheets, made possible in SM and Lev due to higher clay contents and to the presence of smectite, favors water penetration between them due to osmotic effect [5,26] (**Fig. 29.b**) which has a deflocculating effect.

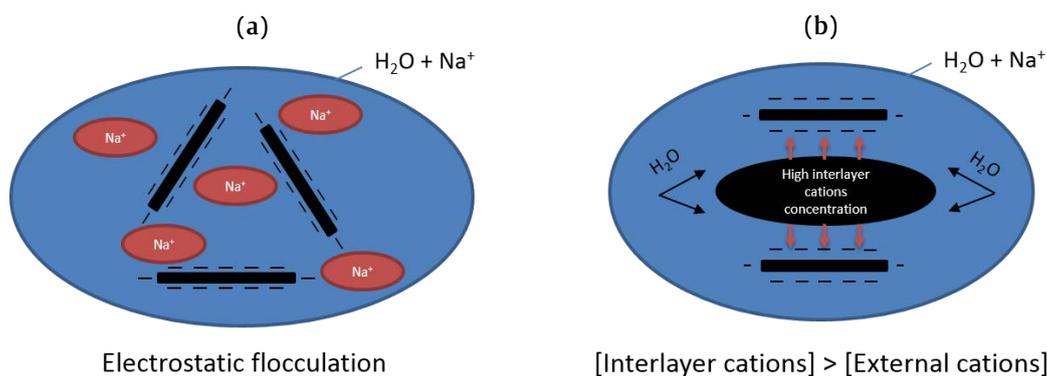


Fig. 29: Schematic representation of (a) the electrostatic flocculation and (b) the osmotic effect.

The higher sodium uptake for Lev and SM is pointed out by measuring the content of exchanged cations when the RE is immersed in a sodium hydroxide solution of 0.5 M during one hour with a liquid to solid ratio equals to 5 and following an equivalent procedure than for the CEC measurements [250] (**Fig. 30**). Besides, it shows that sodium is preferentially adsorbed over calcium, released during the test. The potential replacement of a bivalent cation by a monovalent one decreases even further the attractive interactions between clay sheets (see Chap. I – 1.3.2). It is worth noting that, considering the low calcium release measured with the FAC, which are the RE with the highest calcite content, the calcium release is not attributed to calcite dissolution.

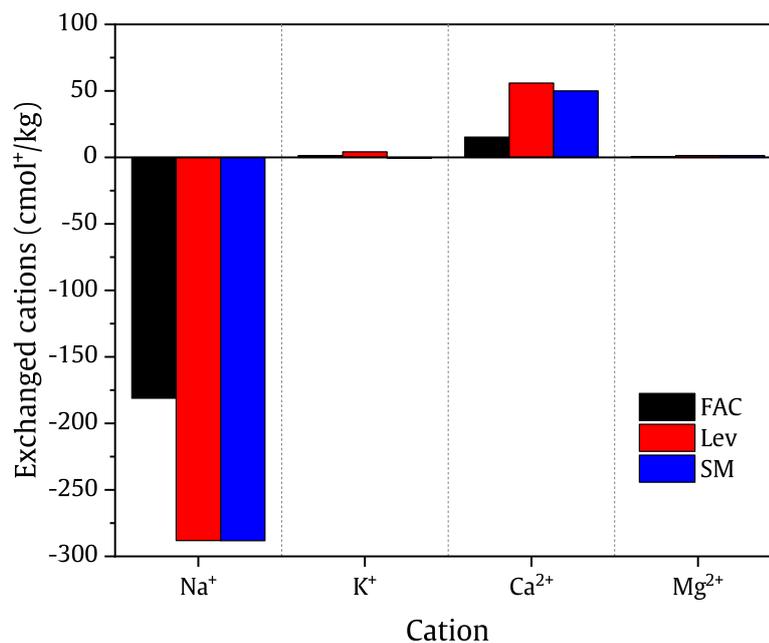


Fig. 30: Exchanged cations measured by ICP in a 0.5 M-NaOH solution in which each RE was immersed for 1h and with a liquid to solid ratio of 5. The cations concentrations are compared to a blank experiment with no immersed sample. Negative values refer to adsorbed species.

1.1.1 Partial Conclusion

The addition of sodium hydroxide, through the use of an alkaline activating solution needed for slag hydration, modifies the electro-physical interactions between clays and therefore their microstructural organization and so the overall flow behavior of the RE. In the case of RE with an intermediate (Lev) or high clay content (SM) sodium concentrations superior to 1 M lead to a decrease in liquid limit through deflocculation attributed to osmotic effect. Finally, the decrease in liquid limit is an interesting factor to reduce the water content needed to formulate a poured earth concrete.

2. Micromechanical Study

2.1. Materials and Methods

2.1.1. Samples Preparation

The samples are prepared and casted following the protocol presented in Chap.II – 2.2. The alkaline solutions used for slag activation are two sodium hydroxide (NaOH) solutions of 4 and 12 M. These concentrations are chosen according to the results obtained in the Chap.III. The 4 M solution is considered to be just above the minimal concentration needed to obtain a satisfactory activation of the slag. However, in these conditions the activation is not considered as optimal. Conversely, the 12 M solution is just above the optimal concentration and corresponds to a slight excess in sodium concentration.

The evolution of mechanical properties as a function of moisture content is studied on four particular formulations (**Table 9**) by conditioning the samples in five different hygrometric atmospheres by using saturated hygroscopic salt solutions (**Table 10**). After the 28 days of curing in endogenous conditions, samples are unsealed and moved to sealed boxes of different humidity levels and constant temperature ($23 \pm 1^\circ\text{C}$).

Table 9: List of the formulations studied in different hygrometric conditions and the associated sodium concentrations in the samples after mixing. RE* (raw earth) stands for: FAC (Fines argilo-calcaires), Lev (Levens) or SM (St-Martin). The water to slag and water to RE mass ratio are both equal to 0.4.

Nomenclature	Slag / RE (wt.%)	[Na] _{solution} (M)	Na ₂ O / RE* (wt.%)	[Na] _{sample} (M)
RE*_0_12M	0	12	2.25	1.81
RE*_5_12M	5	12	0.75	0.58
RE*_15_4M	15	4	0.75	0.53
RE*_15_12M	15	12	2.25	1.58

Table 10: Humidity levels and associated saturated salt solutions used for the RH controlled boxes at 23°C.

Relative Humidity (RH)	Saturated solution	Chemical formula
33 ±1%	Magnesium chloride	MgCl ₂
45 ±3%	Potassium carbonate	K ₂ CO ₃
65 ±3%	Ammonium nitrate	NH ₄ NO ₃
85 ±2%	Potassium chloride	KCl
> 98 ±1%	Water	H ₂ O

2.1.2. Instrumented Indentation

The theoretical background of the spherical instrumented indentation is presented in Chap.II – 3.2.2. The indenter used is a 3 mm diameter tungsten carbide sphere. The use of a relatively large sphere enables to test a sufficiently large volume of material to average the mechanical contributions of the different components such as the RE particles, the anhydrous and the hydrated slag. An similar approach has been conducted on several brittle porous materials [263,319,324,325].

The validation of the Oliver and Pharr method in spherical indentation, used to determine hardness and elastic modulus, has already been made on porous inorganic materials [259,263,319,324]. It has been done on the materials of interest in this work by measuring the contact radius of the residual imprint and by comparing it to the calculated value (**Fig. 31**). The difference between the experimentally observed contact radius and the calculated one is inferior to 2%. Besides, no piling up were observed on the samples, as already noted for porous mineral materials, more prone to microcracking and densification under the residual imprint [263,319,325].

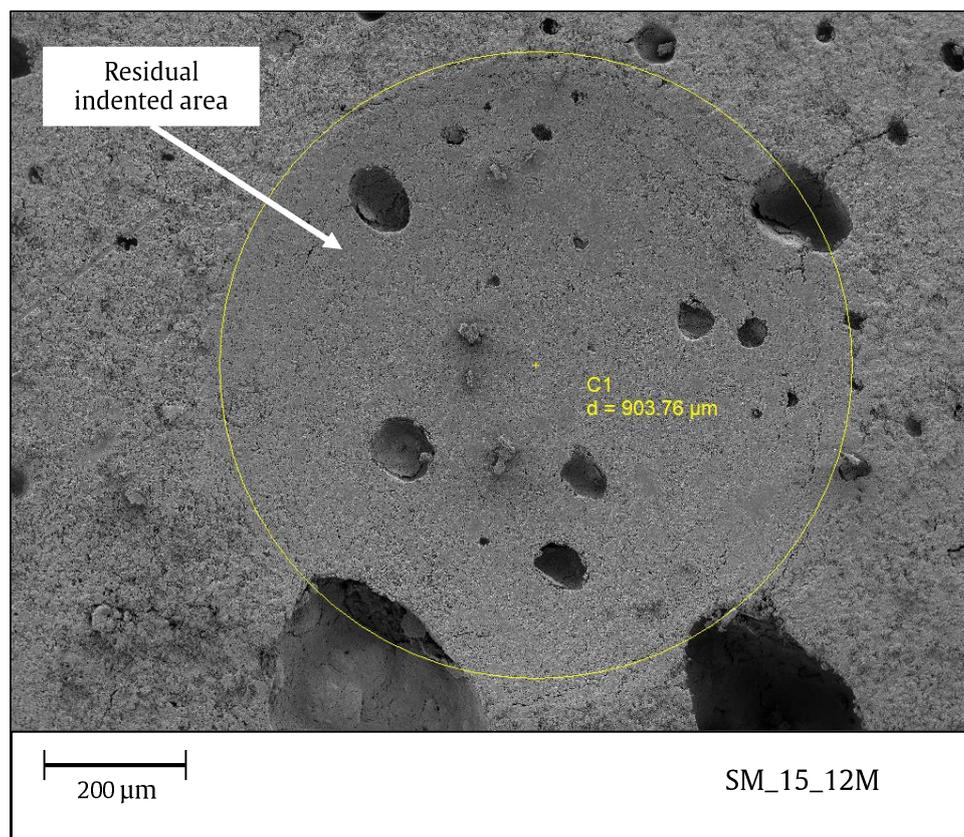


Fig. 31: SEM image (SE mode) of a residual indented area on the SM_15_12M sample. $P_{\max} = 10 \text{ N}$, $R = 1.5 \text{ mm}$, calculated contact radius (see Chap.II – 3.2.2): $a = 460 \text{ } \mu\text{m}$, measured contact radius (yellow circle) = $452 \text{ } \mu\text{m}$.

Typical load-displacement curves are presented in **Fig. 32**. A total of four tests are performed on each sample, with two different samples for each formulation. The centers of two consecutive indentation imprints are distant by at least four times the contact radius to avoid interactions between two adjacent measurements [263,319].

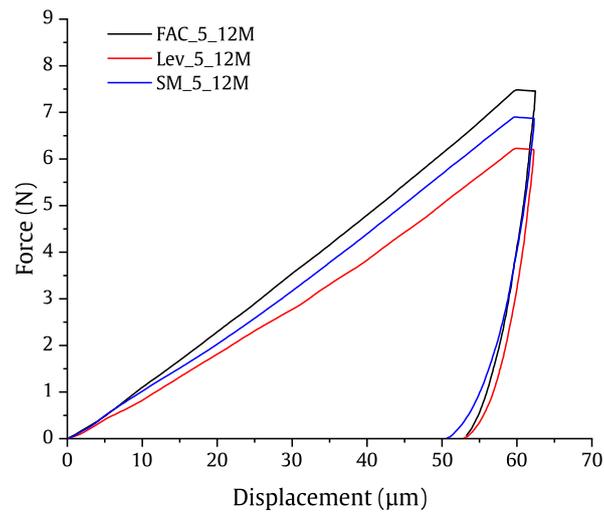


Fig. 32: Load - Displacement curve of stabilized samples with a same content of slag and a same activator concentration.

The correlation between the measured hardness and the measured elastic modulus is presented in **Fig. 33**. Despite the scatter in experimental data, a clear correlation between the two parameters can be noted, as already found in literature on porous ceramics [263,324] and bone tissue [326].

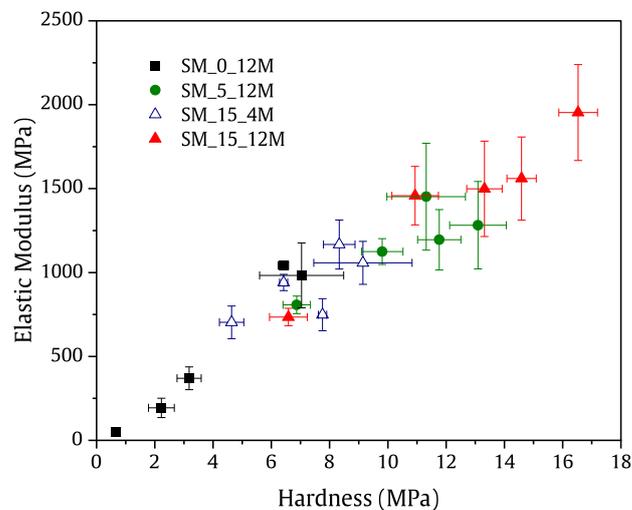


Fig. 33: Correlation between measured hardness and elastic modulus on all SM raw earth samples tested.

Therefore, the focus on the hardness values is made in the next sections for the comparison between the different formulations tested. Especially because hardness values are slightly less scattered than elastic modulus. Nonetheless, it should be kept in mind that, in the case of spherical indentation, the hardness values are not intrinsic to a material but increase with the depth of penetration in the material [327]. In this study, all the presented results are obtained with a similar depth of penetration and therefore at a similar a/R ratio, ranging between 0.35 and 0.60 depending on the formulations (see Chap.II – 3.2.2).

2.2. Results

2.2.1. Indentation Results for Endogenous-cured Samples

Hardness measurements on the samples cured 28 days in endogenous conditions are depicted in **Fig. 34** as a function of the added slag content and for the two concentrations of the activating solution. For FAC and Lev samples, the evolution of hardness when increasing slag content are similar and present three main phases: an increase between 5 wt.% and 10 wt.%, a plateau up to 12 wt.% and a significant increase at 15 wt.%. This evolution can be explained by an increase in the volume fraction of hydrated slag bringing mechanical resistance to the RE. Nonetheless, some differences can be noted depending on the nature of the RE. Especially, no significant differences are noted in hardness values for the FAC samples between the 4 and 12 M activating solution (**Fig. 34.a**) whereas the Lev samples stabilized with the 12 M activating solution present higher hardness values than the ones stabilized with the 4 M solution when the slag content is superior to 5 wt.% (**Fig. 34.b**). Besides, the significant increase in hardness values is observed for Lev from 12 wt.% of slag with the 12 M activating solution unlike it is observed at 15 wt.% for the FAC samples and the Lev samples stabilized with the 4 M solution. It is worth noting that, in endogenous conditions, the hardness values obtained with Lev are the highest among all samples tested.

For SM samples (**Fig. 34.c**), only the results for the 12M activating solution are presented. Indeed, the addition of sodium hydroxide to a raw earth modifies significantly its rheological behavior by the flocculation or deflocculation of clayey particles due to the interaction with Na^+ cations of the activating solution [126,328,329]. In the case of the SM raw earth, which presents the highest clayey content (see Chap.II – 1.2.4), this flocculating effect is too important to allow a satisfactory elaboration of the samples with the 4 M activating solution in the all range of slag addition studied and specifically for slag content inferior to 10 wt.%. In these conditions, the stabilized paste obtained after mixing is not fluid enough to cast samples for indentation measurements (non-flat surfaces). However, when the 12 M solution is used, the sodium content is sufficiently high to achieve a deflocculating effect and samples can be cast. SM samples stabilized with the 12 M activating solution present a different evolution of hardness with increasing the slag content than in the two other raw earths. First a slight increase up to 10 wt.% of added slag is noted, followed by a plateau value without any increase of hardness is noted for the highest slag contents in the range of added slag content studied.

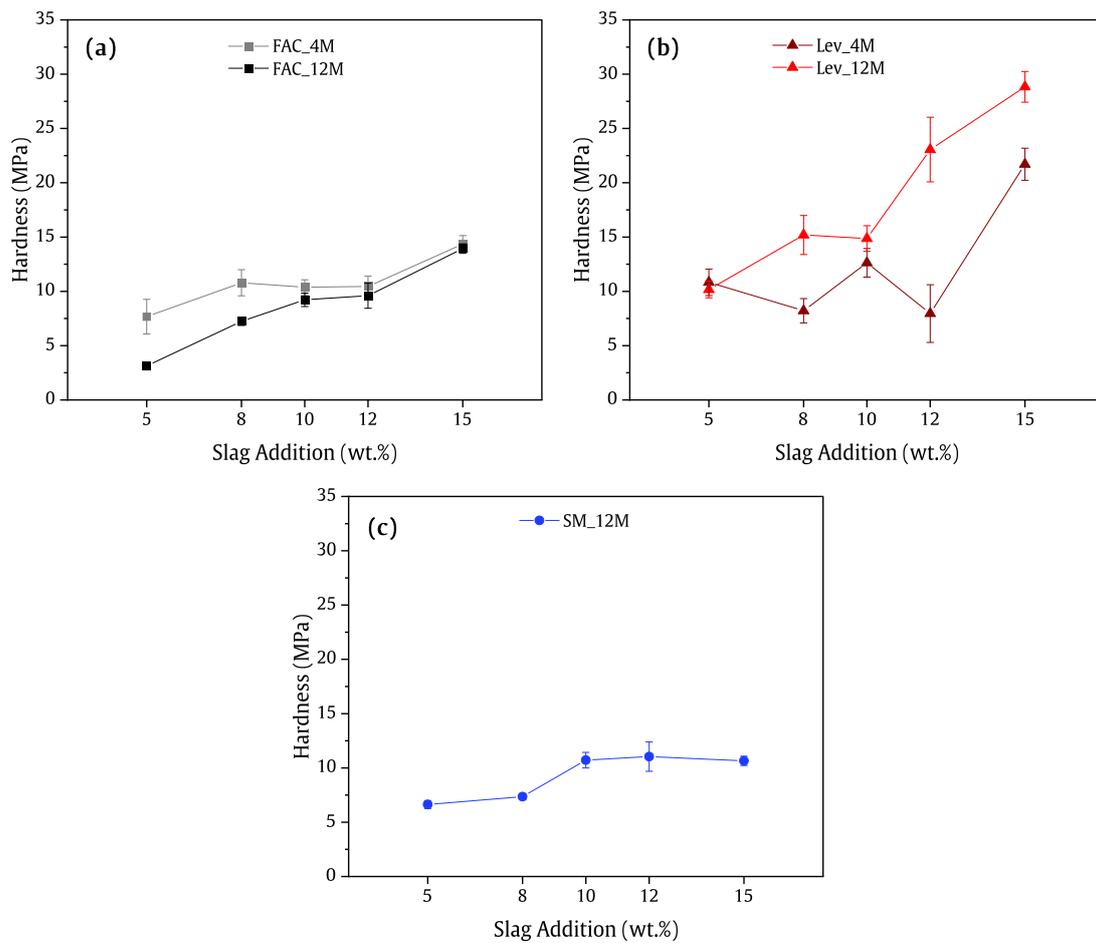


Fig. 34: Evolution of hardness at 28 days for samples cured in endogenous conditions as a function of the content of added slag and the sodium concentration of the activating solution for (a) FAC, (b) Lev and (c) SM raw earths.

2.2.2. Indentation Results with RH Level

The influence of water absorption on hardness for the samples conditioned in controlled humidity is first presented for samples containing sodium hydroxide but without slag addition, by plotting the hardness versus the relative humidity (**Fig. 35.a**) or the water content (**Fig. 35.b**).

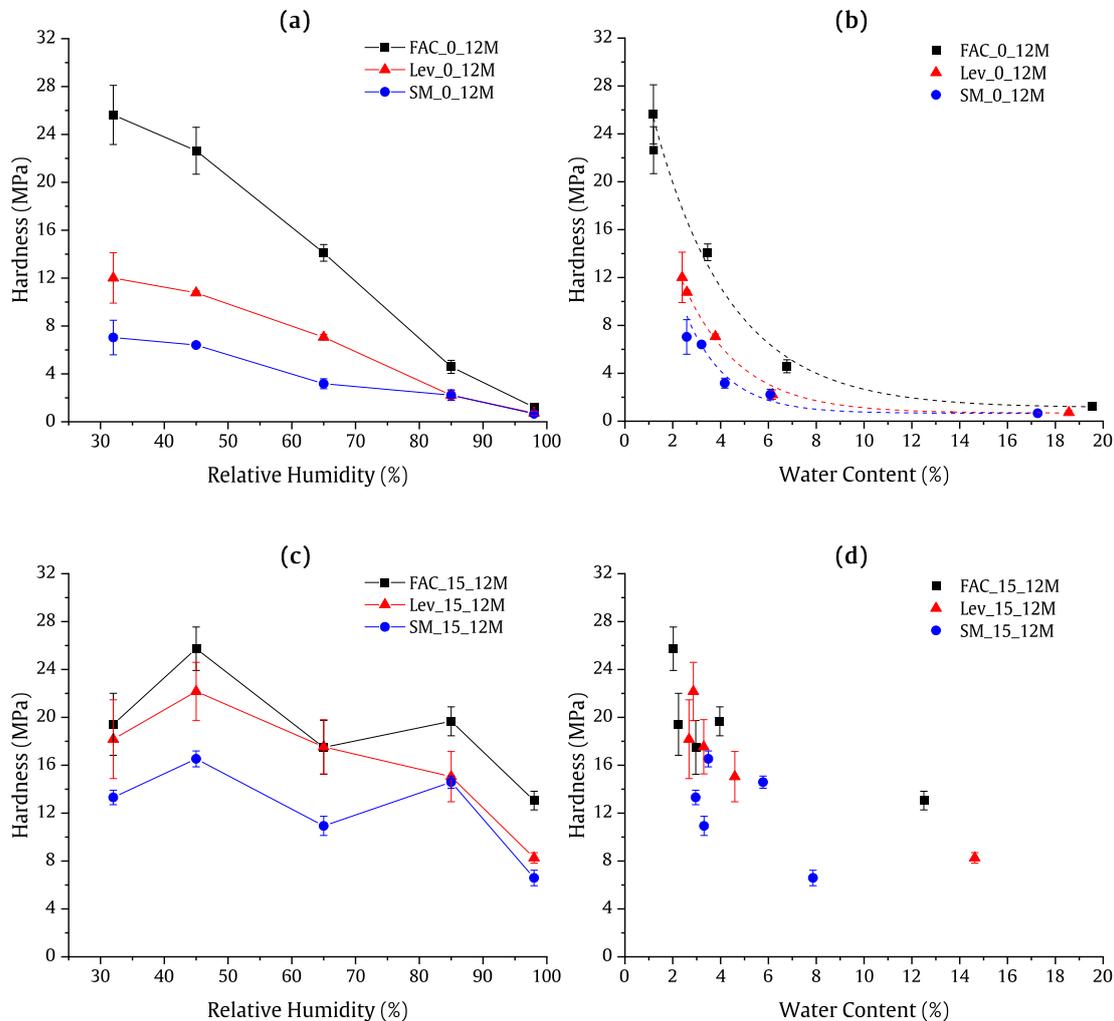


Fig. 35: Evolution of hardness versus (a, c) relative humidity and (b, d) water content for the samples with sodium hydroxide addition only (a, b) and for samples with 15 wt.% of slag addition (c, d). The dashed lines represented in (b) correspond to exponential fits (**Table 11**).

All the samples with no slag addition present an important decrease in hardness with increasing RH (**Fig. 35.a**) or water content (**Fig. 35.b**). The decrease is significant for RH levels superior to 45%, which correspond to water contents superior to 3.3%. The minimal hardness, almost equal to zero, is reached when the RH is equal to 98% (FAC: 1.2 MPa – Lev and SM: 0.7 MPa), which corresponds to a maximal water content in the samples (> 15%). It is worth noting that the decrease in hardness with the water content is exponential for the three RE. The equations and correlation coefficients are given in **Table 11**.

Table 11: Literal expression, numerical parameters and correlation coefficients (R^2) of the exponential fit of hardness (H) evolution with water content (W) (**Fig. 35.b**).

Equation	$H = A + B \exp(C \cdot W)$			
	A	B	C	R^2
FAC_0_12M	1.12 ± 0.18	35.11 ± 4.95	-0.31 ± 0.04	0.989
Lev_0_12M	0.68 ± 0.23	30.21 ± 3.76	-0.42 ± 0.05	0.998
SM_0_12M	0.66 ± 0.05	37.21 ± 19.77	-0.59 ± 0.16	0.994

For low (< 45% RH) and medium (< 65% RH) relative humidity levels, the measured hardness is significantly different for the three RE. Unlike the samples kept in endogenous conditions, hardness values are higher for the FAC samples and the decrease with RH or water content is more pronounced, as testified by the lower exponential constant (C) for this sample (**Table 11**). Lev present intermediate hardness values and SM the lowest.

Evolution of hardness with either the RH or the water content are depicted for stabilized samples with 15 wt.% of slag addition (**Fig. 35.c-d**) activated by the addition of an equivalent content of sodium hydroxide (**Table 9**). On the one hand, the difference in hardness between the three RE is significantly reduced as compared to unstabilized samples (**Fig. 35.a**). Especially, at relative humidity levels inferior to 45%, the stabilized samples present an important increase in hardness for Lev (+77% at RH = 45%) and SM (+122% at RH = 45%) as compared to unstabilized samples, whereas the hardness is almost constant for FAC (-6%, for RH = 45%). Hence, the hardening due to slag addition depends on the raw earth mineralogy and is higher for Lev and SM than for the FAC.

On the other hand, the water sensitivity of hardness is strongly reduced with slag additions, with no significant decrease up to 85% RH. Besides, the values obtained at 98% RH are significantly higher than for the unstabilized samples: 13.1 MPa, 8.3 MPa and 6.6 MPa for the FAC, Lev and SM samples respectively. The loss in hardness at 98% RH as compared to 33% RH, is significantly reduced for the FAC samples (-33%) as well as for the Lev (-55%) and SM (-51%) samples in a lesser extent. The maximum water content is also reduced for stabilized samples. This reduction is higher for SM (-54%) than for Lev (-21%) and the FAC (-36%). Finally, even if hardness globally decreases with water content (**Fig. 35.d**), no satisfying correlation can be found between hardness and water content for stabilized samples. The water content beyond which the decrease becomes significant is considered to be superior to 6%, which is twice the value observed for unstabilized samples (**Fig. 35.b**). It is worth noting that the highest values of hardness are measured for samples conditioned at 45% RH, for stabilized samples, whereas they are obtained at 33% RH for unstabilized ones where the capillary cohesive forces are assumed to be the strongest.

The influence of formulation on the efficiency of the slag stabilization is studied through the evolution of hardness and water content with the RH level for all the formulations of the three raw earths samples (**Fig. 36**).

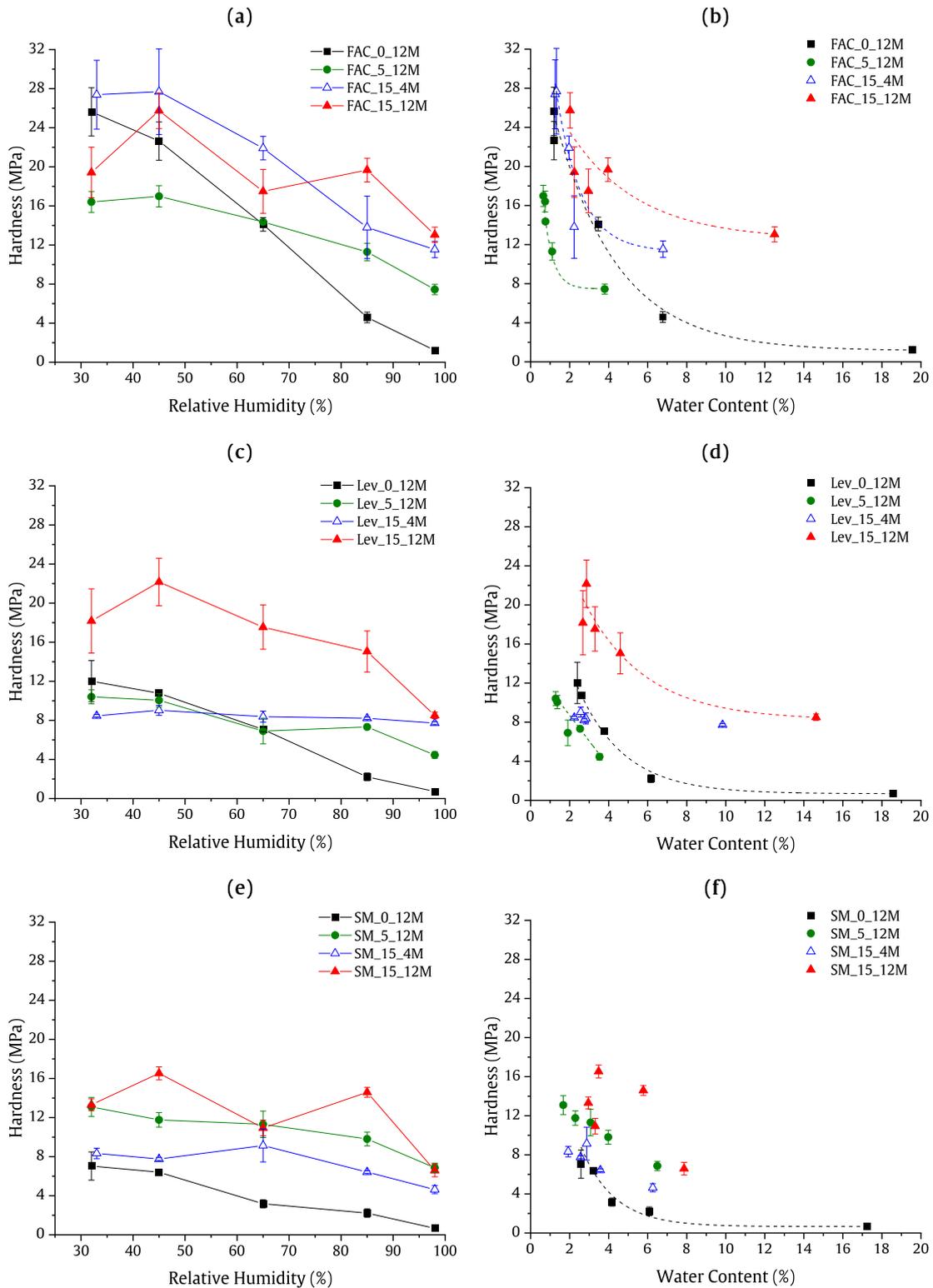


Fig. 36: Evolution of hardness as a function of (a, c, e) the conditioning relative humidity and of (b, d, f) the water content measured on (a, b) FAC, (c, d) Lev and (e, f) SM samples. The dashed lines in b, d, f served as visual guides.

Regarding the hardness evolution with RH (**Fig. 36.a, c, e**), two main ranges of RH can be identified: one of low humidity levels, under 65% RH, and one of high humidity, above 65% RH. In the low humidity range, the hardness increases due to stabilization and strongly depends on the nature of the RE. Conversely, in the high humidity range, all the stabilized formulations present higher hardness

values as compared to the samples with no slag addition (labelled RE*_0_12M) even if the extent of improvement also depends on the nature of the RE. Especially, at 98% RH, the FAC_15_12M sample present a higher hardness value (13.1 MPa) than Lev_15_12M (8.5 MPa) or SM_15_12M (6.6 MPa) samples. Besides, all the stabilized samples present a reduced water content at high RH but this reduction also depends on the nature of the RE (**Fig. 36.b, d, f**).

Regarding more specifically the FAC samples, there is no significant differences in the hardness evolution with humidity between the two samples stabilized with 15 wt.% of slag, i.e. activated with 4M and 12M solutions (**Fig. 36.a**). Both present higher hardness values than the sample with only 5 wt.% of slag. Nonetheless, it is worth noting that the water content at high humidity of the FAC_15_4M sample is much lower than the FAC_15_12M (**Fig. 36.b**) and that the FAC_15_12M formulation shows higher hardness values with water content, especially above 4%. This emphasizes the fact that the hardness improvement observed for the FAC_15_4M formulation at high humidity is partly due to a reduction of the water content. This also explains the hardness improvement observed in the high humidity range for the FAC_5_12M and compared to the unstabilized formulation (**Fig. 36.a**) since the water content measured on the FAC_5_12M is always lower and does not exceed 4% (**Fig. 36.b** and **Fig. S1.a**). Regarding the evolution of hardness with water content, the FAC_5_12M formulation is even detrimental since the hardness values are always lower than the unstabilized samples for similar water contents.

For the Lev raw earth, the Lev_15_12M sample shows the highest hardness values in the whole humidity (**Fig. 36.c**) and water content (**Fig. 36.d**) ranges. Even if the hardness at 98% RH is close to that of the Lev_15_4M sample, this latter presents a much lower water content (**Fig. 36.d**). The Lev_15_4M formulation shows very little variation of hardness in the whole humidity range (**Fig. 36.c**) and this is due to a constant water content (**Fig. 36.d**). For this formulation, the stabilization significantly reduces the adsorption and desorption of water. However, it can be noted that the hardness does not decrease at 98% RH in spite of a much higher water content. This could be explained by a higher extent of reaction of the slag favored by the higher water availability and by the longer equilibration time (42 days) needed at high humidity. Similarly, and as noted for the FAC raw earth, the LEV_5_12M formulation shows low water contents in the whole humidity range, and especially inferior to 4%, even at the highest humidity level (**Fig. 36.c**). The lower water contents for the Lev_5_12M than for the Lev_0_12M in the high humidity range explain the higher hardness values observed for RH superior to 65% (**Fig. 36.b**). Nonetheless, it is worth noting that at equivalent water content, the Lev_5_12M formulation shows lower hardness values than the unstabilized one.

Regarding the SM samples, the highest hardness values are obtained for the SM_15_12M sample followed by the SM_5_12M sample and then the SM_15_4M sample either with the relative humidity (**Fig. 36.e**) or the water content (**Fig. 36.f**). However, the hardness improvement with stabilization is much lower than for the other raw earth and the water content at high humidity is significantly reduced for all the formulations (**Fig. 36.f**). Then, the critical parameter of stabilization for SM samples seems to be the concentration of the activating solution over the content of added slag.

2.2.3. Porous Structure Characterization

For the three RE, the reduction of water content above 65% RH for the samples RE*_{15_4M} and RE*_{5_12M} and compared to unstabilized samples, is associated to the reduction of capillary condensation in the macropores [52]. It can be noted that RE*_{5_12M} formulations induced an important reduction of capillary condensation for the three RE, which is characterized by a decrease in the total capillary pore volume (see Chap.II – 3.3.7) of these samples (**Fig. 37.a**). The isotherm of sorption of all the tested formulation is available in supplementary (**Fig. S1**). This reduction also comes with a decrease in specific surface area (SSA) when compared to the RE*_{0_12M} formulations (**Fig. 37.b**). The RE*_{15_4M} formulations led to the same observations but the total capillary pore volume is higher than for the RE*_{0_12M} formulations, excepted for SM. The decrease in SSA is associated to flocculating effect of clayey particles (see 1) and the closure of the interlayer clay sheets due to the interactions between the sodium of the alkaline activating solution and the negatively charged clay layers [34,232,329,330]. The addition of higher slag content, while keeping a similar sodium concentration, leads to similar SSA for the RE*_{15_4M} formulations but to higher pore volume for the FAC and Lev formulations. The higher content of adsorbed water noticed for the RE*_{15_12M} samples in the range of RH inferior to 45% (**Fig. S1**) is associated to a higher proportion of micropores in the structure and a higher specific surface area (**Fig. 37.b**). Indeed, the RE*_{15_12M} formulations present similar or slightly higher specific surface area than the unstabilized samples but smaller pore volume, especially for SM_{15_12M} sample. It is worth noting that the evolution of the pore volume and SSA among the formulations is similar for the all three RE, except that the evolution of the pore volume is much less pronounced for the SM formulations.

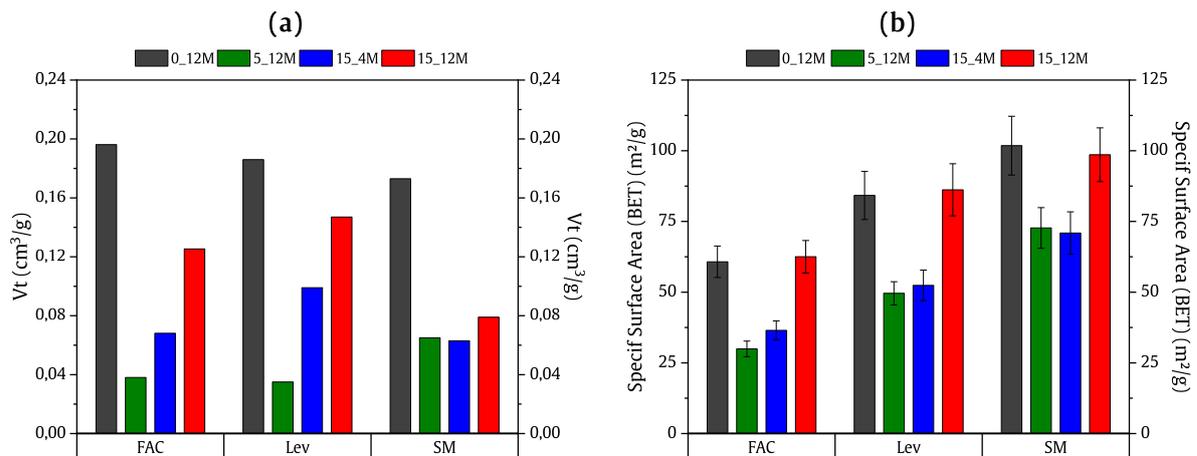


Fig. 37: Evolution of (a) the total capillary volume V_t and (b) the specific surface area (BET) for the formulations of the three RE.

2.2.4. Microstructural characterization

To better understand the stabilization mechanisms and their impact on the clayey particles of raw earths, the microstructure of the samples has been studied with infrared spectroscopy. **Fig. 38** shows the FTIR spectra of the FAC samples stabilized with 15 wt.% of slag and either 4 M or 12 M activating solution after 28 days of curing in endogenous conditions. They are compared to the spectrum of initial FAC raw earth. Three main absorption bands are observable at 3619, 3648 and 3695 cm^{-1} . The band at 3619 cm^{-1} is associated to inner hydroxyl groups stretching vibrations and the band at 3695 cm^{-1} to symmetric stretching vibrations of outer hydroxyl groups of clays such as kaolinite or smectite [242,331–334]. The presence of this triplet is specific of kaolinite, and especially the band at 3648 cm^{-1} indicates the presence of kaolinite with a relatively high crystallinity [335]. It can be seen that this triplet is also observable for the stabilized FAC samples with no significant modifications. The band at 913 cm^{-1} , attributed to Al-OH bending vibrations of kaolinite [124,331,334], is also observable for all samples. It suggests that the stabilization process did not modify the chemical structure of the clayey particles and especially that no dehydroxylation of the clayey layers is observed. The broad dome between 3000 and 3500 cm^{-1} is associated to -OH vibrations of the water contains in the samples, also observable at the typical OH-OH vibrations at 1640 cm^{-1} (**Fig. 38.b**)[276]. The bands at 1415 – 1397 cm^{-1} and also 872 and 711 cm^{-1} are associated to carbonates [237,238,331] present in an important amount in FAC as calcite or dolomite (see Chap.II – 1.2.4). The spectra of the stabilized samples indicate that no significant structural modification of the carbonates occurred during stabilization. In the Si-O or Al-O vibrations region, below 1150 cm^{-1} , the 1111 cm^{-1} band is associated to kaolinite, the band at 1026 and 1005 cm^{-1} are due to Si-O and Si-O-Si stretching vibrations of the clay minerals, the bands at 750 and 532 cm^{-1} indicates the presence of muscovite and the bands at 795 and 694 cm^{-1} are associated to quartz [331]. These bands do not seem to be affected by the stabilization, suggesting that no major structural change of the initial particles of the raw earth occurred. However, a specific band of calcium-aluminum silicate hydrates (C-A-S-H) is noticed at 949 cm^{-1} in the stabilized samples [240,272,280]. The presence of this specific band indicates the formation of hydrates specific of the activation and hydration of slag. It can be noted that this band is slightly more pronounced in the FAC_15_4M sample.

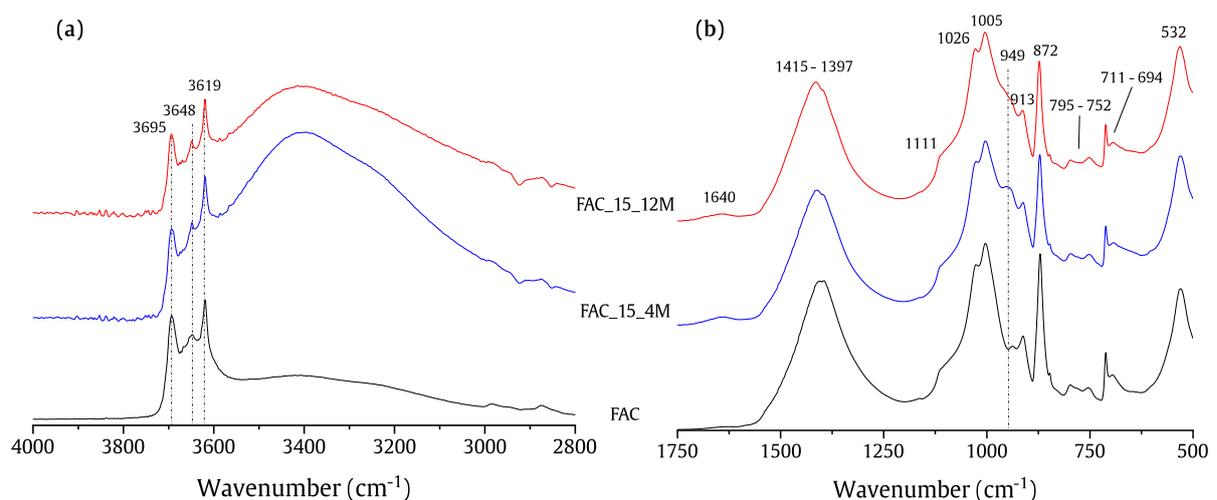


Fig. 38: FTIR spectra in the ranges (a) 4000 – 2800 cm^{-1} and (b) 1750 – 500 cm^{-1} of the FAC raw earth (bottom) and the FAC-stabilized samples with 15wt.% of slag and 4 M (middle) or 12 M (top) activating solutions and measured at 28 days.

Fig. 39 shows the spectra obtained for the Lev RE and for the related stabilized samples containing 15 wt.% of slag. The characteristic hydroxyl bands of kaolinite and smectite are observable at 3695 and 3619 cm^{-1} for all samples (**Fig. 39.a**). The band at 3648 cm^{-1} is lower than for the FAC and shows the lower crystallinity of kaolinite and the higher proportion of smectite in this RE [333,335]. However, in the case of a stabilization with the 12 M activating solution, a slight modification of absorbance intensity indicates a modification of the physicochemical environment of hydroxyl groups in the clayey minerals. This observation is further supported by thermogravimetric measurement available in supplementary (**Fig. S3**). The band at 1164 cm^{-1} , the doublet at 795 – 776 cm^{-1} and the band at 694 cm^{-1} are specific of quartz [331,336] and are more visible than for the FAC samples (**Fig. 39.b**). The band at 949 cm^{-1} associated to C-A-S-H is not observable for the Lev stabilized samples. However, when the 12 M activating solution is used, an increase in absorbance around 1060 cm^{-1} is noticed, corresponding to Si-O-T (T= Si or Al) vibrations attributed to hydrates formed by alkali-activation of the slag [240,241]. The increase in the wavenumber of this band, as compared to hydrates formed with the FAC samples (949 cm^{-1}), suggests a modification of the microstructure of the hydrates formed in these conditions which could be associated to the formation of a more polymerized structure either due to a decrease in the Ca/Si ratio [205,240,280,337] or a decrease in the Al/Si ratio [197].

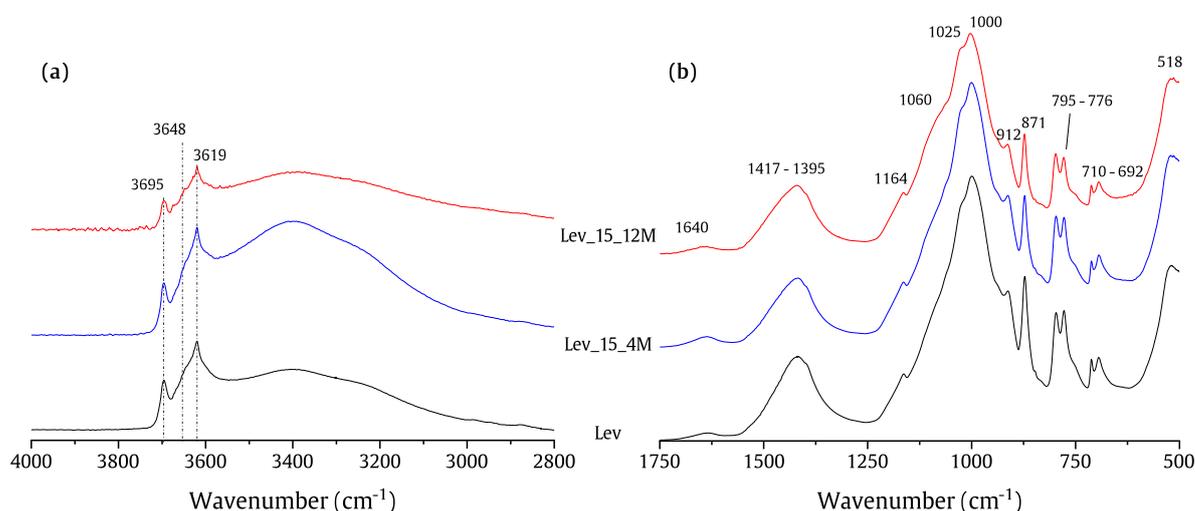


Fig. 39: FTIR spectra in the ranges (a) 4000 – 2800 cm^{-1} and (b) 1750 – 500 cm^{-1} of the Lev raw earth (bottom) and the Lev-stabilized samples with 15wt.% of slag and 4 M (middle) or 12 M (top) activating solutions and measured at 28 days.

The spectra of the SM raw earth (**Fig. 40**) is similar to that of Lev (**Fig. 39**). For the SM stabilized samples, the two bands at 3695 and 3619 cm^{-1} are decreased with stabilization whatever the alkaline solution used (**Fig. 40.a**). These observations are associated to a dehydroxylation of the clayey particles, also confirmed by differential thermal measurements (**Fig. S3**). The increase absorbance at 1060 cm^{-1} is also observed for the two formulations (**Fig. 40.b**). However, an additional band at 942 cm^{-1} associated to C-A-S-H similar to those produced with the FAC samples stabilization (**Fig. 38**), is clearly visible for the 12 M-stabilized SM sample. A broad band centered at 655 cm^{-1} is also noticed and associated to C-A-S-H formation [240,272,280]. Therefore, for the SM samples, the nature of hydrates formed depends on the concentration of the activating solution.

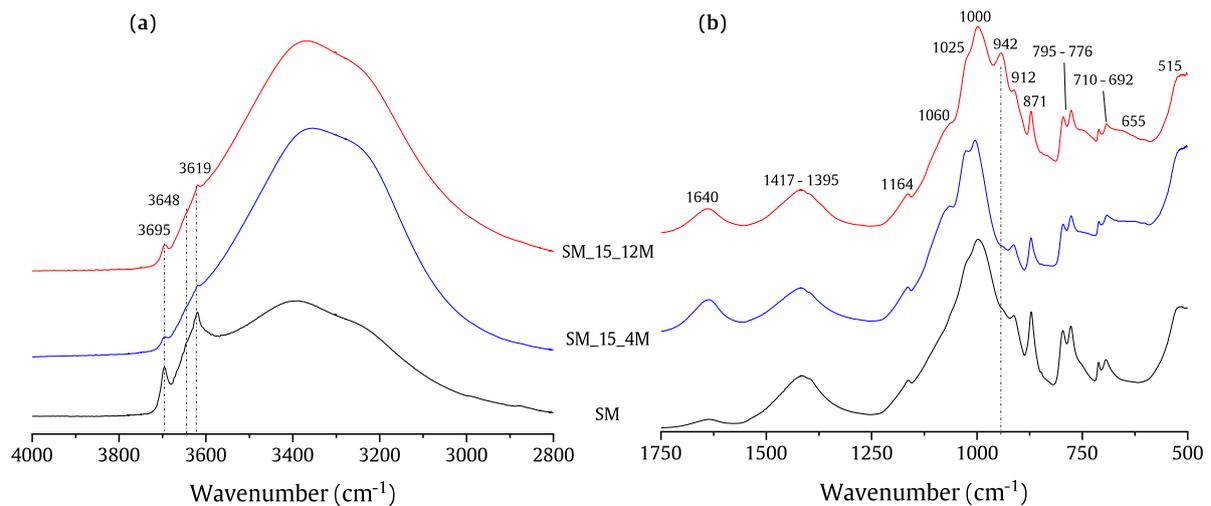


Fig. 40: FTIR spectra in the ranges (a) $4000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ and (b) $1750 - 500 \text{ cm}^{-1}$ of the SM raw earth (bottom) and the SM-stabilized samples with 15wt.% of slag and 4 M (middle) or 12 M (top) activating solutions and measured at 28 days.

The microstructure of FAC samples observed by SEM at 28 days (**Fig. 41**) shows specific features depending on the formulations. In the unstabilized sample (FAC_0_12M), the clay particles present a specific arrangement due to face-face flocculation caused by the sodium addition which increases pH value and ionic strength [34,232,329,330]. This coarse arrangement is associated to the presence of large pores (**Fig. 41.a, b**). When 15 wt.% of slag is added and activated with a 4 M solution, the slag grains remain visible and poorly hydrated even after 28 days (**Fig. 41.c and Fig. 41.d**). Nonetheless, C-A-S-H hydrates are noted in the vicinity of the grains and seem well-integrated in the clay particles structure (**Fig. 41.d**). The use of a 12 M activating solution leads to the formation of C-A-S-H honeycomb-like filaments surrounding and interconnecting the clay particles (**Fig. 41.e and Fig. 41.f**). The slag grains are not observable, which supports an important dissolution of the initial grains.

For the Lev samples, a face-face flocculation of clay particles is noticed when only sodium hydroxide is used without slag (**Fig. 42.a and Fig. 42.b**). This induces a coarser microstructure than the one observed for the stabilized formulations. The sample stabilized with 15 wt.% of slag and a 4 M activating solution presents no specific hydrated structures, the slag grains are visible and do not show significant signs of activation (**Fig. 42.c and Fig. 42.d**). However, when the concentration of the activating solution is increased to 12 M, dense C-A-S-H structures are observable and well-integrated in the clayey matrix of the raw earth (**Fig. 42.f**). The morphology of the hydrates formed is different than the honeycomb-like structure observed in the FAC_15_12M sample (**Fig. 41.f**).

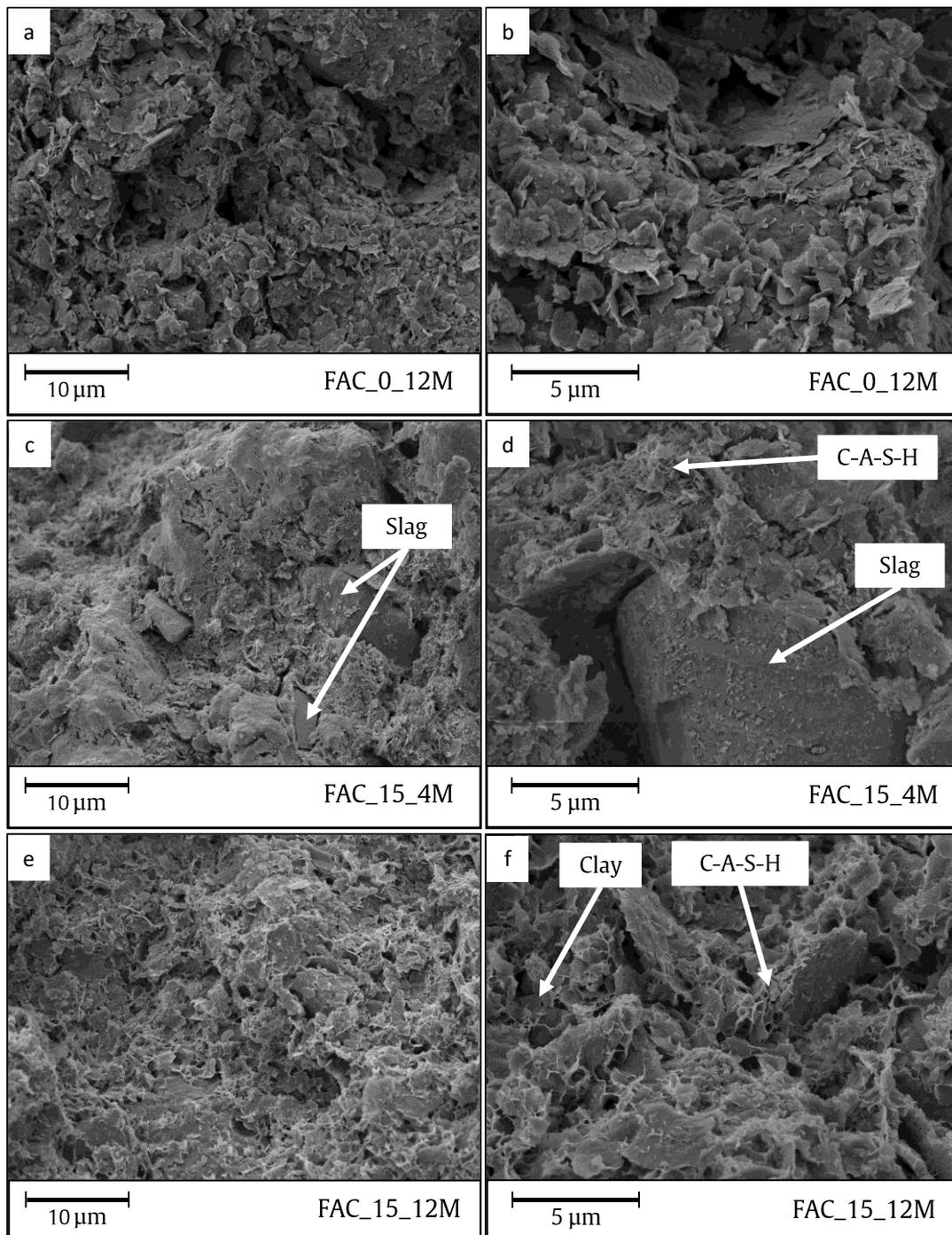


Fig. 41: SEM images of FAC samples at 28 days at different scales: (a, c, e) x6k and (b, d, f) x15k. Top line: FAC_0_12M formulation (a, b), middle line: FAC_15_4M formulation (c, d) and bottom line: FAC_15_12M (e, f).

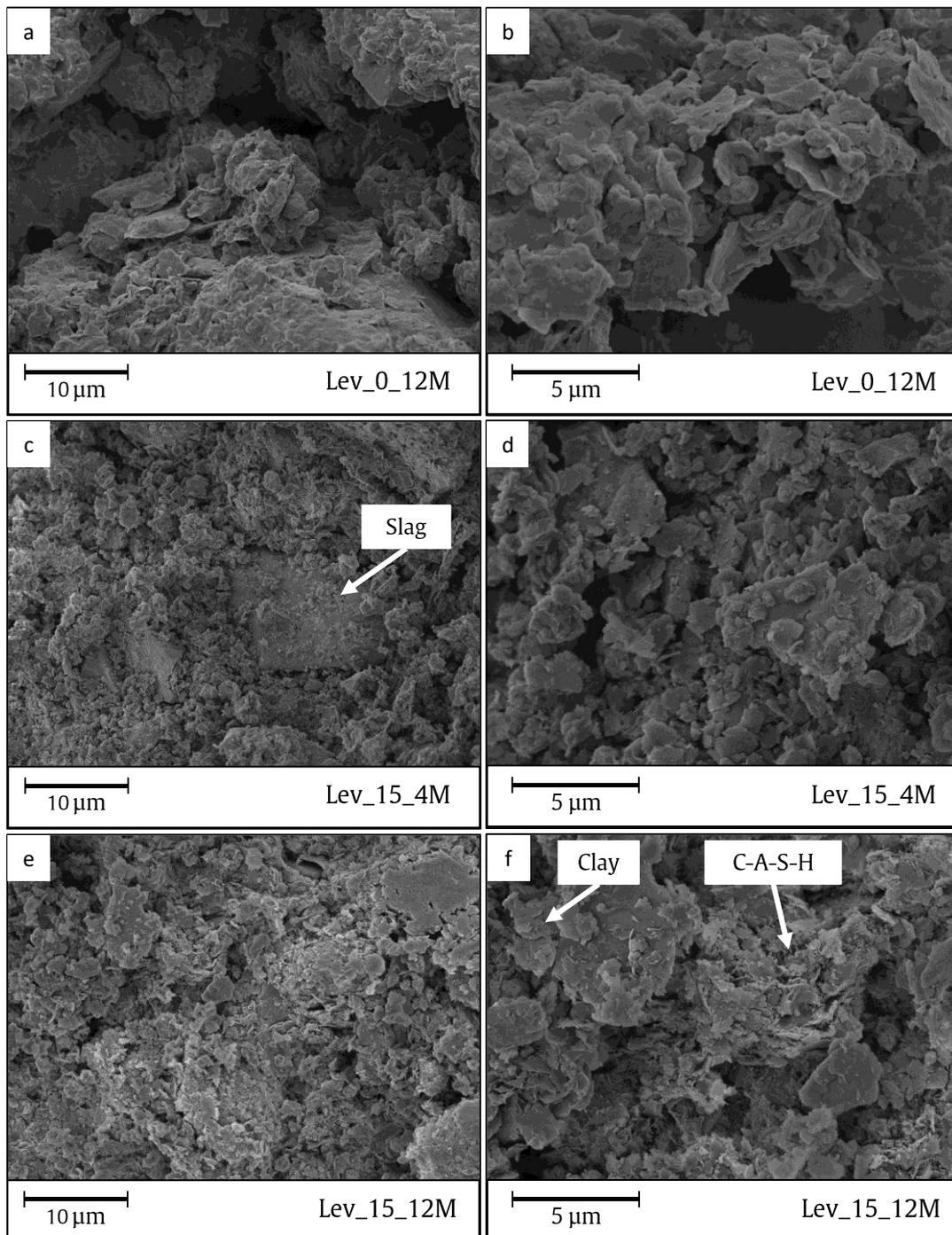


Fig. 42: SEM images of Lev samples at 28 days at different scales: (a, c, e) $\times 6k$ and (b, d, f) $\times 15k$. Top line: Lev_0_12M formulation (a, b), middle line: Lev_15_4M formulation (c, d) and bottom line: Lev_15_12M (e, f).

Finally, as for the two other RE, a flocculated microstructure with large pores is observed for the unstabilized SM sample (**Fig. 43.a, b**). No trace of honeycomb-like C-A-S-H are observed for the SM_15_4M formulation although they present a denser microstructure than the unstabilized sample (**Fig. 43.c, d**). In the SM_15_12M sample, specifically oriented structures are observed and form a shell around the slag grains. They are labelled as Op for Outer products [272] (**Fig. 43.e** and **Fig. 43.f**). The Op give form to a straight and regular thin layer of about 778 ± 52 nm around the grain. They are composed of hydrates precipitated from the surface of the grain and oriented perpendicularly to it. The presence of a hydrotalcite-like structures are also observed (Ht in **Fig. 43.f**) Several Op shell structures, which keep the imprint of the initially present grain, are observable (**Fig. 43.e** and **Fig. 44.a**). The initial grain may have been either taken off during the preparation for SEM observation or the completely dissolved during hydration. It is worth noting that a gap between the slag surface and the Op layer is always observed, as it can be seen in **Fig. 43.f**. This suggests that the slag grain is dissolved within the Op structure which has kept the initial shape of the grain. This observation implies that the Op layer is formed at the very beginning of the hydration process and that the dissolution and hydration of the grain continues within the Op layer. Besides, the presence of C-A-S-H outside of the Op layer suggests that the diffusion of dissolved species from the grain is possible through the Op layer. The EDX analysis performed on a partially activated grain present in the Op shell, shows that all Ca/X atomic ratio (X = Si, Al or Mg) are decreased as compared to the initial chemical composition of the anhydrous slag (**Table 12**). The total proportion of calcium in the activated grain is decreased by 29%, which corresponds to the content of dissolved calcium from the initial anhydrous grain. It means that calcium has either been preferentially released during the first steps of the hydration process, before the precipitation of the Op layer, or has diffused preferentially through the Op structure. Likewise, it can be seen that the Si and Al dissolution is congruent since the Si/Al ratio is very similar in the anhydrous slag and in the activated grain (**Table 12**).

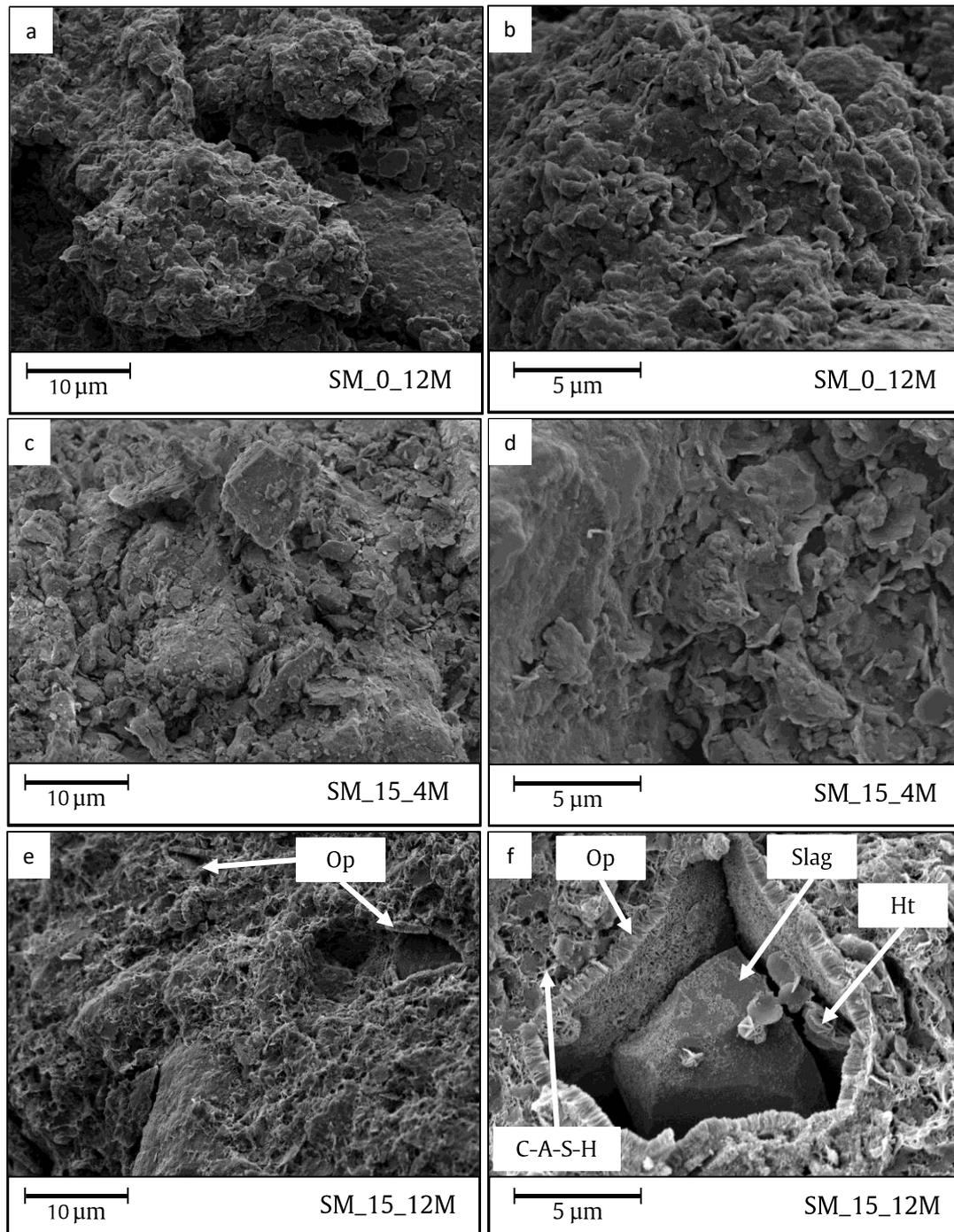


Fig. 43: SEM images of SM samples at 28 days at different scales: (a, c, e) $\times 6k$ and (b, d, f) $\times 15k$. Top line: SM_0_12M formulation (a, b), middle line: SM_15_4M formulation (c, d) and bottom line: SM_15_12M (e, f).

Table 12: Atomic ratio of anhydrous slag and of activated grain from SM_15_12M sample at 28 days (from EDX analysis).

Atomic Ratio	Ca/Si	Ca/Al	Ca/Mg	Si/Al
Anhydrous slag	1.3	3.5	4.0	2.7
Activated grain (EDX)	0.7	1.9	2.9	2.5

The EDX analysis has also been conducted on the Op (**Fig. 44**) and shows that it is a Mg-rich phase with a low proportion of calcium (**Fig. 44.b**). The **Table 13** presents the ratio of the atomic concentration, measured by EDX, between the Op and the partially activated grain present inside the Op layer (**Fig. 43.f**). The Na concentration is higher in the Op structure, as well as in the surrounding gel, and reveals a low diffusion of sodium inside the grain, which is consistent with previous results obtained on the same hydrated slag [272]. The Ca concentration is much lower in the Op layer whereas the Mg concentration is almost twice higher than in the partially activated grain. This confirms the formation of a preferentially Mg-rich phase. The Si and Al composition are similar for the inner grain and the Op which is also consistent with a congruent dissolution of these species.

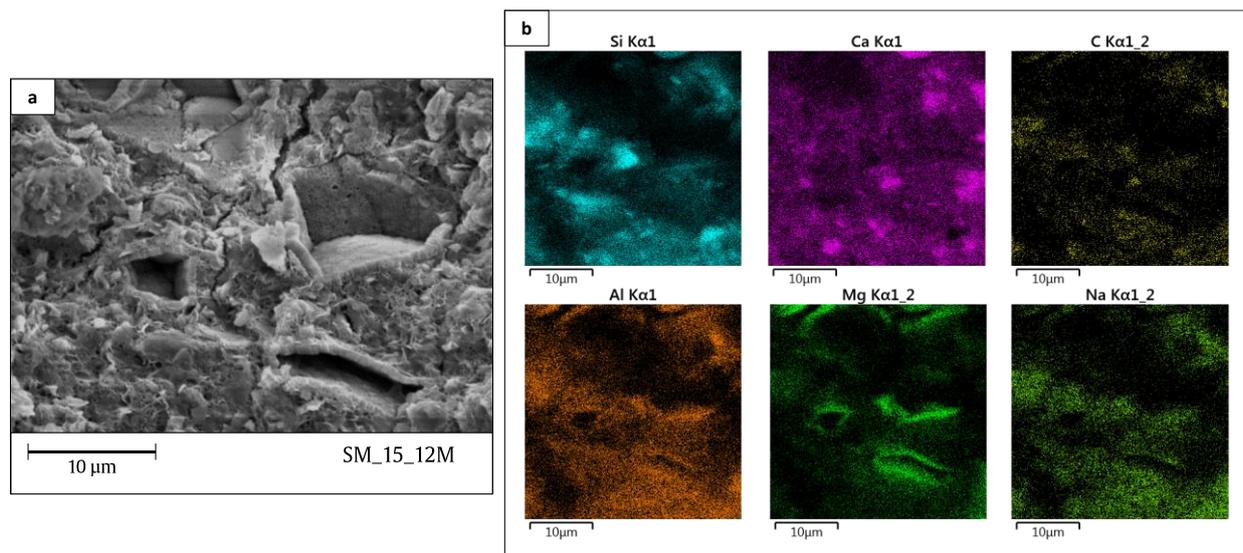


Fig. 44: (a) SEM image of the studied area and (b) the corresponding elemental maps obtained by EDX analysis.

Table 13: Atomic ratio between the Outer products (Op) and the surface of the activated grain for the main constitutive atoms.

	Na	Ca	Si	Al	Mg
Op / Act. Grain	1.45 ± 0.28	0.37 ± 0.05	0.98 ± 0.18	1.00 ± 0.16	1.90 ± 0.38

2.3. Discussion

Suitability of instrumented indentation to characterize the properties of stabilized RE at a local scale

Spherical indentation enables the estimation of local mechanical properties of RE and stabilized RE, i.e. hardness and Young's modulus, parameters shown to be highly correlated in this work (**Fig. 33**). No macro-crack is noted at the sample surface that could affect the measurement of E or H , thanks to the use of a spherical tip (**Fig. 31**) [319]. The typical contact diameter of the indented zone ranges from 900 to 1800 μm (**Fig. 31**) which is more than 3 times the maximum particle size (400 μm for raw earth particles and 40 μm for slag grains). Especially, the influence of heterogeneities such as entrapped air defects (**Fig. 31**) is limited in instrumented indentation as compared to flexion testing where it can initiate a premature failure. Moreover, the relatively large volume tested allows to average the respective mechanical contributions of clays, slag and porosity present in the material, which is demonstrated by the satisfactory relative scatter in the measurements (around 10%). It proved to be relevant to evaluate the efficiency of slag stabilization to reinforce raw earth, especially in wet conditions (**Fig. 35.c**). Indeed, one of the main advantages of this testing procedure is to characterize small samples, which allows to reach the moisture equilibrium in the whole sample in a reduced period of time. Besides the use of small samples allows to study samples of pure paste made with the finest fraction of the raw earth and it reduces the emergence of cracks due to shrinkage.

The hardness of unstabilized RE, and thus the cohesion of raw earth particles, decreases significantly with the increase in the relative humidity of the surrounding atmosphere, especially above 45% HR (**Fig. 35.a**). This decrease in hardness is due to the increase in water content on the sample by sorption and capillary condensation in the pores of the material and the subsequent decrease in bonds between clays by reduction of the capillary forces [7,8,10]. In the case of unstabilized samples, the hardness decreases exponentially with water content (**Fig. 35** and **Table 11**). However, when RE is stabilized, the decrease in hardness with relative humidity and water content is strongly limited as compared to unstabilized samples (**Fig. 35.c**). It emphasizes the efficiency of stabilization to limit the water sensitivity of raw earth. The stabilization also reduces the differences in the measured mechanical properties among the three tested raw earth, limiting the influence of raw earth mineralogy on hardness.

Influence of RE on slag hydration

Nonetheless, this work showed that raw earth mineralogy, and especially the clayey activity, has a notable influence on slag hydration. Slag hydration mainly depends on the activating conditions through the nature and content of activator [272,273]. The clayey particles of the stabilized RE, through their clayey activity induces by their cationic exchange capacity and SSA, interact with the activating solution and thus influence the slag hydration. In the case of FAC raw earth, whose clayey activity is the lowest in the study, the 4 M and 12 M solutions give rise to C-A-S-H precipitation (**Fig. 38**) but to a lesser extent with the least concentrated solution for which unreacted slag grains are still observable at 28 days (**Fig. 41.c, d**). The 12 M solution produces honeycomb-like C-A-S-H well distributed and intertwined with the clayey matrix (**Fig. 41.e, f**). Besides, the clayey particles do not seem deteriorate by the highly alkaline solutions, even if the stabilization slightly modifies their thermal decomposition (**Fig. S2**). However, for RE presenting a higher clayey activity such as Lev or SM, the slag hydration and the nature of phases formed are significantly affected. In the case of Lev, no hydrated phase is detected with the 4 M activating solution (**Fig. 39** and **Fig. 42.c, d**) and the exothermic crystallization phenomenon specific of anhydrous slag is observed in thermal analyses (**Fig. S3**). Therefore, the effective concentration in sodium in the surrounding environment of the slag grains is not sufficient enough to trigger slag activation. This is attributed to interactions between the negatively charged clayey particles and the sodium cations of the activating solution which are no more available for slag dissolution [170]. For the SM_15_4M formulation a C-A-S-H phase is detected but with a different microstructure than

the one observed during the FAC stabilization (**Fig. 40**). The change of microstructure is associated with a decrease of the Ca/Si or Al/Si ratios which produces a more polymerized structure. The decrease in calcium content in the hydrated phase, and thus the formation of a silica-rich gel, could either be attributed to interactions between the clayey particles and the dissolved calcium ions produced by slag dissolution during the hydration process or to the presence of high alkali content [208]. The absence of this phase in the FAC formulations (**Fig. 38**) rather supports the first hypothesis. When the sodium concentration is increased, the C-A-S-H phase with a lower calcium content is observed for both Lev and SM and the typical C-A-S-H phase produced by slag hydration is also present in the SM formulation (**Fig. 40**). It suggests that the conditions of activation are similar for Lev_15_12M and SM_15_4M formulations. Considering that the sodium concentration is higher in the Lev_15_12M than in the SM_15_4M formulation it implies either that Lev interacts with the sodium cations and thus reduces the concentration, either that SM adsorbs water molecules and thus arises the concentration. Considering also that the SM RE presents the highest clayey activity and the highest SSA (see Chap.II – 1.2.4), the hypothesis of a higher adsorption of sodium cation by Lev is ruled out and confirmed by ICP measurements (**Fig. 30**). Moreover, the water uptake by SM clayey particles is greater than for the Lev RE and is responsible for the difficulty to cast some of the stabilized samples with the 4 M activating solution and a low slag content. Therefore, the local concentrations in sodium cations could be higher in the SM formulations than in Lev due to a higher water uptake by the surrounding clayey particles. This could explain the presence of dense C-A-S-H with low Ca/Si in the SM_15_4M sample but not in the Lev_15_4M one and the presence of the Op Mg-rich layer and associated to hydrotalcite in the SM_15_12M sample (**Fig. 43.e, f**, **Fig. 44** and **Table 13**). The precipitation of a hydrotalcite-like phase is only observed under a local sodium concentration of 4 M [272] and is not expected in this sample since the average sodium concentration is only of 1.58 M (**Table 9**). It also explains the better hardness improvement with water content measured on the SM_5_12M sample than in other RE*_5_12M ones (**Fig. 36.b, d, f**), because of the precipitation of hydrates even in low total sodium concentration conditions (i.e., 0.58 M (**Table 9**)). The variation of the local concentration induced by water uptake in SM samples is also responsible for the formation of both C-A-S-H structures: a dense one with a low Ca/Si and a honeycomb-like one with a higher Ca/Si (**Fig. 40.b**). Besides, the slight decrease in the main wavenumber of the latter between FAC (949 cm⁻¹) and SM (942 cm⁻¹) samples is attributed to a more depolymerized structure in the SM sample due to locally higher cationic species content (i.e. Ca²⁺ or Na⁺) [205].

Influence of the microstructure on hardness improvement

Two main mechanisms are identified for hardness improvement and reduction of the moisture sensitivity with the stabilization of RE: the microstructural organization of clayey particles and the formation, through slag hydration, of a network of hydrates intertwined with the clayey matrix.

When the slag content (i.e. 5 wt.%) or the NaOH content (i.e. 4 M) are too low to produce a network of hydrates that percolate through the material the hardness improvement remains no significant in endogenous conditions (**Fig. 34**). The improvement in hardness with increasing relative humidity for those samples as compared to unstabilized RE*_0_12M samples (**Fig. 36.a, c, e**), is mainly due to a reduction of the water content (**Fig. 36;b, d, f**) through the decrease of their sorption capacity. This decrease is characterized by a reduction of the capillary volume and of the SSA measured from the sorption isotherms (**Fig. 37**). Especially, the microstructures of stabilized samples are much denser than the unstabilized ones which present large capillary pores (**Fig. 41.e, f** - **Fig. 43.e, f**). The addition of weakly activated slag grains tends to decrease the total pore volume of the material and the presence of sodium cations favors the flocculation of the clayey particles, especially around the slag grains. This explains why the water contents in the RE*_5_12M and RE*_15_4M samples remain relatively low (< 4%) and with little evolution in the whole RH range (**Fig. 36.b, d, f**). Yet, a water content of 4% corresponds to the value above which an important decrease in hardness is measured for unstabilized samples (**Fig. 35.b**). The consistency of hardness with relative humidity is then due to the fact that the

water content in the samples does not exceed 4%. These remarks are particularly relevant in the case of the Lev_15_4M sample for which no hydrates precipitation is observed, so that the hardness values are equivalent to unstabilized samples for similar water contents (**Fig. 36.d**). Finally, the relatively high hardness values measured at 98% RH for the FAC_15_4M (11.5 MPa - **Fig. 36.b**) and Lev_15_4M (7.7 MPa - **Fig. 36.d**) samples may be due to the longer equilibrium time (up to 45 days) at high relative humidity needed to achieve a constant mass which enhances slag hydration and thus hydrates precipitation.

When the slag and sodium contents are sufficient enough to trigger a satisfactory activation of the slag grains, typically in the RE*_15_12M samples, the microstructure formed is dense (**Fig. 41.e, f** - **Fig. 43.e, f**) with a similar SSA and a slightly lower capillary pore volume than the unstabilized samples (**Fig. 37**). This is explained by the precipitation of hydrates, presenting a high SSA, in the porosity of the material. The modification of the chemical environments of the clays' hydroxyl groups, especially observed in the Lev_15_12M (**Fig. 39.a** and **Fig. S3**) and SM formulations (**Fig. 40.a** and **Fig. S4**), may be attributed to their dehydroxylation due to the high pH value of the activating solution or to their implication in hydrogen bonds with the hydrates, which are well entangled in the clayey matrix. These modifications are more pronounced with Lev and SM RE because of their higher clayey activity. Unlike the clayey particles, the electrostatic bonds between hydrates particles are not notably sensible to water in the range of RH tested. Regarding the FAC_15_12M and Lev_15_12M, a percolating network of C-A-S-H phases, in spite of different microstructures, is formed (**Fig. 34.a, b**). In fact, the addition of 15 wt.% of slag corresponds to a volume fraction of the binding phase equals to 0.17, considering the dry densities of slag and RE. This result is consistent with the values of critical volume fraction needed for percolation in multiphasic materials with entangled structure found in the literature [338–340]. In these cases, the hardness is improved in the whole RH range in spite of relatively high water contents (> 4%) (**Fig. 36.a - d**). Especially, the hardness values are almost twice higher than for the unstabilized samples for similar water contents. Besides, the influence of the RE mineralogy is significantly decreased (**Fig. 35.c**). In the case of the SM_15_12M sample, the hardness improvement is lower than for the other RE*_15_12M samples, in endogenous (**Fig. 34.c**) or controlled conditions (**Fig. 35.c**), and especially at high water content (**Fig. 36.f**). This is due to the precipitation of the Op layer forming a shell at the surface of the slag grain (**Fig. 43.e, f**). This shell hinders slag hydration and prevents the formation of a percolating network. This explains why, unlike the two others RE, the hardness values present a plateau and no improvement while increasing slag content (**Fig. 34.c**).

3. Conclusion

Spherical instrumented indentation appears to be a relevant technique to evaluate mechanical properties of the stabilized raw earths. The main advantages of this characterization method are: the limitation of cracking, the measurement at a local scale of the average properties of the different entangled phases (clay, sand or hydrates particles), the possibility of performing a statistically interesting number of measurements on the same sample and the use of small samples which enables a faster equilibration in different RH conditions. This permits to characterize pure binder samples, containing only the finest granulometric part of the RE. The stabilization of three different raw earths by alkali-activated slag enabled to increase the hardness and elastic modulus of the three different RE, especially in high RH conditions. However, the efficiency of the stabilization towards water content depends on the RE mineralogy, and especially its clayey activity by modifying the alkaline conditions of activation of the slag. The relative influence of the critical parameters of stabilization, i.e. slag content and concentration of the activating solution, depend on the mineralogical composition of the raw earth. Indeed, the measured hardness improvement in the RH range is related to two different mechanisms: the microstructural organization of the clayey particles, mainly influenced by the sodium content which decreases the sorption capacity, and the production, through slag hydration, of a percolating network of hydrates which decreases the water sensitivity. Finally, the stabilization has an important impact on the porosity of the stabilized samples, but a limited impact on the microstructure of the clayey particles of the raw earth.

Supplementary

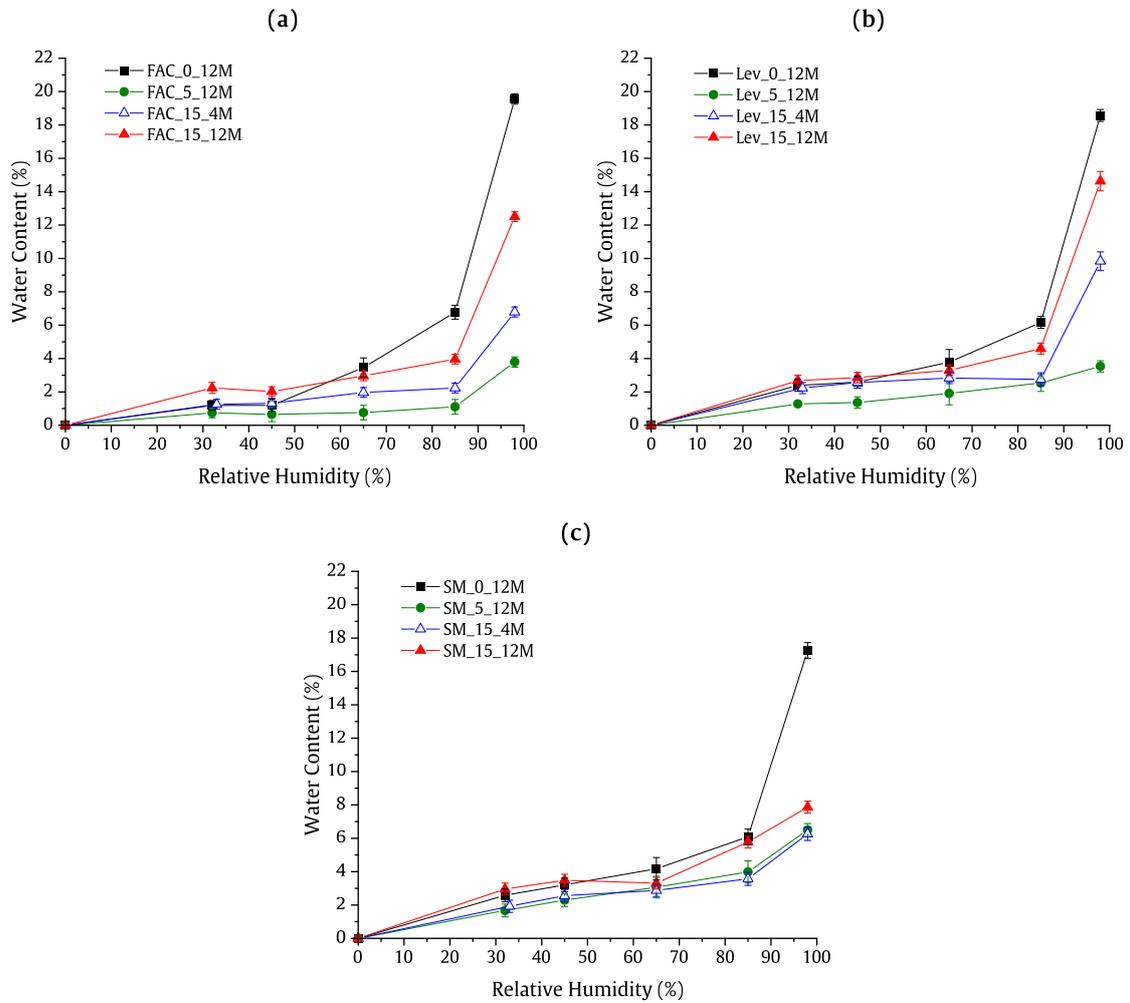


Fig. S1: Evolution of the water content with relative humidity for the (a) FAC, (b) Lev and (c) SM formulations.

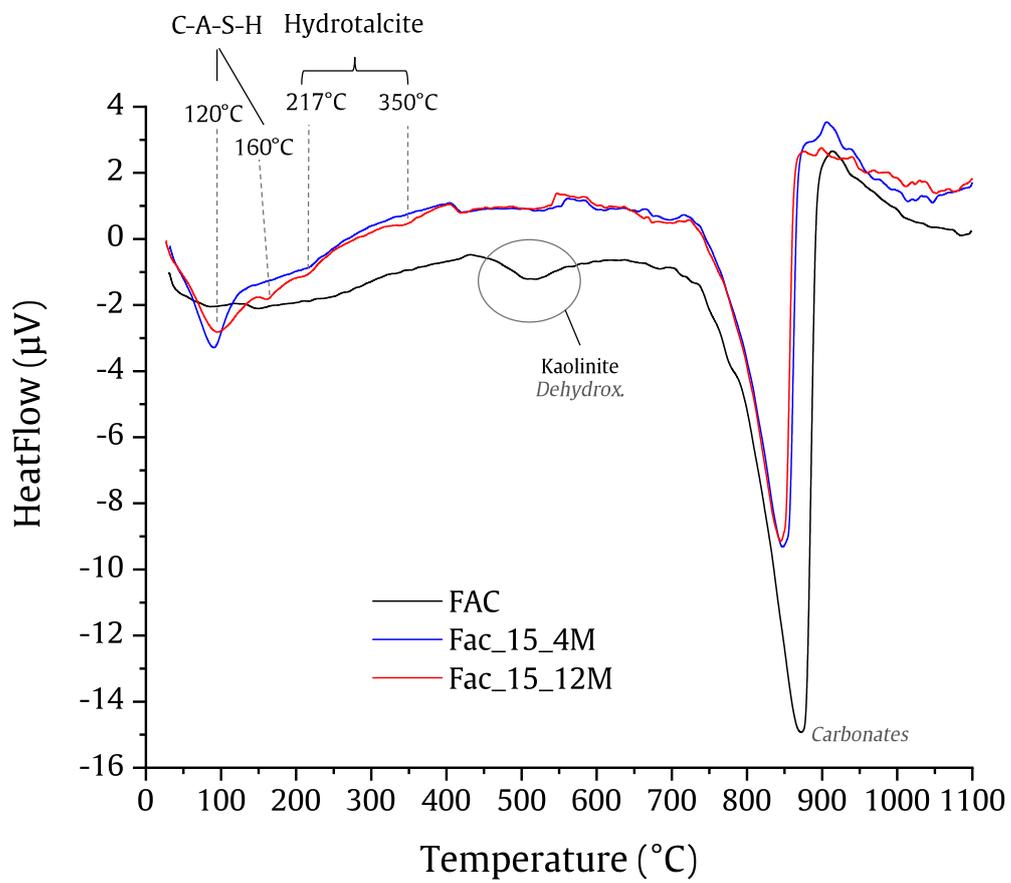


Fig. S2: DTA curves of the FAC formulations measured at 28 days.

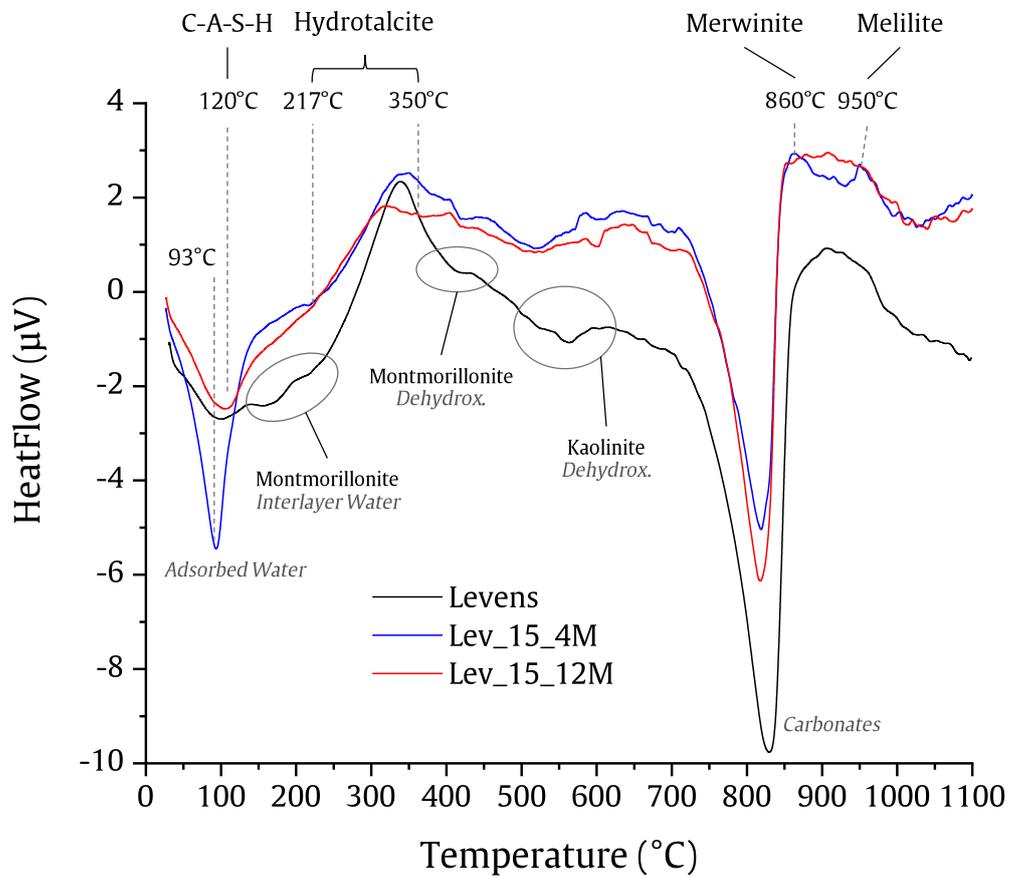


Fig. S3: DTA curves of the Lev formulations measured at 28 days.

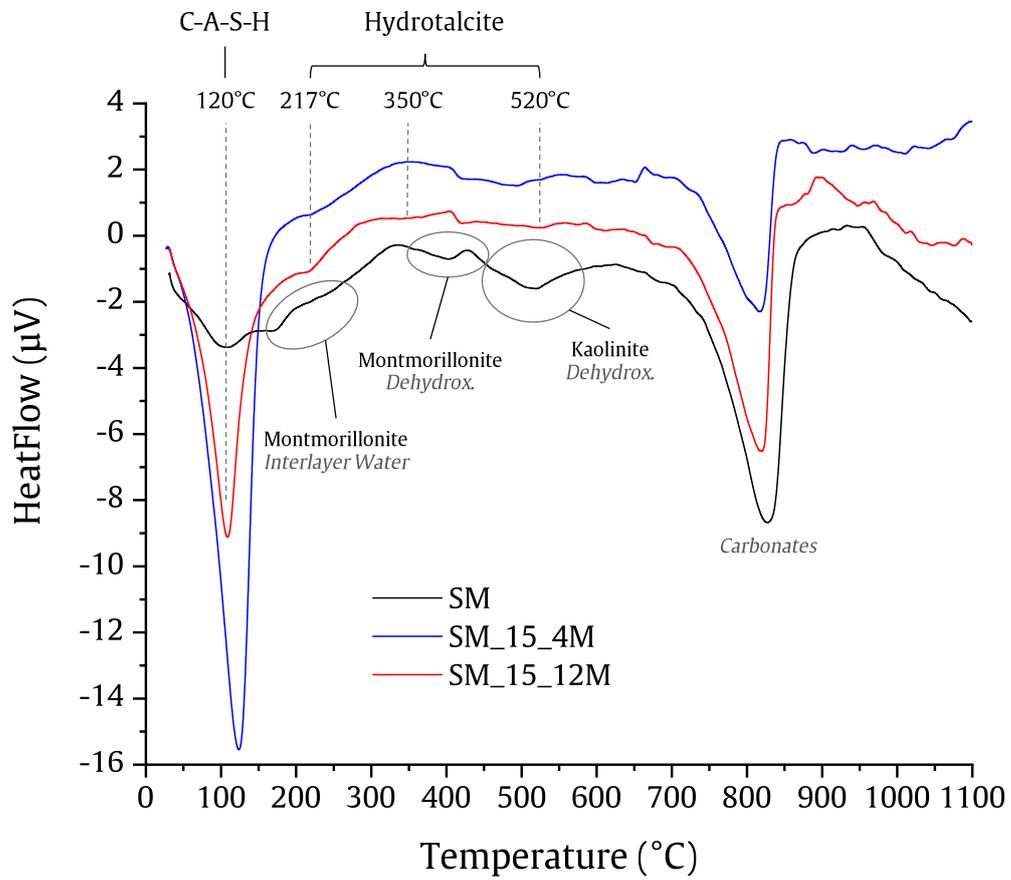


Fig. S4: DTA curves of the SM formulations measured at 28 days.

Chapitre V

Stabilized Earth Concretes

<i>INTRODUCTION</i>	179
1. RESULTS	180
1.1. Formulation Outputs	180
1.2. Microstructural Characterization.....	182
1.2.1. Infrared Analyses	182
1.2.2. SEM Observations.....	185
1.3. Textural Characterization.....	190
1.3.1. Specific Surface Area.....	190
1.3.2. Porosity.....	191
1.3.3. Pore Size Distribution	192
1.4. Compressive Strength	200
1.5. Hygrometric Properties	203
1.5.1. Moisture Buffering Value.....	203
1.5.2. Water Vapor Permeability.....	205
1.5.3. Sorption Isotherms	208
1.5.4. Theoretical MBV	214
1.6. Thermal Properties	215
1.7. Environmental Impact	216
2. DISCUSSION	221
3. CONCLUSION	226
SUPPLEMENTARY	227

Introduction

In this chapter, the influence of stabilization on the workability, the mechanical properties and the hygrometric performances of earth-based concretes is considered. The study of blast furnace slag hydration and of its interactions with the finest part of the three raw earth enables to formulate stabilized earth concretes. It is made through the elaboration of a design of experiment (see Chap. II – 2.3) based on the previous results. The formulation outputs, such as the added water content needed to trigger the desired slump value are firstly presented. Then, the microstructure of the binder phase is studied through FTIR and SEM analyses. The porous network, critical for hygrometric and thermal mechanisms, is investigated thanks to mercury intrusion porosimetry, BET and BJH calculations.

Two main macroscopic performances were especially studied on these concretes: the mechanical performance through the compressive strength and the hygrometric performance through the moisture buffering value (MBV). The experimental MBV is then compared with the theoretical value calculated from the moisture capacity and water vapor permeability, both experimentally determined. The results are systematically analyzed regarding the formulation parameters with the aim to correlate them with the measured performances.

Finally, the environmental impact of the formulations is assessed to evaluate their ecological interest compared to cement concretes.

1. Results

1.1. Formulation Outputs

The RE-slag concrete formulations from the design of experiment (see II-2.3) and the RE-cement concretes (for comparison purposes) are presented in **Table 14** with their respective outputs: the slump value, the total water content needed to achieve the targeted slump (between 120 and 150 mm), the total NaOH concentration considering the total water content, the weight ratio between slag and the raw earth (RE) and the weight ratio between Na₂O and the RE.

Table 14: Formulations outputs of the design of experiment and the cement-based concretes.

Formulations				Outputs				
Label	RE	Total Slag Content (wt.%)	[NaOH] (M)*	Slump (mm)	Total Water Content (%)	Total [NaOH] (M)	Slag / RE	Na ₂ O / RE (wt.%)
BF_5_4M	FAC	5	4	132	11.3%	0.68	0.52	0.25
BF_10_8M	FAC	10	8	145	12.7%	2.30	1.05	1.00
BF_15_12M	FAC	15	12	148	13.1%	4.80	1.57	2.25
BL_5_8M	Lev	5	8	120	12.8%	1.20	0.51	0.50
BL_10_12M	Lev	10	12	140	12.3%	3.58	0.97	1.50
BL_15_4M	Lev	15	4	160	13.2%	1.59	1.55	0.75
BSM_5_12M	S-M	5	12	165	13.8%	1.67	0.54	0.75
BSM_10_4M	S-M	10	4	140	13.2%	1.11	1.08	0.50
BSM_15_8M	S-M	15	8	160	13.2%	3.17	1.62	1.50
BF_C_10	FAC	10	Cement	135	13.5%	-	-	-
BL_C_10	Lev	10	Cement	144	14.7%	-	-	-
BSM_C_10	S-M	10	Cement	137	14.6%	-	-	-

*NaOH concentration of the activating solution

It is worth noting that three formulations have a slump value above the targeted one (> 150 mm): BL_15_4M, BSM_5_12M and BSM_15_8M. As it can be seen in **Fig. 45**, the water content and the slump are not correlated for Lev and SM formulations. This is explained by the evolution of the liquid limit of these two RE with the NaOH concentration (see Chap.IV – 1) due to electrostatic interactions between the sodium cations and the clayey platelets. Especially, the liquid limits of the RE increase with NaOH concentration up to 0.5 M and then decrease with a further NaOH addition. Above a concentration of 1 M they even become lower than in pure water. This explains why BL_15_4M, with a concentration of 1.59 M, presents a much higher slump value than BL_5_8M ([Na] = 1.20 M) despite a similar water content. The same observation can be made between BSM_15_8M and BSM_10_4M. However, slump and water content are correlated for the FAC formulations in the whole range of sodium hydroxide concentrations due to a much lower clay content than SM and Lev and to the presence of kaolinite which presents a lower water sensitivity and clayey activity than the montmorillonite (see Chap.IV – 1).

The cement-based formulations present higher water contents and similar or lower slump values than the slag-based formulations with the same content of dry binder (10 wt.%). Even if slump and water content are not correlated for the Lev and SM formulations considered independently, the slag-based concretes with a sodium content superior to 0.5 wt.% of RE (corresponding to $[\text{Na}] > 1.20 \text{ M}$) present a general trend of increasing slump with water content (straight black line in **Fig. 45**), which is different from that of the cement-based ones (dashed red line in **Fig. 45**). Finally, the apparent density of all the samples ranges between 2.22 and 2.25 g/cm^3 .

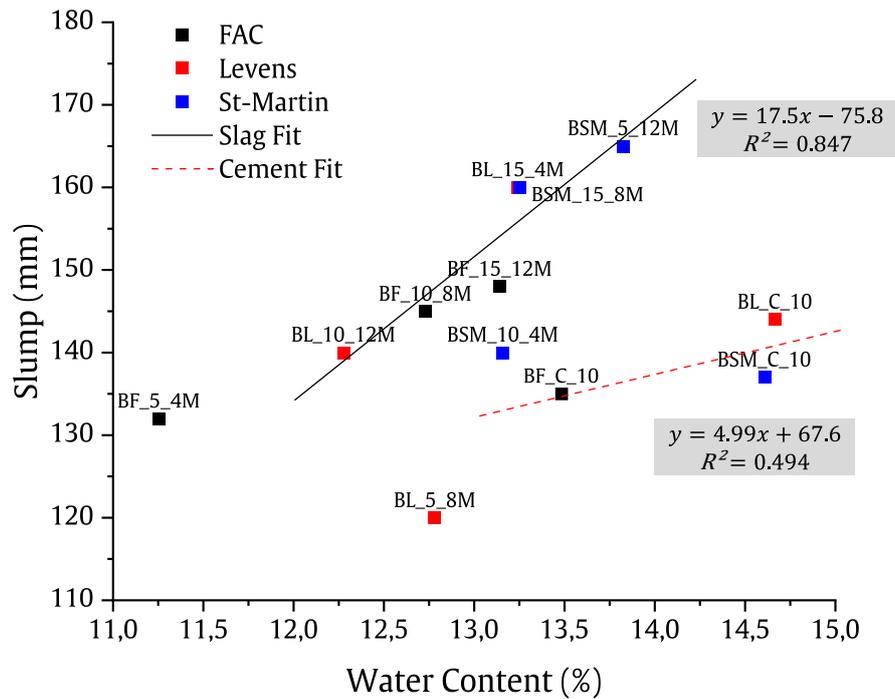


Fig. 45: Evolution of the slump value with the water content for slag-based (fitted with the straight dark line for formulations with $\text{Na}_2\text{O}/\text{RE} > 0.5 \text{ wt.}\%$) and cement-based (fitted with dashed red line) fresh concretes.

1.2. Microstructural Characterization

1.2.1. Infrared Analyses

Infrared analyses performed on the finest part of crushed samples (see Chap.II – 3.3.3) enable to study the microstructure of the concrete matrix. In **Fig. 46.a** and **Fig. 46.b** are respectively depicted the infrared spectra of the hydroxyl groups ($4000 - 2400 \text{ cm}^{-1}$) and aluminosilicates ($1750 - 500 \text{ cm}^{-1}$) ranges for the FAC raw earth and the FAC-based formulations. Considering the FAC raw earth, two main bands are observable in the -OH vibrations region (**Fig. 46.a**) at 3619 and 3695 cm^{-1} . They are respectively associated to inner and outer hydroxyl groups vibrations in kaolinite [124,242,331–333]. These bands are less visible in the stabilized concretes because of dilution or dehydroxylation effect but still present. In addition, in the spectra of FAC concretes, a broad absorption band between 3000 and 3700 cm^{-1} is observable and attributed to the -OH vibrations of hydroxyl groups in water and hydrated structure. The presence of water is indicated by the typical free OH-OH vibration at 1640 cm^{-1} (**Fig. 46.b**) [276]. The broad hydroxyl band of the cement formulation does not present the similar shape than the slag formulations. This is due to the presence of different dissolved cations in interaction with water or hydroxyl groups. Especially, the presence of Na^+ tends to expand the hydroxyl dome towards lower frequencies whereas Ca^{2+} has an opposing effect. This behavior is due to the lower mass of the sodium cation and to the stronger interaction between HO^- and Na^+ . The BF_5_4M contains no trace of free or bound water which is associated to no precipitation of hydrates due to a very low activation of the added slag because of a too low content of sodium hydroxide (see Chap III – 1.2 [272]) (**Table 14**). Besides, no water was retained in the matrix of this concrete. These observations explain the very low mechanical properties measured on this formulation (**Fig. 62**). The band at 3670 cm^{-1} observable for the BF_10_8M and BF_15_12M formulations is associated to the stretching vibration of hydroxyl groups not involved in hydrogen bonds [341]. They are either associated to terminal hydroxyl groups and emphasize the presence of C-A-S-H with short silicate chain lengths due to high Ca/Si or Na/Si ratio, or to isolated OH groups whose presence is due to the high sodium hydroxide concentration (**Table 14**). Finally, the band at 3640 cm^{-1} visible for the cement formulation is attributed to Ca-OH vibration and associated to the formation of portlandite during cement hydration [240]. It is worth noting that, even if the sodium hydroxide to slag ratio is sufficient, the precipitation of portlandite is not expected for the slag formulations considering the total concentration of sodium hydroxide in the final mix (**Table 14**) (see Chap III – 1.2 [272]).

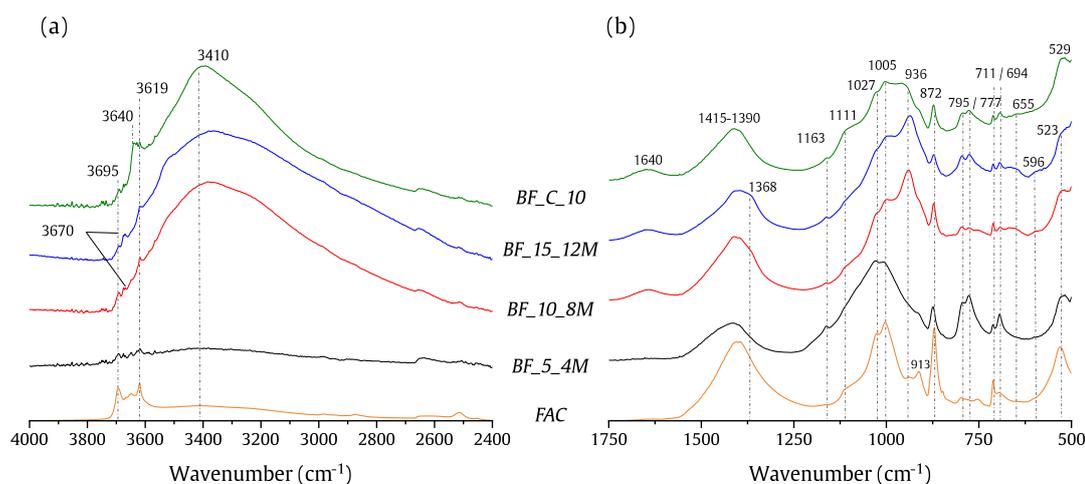


Fig. 46: Absorbance FTIR spectra in the ranges (a) $4000 - 2400 \text{ cm}^{-1}$ and (b) $1750 - 500 \text{ cm}^{-1}$ of the FAC raw earth (bottom - yellow) and the FAC-based concretes.

The FAC raw earth contains a significant proportion of carbonated phases which is observable by the strong bands centered between 1415 and 1390 cm^{-1} , 872 and 711 cm^{-1} [237,238,331,342] (**Fig. 46.b**). A slight decrease in absorbance is noted for the BF_5_4M formulation and could be due to the interaction with the activating solution. An additional band at 1368 cm^{-1} is observable for the BF_10_8M and BF_15_12M formulations and is attributed to interlayer hydrated CO_3^{2-} anions in hydrotalcite [279,306,343,344]. The shape of the carbonates bands is not significantly modified for the cement formulation. The bands at 1090, 1026 and 1005 cm^{-1} are associated to Si-O and Si-O-Si stretching vibrations of quartz or clay minerals such as kaolinite. The band at 913 cm^{-1} is due to Al-OH bending vibrations of kaolinite [124,331,334]. This band is not observed for the concrete formulations, which may indicate, beyond a dilution effect, the dehydroxylation of kaolinite clay sheets during stabilization. The band at 1163 cm^{-1} , the doublet at 795 – 777 cm^{-1} and the band at 694 cm^{-1} are specific of quartz [331,336] and their absorbance intensities mainly depend on the proportion of sand in the analyzed zone of the sample. Finally, the band at 523 cm^{-1} is associated to Al-O(-Si) stretching vibrations [124] in muscovite and montmorillonite [331].

The main specific band of the C-A-S-H produced during slag hydration is visible at 940 and 936 cm^{-1} for the BF_10_8M and the BF_15_12M formulation respectively. The wavenumber of this band decreases when the amount of sodium hydroxide used for the activation increases (**Table 14**). The band at 596 cm^{-1} , observable for the BF_10_8M and BF_15_12M formulations, is associated to AlO_4^- bending mode in hydrotalcite [185]. However, the band at 890 cm^{-1} , also associated to hydrotalcite precipitation (see Chap. III – 1.1.2), is not clearly distinguishable, it may be caused by a weak adsorption band masked by an overlapping effect. Conversely, the spectrum of the cement formulation presents a much broader dome between 1100 and 900 cm^{-1} with no specific sharp band. The bands of this region are attributed to T-O and Si-O-T (T = Si or Al) vibrations of C-(A)-S-H or aluminate hydrates formed during cement hydration [240]. The presence of a broader dome for the cement formulation is thus due to the precipitation of hydrates presenting a more diversified and heterogeneous microstructure than the slag formulations. The increase in absorbance around the 1111 cm^{-1} band, associated to ν_3 asymmetric stretching of SO_4^{2-} groups [345,346] and at 3410 cm^{-1} , associated to Al-OH vibration [124], are attributed to the precipitation of ettringite [238,240]. In the case of cement hydration, the contributions around 3400 and 529 cm^{-1} can also be attributed to calcium aluminum hydrates (C-A-H) [240]. The band at 655 cm^{-1} is also specific of silico-aluminate hydrates [240,272,280] and visible for the cement and slag formulations as well. Moreover, none of the bands associated to hydrates are observed in the BF_5_4M formulation, which confirms their absence in this formulation.

For the Lev-based and SM-based formulations, the same observations as for the FAC can be made regarding the hydroxyl groups region (**Fig. 47.a** and **Fig. 48.a** respectively). The 3670 cm^{-1} band, associated to free or terminal hydroxyl groups is only observable for the Lev_10_12M formulation, confirming that their presence is due to high sodium hydroxide concentration, especially superior to 2.3 M (**Table 14**). However, this band is not observed for the BSM_5_8M formulation as expected (**Fig. 48.a**) and could be explained by a stronger interaction between the clay particles and the free sodium ions due to the higher cation exchange capacity of this raw earth. In the same way, the precipitation of portlandite that occurs in the FAC and Lev cement formulations is lower for the SM_C_10 formulation and is attributed to a higher proportion of adsorbed free Ca^{2+} cations, released during cement hydration, by the clay particles. The specific band of C-A-S-H formed during slag hydration are centered around 948 cm^{-1} (**Fig. 47.b** and **Fig. 48.b**) but the exact position of the band depends on the formulation. This observation is consistent with the fact that the wavenumber of this band decreases when the sodium hydroxide content increases, as it can be seen in **Fig. 49**. The amount of carbonates in the sample, observable by the absorbance bands between 1415 and 1390 cm^{-1} , also depends on the formulations. It is maximal for the BL_10_12M and for the BSM_15_8M formulations, which are the formulations presenting the higher amount of sodium hydroxide for the Lev-based and SM-based concretes respectively. It suggests that the amount of carbonates mainly depends on the sodium hydroxide content.

The bands at 1368 and 596 cm^{-1} and associated to hydrotalcite formation are observable for the BL_10_12M and the BL_15_4M as well as the BSM_5_12M and BSM_15_8M formulations. Thus, hydrotalcite is precipitated only when the total sodium concentration is superior to 1.5 M (Table 14). The specific bands of C-S-H, at 1086 cm^{-1} and 655 cm^{-1} , are clearly identifiable in the two cement formulations.

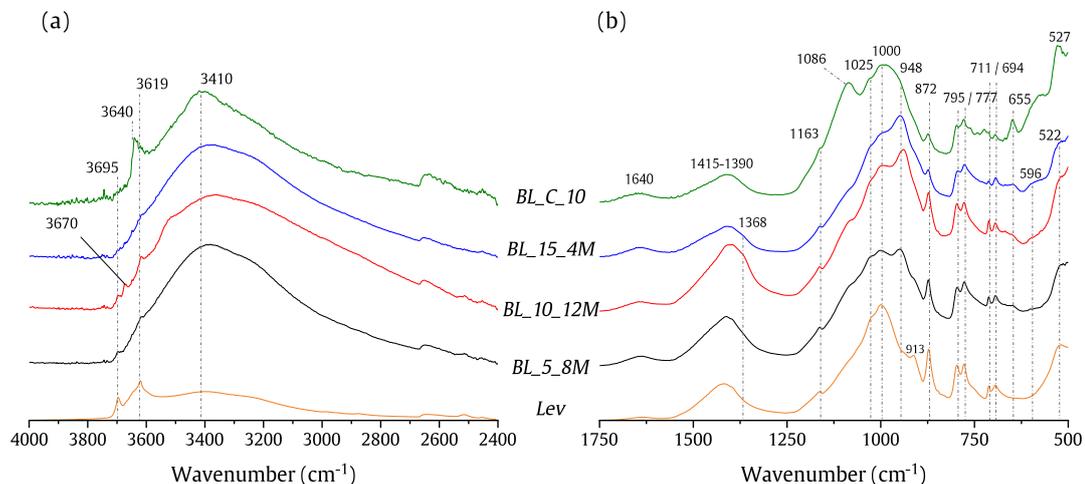


Fig. 47: Absorbance FTIR spectra in the ranges (a) 4000 – 2400 cm^{-1} and (b) 1750 – 500 cm^{-1} of the Lev raw earth (bottom - yellow) and the Lev-based concretes.

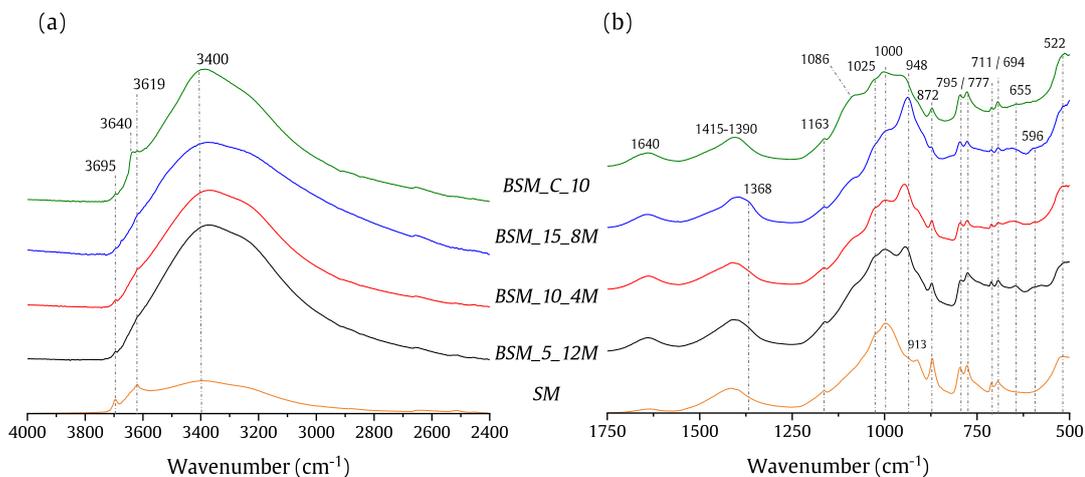


Fig. 48: Absorbance FTIR spectra in the ranges (a) 4000 – 2400 cm^{-1} and (b) 1750 – 500 cm^{-1} of the SM raw earth (bottom - yellow) and the SM-based concretes.

The position of the main Si-O-Si vibration band of the C-S-H or C-A-S-H depends on the degree of polymerization of the silico-aluminate chains and of the Si/Al ratio [284]. In fact, the band of adsorption of the Si-O stretching modes depends on the configuration of the silicate tetrahedra characterized by the number n of neighboring tetrahedra in the SiQ^n units. The value of the main absorption band shifts to lower wavenumber when n decreases, that is to say when the degree of polymerization of the silicate chains decreases. Besides, an increase in the cationic species (i.e. Na^+ or Ca^{2+}) content causes a depolymerization of the (alumina)silicate chains [205]. Thus, the increase in the total sodium hydroxide concentration decreases the degree of polymerization of the silicate chains which is characterized by a lower wavenumber [280]. It should be noted that the evolution of the main band position with sodium hydroxide concentration seems linear and also depends on the nature of the raw earth (Fig. 49).

Especially, the slope of the linear trend is very similar for Lev and SM and much lower for the FAC. The lower clay content of the FAC may be responsible for a lower interaction with the activating solution and thus a lower sensitivity of the slag towards the sodium content.

Moreover, the wavenumber of the absorption band decreases when the Al/Si ratio increases [197], mainly because of the higher number of Al-O bounds whose binding energy is lower [284]. It explains the higher wavenumber measured for the silicate hydrates of the cement formulations which contains less aluminum than the hydrates formed during slag hydration [284].

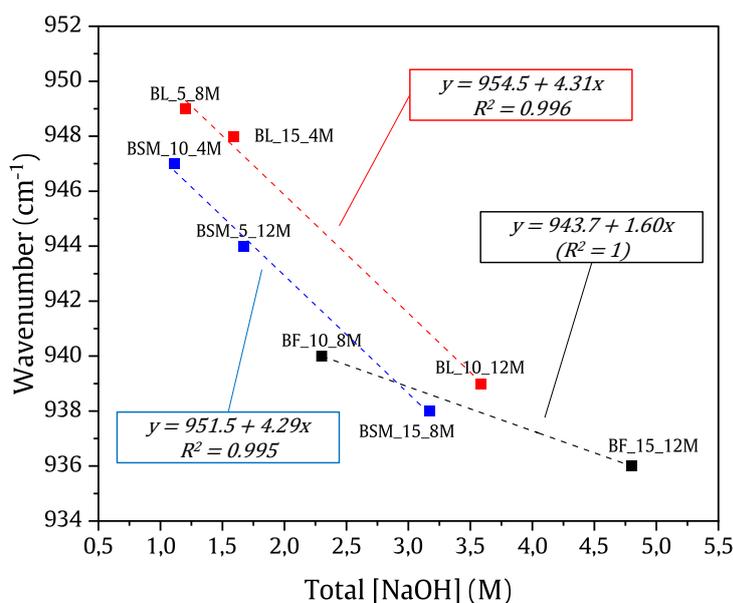


Fig. 49: Evolution of the position of the specific band of C-A-S-H formed during slag hydration with the sodium hydroxide concentration. The dashed line are linear correlations for each raw earth formulations (black: FAC, red: Lev and blue: SM).

The infrared analyses showed that the nature of hydrates formed during slag hydration mainly depends on the total sodium hydroxide concentration. It is worth noting that, unlike what is observed with pure pastes (see Chap.IV – 2.2.4) and in spite of similar activator to slag ratios, the main C-A-S-H phase with high Ca/Si is observed for all slag formulations between 935 and 950 cm^{-1} . The low Ca/Si phase, observed at 1060 cm^{-1} in the pure pastes, is not specifically identified in the slag concretes and mainly because of the presence of quartz in the same absorbance range. These differences are attributed to a much higher slag to RE ratio in the concretes (between 0.5 and 1.6) than in the pure paste samples (between 0.05 and 0.15). The influence of RE mineralogy on slag hydration, highlighted in chapter IV, is therefore much lower.

1.2.2. SEM Observations

The change in hydration products leads to the formation of microstructure presenting different morphologies as it can be seen in the SEM observations. Especially, the observations made on the BF_5_4M sample (**Fig. 50.a, b**) show identifiable and poorly hydrated slag grains. It is consistent with the low amount of hydrates detected by infrared measurements (**Fig. 46**). The BF_10_8M (**Fig. 50.c, d**) and BF_15_12M (**Fig. 50.e, f**) formulations present highly hydrated structure with a high amount of honeycomb-like C-A-S-H in which hydrotalcite particles [347] are closely intertwined. However, the BF_10_8M sample presents a denser and more homogenous structure. The cement formulation shows a very different microstructure composed of needle-like crystals of ettringite, C-S-H gel and plate-like

C-A-H crystals (**Fig. 50.g, h**). This structure is less dense, coarser and seems to present larger porosities. The Lev (**Fig. 51.g, h**) and SM (**Fig. 52.g, h**) cement-based formulations present a similar microstructure related to their higher clay contents. In all formulations the clayey particles of raw earth seem well integrated in the hydrated gel matrix as it can be seen with the BL_5_8M formulation (**Fig. 51.a, b**) where fine C-A-S-H filaments are entangled in the clayey matrix. The BL_10_12M formulation presents an important content of hydrotalcite (**Fig. 51.c, d**) due to both high sodium concentration and high slag content (**Table 14**). In the BL_15_4M (**Fig. 51.e, f**) and BSM_10_4M (**Fig. 52.c, d**) samples, poorly hydrated slag grains are visible because of a too low sodium content to properly activate the slag. As reported in FTIR analyses, the hydrates content is, however, non-negligible due to high slag contents. The BSM_5_12M sample shows a similar structure than the BL_5_8M one but with higher C-A-S-H content due to higher sodium hydroxide concentration. Finally, the BSM_15_8M (**Fig. 52.e, f**) microstructure is a dense and homogenous C-A-S-H gel in which an activated slag grain is visible (**Fig. 52.e**).

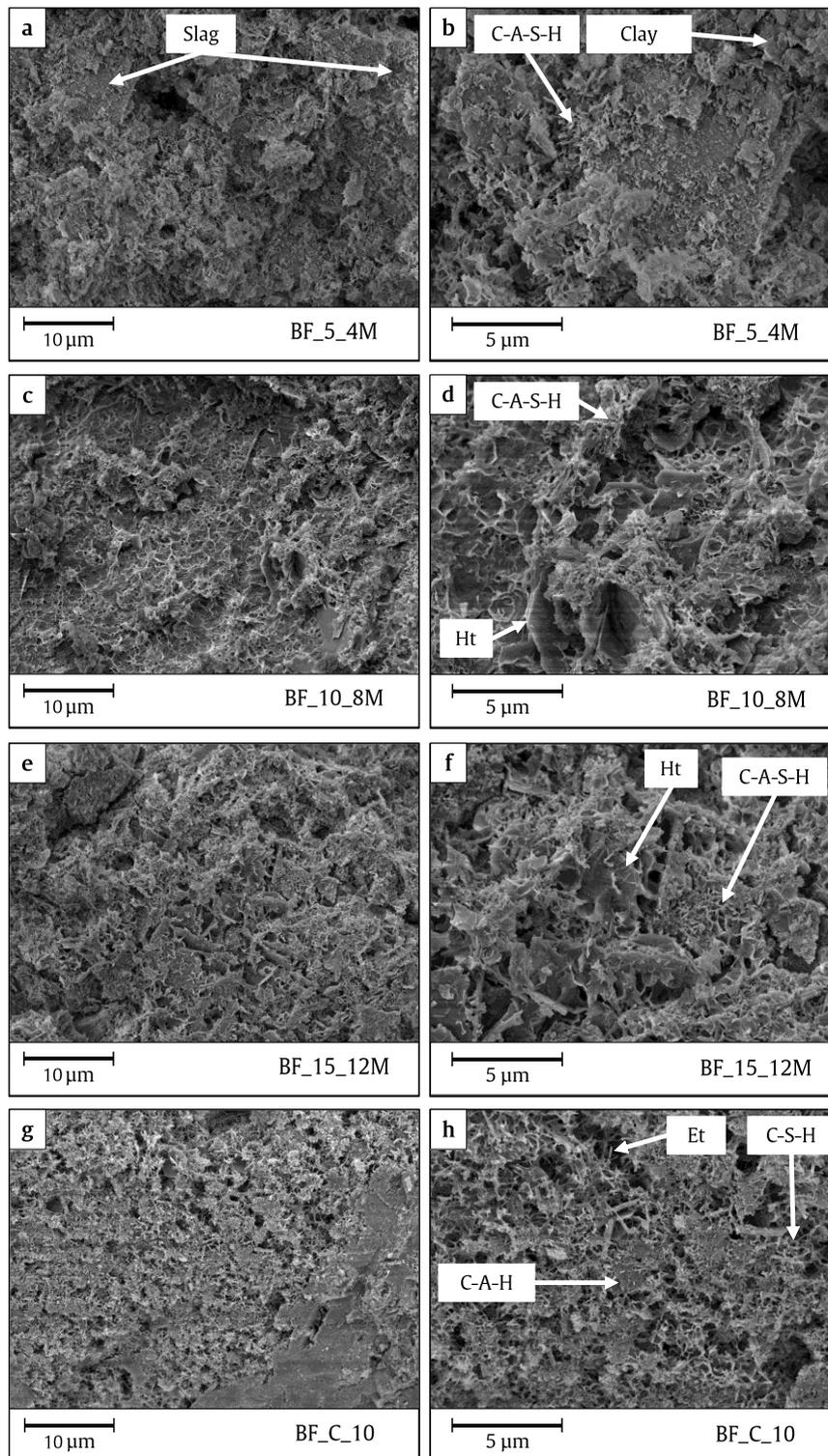


Fig. 50: SEM observations with a (a, c, e, g) 6k and (b, d, f, h) 15k magnification of FAC-based concretes. From top to bottom: slag-based formulations with (a, b) 5wt.%, (c, d) 10 wt.% and (e, f) 15 wt.% of added slag and (g, h) cement-based formulation. Et: Ettringite – Ht: Hydrotalcite.

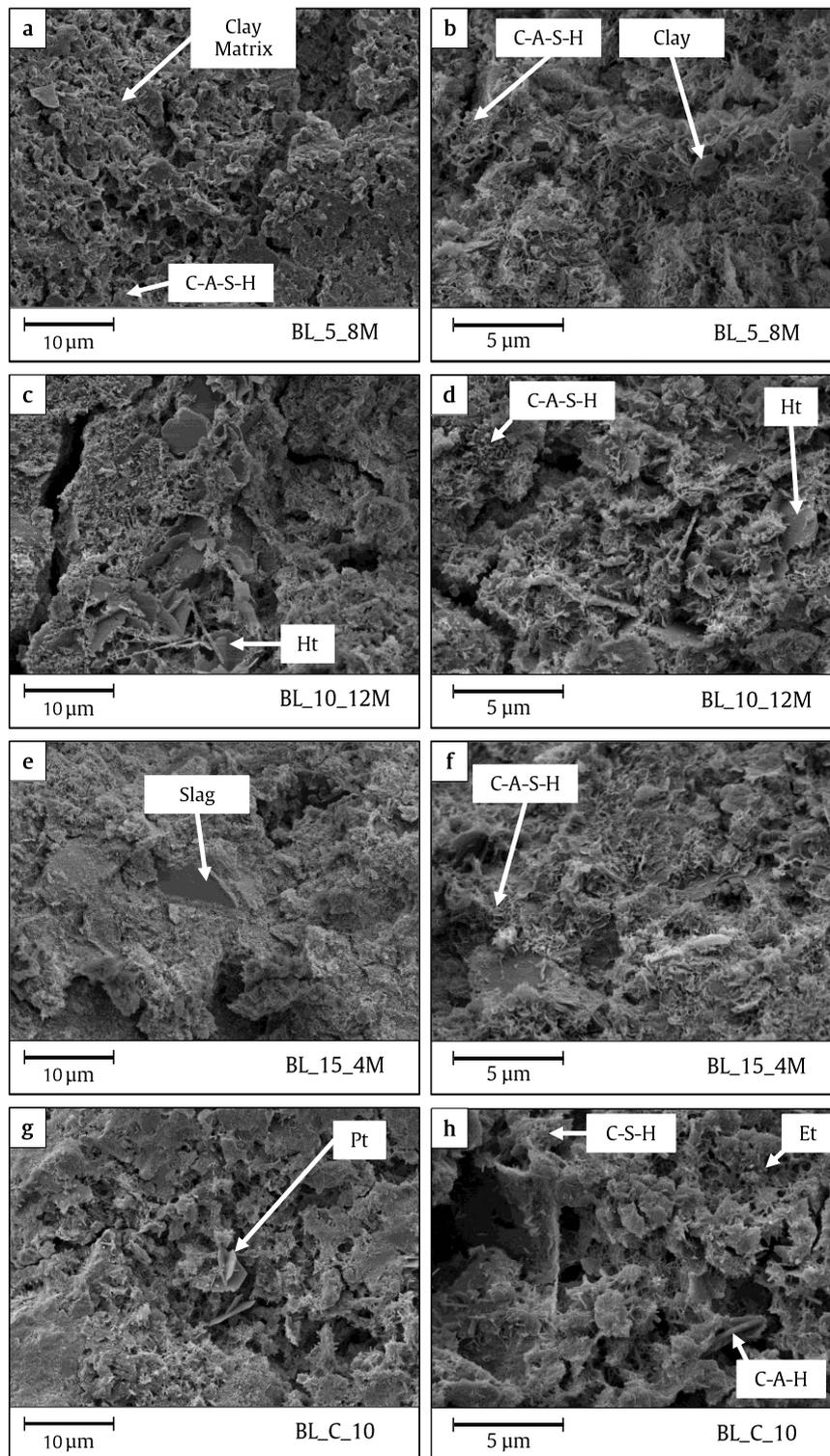


Fig. 51: SEM observations with a (a, c, e, g) 6k and (b, d, f, h) 15k magnification of Lev-based concretes. From top to bottom: slag-based formulations with (a, b) 5wt.%, (c, d) 10 wt.% and (e, f) 15 wt.% of added slag and (g, h) cement-based formulation. Et: Ettringite – Ht: Hydrotalcite – Pt: Portlandite.

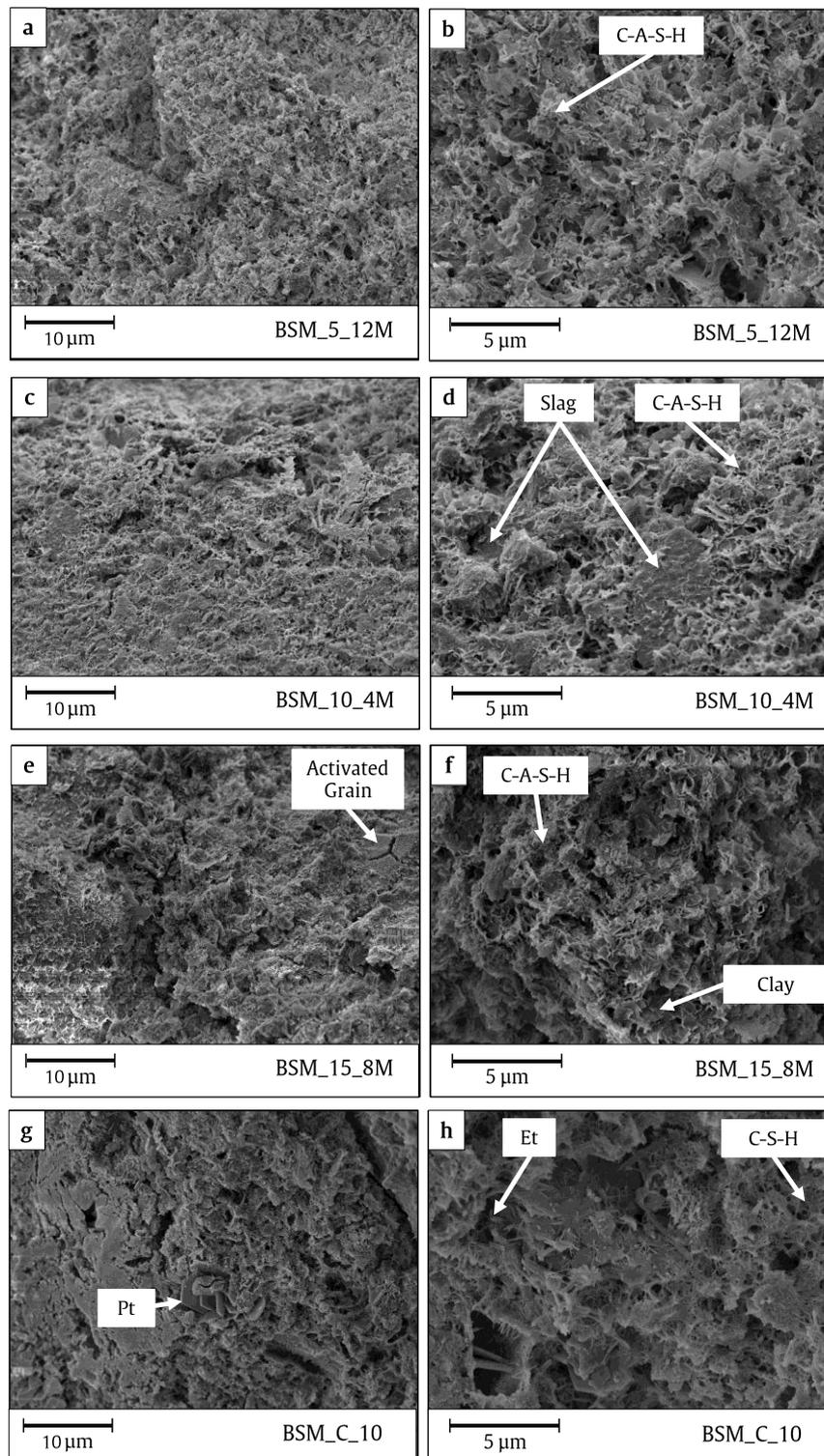


Fig. 52: SEM observations with a (a, c, e, g) 6k and (b, d, f, h) 15k magnification of SM-based concretes. From top to bottom: slag-based formulations with (a, b) 5wt.%, (c, d) 10 wt.% and (e, f) 15 wt.% of added slag and (g, h) cement-based formulation. Et: Ettringite – Pt: Portlandite.

1.3. Textural Characterization

1.3.1. Specific Surface Area

The calculated specific surface area (SSA) of each concrete is presented in **Fig. 53**. To analyze the results of the design of experiment (DOE), the average effects of each factor (raw earth, slag content and NaOH concentration) were calculated. It corresponds to the mean value of the results obtained when the factor i is at the level j . The average effects of the parameters of the DOE are depicted in **Fig. 54**.

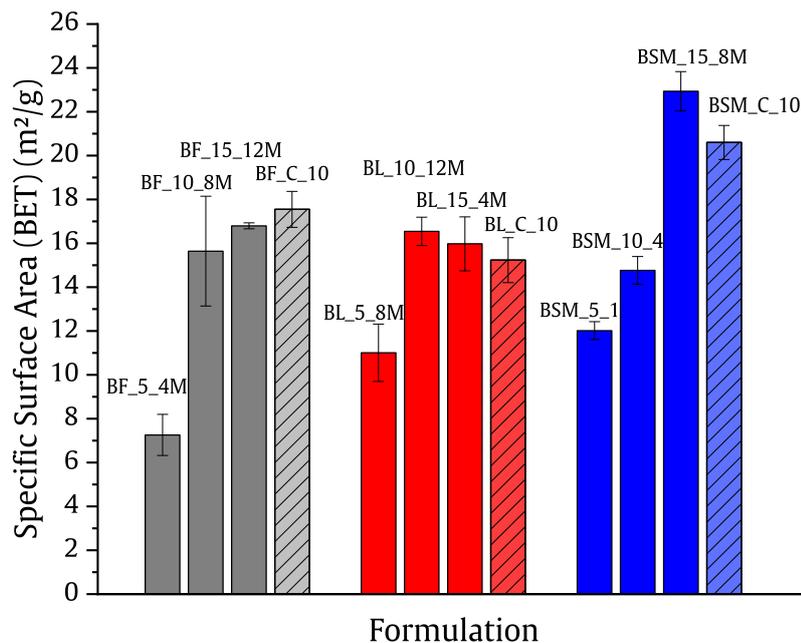


Fig. 53: Specific surface area calculations obtained for the formulated concretes from the raw data, the BET fit and the polynomial fit.

It can be seen that the specific surface area (SSA) of the concretes increases with the SSA of the RE (**Fig. 54.a**). Indeed, the FAC present the lowest SSA (25.5 m²/g) and SM the highest (58.0 m²/g), while Lev presents an intermediate value (44.1 m²/g) (see Chap. II – 1.2.4). The increase in slag content is also correlated to an increase in the SSA (**Fig. 54.b**), associated to the precipitation of hydrates such as C-A-S-H which presents a high specific surface of about several hundreds of m²/g [115]. This is particularly visible by the low SSA of the BF_5_4M formulation. Besides, the NaOH concentration which maximizes the SSA is 8 M (**Fig. 54.c**), which is considered as optimal for slag hydration and thus precipitation of hydrates (see Chap. III – 1.2). A higher content of NaOH leads to a decrease in SSA and could be attributed to the flocculating effect of sodium cations on clayey particles. It should be noted that the SSA of the cement formulations are of the same order than the equivalent alkali-activated slag ones, excepted for the BSM_10_4M formulation for which the low amount of sodium hydroxide is not sufficient to ensure a proper hydration of the slag. Besides, conversely to the slag-based concretes, the cement formulations present much closer SSA values. The influence of the raw earth is then less pronounced in the case of cement stabilization and especially, the lowest SSA is noted on Lev-based concrete and not in FAC-based one.

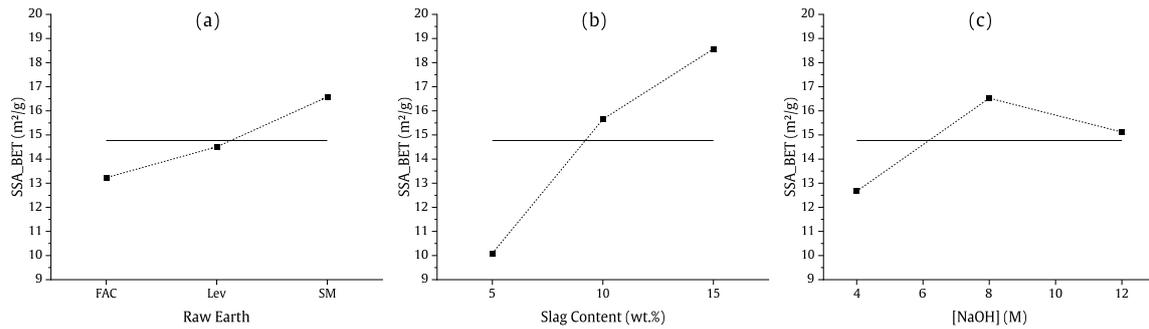


Fig. 54: Average effects of the factors (a) raw earth, (b) slag content and (c) NaOH concentration on the specific surface area (BET). The straight line is the mean of the results of all formulations.

1.3.2. Porosity

The total porosity of the samples was measured by the water saturation protocol (see Chap.II – 3.3.6) and the results are depicted in **Fig. 55**. The porosity of the BF_5_4M formulation could not be measured that way because of its lack of cohesion when it is immersed in water. It is worth noting that the total mass loss of all the tested samples, completely immersed in water during 48h, is inferior to 2 %. This confirms the relevance of using water saturation for porosity measurement and underlines the efficiency of activated slag stabilization with respect to water resistance.

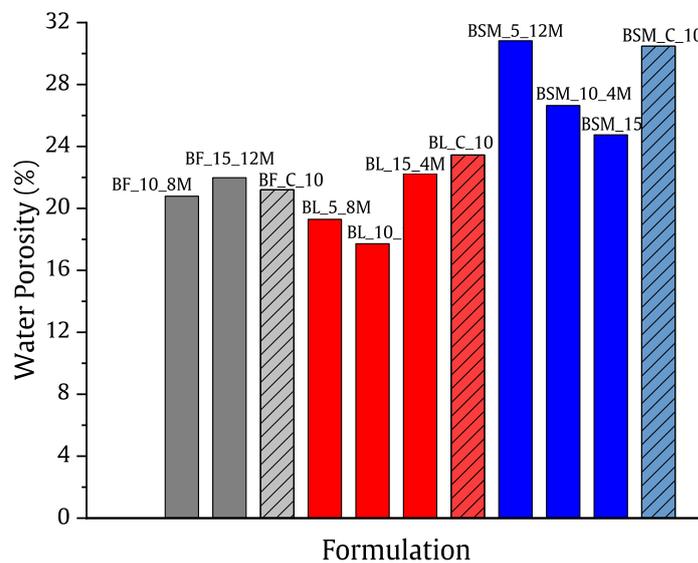


Fig. 55: Water porosity of the formulated concretes.

The total porosity accessible to water of the samples ranges from 17.7% to 30.8%. The highest values correspond to the SM-based concretes (**Fig. 56.a**). The cement formulations present a similar trend with respect to the nature of the raw earth and nearly the highest porosity among all formulations of each raw earth. In slag-based concretes, an increase in slag content (**Fig. 56.b**) and a NaOH concentration close to 8M (**Fig. 56.c**) seem to reduce the porosity. These conditions being favorable to slag activation, this is attributed to the precipitation of hydrates which fill the initial porosity of the concrete mix. The further

increase in porosity noted for a slag content of 15 wt.% (**Fig. 56.b**) is attributed to a too important slag content not favorable for the compacity of the mix. Finally, the increase in porosity observed for a sodium concentration of 12M may be due to the flocculating effect of free sodium on the clayey particles, leading to the formation of coarse aggregates. It is worth noting that the correlation between the porosity obtained by mercury intrusion porosimetry (MIP – see 1.3.3) and water saturation is good since the Pearson's coefficient is equal to 0.88 with a 0.009 p-value. Nonetheless the porosity obtained by MIP is, on average, 10% smaller. It emphasizes the non-negligible proportion of small pores inferior to 3 nm present in the samples and not accessible to mercury intrusion.

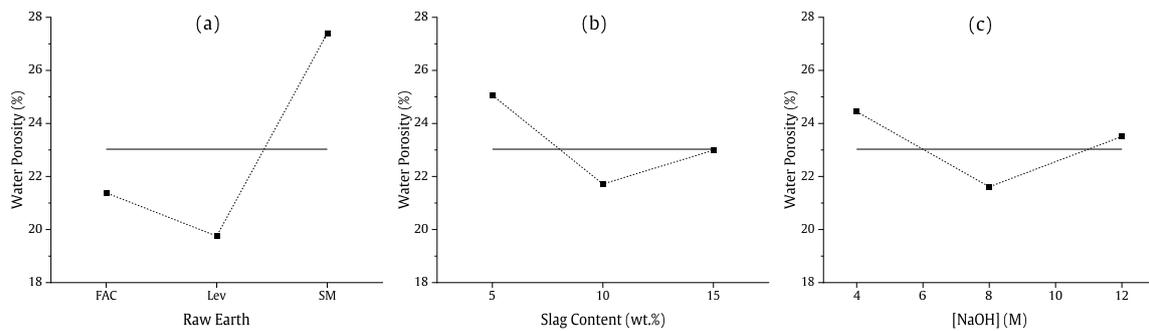


Fig. 56: Average effects of the factors (a) raw earth, (b) slag content and (c) NaOH concentration on the total porosity accessible to water. The straight line is the mean of the results of all formulations.

1.3.3. Pore Size Distribution

The pore size distribution of the samples was evaluated thanks to MIP measurements (see Chap.II – 3.3.5) and BJH calculation on the desorption isotherms. The pore size distribution obtained through MIP measurements are depicted in **Fig. 57** for all formulations. It is worth noting that mercury intrusion curves are still significantly increasing when the maximum mercury pressure is reached. This suggests that, at that pressure, the finest porosity of the samples has not yet been explored and confirms the assumption formulated in the previous section.

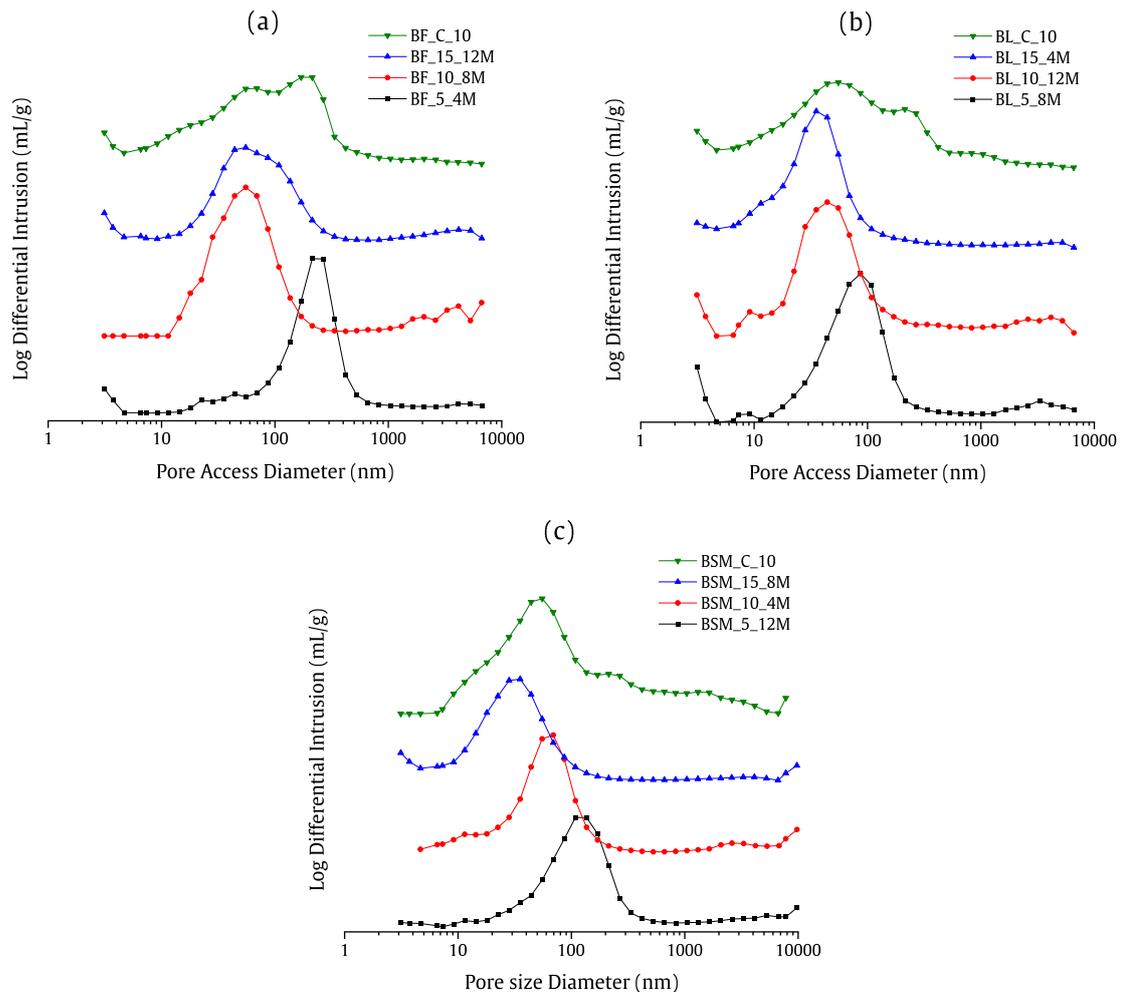


Fig. 57: Normalized pore size distributions expressed as logarithm of the differential mercury intrusion for (a) the FAC-based concretes, (b) the Lev-based concretes and (c) the SM-based concretes obtained by mercury intrusion porosimetry.

The pore size distribution obtained by MIP refers to an equivalent access diameter to the pores and not the pore diameter itself [348]. Thus, the modes of the distributions presented in **Fig. 57** are considered as critical pore diameters. They correspond to the pore diameter from which the mercury can invade almost the whole volume of the sample from the surface, that is to say a percolation threshold. All the slag-based formulations mainly present a monomodal distribution in the 10 – 100 nm range, whereas the cement formulations (green lines in **Fig. 57**) present a more widespread distribution with two main modes in this range. It suggests a more complex and heterogenous porous structure for these formulations with successive pore blocking effects due to the entanglement of different porous structures and present in similar amounts such as: inter-agglomerates pores, intra-agglomerates pores and interlayer pores in hydrates (C-A-S-H) or clayey structures [349]. Conversely, the monomodal distribution of the slag-based formulations suggests a more homogenous structure of mesopores, whose average diameter is equal to the critical diameter, inside which can be encapsulated isolated pores of larger sizes [349]. The presence of large macropores (> 100 nm) in the cement formulations could be due to the formation of aggregates induced by the introduction of the anhydrous cement grains during mixing. This phenomenon is considered to be reduced in the case of slag-based concretes thanks to the prior dissolution of slag grains in the activating solution. Similarly, the presence of small macropores (between 50 and 100 nm) in cement formulations could be due to the entrapment of raw earth particles aggregates in the cement gel matrix caused by a non-homogenous mix between raw earth and cement and flocculating effects due to the interaction of the released Ca^{2+} cations during cement hydration

[85,95]. The homogeneity of the mix of slag-based concretes is increased both by the prior dissolution of slag grains and by the presence of large amount of sodium which acts as a deflocculating agent for clayey particles. Regarding, the slag-based formulations, the critical pore diameter decreases when the amount of slag increases (**Fig. 58**). The decrease in the critical pore diameter is explained by the increased amount of hydrated gel formed when the amount of slag increases. Therefore, the volume fraction of the hydrated binder increases as well as the associated small size pores (< 50 nm). Finally, it is worth noting that the evolution of the critical pore diameter with the binder content also depends on the nature of the raw earth (**Fig. 58**). Especially, the large critical pore diameter for the BF_5_4M formulation can be explained by the presence of big aggregates caused by the flocculating effect of the low amount of sodium added (see Chap.IV – 1), the presence of large non-activated grains and by the low water content of this formulation (**Table 14**).

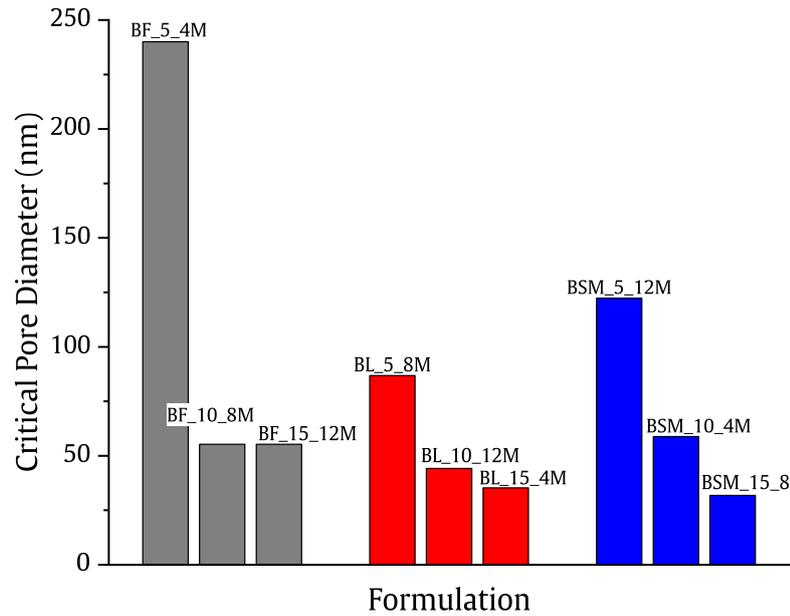


Fig. 58: Evolution of the critical pore diameter measured by MIP among the slag-based formulations.

The pore size distribution of the micropores range is obtained through BJH calculations from the desorption isotherms which were interpolated using the Akima spline method on the OriginLab Pro software (see 1.5.3). As the relative humidity increase, the retained water in the pores consists, at first, in water layers of thickness t adsorbed on the surface of the pore and then capillary condensed water in the restricted volume of the pores. This thickness of the adsorbed layer is calculated through the following equation proposed by Badmann [268]:

$$t = t_0 \ln \left(\frac{-E_{ad} \cdot C^{1/3}}{RT \cdot \ln(h)} \right) \quad (5)$$

With $t_0 = 0.191$ nm, E_{ad} is the adsorption energy ($E_{ad} = 5900$ J/mol), C is the BET constant, R is the gas constant (J/(K.mol)), T is the temperature (K) and h is the relative humidity (-).

Other expressions are usually used such as the Hagymassy equation [350,351]:

$$t (\text{Å}) = 8.34 \cdot h + 0.6296 + \frac{0.2309}{1.015 - h} \quad (6)$$

The thickness is also usually calculated by divided the total adsorbed volume (V_{ads}) by the specific surface area obtained by the BET method (S_{BET}).

$$t = \frac{V_{ads}(h)}{S_{BET}} \quad (7)$$

Nonetheless, the use of this latter does not seem accurate in this case because of the capillary condensation that takes place in the porous structure. The total adsorbed volume cannot be directly related to the thickness of the adsorbed layer for the high RH since the smaller pores may already be completely filled by water. Therefore, this expression leads inevitably to an overestimation of the thickness. The **Fig. 59.a** shows a comparison of this different models. In the Badmann expression, both the experimental and theoretical value of the BET constant C are used. The theoretical value is calculated by: $C = \exp(855/T)$ with T the temperature (K). The **Fig. 59.b** presents the t -curves obtained by the Badmann expression and considering the experimental C value for the FAC-based formulations which were used for the calculations. As expected, the curves satisfactory overlap in the whole range of RH.

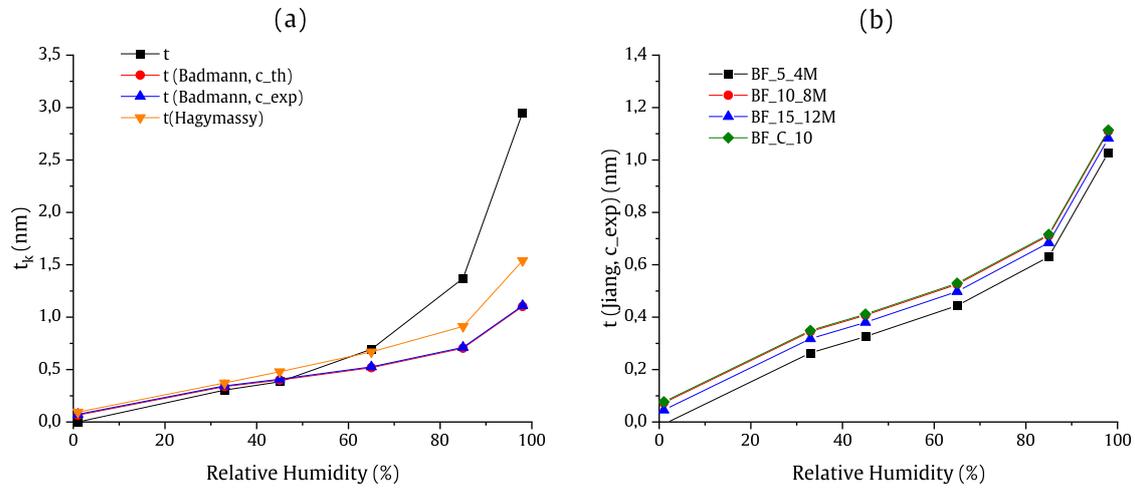


Fig. 59: (a) Comparison of different usual models of t -curves calculated on the BF_10_8M formulation: the black squares refers to Eq.(7), the red and blue lines refer to Badmann expression (Eq.(5)) considering the experimental and theoretical value of the BET C constant respectively, the yellow line refers to Hagymassy expression (Eq.(6)) and (b) t -curves obtained from Badmann expression with the experimental C constant for the FAC-based formulations.

The accumulation of successive adsorbed layers molecule leads to the saturation of the smallest pores of the materials, which gives rise to the formation of meniscus presenting a curved interface. The water vapor contained in the humid air is then in equilibrium with the water liquid phase through this curved interface according to the Young-Laplace equation:

$$P_{vap} - P_{liq} = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (8)$$

Where P_{vap} (Pa) and P_{liq} (Pa) are the pressures in the gaseous and liquid phases, γ is the surface tension between them ($\gamma = 7.24 \times 10^{-2}$ N/m) and R_1 and R_2 are the radii of curvature of the interface.

Then, the equilibrium of the chemical potential of the gaseous and liquid phases at the curved interface makes the condensation of water possible at gaseous pressures inferior to the saturation pressure (P_{sat}). The relation between the condensation pressure (P) and the curvature of the interface is given by the Kelvin equation:

$$\ln\left(\frac{P}{P_{sat}}\right) = -\frac{\gamma \cdot V_m}{RT} \times \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \quad (9)$$

Where V_m is the molar volume of water ($V_m = 1.8015 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$), R is the gas constant and T is the temperature (K).

Because of the presence of a relatively high amount of clays and silicate hydrates both with a sheet-like structure, the case of slit-shaped micro- and mesopores is considered. During desorption, the meniscus at the interface is hemicylindrical (**Fig. 60**). The radii of curvature are then: $R_1 = r_k$ and $R_2 = \infty$. In this case the Kelvin equation becomes:

$$\ln\left(\frac{P}{P_{sat}}\right) = -\frac{\gamma \cdot V_m}{r_k \cdot RT} \quad (10)$$

This relation enables to calculate the pore radius (r_p) through the following expression:

$$r_p(h) = r_k + t = -\frac{\gamma \cdot V_m}{RT \cdot \ln(h)} + t(h) \quad (11)$$

Where t (m) is the thickness of the water adsorbed layer and h is the relative humidity ($h = \frac{P}{P_{sat}}$).

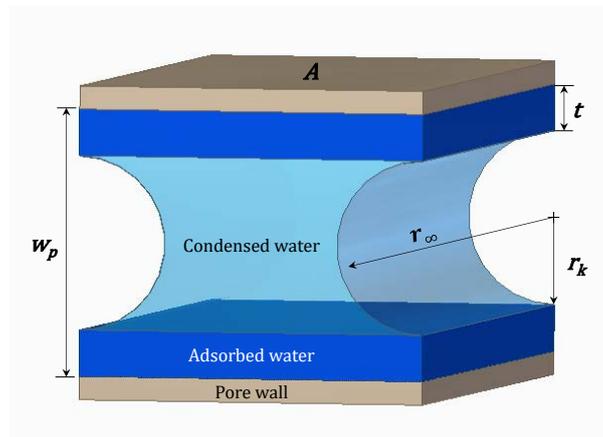


Fig. 60: Schematic representation of slit-shaped pore during desorption.

Besides, in the case of slit-shaped pores, the volume of condensed water (δV_c) evaporated during the first step of desorption is given by:

$$\delta V_{c,1} = (w_{p,1} - 2t_1) \times \delta A_1 \quad (12)$$

Where $w_{p,1}$ is the pore width ($w_{p,1} = 2r_{p,1}$) of the pores of the first class and δA_1 their surface (**Fig. 60**). The length of the pore can also be expressed as a function of the pore volume through:

$$\delta A_1 = \delta V_{p,1} / w_{p,1} \quad (13)$$

By combining Eq.(12) and (13) the volume of the pore concerned by the evaporation of condensed water for the first step of desorption is then given by:

$$\delta V_{p,1} = \delta V_{c,1} \times \frac{w_{p,1}}{(w_{p,1} - 2t_1)} \quad (14)$$

For the following steps of desorption, n , the volume of evaporated liquid water ($\delta V_{l,n}$) corresponds to the volume of condensed water in the pore of the class n : ($\delta V_{c,n}$) and to the volume of the desorbed water layers in the pores emptied of condensed water during the previous steps ($\delta V_{t,n}$) which are given by:

$$\delta V_{l,n} = \delta V_{c,n} + \delta V_{t,n} \quad (15)$$

$$\delta V_{c,n} = \delta V_{p,n} \times \frac{(w_{p,n} - 2t_n)}{w_{p,n}} \quad (16)$$

$$\delta V_{t,n} = \delta t_n \cdot \sum_{i=1}^n 2\delta A_i \quad (17)$$

Where $\delta t_n = t_{n-1} - t_n$ is the reduction of the thickness layer in all the pores emptied of condensed water during the previous step and A_i is the surface of the pore from class i given by:

$$\delta A_i = \alpha \cdot \delta V_{p,i} / w_{p,i} \quad (18)$$

Where α is a structure factor that accounts for surface roughness and changes in the surface/volume ratio that can occurs in small pores [352]. α is determined by fitting the calculated total surface area, $A_{p,calc} = \sum_i \delta A_i$ and the experimental BET surface area determined from the sorption isotherm (see 1.5.3). Therefore, the volume of pores of the class n is expressed as:

$$\delta V_{p,n} = \frac{w_{p,n}}{(w_{p,n} - 2t_n)} \times \left(\beta \cdot \delta V_{l,n} - \delta t_n \cdot \sum_{i=1}^n 2\delta A_i \right) \quad (19)$$

Where β is a structural factor introduced to account for irregular shapes [352]. The value of β is calculated by matching the calculated total pore volume, $V_{p,calc} = \sum_i \delta V_{p,i}$ and the volume experimentally measured, $V_{ads} = m_{w,98\%} / \rho_w$ with $m_{w,98\%}$ the total mass of water absorbed at 98% RH and ρ_w the density of water.

The results of the BJH calculation are presented in **Fig. 61**. Most of the formulations present a bimodal distribution. The first mode, centered around 1 and 2 nm depending on the formulation, is referred as interlayer pore spaces within the hydrates or clayey particles. The second mode, centered between 3.5 and 6 nm depending on the formulation, is referred as small mesopores between hydrates in the gel binder or between clayey particles (**Table 15**). These results are consistent with the literature results for cement-based materials [350,353–356].

The BF_5_4M formulation presents a monomodal distribution centered around 1.0 nm assigned to raw earth intraparticles porosity (**Fig. 61.a**). The addition of higher amount of slag leads to the formation of a second mode centered at 4.0 nm and attributed to the formation of the gel of hydrates due to slag hydration. This class of pores is not observed for the BF_5_4M formulation which suggest that the amount of slag or the concentration of the activating solution are too low. Considering that this mode is observed for the other samples stabilized with 5 wt.% of slag, the hypothesis of a too low amount of sodium is preferred. The BF_10_8M formulation also presents a third mode centered around 2.8 nm which is not observed for any other formulation and suggests the formation of a heterogenous porous structure with a wide range of different intermingled micropores. The cement formulation presents a very similar distribution as BF_5_4M so that the microporous structure obtained due to the addition of

low amount of sodium (Table 14) to the FAC raw earth is similar to that formed by the cement hydrates in contact with the FAC.

The Lev_5_8M formulation presents a bimodal distribution centered at 1.3 and 3.6 nm (**Fig. 61.b**). The latter, associated to small capillaries is the major mode of the distribution. The increase in sodium and slag contents in the Lev_10_12M formulation leads to the development of a class of pores characterized by a sharp mode centered at 1.5 nm. The two modes are of similar importance in the distribution. An additional mode is slightly observable around 1.2 nm. In the Lev_15_4M formulation, which contains a higher amount of slag the mode at 1.2 nm is of greater importance and the mode at 1.6 nm shows a higher value than the mode at 3.6 nm. The relative importance of the modes inferior to 2.0 nm increases with slag content which suggests that they are correlated to hydrates precipitation. Finally, the Lev_C_10 formulation presents the same trimodal distribution with a higher content of pores of 1.2 nm, which suggest a greater precipitation of hydrates or hydrates with smaller interlayer distances.

Regarding the SM-based formulations (**Fig. 61.c**), all the slag ones present the same three main modes at 1.2, 1.6 and 3.6 nm. Nonetheless, the relative importance of each mode is different. Especially, the increase in slag content increases the relative importance of the smaller modes (1.2 and 1.6 nm) due to an increase in hydrates content. These results are consistent with the observations made on the Lev-based formulations. Finally, the cement formulations present a bimodal distribution around 1.3 and 2.4 nm, and thus centered around smaller pore sizes.

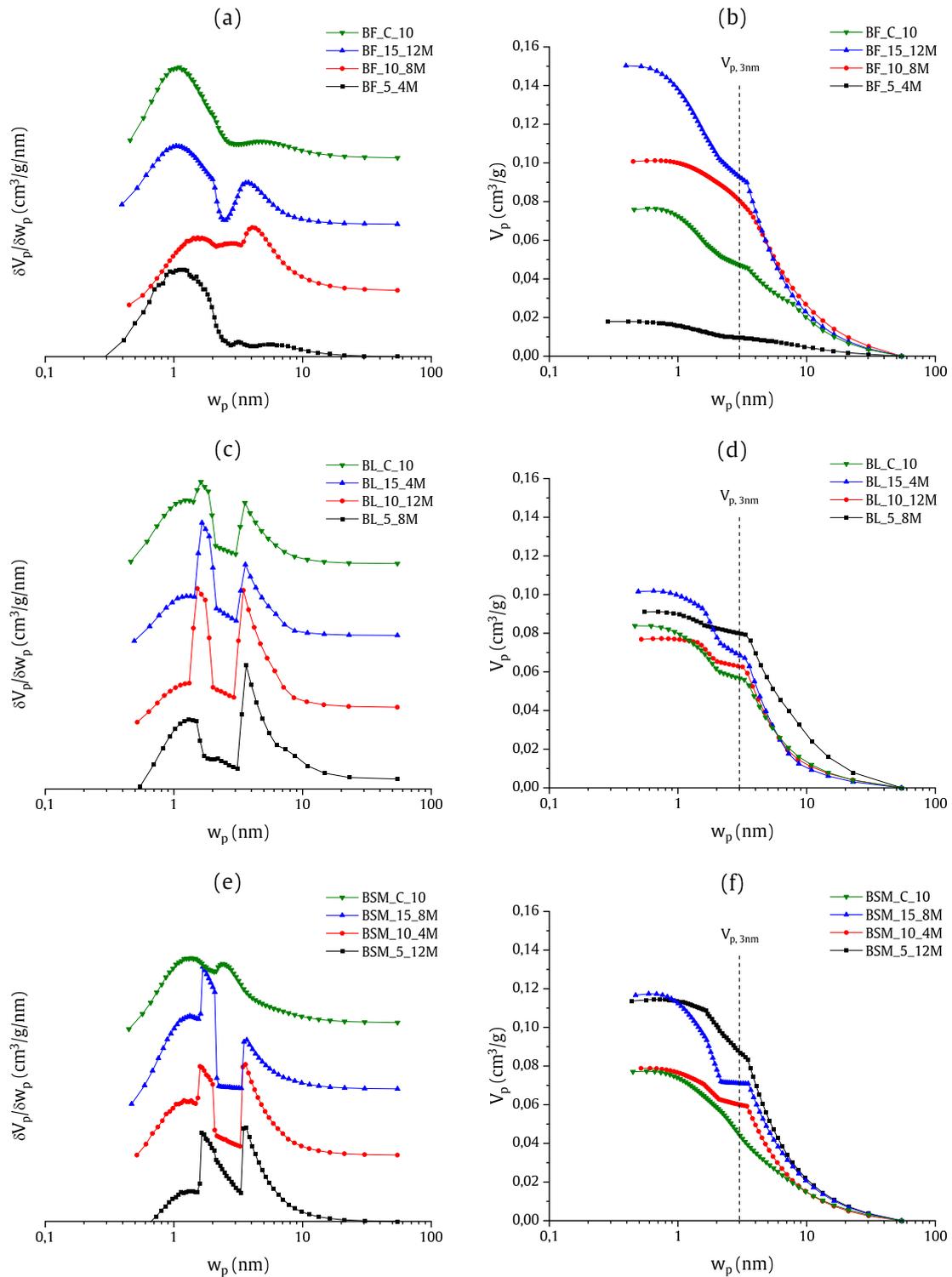


Fig. 61: (a, c, e) Normalized pore size distribution and (b, d, f) cumulative pore volume obtained by BJH calculation for (a, b) the FAC-based concretes, (c, d) the Lev-based concretes and (e, f) the SM-based concretes. The dashed lines in b, d and f refer to $w_p = 3$ nm and the corresponding cumulative volume are labelled as $V_{p, 3nm}$ (see Discussion).

Table 15: Main modes of the pore size distribution from BJH calculations for each formulation.

Formulation	FAC				Lev				SM			
	5	10	15	C	5	10	15	C	5	10	15	C
Modes (nm)	1.0	1.5	1.1	1.1	-	1.2	1.3	1.2	1.2	1.2	1.2	1.3
	-	2.8	-	-	1.3	1.5	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	-
	-	4.1	3.8	5.8	3.6	3.5	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	2.4

The critical parameters influencing the modal distribution of the microporosity are then the mineralogy of the raw earth and the content and nature of the binder.

1.4. Compressive Strength

The **Fig. 62** presents the compressive strength obtained for each concrete formulation after 28 days of curing (see Chap.II – 3.2.1). It can be seen that the compressive strength increases with the slag content for each RE and whatever the concentration of the activating solution, excepted for the BF_15_12M formulation. For this specific formulation, which contains a high amount of NaOH (**Table 14**), an important efflorescence was observed on the samples and attributed to the carbonation of the excess of sodium hydroxide. These carbonated compounds could be detrimental for the mechanical properties. Almost all the formulations present a compressive strength superior to 3 MPa and up to 6.3 MPa for the best ones (BF_C_10 and BSM_15_8M).

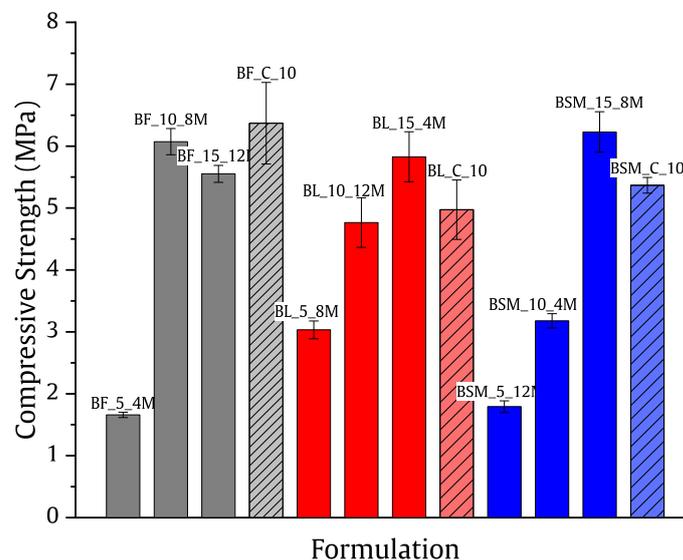


Fig. 62: Compressive strength for the slag-based and cement-based (hatched) concretes at 28 days for the FAC (grey), Lev (red) and SM (blue) raw earth.

The compressive strength obtained for slag-based concretes can be similar or higher than cement-based concretes depending on the formulation. Especially, with an activator content superior to 4 M, slag-

based concretes present similar strength than cement-based ones with an equivalent dry binder content of 10 wt.%.

The average effects of the three factors on the compressive strength (R_c) are depicted in **Fig. 63**.

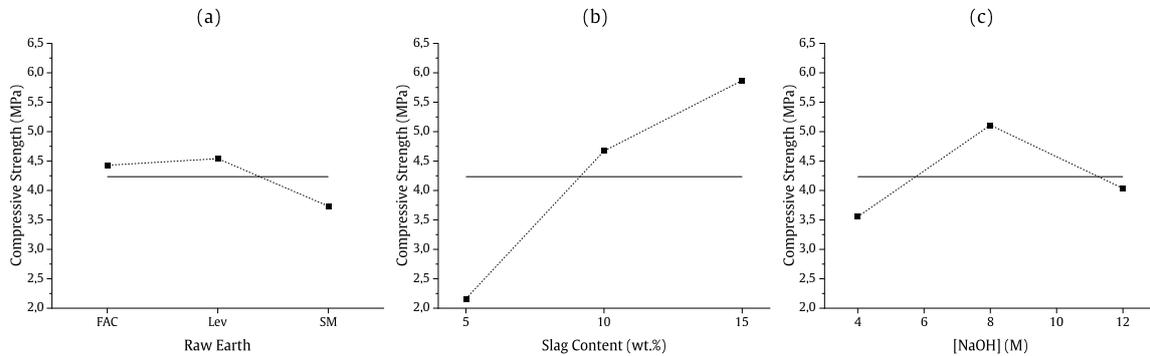


Fig. 63: Graph of effects for the factors (a) raw earth, (b) slag content and (c) NaOH concentration on the compressive strength at 28 days. The dashed line is the mean result for all formulations.

The factor with the most influence on the compressive strength is the slag content as an important variation from the mean value of the compressive strength is noted for the different levels (5, 10 and 15 wt.%). The raw earth has a much lower effect on the compressive strength. SM is the raw earth which present the lower strength. Finally, the sodium concentration presents a maximum between 6 and 11 M. A lower concentration might be not sufficient for an optimal activation of the slag and a higher concentration leads to the formation of carbonated compounds detrimental for the mechanical properties of the sample. The interaction between the slag content and the NaOH concentration can be visualized in **Fig. 64**. There is an interaction AB between the factors A and B when the effects of the factor A for each levels of the factor B are not parallel lines. The **Fig. 64** represent the effect of the slag content for each level of NaOH concentration and shows the existence of a strong interaction between these two factors when the NaOH concentration is high (12 M).

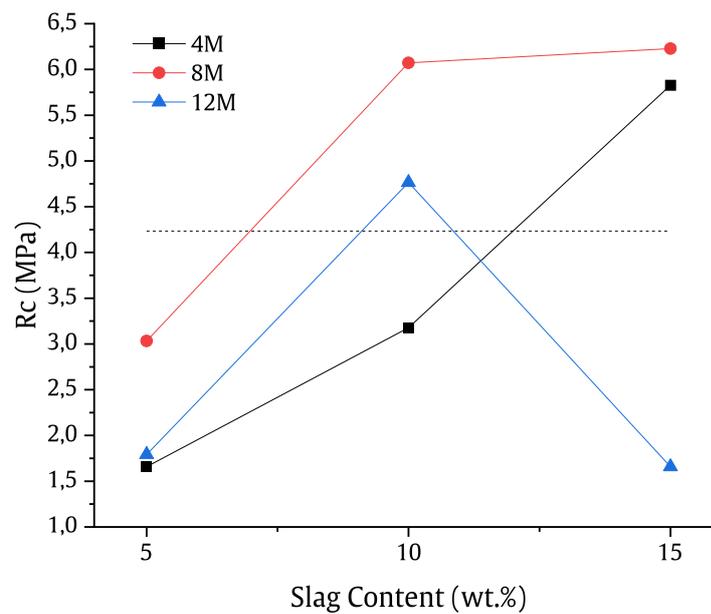


Fig. 64: Plot of the interaction between the slag content and the NaOH concentration on the compressive strength. The dashed line is the mean result for all formulations.

For the 4 M activating solution, the effect of slag content is significant on the compressive strength in the all range studied. Considering that the content of added sodium increases with both the slag content and the activating solution concentration, it underlines the critical role of the total Na_2O content when an activating solution with a low initial concentration is used. However, for the 8 M activating solution, the slag content has a lower effect on strength above 10 wt.%. This suggests that the 8 M initial activating solution yields to a much better hydration of the slag. It emphasizes that, even at the concrete scale, the critical parameter for slag hydration is the initial concentration of the activating solution independently of the total Na_2O content in the final mix. Moreover, below 10 wt.%, the curves for 8 M and 12 M are parallel, which means that the interaction between the activating solution and the slag content is not significant when the concentration is sufficient, i.e. superior to 4 M. It means that when the activating solution is sufficiently concentrated, the slag hydration is satisfactory and thus the compressive strength only depends on the slag content. However, the 12 M activating solution is detrimental for the compressive strength when the total Na_2O content is too high, that is to say when this activating solution is used with a slag content superior to 10 wt.%.

It is also possible to model the relation between the compressive strength and the three factors studied. A matrixial model constructed with the Ellistat software present a correlation (R^2) of 97.7% with the experimental results. The model can therefore predict the results obtained for any formulation in the range of the factor levels. The model was validated by testing three other formulations, not included in the DOE by comparing the experimentally obtained compressive strengths with the predictions of the model (**Table 16**). The predictions are satisfactory for two of the three formulations and the general trend is respected. The largest difference between model and experimental strength, obtained for the BF_8_6M formulation, is attributed to experimental issues. The optimal formulation given by the model which maximize the compressive strength is based on the Lev raw earth stabilized with 15 wt.% of slag and an activating solution of 8.4 M. The predicted compressive strength is then 7.1 MPa at 28 days.

Table 16: Comparison of the compressive strength obtained with complementary experimental formulations and the predictions of the model.

Formulation	Experimental R_c (MPa)	Model R_c (MPa)	Difference
BF_8_6M	3.26	4.45	36.5%
BF_12_10M	6.65	6.17	-7.2%
BL_10_8M	5.54	5.86	5.7%

1.5. Hygrometric Properties

1.5.1. Moisture Buffering Value

The moisture buffering value (MBV) was measured with two different protocols based on the Nordtest one (see Chap.II-3.4.3). The difference between the protocols lies in the system used to control the atmosphere at 33% of relative humidity (RH). In one protocol, the samples were exposed to the 33% RH level in a climatic chamber. In the other one the samples were putted in hermetic boxes partially filled with a $MgCl_2$ saturated solution. The difference between the system is the absence of ventilation in the boxes whereas the ventilation in the climatic chamber ranges from 0.2 to 0.3 m/s in steady state. It should be noted that this value of air velocity is slightly superior to normal air flow conditions in indoor environment (between 0.05 and 0.15 m/s) [63]. The MBV obtained with the two protocols are presented in **Fig. 65**. The straight lines for 0.5 and 1 g/(m².%RH) frame the “moderate” range from the performance classification of the materials proposed by Rode et al. [63]. Between 1 and 2 g/(m².%RH) the materials are classified as “good”.

The MBV obtained using the climatic chamber (**Fig. 65.a**) are higher than the ones obtained with the boxes protocol (**Fig. 65.b**). These results emphasize the great variability in the measurements of the MBV depending on the protocol used and especially the critical role of the ventilation [64,66,228]. However, the general trend among the formulations is followed in both protocols, so that the correlation between the two sets of measurements is satisfactory ($R^2 = 0.996$). The mean ratio of the values measured with salt solutions on values measured in the climatic chamber is 0.76.

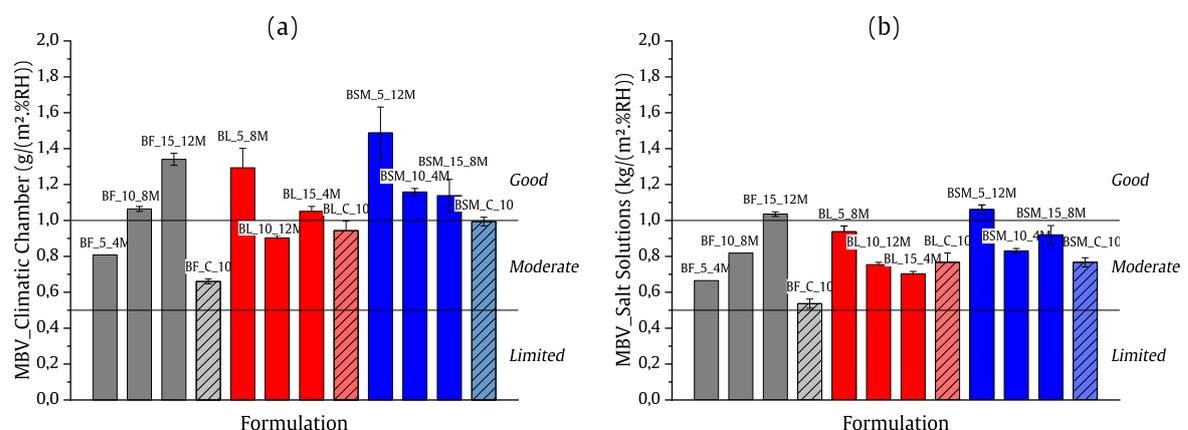


Fig. 65: MBV results obtained using (a) the climatic chamber and (b) the saturated salt solution for the slag-based and cement-based concretes of FAC (grey), Lev (red) and SM (blue) raw earth. The straight black lines represent the inferior (0.5) and superior (1) limits of the “moderate” classification for MBV [63].

The MBV measured on the climatic chamber are classified as “good” for almost all the slag-based concretes except for BF_5_4M and BL_10_12M. Conversely, all the cement-based concretes are classified as “moderate”. The cement-based concretes are the formulations which present the lowest MBV for each raw earth, excepted that BL_10_12M presents a similar MBV as BL_C_10. The values obtained with the slag-based concretes are higher than ones measured on traditional concretes and similar to the one obtained with other earth-based materials found in the literature (Fig. 66). Nonetheless, the compressed earth blocked (CEB in Fig. 66) presents much higher MBV due to a high clay content [48].

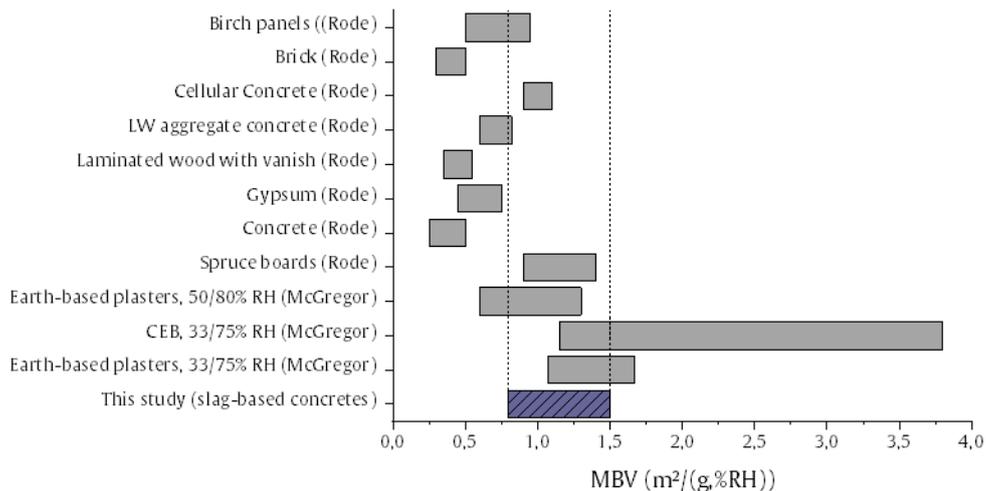


Fig. 66: Comparison of the MBV measured on the slag-based concretes with other construction materials from McGregor et al. [48] and Rode et al. [357]. The experimental conditions different from the Nordtest ones are indicated.

However, the influence of slag content for the slag-based concretes depends on the nature of the raw earth. For the FAC formulations, the MBV increases with slag content whereas for Lev and SM the highest MBV is measured on the concretes with the lowest slag content (5 wt.%). It underlines the key role of the clayey content and of stabilization on the hygrometric properties.

As for the compressive strength, the mean effects of each factor of the DOE on the MBV are depicted in Fig. 67. The aforementioned effect of the clayey content is illustrated by the significant positive effect on the MBV of the SM raw earth, which present the highest clay content (Fig. 67.a). The effect of slag addition seems to present a minimum for an addition of 10 wt.% (Fig. 67.b). This result should be qualified with regard to the influence of raw earth and is mainly attributed to statistical bias due to the differences observed in the evolution of MBV with slag content between the FAC and the two other RE. Finally, the concentration of the activating solution has also a significant effect on the whole range studied (Fig. 67.c). The influence of the sodium concentration is attributed to both a better extent of hydration of the slag and then a more pronounced variation of the porosity due to the formation of hydrates and to the flocculating / deflocculating effect on the clayey particles. However, unlike the compressive strength results, no predictive model constructed with Ellistat software could be satisfactorily fitted to the MBV results ($R^2 < 50\%$). Moreover, it is worth noting that the MBV is not an intrinsic material property but a performance test. It underlines that the moisture buffering potential of the material is significantly and directly impacted by other factors than the three selected here, which are raw earth, slag content and NaOH. Therefore, to further analyze these results, they are considered

through the study of the hygrometric properties of the formulated materials which are the vapor permeability and the moisture capacity.

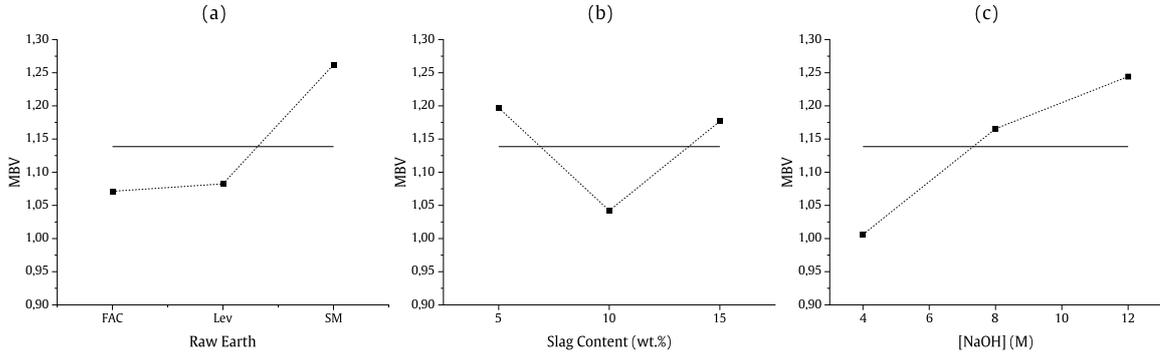


Fig. 67: Average effects of the factors (a) raw earth, (b) slag content and (c) NaOH concentration on the MBV. The straight line is the mean of the results of all formulations.

The theoretical value of the MBV (MBV_{th}) can be calculated from the hygrometric properties of the material through the following relations [63] :

$$MBV_{th} \approx 0,00568 \cdot b_m \cdot p_s \cdot \sqrt{t_p} \quad (20)$$

$$b_m = \sqrt{\frac{\delta_p \cdot \rho_0 \cdot \frac{\partial u}{\partial \varphi}}{p_s}} \quad (21)$$

With b_m ($\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}^{1/2})$) the moisture effusivity, p_s (Pa) the saturation vapor pressure, t_p (s) the time period, δ_p ($\text{kg}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$) the water vapor permeability, ρ_0 (kg/m^3) the dry density, u (kg/kg) the water content and φ (-) the relative humidity.

The moisture capacity, $\xi = \frac{\partial u}{\partial \varphi}$ (kg/kg), corresponds to the slope of the sorption isotherm and the water vapor permeability is measured with the wet-cup experiment. The following sections present the results obtained for the studied concretes for these two characterization methods subsequently used to determine the theoretical MBV.

1.5.2. Water Vapor Permeability

The water vapor permeability (δ_p) of the samples was measured through the wet cup protocol (see Chap. II – 3.4.2). The resistance of the air layer present between the surface of the saturated salt solution in the cup and the underside of the sample is taken into account according to the ISO 12572:2016 standard [269]. The surface resistance, mainly due to the surface chemistry and rugosity of the samples, were measured from three samples of different thickness of the BF_5_4M formulations following the procedure presented by Vololonirina and Perrin [358] and by McGregor et al. [270]. The water vapor resistance (Z_c), is determined from the total resistance (Z_t) measured during the test and corrected by the air layer resistance (Z_a) and is calculated as follows:

$$Z_c = Z_t - Z_a = \frac{A \cdot \Delta P_v}{G} - \frac{d_a}{\delta_a} \quad (22)$$

Where A (m^2) is the exposed surface of the sample, ΔP_v (Pa) is the water vapor pressure difference between the inside and outside of the cup, d_a (m) is the thickness of the air layer, δ_a is the water vapor permeability of air (1.97×10^{-10} kg/(m.s.Pa) [270]) and G (kg/s) is the mass change rate of the cup defined as:

$$G = \frac{m_i - m_{i-1}}{t_i - t_{i-1}} \quad (23)$$

With m_i (kg) is the mass of the cup at time t_i (s).

Z_c is a linear function of the thickness of the sample (Fig. 68.a) which is the sum of the effective resistance of the sample (Z_e) and of the surface film resistance (Z_s). The latter is defined as the resistance calculated when the thickness of the sample tends to zero. The calculated surface film resistance is here equal to 1.69×10^9 m².s.Pa/kg (Fig. 68.a).

Then, the effective resistance of the sample (Z_e) is defined as:

$$Z_e = Z_t - Z_a - Z_s = Z_c - Z_s \quad (24)$$

Finally, the effective water vapor permeability (δ_e) of the sample is given by [270,358]:

$$\delta_p = \frac{d}{Z_e} = \frac{d}{\frac{A \cdot \Delta P_v}{G} - \frac{d_a}{\delta_a} - Z_s} \quad (25)$$

The results of the water vapor permeability obtained on three BF_5_4M samples with different thicknesses are presented in Fig. 68.b. When no correction is applied, the measured water vapor permeability increases with sample thickness. This is due to the fact that the contribution of the surface resistance (Z_s) to the overall resistance (Z_t) of the sample is decreased as the thickness increases. The data corrected with the ISO air layer resistance show slightly higher values but a similar trend than the uncorrected data. This was expected as the air layer thickness is kept constant among the samples during the setup of the experiment (15 ± 2 mm). It can be noted that the resistance of the air layer is negligible for these materials. However, when both the ISO correction and the surface film resistance correction are considered (labelled as *SR Correction* in Fig. 68.b), the measured water vapor permeability does not depend on the sample thickness anymore and can be considered as the intrinsic permeability of the material.

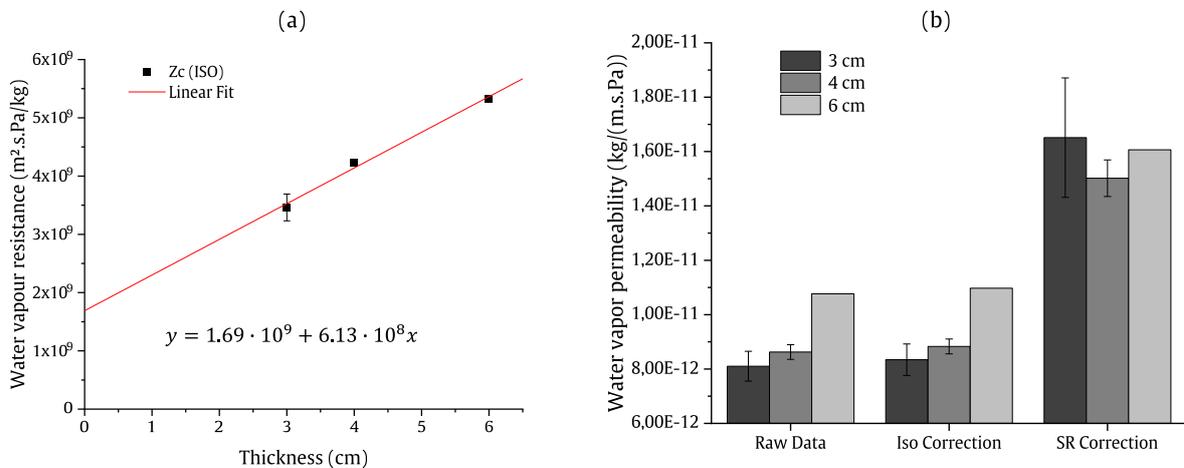


Fig. 68: (a) Evolution of the water vapor resistance (considering ISO correction) with thickness of the sample and linear fit associated. (b) Evolution of the water vapor permeability with thickness of the sample, considering

the raw data with no corrections (Raw Data), the ISO air layer resistance correction (ISO correction) and the surface resistance correction (SR correction).

The same value for the surface resistance was used to correct the water vapor permeability measurements on all formulations tested, assuming a similar surface chemistry and rugosity for all samples. The raw measures are depicted in **Fig. 69.a** and the values obtained after correction of both the air layer and the surface resistance are shown in **Fig. 69.b**.

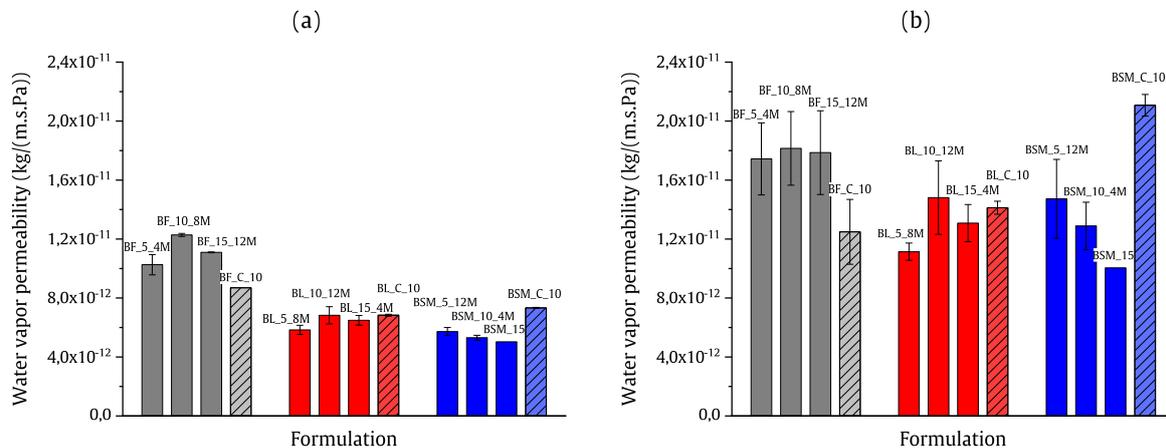


Fig. 69: Water vapor permeability of the formulated concretes considering (a) no correction and (b) the ISO and surface resistance corrections.

As expected the corrections increase the water vapor permeability obtained from the wet cup measurements and conserve the general trend of the evolution among the formulations. The evolution of the permeability with the slag content is highly influenced by the nature of the raw earth. Also, the permeability of the cement-based formulations increases with the clay content of the raw earth. The square root of the experimental values of water vapor permeability are not directly correlated to the MBV (**Fig. 70**), despite this could be expected regarding the theoretical expression of the MBV (Eq. (20) and Eq. (21)). It is made more evident for the cement-based concretes which present medium or high permeabilities but the lowest MBV of each group.

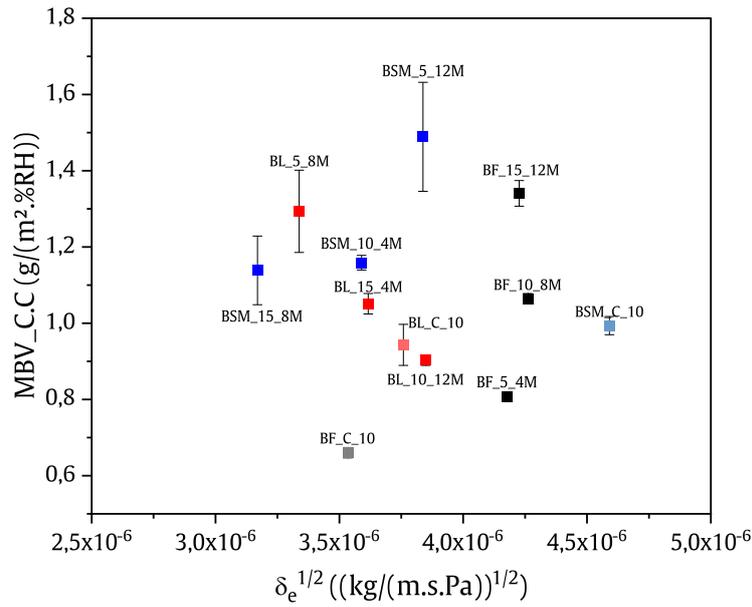


Fig. 70: Relation between the MBV measured in the climatic chamber and the square root of the corrected water vapor permeability (δ_e) for all the formulations.

This result suggests that the experimental conditions of the MBV and water vapor permeability measurements have a great influence on the results. The control of the air velocity above the samples is expected to be especially impactful [228,358].

1.5.3. Sorption Isotherms

Sorption and desorption isotherms characterize the relationship between the imposed relative humidity surrounding the sample and the retained evaporable water in the sample volume (see Chap.II – 3.4.1). Different mechanisms of water absorption are involved: surface adsorption, pore condensation, cavitation, pore blocking etc. The combination of this mechanisms makes the correct interpretation of the isotherm rather difficult. Nonetheless they provide an interesting insight of the porous network of the sample. The sorption and desorption isotherms of the formulated concretes are depicted in **Fig. 71**, **Fig. 72** and **Fig. 73** for the concretes made with the FAC, Lev and SM raw earth respectively. The value at 100% RH corresponds to the theoretical saturation point (W_{Sat}) of the samples and was calculated from the dry densities measured by mercury intrusion porosimetry using the following equation:

$$W_{Sat}(\%) = \rho_w \times \left(\frac{1}{\rho_b} - \frac{1}{\rho_s} \right) \times 100 \quad (26)$$

Where ρ_w is the water density, ρ_b and ρ_s are the bulk and skeletal densities of the material respectively.

It should be noticed that the measurements of the desorption curves were carried out on different samples than those used for the sorption curves. Besides, excepted for the BF_5_4M formulation, the samples used for the desorption curves have not been dried before the measurement. Therefore, the water content differences between sorption and desorption should not be directly interpreted as a hysteresis due to variations in sorption and desorption of moisture mechanisms but rather as the effect of the connectivity of the pore network which prevents liquid water already present in the sample to evaporate [355]. Only one sample could be used for the BF_5_4M because of its very low cohesion, so that the sorption and desorption curves were measured successively on a dried sample.

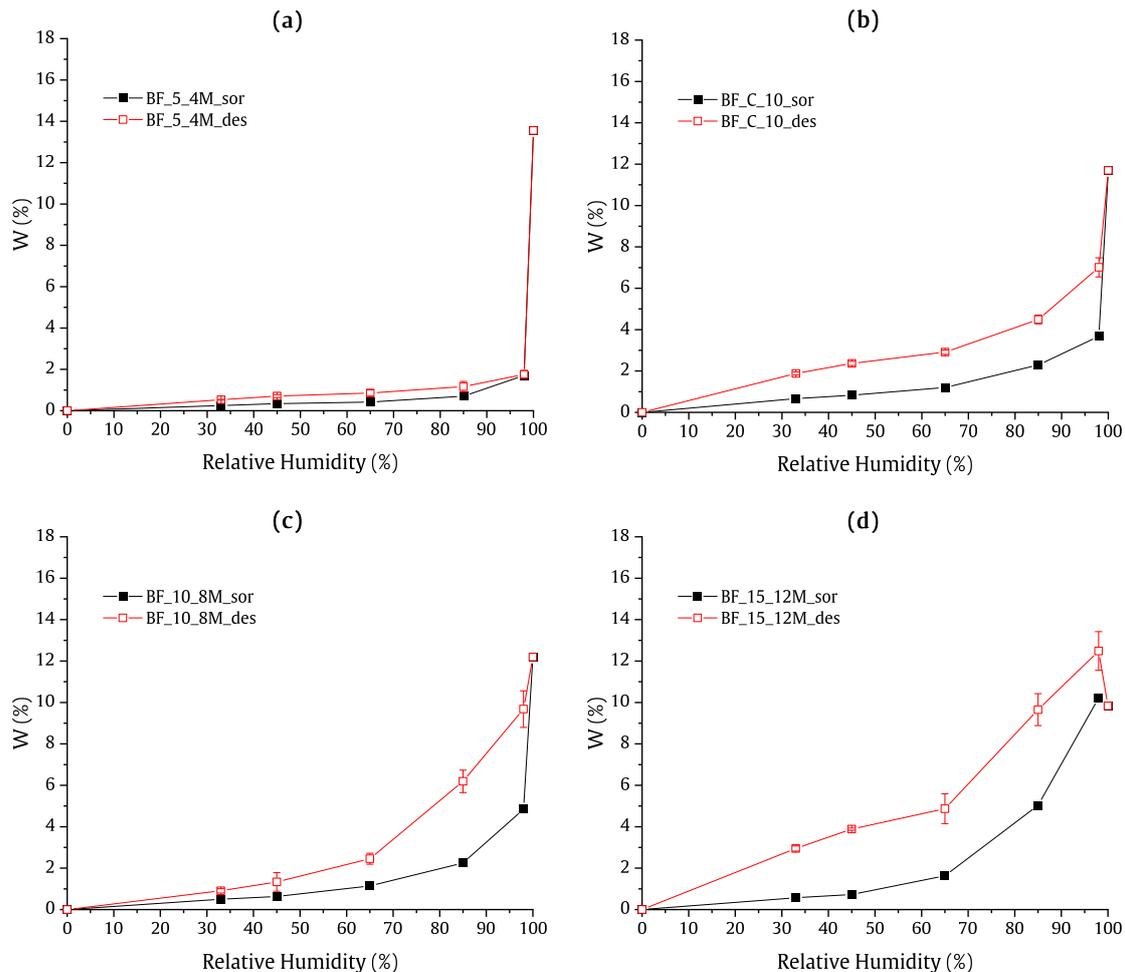


Fig. 71: Sorption (full black symbols) and desorption (empty red symbols) isotherms of the concretes made with the FAC raw earth.

The water content for all formulation does not achieve its value at saturation even at high relative humidity (RH). They correspond to the type II isotherms according to the IUPAC classification [54]. These isotherms are typical of macro- and mesoporous materials showing low microporosity (< 1 nm) and specific of a multilayer adsorption. Besides, the hysteresis loop is of H3 type, characteristic of capillary condensation within a non-rigid microstructure composed of aggregates composed of plate-like particles, such as clay particles or cement hydrates. In this case, the interlayer distance between clay or hydrates sheets can decrease during the desorption of water. Several reasons can explained the different shapes of desorption curves among the formulation and with the corresponding sorption curves such as: pore-blocking or collapse of hydrates or clays interlayer spaces [266,355]. The pore-blocking is considered to be the major mechanism in the high RH range ($> 45\%$ RH), that is to say in the capillary pores, and the collapse effect takes place at low RH ($< 45\%$ RH).

Regarding the FAC-based formulations (Fig. 71), the cement formulation presents an adsorption and desorption branch nearly parallel and which overlap only when RH is closed to 0. It indicates a relatively uniform and well distributed porous structure. The BF_10_8M and BF_15_12M formulations both present a significant decrease of the desorption curve with decreasing the RH and a large hysteresis loop between 65% and 100% RH which suggests the presence of large capillary pores. Nonetheless, below 65%, the two curves are different: in the case of the BF_10_8M formulation, the sorption and desorption are very close at 45% RH and overlap from 33% RH, revealing a low proportion of micropores. Conversely, the hysteresis loop is much more important for the BF_15_12M formulation, suggesting

the presence of an important volume of micropores. Nonetheless, this result has to be regarded considering the excessive carbonation of this sample which may contribute to overestimate the water content in the sample.

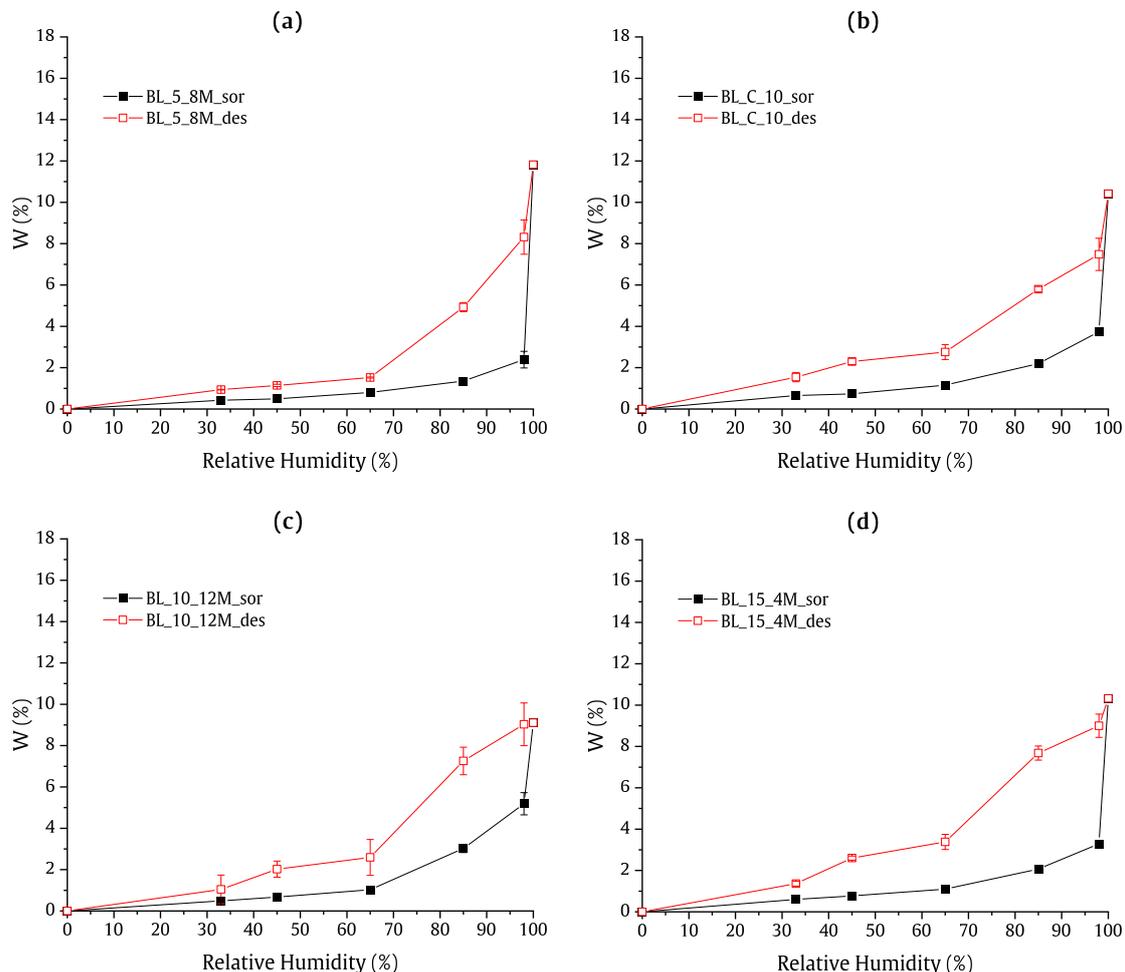


Fig. 72: Sorption (full black symbols) and desorption (empty red symbols) isotherms of the concretes made with the Lev raw earth.

Despite a lower amount of adsorbed water, the BL_5_8M formulation (Fig. 72.a) presents a similar hysteresis loop than the BF_10_8M formulation. The very fine part of the hysteresis from 65% RH suggests a very low volume of micropores associated to interlayer spaces, probably due to the low amount of added slag and the flocculating effect of sodium in this sample (1.2 M (Table 14) – see Chap IV – 1). BL_C_10, BL_10_12M and BL_15_4M present a sharp decrease in the desorption curve between 85% and 65% RH followed by a plateau between 65% and 45% RH. It suggests the important presence of pores in the ink bottle shape from which the entrapped water can evaporate only at lower RH (here 33% RH), when the neck blocking the pore is emptied as well. Regarding, the SM-based formulations, this phenomenon is only observable for the BSM_15_8M sample (Fig. 73.d) and slightly visible for the BSM_10_4M (Fig. 73.c) due to the very small hysteresis in the low RH range of this sample. The small hysteresis, associated to a low proportion of micropores, is explained by the low concentration of the activating solution which has led to a low precipitation of hydrates and by the flocculating effect of sodium in this range of concentration (1.1 M (Table 14) – see Chap IV – 1). In the same way, the BF_5_12M formulation presents a small hysteresis at 33% RH due to the low amount of added slag but behaves differently up to 65% RH due to a higher amount of sodium in the mix (Table 14) which has led to flocculating effect yielding to a more distributed porous structure. Finally, the

BSM_C_10 formulation (Fig. 73.b) present a similar shape than the BF_C_10 formulation (Fig. 71.b) with a noticeable smaller hysteresis at 33% RH which may be due to interactions of cement with clay particles during hydration. These interactions can lead to a lower degree of hydration of cement and the release of calcium during hydration may lead to the flocculation of clay sheets and so the closing of interlayer spaces.

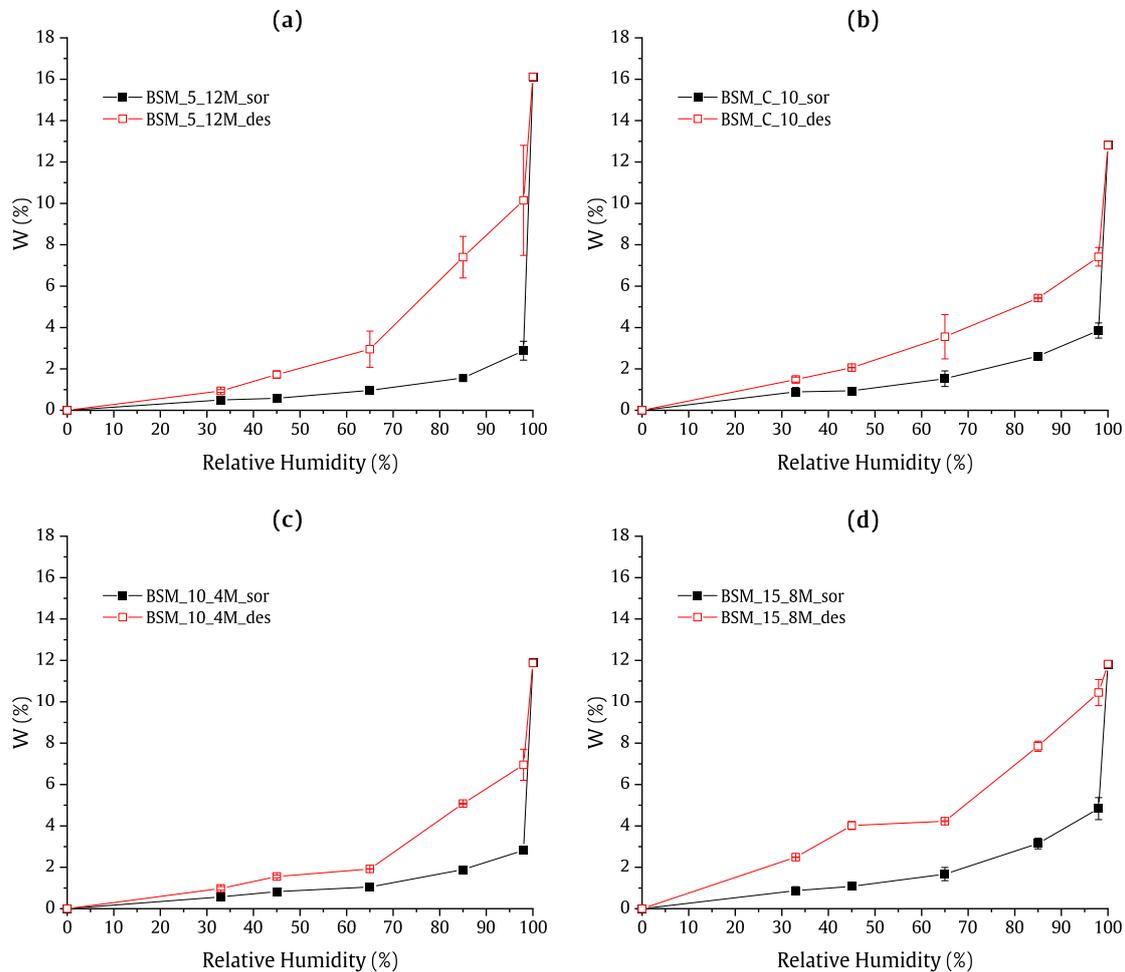


Fig. 73: Sorption (full black symbols) and desorption (empty red symbols) isotherms of the concretes made with the SM raw earth.

A significant difference between the water content at 98% RH for sorption and desorption is noted for all formulations, except BF_5_4M. This underlines that at 98% RH, only a part of the porosity is filled with water during sorption on a dried sample. This unfilled porosity corresponds to large pores, superior to 55 nm, in which the capillary condensation does not take place at this high RH level. It should be noted that the theoretical saturation point of the BF_15_12M formulation is slightly below the experimental sorption and desorption points at 98% RH. This is attributed to the important carbonation observable on the sample which may be responsible for an overestimation of the measured adsorbed water due to the complementary adsorbed carbon mass to form carbonated species on the surface of the sample.

To perform the desorption measurements, the samples are not previously dried but they are all submitted to the water-saturated atmosphere (RH > 98%). In these conditions, the measured total mass variations do not exceed $\pm 1\%$, which corresponds to a water content variation inferior to 10%, excepted for the BF_15_12M formulation (+ 2% in total mass) for which a part of the mass change is attributed to carbonation. Besides, the samples being kept in endogenous conditions, the pores of the samples are

assumed to be, at least partially, filled with residual excess water (Fig. 74.a). Conversely, for the sorption curve measurements, the samples are previously dried, and the water content absorbed in the water-saturated atmosphere (RH > 98%) corresponds to the porous volume accessible to water vapor and in which capillary condensation can occur (Fig. 74.b). This capillary volume corresponds to the pores whose diameters are inferior to 55 nm according to the BJH calculations at 98% RH (Eq. (11)). So that, finally, the difference between the water contents at RH > 98% measured during desorption and sorption experiments is assumed to be an estimation of the volume of the large capillary pores whose diameter is superior to 55 nm and which are not filled again during the sorption experiment. It is calculated through the following relation:

$$V_{Large\ Capillary\ Pores} = \frac{W_{Desorption,98\%} - W_{Sorption,98\%}}{\rho_{water}} \quad (27)$$

Nonetheless, it should be noted that the calculated volume can only be considered as an estimation since the residual water content in the samples is not controlled and can vary among the formulations.

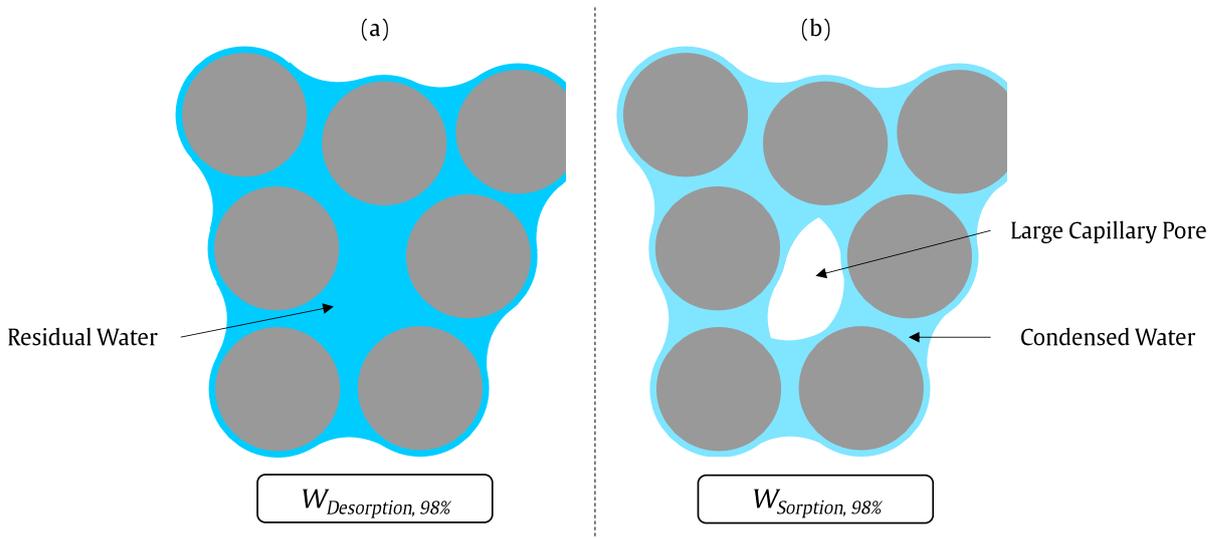


Fig. 74: Schematic representation of the large capillary pores. (a) Pores filled with residual water before the desorption measurements and (b) pores filled with condensed water after sorption measurements.

The obtained volumes of large capillary pores are depicted in **Fig. 75.a** for each formulation and the correlation with the MBV is plotted in **Fig. 75.b**. It has to be noted that the value obtained for the BF_5_4M formulation should not be considered because the desorption curve was measured on a dried sample, successively to the sorption isotherm. Therefore, the water content measured on the desorption curve at 98% RH is not related to liquid water trapped in the large capillary pores. Moreover, it can be seen in **Fig. 75.b** that the BF_15_12M formulation does not follow the general trend observed. It underlines the fact that the experimental MBV measured on this formulation may be overestimated due to excessive carbonation (see 1.5.1).

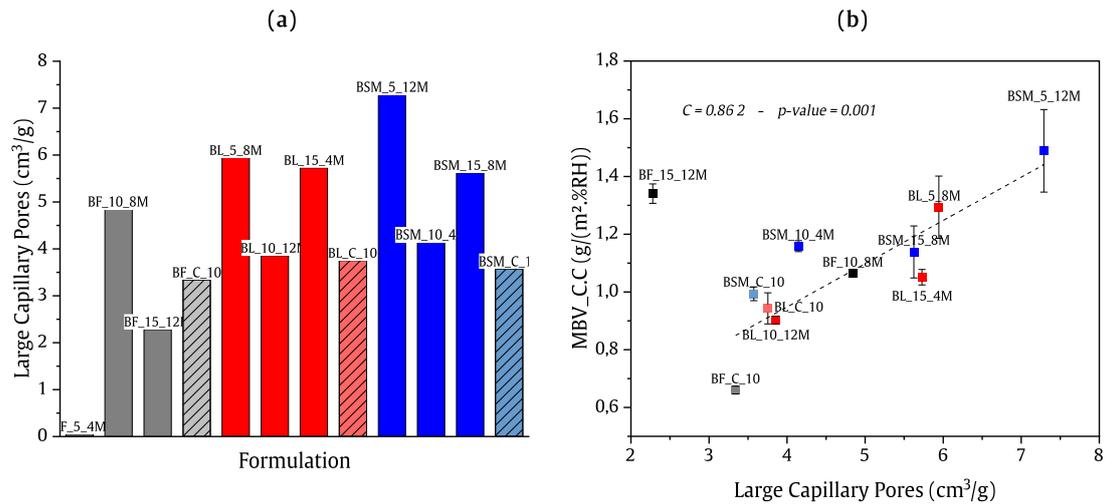


Fig. 75: (a) Volume of large capillary pores determined from Eq. (27) for each formulation and (b) relation between the experimental MBV and the volume of large capillary pores. C refers to the Pearson's correlation coefficient.

The Pearson's correlation coefficient between the estimated volume of large capillary pores and the MBV, calculated without BF_5_4M and BF_15_12M formulations for the hereinabove reasons, is equal to 0.862 with a p-value of 0.001 which suggests a strong correlation.

Finally, the moisture capacity of the samples was measured by the linear slope of the sorption isotherms between 33% and 65% RH. The results are depicted in **Fig. 76.a** for all formulations and **Fig. 76.b** presents the relation between MBV and the square root of the moisture capacity.

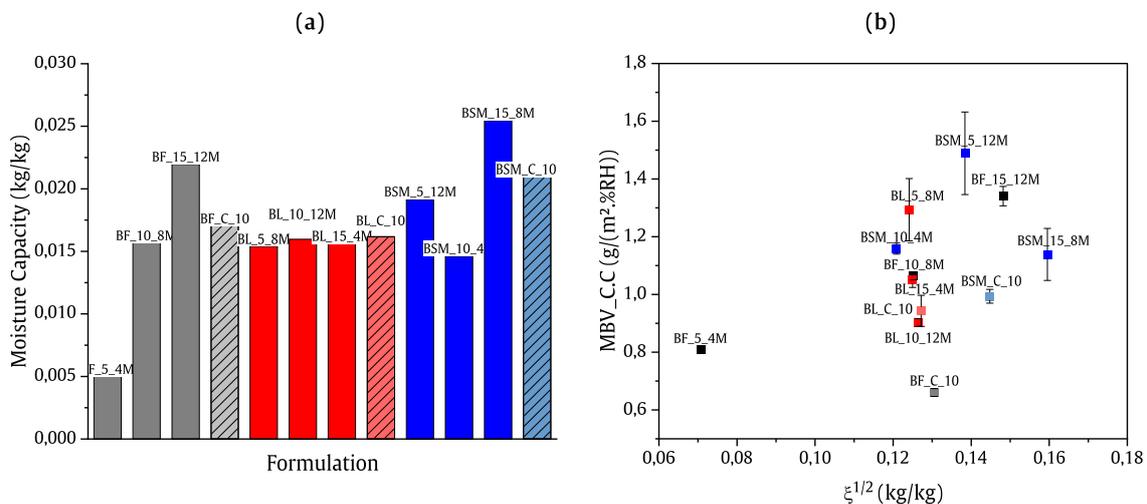


Fig. 76: (a) Moisture capacity of all the formulations obtained from the sorption isotherms and (b) relation between the square root of moisture capacity (ξ) and the experimental MBV.

The correlation between the experimental moisture capacity and the MBV is not satisfactory since the Pearson's correlation coefficient is equal to 0.23 with a p-value of 0.23. Once again, this result may be due to experimental issues such as the control of the ventilation above the sample or the control of the temperature and humidity levels.

1.5.4. Theoretical MBV

The theoretical values of the MBV were calculated from Eq. (20) and Eq. (21) considering the moisture capacity and water vapor permeability experimentally measured in the previous sections.

The **Fig. 77** shows the correlation between the experimental and theoretical MBV values obtained for all formulations. The Pearson correlation coefficient is 0.21 with a p-value of 0.52, so that the correlation between the experimental and theoretical values is not satisfactory, even if the values obtained for each formulation are well distributed around the $y = x$ axis. Especially, the theoretical values are overestimated for the cement formulations, particularly with the SM raw earth. This is consistent with the relatively high values of permeability and moisture capacity measured on the cement formulations regarding their experimental MBV (**Fig. 70** and **Fig. 76.b** respectively). Conversely, the values for the formulation with low slag content (5 wt.%) are underestimated by the theoretical expression.

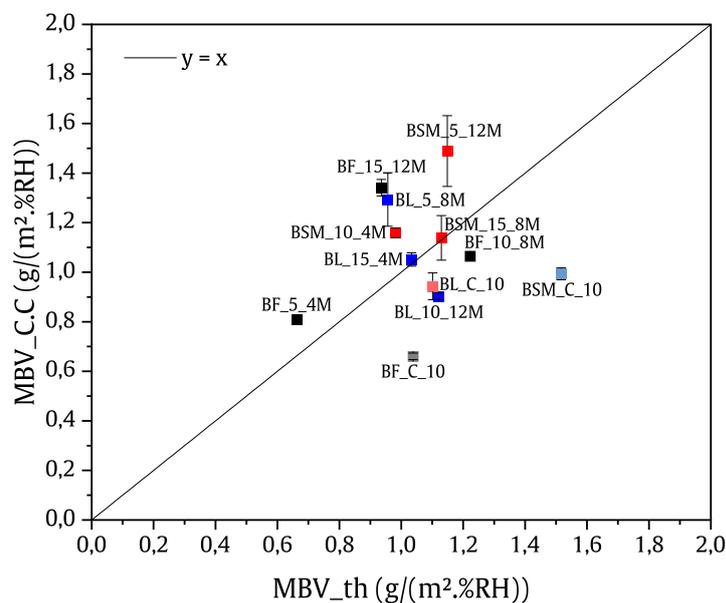


Fig. 77: Relation between the experimental value of MBV obtained in the climatic chamber ($MBV_{C.C}$) and the theoretical value calculated from Eq. (20) (MBV_{th}).

The MBV of the slag-based concretes turned out to be superior to the cement-based ones. However, no direct correlations between the MBV and the hygrometric properties, such as the water vapor permeability and the moisture capacity, have been found. These results are associated to experimental issues and especially the difficulty to maintain similar experimental conditions among the different experiments; particularly with regard to the control of the air velocity beyond the samples and the difficulty to maintain temperature and humidity of the surrounding atmosphere constants in the long period of time needed to achieve equilibrium in the steady state experiments. Nonetheless, the MBV results can be partially explained by microstructural considerations such as the volume of large capillary pores.

1.6. Thermal Properties

The thermal conductivity (λ , W/(m.K)), heat capacity (c , J/(m³K)) and thermal diffusivity (D , m²/s) of the formulations and measured on dry samples are shown in **Fig. 78**. They are related by the following relation:

$$D = \frac{\lambda}{c} \quad (28)$$

The BF_5_4M formulation could not be tested because of a lack of appropriate samples (too low cohesion). The thermal conductivity of the samples range between 0.95 and 1.86 W/m.K (**Fig. 78.a**), which are typical values for concretes and earth-based materials [50,113,271,359]. However, unlike it can be found in the literature, the thermal conductivity does not systematically increase with binder content [113]. In this case it depends on the nature of the raw earth and on the extent of reaction of the slag-based binders. In fact, the thermal conductivity decreases when the clay content increases and is maximum for the FAC-based samples. Moreover, for the Lev and SM formulations, the samples with the lowest initial activating solution concentration present the lowest thermal conductivity. No specific differentiation can be made between slag-based and cement-based formulations. However, because of smaller heat capacities (**Fig. 78.b**), the cement formulations tend to present higher thermal diffusivity (**Fig. 78.c** and Eq. (28)).

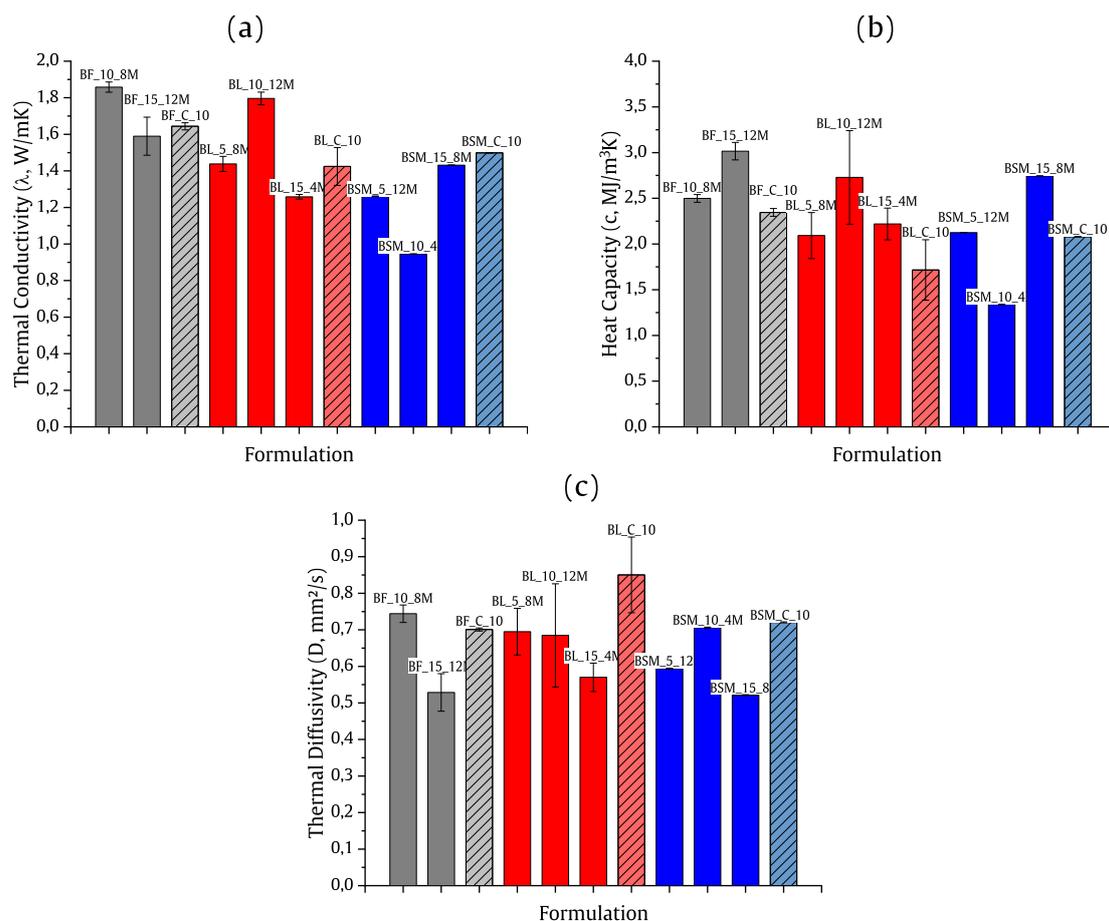


Fig. 78: (a) Thermal conductivity, (b) heat capacity and (c) thermal diffusivity of the formulated concretes measured on dry samples.

The heat capacity characterizes the energy needed to increase the temperature of a unit volume of the material by one Kelvin, and the thermal diffusivity characterizes the speed of heat transfer in the material. So that the increase in heat capacity and decrease in thermal diffusivity for the slag-based concretes are beneficial for improving the thermal inertia of the material.

1.7. Environmental Impact

The environmental impacts of each formulation were evaluated through LCA calculations using the CML-IA baseline method (version 3.06) for a production of 1 m³ of concretes (see Chap. III – 2.1). The typical mix designs considered are shown in **Table 17** with the corresponding Ecoinvent 3 database labels considered. The “cut-off” modeling version corresponds to a stock approach, where the producer is responsible for the waste and burdens he produces and cannot be credited with any profit on a possible recycling.

Table 17: Typical mix design of 1 m³ of concrete used for LCA calculations. RoW: Rest of the World, GLO: Global, S: System processes.

Item	Label – Ecoinvent 3	Content (kg)
Gravel	Gravel, round (RoW) / market for / Cut-off, S	928
Sand	Sand (RoW) / market for / Cut-off, S	891
Clay	Clay (RoW) / market for / Cut-off, S	190
Slag	Data calculated by [130] with the “No Allocation” method	100 / 201 / 301*
NaOH powder	Sodium Hydroxide, without water, in 50% solution state (GLO) / market for / Cut-off, S	[6.5 – 58.3]
<i>Cement</i>	Cement, Portland (RoW) / market for / Cut-off, S	201
Water	Water, harvested from rainwater (GLO) / market for / Cut-off, S	[271 – 322]

*Correspond to 5 / 10 / 15 wt.% of slag respectively.

The contribution of each component to the different impact categories (**Table 18**) of the CML method are depicted in **Fig. 79**. Specifically, the data are shown for the formulation with the lowest and highest sodium hydroxide content, BF_5_4M (**Fig. 79.a**) and BF_15_12M (**Fig. 79.b**) respectively. Considering that no difference was made for the impact of raw earth (RE) extraction, all the cement formulations present a similar overall impact and are labelled as BRE_C_10 in **Fig. 79.d**. The data for the BL_10_12M formulation (**Fig. 79.c**) are given for comparison with a formulation containing the same binder content, similar compressive strength (**Fig. 62**) and high sodium concentration as an unfavorable case. In the case of the smaller sodium hydroxide content (BF_5_4M in **Fig. 79.a**), this one is responsible for the main impact regarding the ozone layer depletion (ODP) and the categories related to toxicity (HTP, FAETP, MAETP and TETP). For all other categories the main proportions of the environmental impact are due to sand, gravel or slag productions. The slag production itself is particularly impactful for the abiotic depletion (ADP and ADPf), the terrestrial ecotoxicity (TETP), the photochemical oxidation (POCP) and acidification (AP). However, when the formulation with the highest sodium hydroxide content is considered (BF_15_12M in **Fig. 79.b**), the sodium hydroxide is clearly responsible for the main proportion in each impact category. It emphasizes the critical environmental issue related to the activator nature and content discussed in Chap. IV.

Table 18: Impact categories for the CML-IA baseline v3.06 life cycle impact assessment (LCIA) method.

Impact Category Name	Abbreviation	Unit
Abiotic Depletion	ADP	kg Sb eq.
Abiotic Depletion (fossil fuels)	ADPf	MJ
Global Warming Potential – 100 years	GWP (100a)	kg CO ₂ eq.
Ozone Layer Depletion	ODP	kg CFC-11 eq.
Human Toxicity	HTP	kg 1.4-DB eq.
Freshwater Aquatic Ecotoxicity	FAETP	kg 1.4-DB eq.
Marine Aquatic Ecotoxicity	MAETP	kg 1.4-DB eq.
Terrestrial Ecotoxicity	TETP	kg 1.4-DB eq.
Photochemical Oxidation	POCP	kg C ₂ H ₄ eq.
Acidification	AP	kg SO ₂ eq.
Eutrophication	EP	kg PO ₄ ²⁻ eq.

The comparison between the BL_10_12M (**Fig. 79.c**) and BRE_C_10 (**Fig. 79.d**) formulations showed that the proportion related to the binding phase (slag + NaOH or cement) are nearly equivalent for all impact categories. However, the slag-based binders are more impactful for the ODP, HTP, FAETP and MAETP while the cement is more impactful for the GWP and TETP categories. Especially, the normalized global warming potential is depicted for all formulations in **Fig. 80.a**. As mentioned above the GWP is similar for all cement formulations. It can be seen that the GWP is significantly reduced for all slag-based formulations, even with the highest slag and sodium hydroxide contents (BF_15_12M). Besides, as shown by the results presented in **Fig. 79**, the GWP impact of the slag-based concretes is not correlated to the slag content but to the total sodium hydroxide content (**Fig. 81.a**). The **Fig. 80.b** shows the GWP of all formulations expressed as the CO₂ intensity indicator (C_i) which corresponds to the amount of CO₂ emitted per functional unit [142,145,318], which is here the mechanical performance. The C_i of the impact categories i are given by:

$$C_i = \frac{\text{Impact}_i \text{ (kg } X_i \text{ eq.)}}{\text{Compressive Strength (MPa)}} \quad (29)$$

Where X_i refers to the reference unit of each category i .

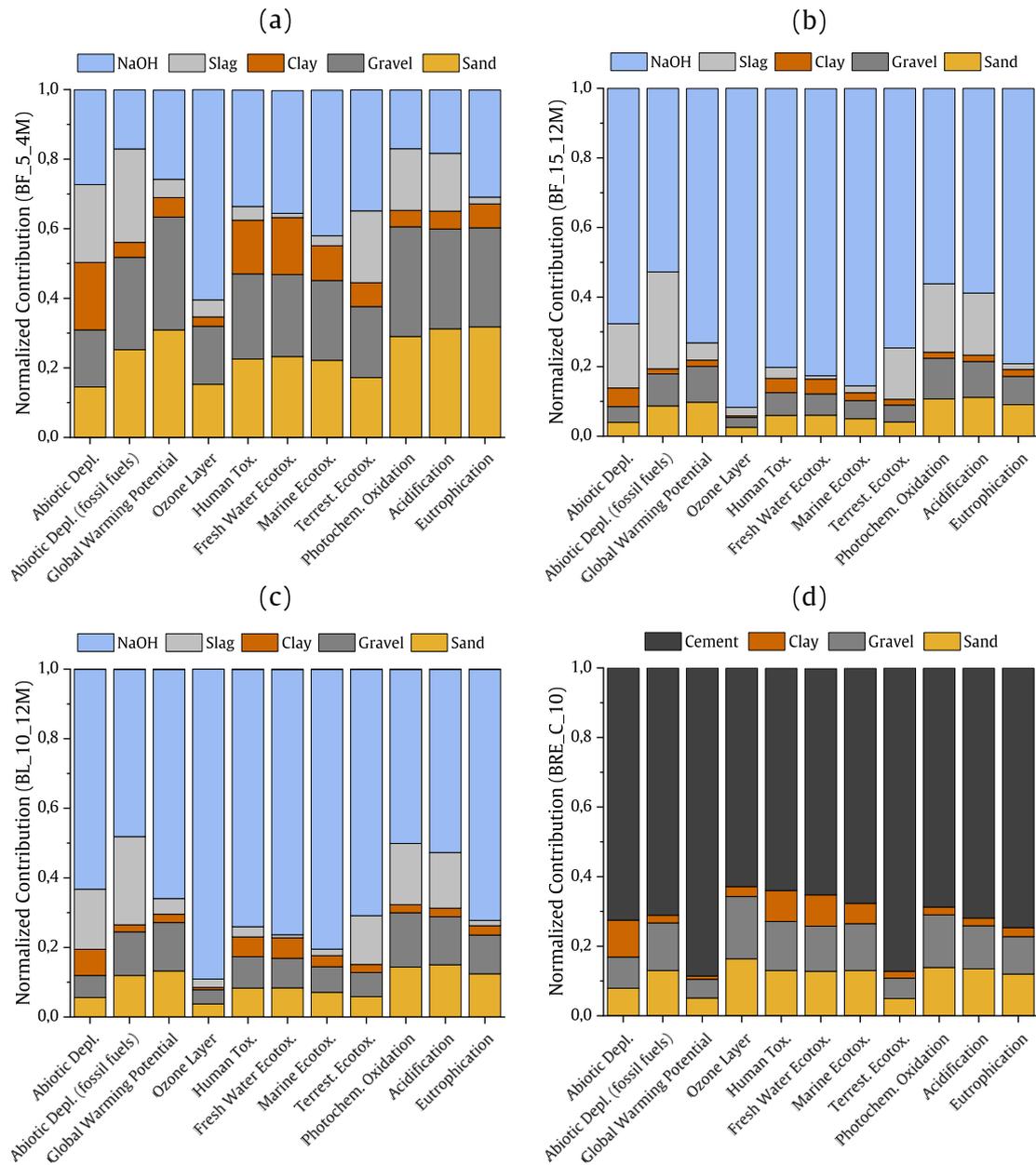


Fig. 79: Normalized contribution of each component to the overall impact of each categories of the CML method for (a) BF_5_4M, (b) BF_15_12M, (c) BL_10_12M and (d) the cement formulations labelled as BRE_C_10.

The C_i representation reduces the difference in GWP impact between the cement-based and slag-based formulations due to higher compressive strength for the former (**Fig. 62**). However, it emphasizes the reduction potential in GWP impact per functional unit for the slag-based concretes since the C_i for the GWP is reduced by 68% for the FAC, 77% for LEV and 66% for SM optimal slag formulations as compared to their respective cement formulations. The formulation presenting the lowest C_i is the BL_15_4M formulation due to a high slag content, which ensures good mechanical performances, activated by a relatively low sodium hydroxide content. It is worth noting that the BSM_15_8M formulation, despite a sodium hydroxide content twice higher than the BL_15_4M formulation, presents a relatively low C_i value due to higher compressive strength improvement. This representation also underlines the low interest of the formulation containing low slag addition, typically equals to 5 wt.%, due to a low compressive strength improvement but a high increase in environmental impact caused by sodium hydroxide addition (**Fig. 81.b**). This is specifically notable by the fact that the SM_5_12M formulation present the highest normalized C_i in all categories except for the GWP (**Fig. 82.c**).

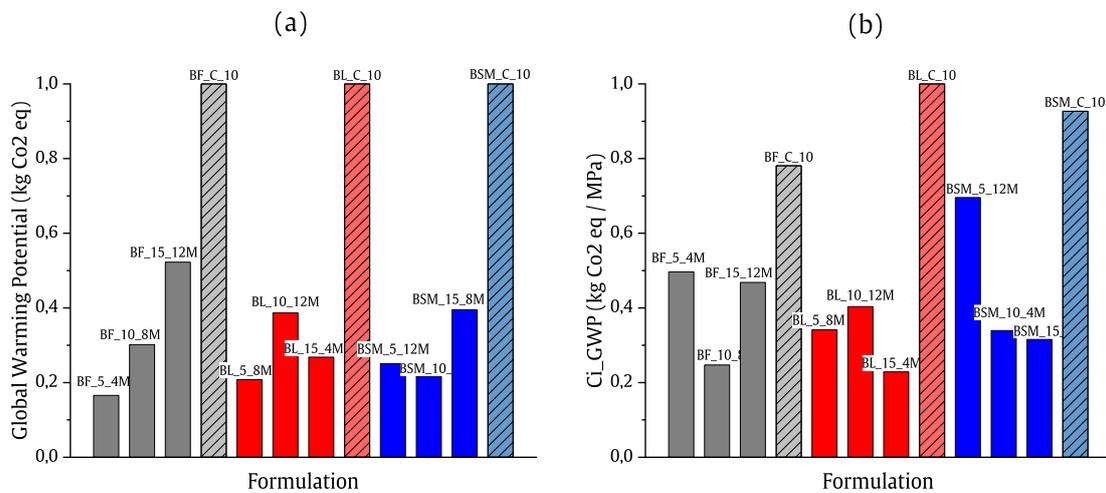


Fig. 80: Global warming potential (kg CO₂, eq) calculated for all formulations. (a) Normalized raw results and (b) Normalized results divided by the compressive strength (C_i).

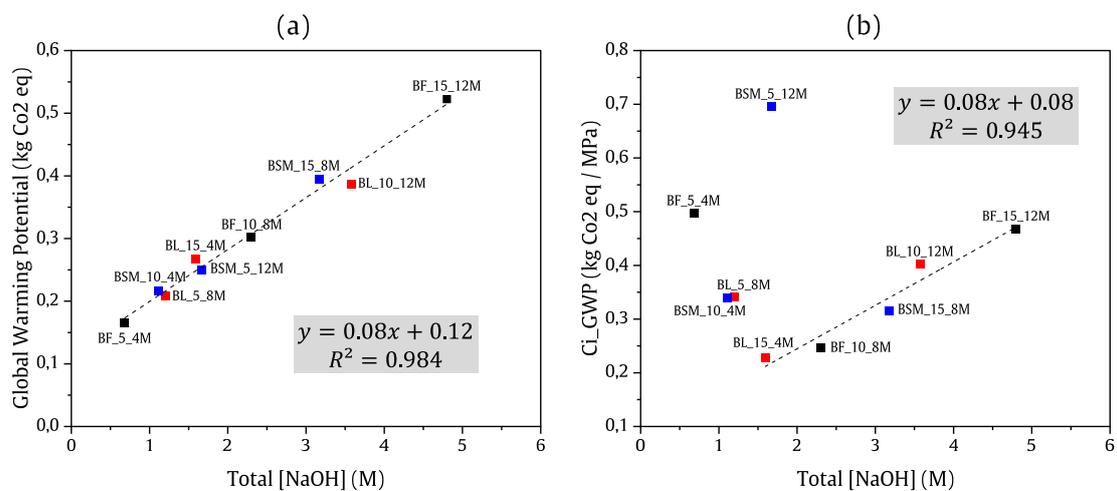


Fig. 81: Evolution of (a) the GWP and (b) the C_i of the GWP with the total sodium hydroxide concentration.

The Fig. 82 shows that cement-formulations are always more impactful regarding the GWP impact but not for all categories. Especially, regarding the ODP, HTP, FAETP and MAETP categories, the slag-based concretes are almost always more impactful than the cement ones because of the sodium hydroxide addition.

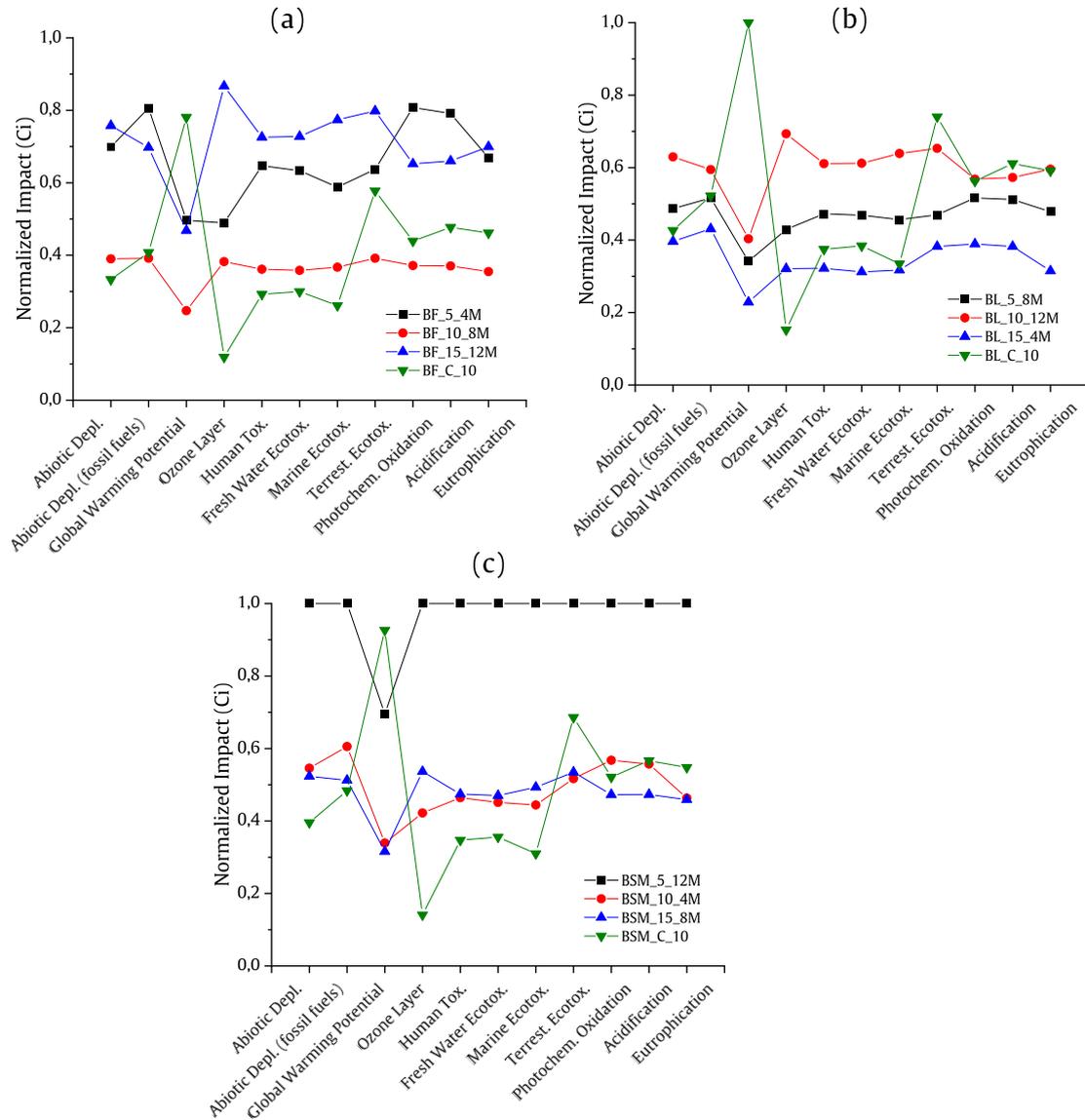


Fig. 82: Normalized impact of each category for (a) FAC-based formulations, (b) Lev-based formulations and (c) SM-based formulations. The impacts are normalized with respect to the most impactful formulation among all the one tested.

2. Discussion

Influence of microstructure on MBV results

The main objective of this study is to understand the different hygrometric behavior measured among the formulation through the MBV results, and especially to understand why the slag-based concretes present higher moisture buffering performances than the cement-based ones (+ 50% in average) (**Fig. 65**). The measured hygrometric properties revealed no satisfactory correlation between the MBV experimental results and water vapor permeability (**Fig. 70**) or moisture capacity (**Fig. 76.b**). However, these results are attributed to experimental issues, such as the control of the air velocity and the maintaining of constants temperature and humidity over time, and do not tend to question the relation between the hygrometric properties and the theoretical MBV performance.

Nonetheless, it is known that the main intrinsic properties that control moisture exchange between the surrounding atmosphere and the material are the descriptors of its porous structure and the water chemical affinity of its internal exchange surfaces [67,69]. This latter is pointed out by the higher MBV obtained with raw earth containing higher content of clay and especially higher clayey activity (**Fig. 67.a**). The following section aims to emphasize the critical parameters of the porous structure that explain the different MBV performances measured.

The **Fig. 83.a** shows the evolution of the MBV with the total water porosity. No clear general trend can be identified but three different groups can be distinguished: the cement formulations (green dashed circle), the slag formulations with 10 and 15 wt.% (black dashed circle) and the slag formulations with 5 wt.% (red dashed circles). One should keep in mind that the MBV of BF_15_12M may be overestimated due to carbonation. In each of these groups the MBV increases with the total porosity but the correlation between MBV and porosity depends on the nature and amount of binder used. Moreover, **Fig. 83.b** shows that no satisfactory correlation can be drawn between the MBV and the calculated BET specific surface area (SSA) (see 1.3.1). More specifically it has been shown that the SSA increases with the SSA of the raw earth but also with the slag content (**Fig. 53**) while the MBV generally decreases with slag content (**Fig. 65** and **Fig. 67.b**). It underlines that, more than the overall porosity value, it is the structure of the porous network which is responsible for the MBV results. This point is discussed in the following section.

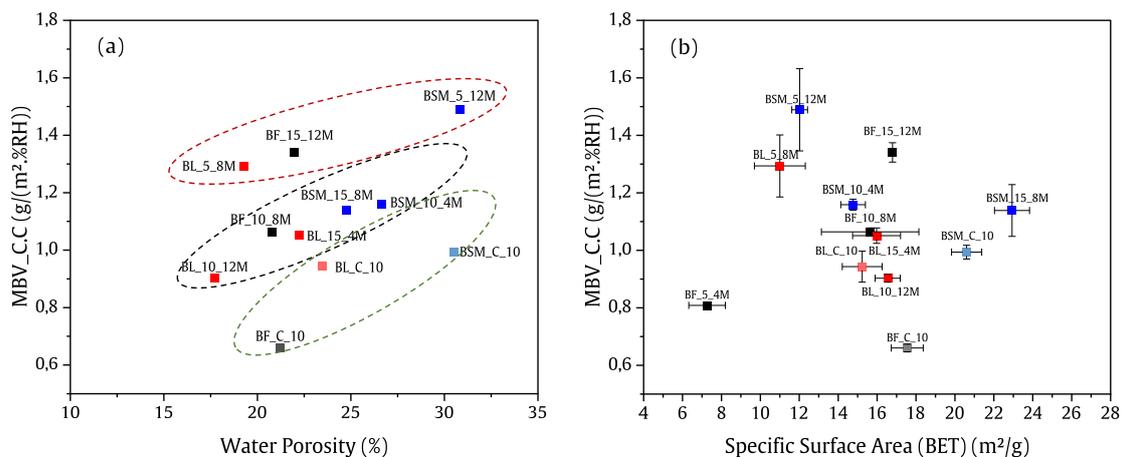


Fig. 83: Relation between the MBV measured in the climatic chamber and the water porosity.

Relation between MBV and pore size distribution

The mercury intrusion porosimetry has shown that the slag-based concretes present a homogenous structure of large mesopores (between 10 and 120 nm). These are characterized by a monomodal distribution (Fig. 57) whose critical pore diameter decreases when slag content increases (Fig. 58) due to an increase in hydrates content which fill the initial porosity. The relative homogeneity of the microstructure of the slag-based concretes is confirmed by the SEM observations (Fig. 50 to Fig. 52). Conversely, the cement-based concretes show a more heterogenous microstructure with a larger range of pore sizes characterized by bi- or trimodal distributions and shifted to higher pore diameters (Fig. 57). This is especially due to the precipitation of different hydrates than the slag-based binders, such as ettringite (Fig. 46 to Fig. 48) characterized by its needle-like structure (Fig. 50.g, h to Fig. 52.g, h). The presence of large macropores could also be due to the mixing protocol. In fact, for the slag-based concretes, the slag is firstly mixed with the activating solution before its incorporation in the final concrete mix whereas the cement is added in anhydrous state. The prior dissolution of the slag grains in the activating solution enables the deflocculation of the grains and therefore a better distribution of the grains and a more homogenous mix. Conversely, the addition of anhydrous cement grains can bring about the formation of flocs formed by cement grains and clayey particles leading to the formation of large porosity. The presence of these flocs could also explain the higher water content needed for the cement formulations to achieve the trigger slump value (Table 14) and the relatively high porosity of the cement formulations for each raw earth (Fig. 55). Considering the slag-based formulations, Fig. 84 shows that the decrease of the critical pore diameter seems detrimental for the MBV performance. The evolution of the MBV goes through a maximum since a critical pore diameter superior to 150 nm seems also detrimental for the MBV. The filling of porosity by the precipitation of hydrates seems thus to be the main effect for MBV reduction caused by stabilization. This result is consistent with other studies [69,71].

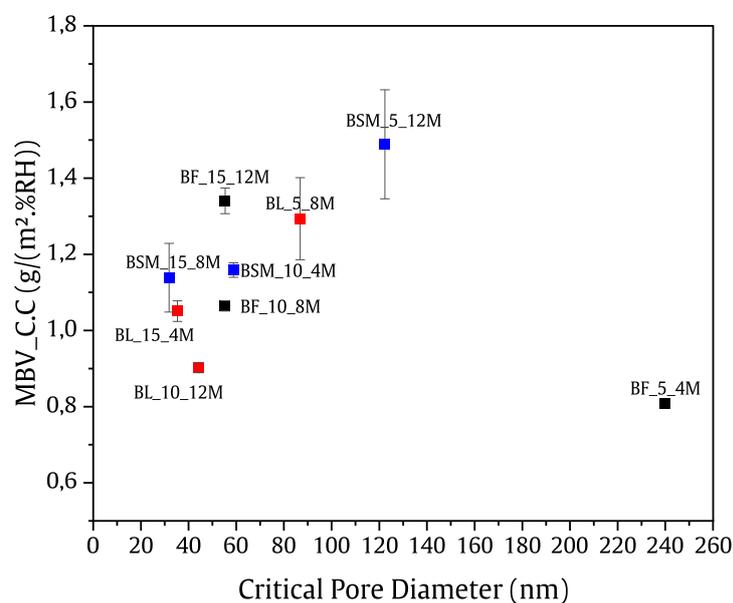


Fig. 84: Relation between the experimental MBV measured in climatic chamber and the critical pore diameter of the slag-based formulations.

However, the mercury intrusion porosimetry does not permit to quantify the smallest pores, whose diameters is inferior to 3 nm. This fraction of the total porosity has thus been characterized through BJH calculations using water vapor sorption isotherms (Fig. 61). The study of the pore size diameters corresponding to the main modes of each formulations does not lead to significant and relevant explanation for the different MBV measured among the formulations. However, it allows to emphasize

the critical role of the mesopores (2 – 50 nm) in the hygrometric mechanisms. In **Fig. 85.a** is depicted the relation between the measured MBV and the cumulative volume of pores ranging from 3 to 55 nm obtained from the BJH calculations. The decrease in the total pore volume of pores superior to 3 nm is satisfactory correlated to the decrease in measured MBV. The **Fig. 85.b** shows that it is the total volume of pores superior to 3 nm which is correlated to the MBV more than its relative proportion.

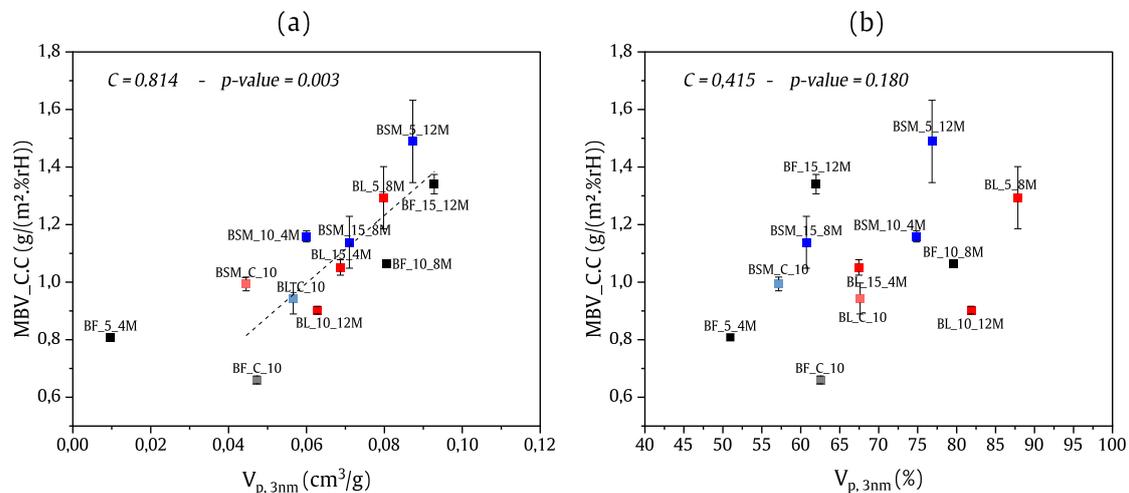


Fig. 85: Relation between the experimental MBV measured in the climatic chamber and the BJH-calculated (a) volume of pores of diameter comprised between 3 and 55 nm and (b) proportion of pores of diameter superior to 3 nm. *C* refers to the Pearson's correlation coefficient.

These results show that the mesoporosity, from 3 to approximately 150 nm (see MIP results in **Fig. 84**), plays a critical role in the hygrometric performances of the materials. Indeed, the diameter of the pores concerned by capillary condensation between 33 and 75% RH ranges between 1.5 and 5 nm for a slit-shaped geometry (Eq. (11)). The filling of porosity by hydration products increases the volume of micropores inferior to 3 nm (**Fig. 61**). The capillary condensation takes place in these pores at relative humidity inferior to approximately 60%, which causes the saturation of the pores and hinders further water uptake. This is responsible for the decrease in MBV results. Conversely, the presence of pores whose diameter is superior to 3 nm enables the capillary condensation to take place in the whole range of tested RH without saturation of the porous network through which the diffusion and exchanges of water vapor remains possible. The microporosity (< 2 nm) increases with binder content and is even more enhanced by the use of cement. Two main mechanisms could be responsible for this: the precipitation of hydrates with a denser microstructure and the flocculation of clayey particles or the closing of interlayer clay sheets due to interactions with calcium ions released during cement hydration.

Indeed, the critical parameters influencing the modal distribution of the microporosity are the mineralogy of the raw earth and the nature of the binder. The results presented in this study emphasize the fact that, on one hand the hydration products of cement-based and the slag-based binders are different, and on the other hand that the microstructure of the latter are dependent of the activating conditions.

Influence of binder nature

Cement hydration leads to the formation of C-S-H, C-A-H, ettringite and portlandite (**Fig. 46** to **Fig. 48**). The formation of portlandite reveals the presence of free calcium ions, released by cement hydration, and available to interact with clayey particles. The interactions of free Ca^{2+} with clayey particles generally lead to the closing of the interlayer clay sheet [85,95], which decreases interlayer space and increases the volume of pores inferior to 2 nm, as it can be seen in the BJH results and especially for the SM raw earth (**Fig. 61**). It also explains the lower portlandite amount detected in the

BSM_C_10 formulation (**Fig. 48**). This phenomenon contributes to the reduction of the MBV and is much less pronounced with the free Na^+ cations used for slag activation. Moreover, cement hydration leads to the formation of a dense C-S-H structure characterized by a higher wavenumber in infrared analyses than the C-A-S-H produced by slag hydration (**Fig. 46** to **Fig. 48**). This is specific of a more polymerized structure and could contribute to formation of a less porous microstructure. Finally, the presence of needle-like hydrates such as ettringite tends to favor a coarser microstructure and thus the presence of large macropores (**Fig. 50** to **Fig. 52**). To conclude, the cement hydration leads to the formation of a microstructure composed of very fine C-S-H aggregates separated by large macropores due to the agglomeration of clayey particles around the anhydrous cement grains during mixing and the presence of needle-like hydrates. Conversely, the slag hydration leads to the formation of a more homogenous structure composed of C-A-S-H with a coarser porosity in which clayey particles and some hydrotalcite crystals are intertwined. This latter is known for its mesoporosity, critical for hygrometric performances, and largely used for catalysts elaboration [360–362].

Influence of the activating conditions for slag hydration

However, the activating conditions, and especially the initial and total sodium hydroxide concentrations play a critical role in both the flocculation / deflocculation of the clayey particles and the slag hydration. When the NaOH concentration is too low (< 1 M), the activation of the slag grains is not satisfactory. Especially, the BF_5_4M formulation presents no trace of hydrates formation (**Fig. 46**), the slag grains are visible on the SEM observations (**Fig. 50.a**) and it explains the low calculated specific surface area (**Fig. 53**), the low cohesion of the sample and the very low mechanical improvement (**Fig. 62**). The structure obtained with this formulation is mainly composed of large macropores with a very low mesoporosity (**Fig. 84** and **Fig. 85.a**) due to a low clay content (see Chap. II – 1.2.4). The increase in sodium content, with total NaOH concentrations superior to 1 M leads to the formation of hydrates, even in the case of a low added slag content (BL_5_8M and BL_5_12M) (**Fig. 47** and **Fig. 48**), improving the cohesion of the raw earth and the mechanical properties (**Fig. 63.c**). A higher slag content with a low initial sodium concentration (i.e. 4 M) increases the hydrates content thanks to higher total sodium concentration but remains too low to completely activate the slag grains which remains visible by SEM observations (**Fig. 51.e** and **Fig. 52.d**). A higher initial sodium concentration is more effective, especially around 8 M, and leads to a higher mechanical improvement (**Fig. 63.c**). However, the microstructure of the hydrates formed depends on the sodium concentration. An increase in sodium concentration leads to the formation of C-A-S-H phases with a lower degree of polymerization and so a lower silicate mean chain length (**Fig. 49**), and to the precipitation of secondary hydration products such as hydrotalcite when the total NaOH concentration is superior to 1.5 M. The formation of hydrotalcite is not expected at this concentration (see Chap III – 1.2) and emphasizes the critical role of the prior dissolution of slag grains in the activating solution to achieve a better activation. It also may explain the positive effect of sodium hydroxide content on the MBV performance (**Fig. 67.c**) by promoting hydrotalcite precipitation. Besides, the presence of free excess Na^+ cations favors the formation of hydrated carbonates which may act as active site for water adsorption / desorption mechanisms. Besides, the uptake of CO_2 from the ambient air to form the carbonated species arises the mass of the sample which is accounted for a water uptake and thus tends to overestimate its water content. This mechanism is especially underlined by the overestimation of the MBV performance for the BF_15_12M formulation.

It is worth noting that the impact of the activating solution concentration also depends on the nature of the raw earth (**Fig. 49** and **Fig. 63.a**) due to interactions between the clayey particles and the activating solution which is mainly characterized by the dehydroxylation of the clayey particles (**Fig. 46** to **Fig. 48**).

Influence of stabilization and of formulation parameters on the other properties

Finally, the increase of activated slag increases the mechanical performances of raw earth concretes but decreases their hygrometric performances and increases their environmental impact, especially because of sodium hydroxide addition (Fig. 79). Then, a compromise must be found to achieve sufficient mechanical properties with a low slag and sodium hydroxide addition. This compromise (Cmp) can be expressed for each formulation i as follows:

$$Cmp_i = \alpha \frac{R_{c,i}}{R_{c,Max}} + \beta \frac{MBV_i}{MBV_{Max}} \quad (30)$$

Where $R_{c,i}$, $R_{c,Max}$ and MBV_i , MBV_{Max} are the compressive strength and the MBV result of the formulation i and the maximum measured value respectively. α and β are two weighting coefficients which enable to put more emphasis on one or on the other property. As an example, **Fig. 86** presents the average effects of each DOE parameter on the compromise value calculated for all formulation and considering $\alpha = 0.8$ and $\beta = 1$ to favor the hygrometric performances over the compressive strength.

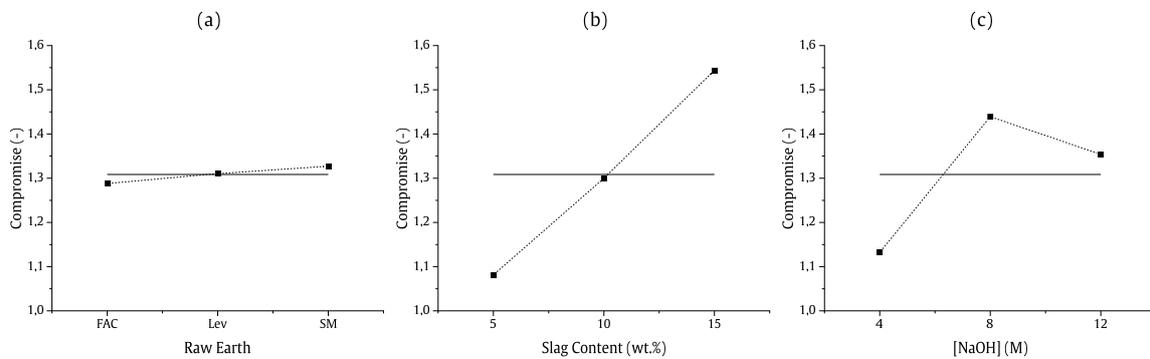


Fig. 86: Average effects of the factors (a) raw earth, (b) slag content and (c) NaOH concentration on the compromise value. The straight line is the mean of the results of all formulations

The two main factors affecting the results are the slag content and the sodium hydroxide content. The obtained optimal formulation is the BSM_15_8M one which present one of the highest compressive strength (6.2 MPa) and an average MBV (1.1 g/(m².%RH)). Besides, although the sodium hydroxide content of this formulation is relatively high (**Table 14**), the compressive strength improvement is sufficient to ensure satisfactory CO₂ intensity indicator (Ci) values (**Fig. 82.c**) and its GWP is largely reduced compared to the SM cement formulation (- 66%).

3. Conclusion

Considering an equivalent binder content, the slag-based concretes present similar compressive strength and higher hygrometric properties than the cement ones. It proves the relevance of using alkali-activated binders to produce poured raw earth concretes. Besides, and with regard to all the results presented in this chapter, the following general conclusions can be drawn:

- The MBV performance is correlated to a homogenous mesoporous structure composed of pores whose diameters range between 3 to approximately 150 nm,
- The reduction of the hygrometric properties is associated to the reduction of the mesoporosity and the increase in micropores volume of the samples due to both flocculating effect and hydrates precipitation. These phenomena are more pronounced with cement stabilization because of calcium release during hydration and dense C-S-H precipitation respectively. The optimal formulation parameters for the compressive strength are a high slag content and an initial sodium concentration of 8 M. The optimal parameters for the hygrometric performances are a high clayey content and activity, a low slag addition and a high initial sodium concentration. The latter promotes honeycomb-like C-A-S-H and hydrotalcite precipitation which enhance the mesoporous volume of the material,
- Slag-based concretes have similar thermal properties than the cement ones.

Although the environmental impact of the slag-based concretes is mostly related to their sodium hydroxide content, the mechanical improvement achieves with the alkali-activated slag enables them to be competitive as compared to cement-based concrete and especially regarding the global warming potential. Nonetheless, the relatively high environmental impact of these materials in the other impact categories emphasizes the need to improve slag hydration using alternative mixes with a lower environmental footprint. Finally, although the slag-based concretes present higher MBV than the cement-ones, their hygrometric performances remain lower than other earth-based materials such as CEB.

Supplementary

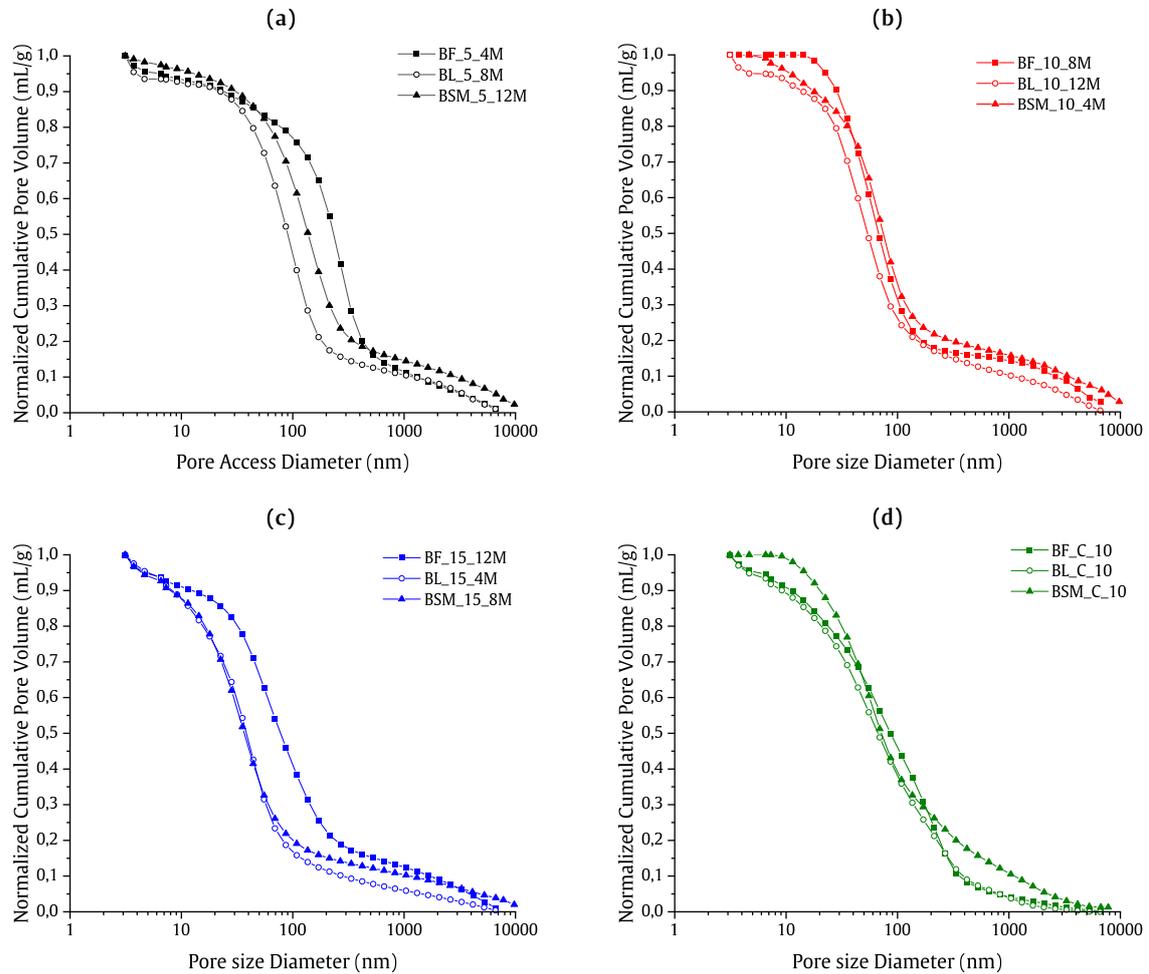


Fig. 87: Normalized cumulative pore volume obtained by MIP for the formulations with (a) 5 wt.% of slag, (b) 10 wt.% of slag, (c) 15 wt.% of slag and (d) 10 wt.% of cement.

Conclusion Générale

L'objectif de ce travail de thèse était de formuler des bétons de terre coulée stabilisée au laitier qui présentent des propriétés mécaniques suffisantes pour être utilisés comme élément porteur ($> 0,5$ MPa) mais qui présentent des propriétés hygrométriques proche de celles de la terre crue. Ce travail s'est décomposé en trois grandes parties, d'abord l'étude du liant (activation du laitier), puis de la pâte pure (mélange terre et laitier activé) et enfin du béton. L'influence de la minéralogie de la terre sur la stabilisation a été étudiée grâce à l'utilisation de trois terres différentes : les FAC, qui présentent une forte proportion de calcite et une activité argileuse relativement faible et les terres naturelles de Levens et St-Martin, qui présentent des phases minéralogiques similaires mais des paramètres géotechniques différents dus à une plus grande activité argileuse pour la terre de St-Martin.

A l'échelle du liant de laitier activé, l'étude de l'influence du taux et de la nature de l'activateur a mis en évidence leurs impacts respectifs sur les phases hydratées formées et donc sur la microstructure et les propriétés mécaniques du liant. Ce travail, qui complète les résultats de la littérature pour les forts taux d'activateur, a permis de sélectionner une gamme de concentration en activateurs intéressante pour optimiser la formulation du liant. Une solution d'activation de concentration minimale en NaOH de 8 M s'est avérée nécessaire pour assurer une hydratation optimale du laitier. Elle se caractérise par la formation de C-A-S-H et d'hydrotalcite. Cette dernière phase n'est formée qu'à partir d'une concentration en NaOH supérieure à 4 M et est associée à un accroissement des résistances mécaniques. Une teneur plus faible ne permet pas une bonne dissolution du laitier, ce qui se caractérise par la précipitation de carbo-aluminates et de C-A-S-H. Les fortes teneurs en NaOH peuvent également induire la précipitation de portlandite, ce qui est peu noté dans la littérature mais peut influencer le processus de stabilisation des terres.

L'étude de l'activation du laitier en présence d'argiles a montré que ces dernières avaient un impact sur les conditions d'hydratation du laitier et donc sur la microstructure de la phase liante obtenue. Cet influence dépend de la minéralogie de la terre et en particulier de son activité argileuse. Notamment, la présence d'argiles gonflantes capables d'adsorber une partie de l'eau nécessaire à l'hydratation du laitier peut sensiblement modifier la nature des phases hydratées formées. La solution d'activation présente également un impact sur l'organisation microstructurale des argiles, du fait des interactions électrostatiques et des échanges ioniques entre la solution riche en ions sodium et les argiles. Cependant, les conditions fortement alcalines du milieu n'altèrent que peu la microstructure des argiles. Une forte teneur en NaOH (> 1 M) entraîne une défloculation des argiles, principalement par effet d'osmose, et peut être intéressante pour l'homogénéité et les caractéristiques rhéologiques des bétons de terre coulée. La stabilisation au laitier permet la formation d'un gel d'hydrates qui s'intercale de manière homogène au sein de la matrice argileuse et permet d'en améliorer la cohésion et de réduire notablement la sensibilité à l'eau de la terre. Celle-ci est notamment due à deux principaux mécanismes : (i) la réduction de la capacité de sorption d'eau par diminution de la microporosité, mécanisme prépondérant à faible teneur en laitier ou faible concentration en alcalin, et (ii) la précipitation d'un réseau percolant d'hydrates, enchevêtré entre les argiles, qui augmente ses propriétés mécaniques en altérant peu le réseau poreux, ce mécanisme est observable à partir d'une teneur en laitier supérieure à 10 % et d'une concentration d'activation supérieure à 4 M.

Ces études à l'échelle de la phase liante ont permis de formuler des bétons de terre stabilisée qui répondent aux exigences de coulabilité (consistance S3) et de résistance mécanique (jusqu'à 6 MPa à 28 jours) initialement visées. Comme attendu au vu des résultats à l'échelle de la pâte pure, la rhéologie

des bétons de laitier est notablement affectée par la concentration en NaOH et devient indépendante de la minéralogie de la terre lorsqu'elle est supérieure à 1,2 M. Une forte teneur en NaOH peut donc s'avérer intéressante pour réduire les teneurs en eau des bétons formulés, notamment par rapport à des bétons de ciment qui tendent à accroître la floculation des argiles, par interaction avec les ions calcium relâchés au cours de l'hydratation du ciment, et présentent donc des besoins en eau plus importants. Les résistances mécaniques augmentent avec la teneur en laitier et la solution d'activation optimale semble correspondre à une concentration de 8 M. Une activité argileuse importante semble toutefois être délétère pour les résistances mécaniques, en grande partie à cause de l'interaction des argiles avec la solution d'activation.

De plus, même si stabilisation réduit globalement les propriétés hygrométriques des terres stabilisées, notamment avec une teneur en liant croissante, les bétons de laitier présentent des valeurs de MBV plus importantes ($MBV > 1$) que les bétons de ciment ($MBV < 1$). Ce travail a montré que les différences de propriétés hygrométriques mesurées sont dues à la précipitation d'hydrates différents et donc à la formation de microstructures différentes entre les bétons de ciment et de laitier qui modifient la porosité des matériaux. D'une part, les bétons de ciment favorisent la floculation des particules d'argile, et d'autre part l'hydratation du ciment produit à la fois des hydrates dont la microstructure est dense et fine (C-S-H) et des hydrates en forme d'aiguilles (Ettringite). Les bétons de ciment présentent donc une porosité relativement hétérogène composée de nombreuses macroporosités entre floccs d'argile et d'une fine microporosité au sein de ces floccs. A l'inverse, les bétons de laitier, présentent une porosité plus homogène, principalement constituée de mésopores entre 3 et 150 nm. Ce sont ces mésopores qui sont principalement impliqués dans les phénomènes d'absorption / désorption et diffusion de vapeur d'eau dans les conditions normales de température (23 °C) et d'humidité (33 – 75 %). En effet, la réduction des propriétés hygrométriques a été corrélée à l'augmentation de la microporosité et à la réduction du volume de mésopores. L'augmentation de la microporosité est associée à une forte probabilité de saturation des pores et donc un blocage des échanges gazeux, tandis que les macropores sont trop larges pour participer au phénomène de condensation capillaire au sein du matériau. Bien que ce travail tende à montrer que la stabilisation au laitier ne dégrade pas autant la capacité de tampon hydrique que la stabilisation au ciment, les valeurs de MBV mesurées sur les bétons de terre stabilisée restent bien inférieures à celles obtenues sur d'autres matériaux à base de terre crue tels que les blocs de terre comprimée. Cette différence de MBV peut notamment s'expliquer par le fait que les bétons formulés contiennent une proportion volumique importante de sable et de graviers et une proportion relativement faible d'argile. Ce constat est notamment imputable à la composition granulométrique des terres disponibles pour ce travail qui ont nécessité l'ajout de granulats complémentaires pour optimiser le squelette granulaire des bétons. Une étude complémentaire portant sur l'influence de la répartition volumique des différentes phases granulométriques (graviers, sable, argiles) sur les propriétés mécaniques, rhéologiques et hygrométrique des bétons serait intéressante pour approfondir ces résultats. De plus, l'utilisation d'une terre présentant une distribution granulométrique plus large et ne nécessitant pas d'ajouts complémentaires serait également pertinente.

Finalement, ces résultats ont montré qu'un compromis devait être trouvé entre performance mécanique et performance hygrométrique, ces deux propriétés évoluant globalement de manière opposée avec les paramètres de formulation et notamment avec la teneur en liant. Il apparaît donc que l'utilisation de systèmes constructifs composites, composés d'une structure mécanique porteuse et d'une structure passive à haute performance hygrométrique, est particulièrement intéressante.

Néanmoins, bien que ces résultats soient favorables à l'utilisation de laitier activé plutôt que de ciment, les quantités de NaOH nécessaires à l'activation du laitier ne sont pas négligeables et sont responsables de la majeure partie de l'impact environnemental de ces matériaux. Bien que ce travail comporte une étude de substitution partielle du NaOH pour tenir compte de ces enjeux, cette dernière doit être largement étendue à d'autres type d'activateurs et à d'autres ratios de substitution. De plus, même si l'impact environnemental des bétons de laitier reste inférieur à celui des bétons de ciment au regard du

potentiel de réchauffement climatique, ce n'est pas le cas pour les autres indicateurs, notamment en termes d'écotoxicité. Il faut également tenir compte du fait que la production de NaOH nécessite d'importantes quantités d'énergie électrique. Les résultats de l'étude d'impact environnemental dépendent donc très fortement du mix énergétique du pays concerné et de la technique de production utilisée. Les résultats présentés dans cette étude succincte ont été obtenus en considérant des valeurs globales d'impact afin d'obtenir un résultat moyenné pour comparaison entre les formulations mais peuvent varier sensiblement d'un pays à l'autre. De plus, la stabilisation par un liant hydraulique, quel qu'il soit, réduit grandement les potentialités de recyclage de la terre stabilisée. Aussi, les indicateurs de durabilité n'ont pas été étudiés, notamment en ce qui concerne la lixiviation de NaOH au cours du temps qui pourrait s'avérer à la fois néfaste pour la stabilité du liant et dangereuse pour la santé et l'environnement. Enfin, il est nécessaire de garder à l'esprit que l'utilisation de laitier de haut fourneau ne peut pas se généraliser à grande échelle du fait des quantités insuffisantes de production. Aussi, les principaux pays producteurs de laitier sont les pays industrialisés impliqués dans la production d'acier, cette solution ne semble donc pas économiquement intéressante dans la majeure partie du monde en développement, qui pourtant, connaît une forte croissance démographique et pour laquelle les besoins en matériaux de construction sont les plus importants. Bien que cette solution de stabilisation reste donc tout de même très discutable, cette étude a permis d'expliquer et de mieux comprendre les réductions de MBV associée à la stabilisation. Ces résultats doivent cependant être complétés et approfondis, notamment en termes de caractérisation de la porosité, mais ils ont permis de mettre en avant les paramètres critiques de formulation de bétons de terre stabilisée au laitier mais également les descripteurs de porosité pour la mise au point de matériaux à base de terre, ou de matériaux architecturés à porosité contrôlée, présentant des propriétés hygrométriques optimisées.

Ce travail a également mis en avant l'influence critique des variations minéralogiques entre terres. Bien que ce point soit étudié dans la littérature, la variabilité de composition des terres naturelles reste un enjeu majeur pour la généralisation de la construction en terre et l'élaboration de normes, indispensable dans ce secteur. Encore aujourd'hui très peu de pays ont édité des normes constructives spécifiques portant sur la construction en terre, or le développement à grande échelle de la construction en terre ne peut se réaliser qu'avec le support de normes spécifiques. Les problématiques environnementales liées à l'extraction de terre à grande échelle, qui n'ont pu être abordées de manière approfondie dans ce travail, et à l'éventuelle concurrence avec les terres arables, sont également des points clés à étudier pour généraliser l'usage de la terre crue.

Références Bibliographiques

- [1] F. Pacheco-Torgal, S. Jalali, Earth construction: Lessons from the past for future eco-efficient construction, *Constr. Build. Mater.* 29 (2012) 512–519. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2011.10.054>.
- [2] H. Houben, H. Guillaud, *Traité de Construction en Terre*, CRATerre, Parenthèses, Marseille, 2006.
- [3] H. Van Damme, H. Houben, Earth concrete. Stabilization revisited, *Cem. Concr. Res.* 114 (2018) 90–102. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.02.035>.
- [4] M. Moevus-Dorvaux, L. Couvreur, B. Cloquet, L. Fontaine, R. Anger, P. Doat, *Béton d'Argile Environnemental - Résultats d'un programme de recherche tourné vers l'application*, 2016.
- [5] L. Fontaine, R. Anger, *Bâtir en terre. Du grain de sable à l'architecture.*, Editions Belin / Cité des sciences et de l'industrie, Paris, France, 2009.
- [6] M. Moevus, L. Fontaine, R. Anger, P. Doat, *Projet : Béton d'Argile Environnemental (B.A.E.)*, 2013.
- [7] C.T.S. Beckett, C.E. Augarde, D. Easton, T. Easton, Strength characterisation of soil-based construction materials, *Géotechnique.* 68 (2018) 400–409. <https://doi.org/10.1680/jgeot.16.P.288>.
- [8] H. Van Damme, M. Zabat, J.-P. Laurent, P. Dudoignon, A. Pantet, D. Gélard, H. Houben, Nature and Distribution of Cohesion Forces in Earthen Building Materials, in: N. Agnew (Ed.), *Conserv. Anc. Sites Silk Road*, Getty Publ, 2010: pp. 181–188.
- [9] F. Champiré, A. Fabbri, J.-C.C. Morel, H. Wong, F. McGregor, Impact of relative humidity on the mechanical behavior of compacted earth as a building material, *Constr. Build. Mater.* 110 (2016) 70–78. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.01.027>.
- [10] P.A. Jaquin, C.E. Augarde, D. Gallipoli, D.G. Toll, The strength of unstabilised rammed earth materials, *Géotechnique.* 59 (2009) 487–490. <https://doi.org/10.1680/geot.2007.00129>.
- [11] C. Salamanca, *Introduction au sol. Centre de Formation des Apprentis Agricole des Pyrénées Orientales*, (2019). <https://slideplayer.fr/slide/15156632/> (accessed April 14, 2020).
- [12] J.-P. Magnan, *Description, identification et classification des sols*, Tech. L'Ingénieur. (1997).
- [13] L. Caner, *Phyllosilicates des sols : de l'identification à la quantification*, 2011.
- [14] LCPC-SETRA, *Réalisation des remblais et des couches de forme. Fascicule 1 : Principes généraux*, 98 p. *Fascicule 2 : Annexes techniques*, 101 p., Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Paris, France, 1992.
- [15] E. Avrami, H. Guillaud, M. Hardy, *Terra Literature Review: An Overview of Research in Earthen Architecture Conservation*, The Getty Conservation Institute, Los Angeles, USA, 2008.
- [16] M. Moevus, Y. Jorand, C. Olagnon, S. Maximilien, R. Anger, L. Fontaine, L. Arnaud, M.R. Moevus Á Anger, R. Anger, Y. Jorand, Á.C. Olagnon Á S Maximilien, C. Olagnon, S. Maximilien, L. Fontaine *Ecole Nationale Supérieure*, L. Arnaud, *Earthen construction: an increase of the mechanical strength by optimizing the dispersion of the binder phase*, *Mater. Struct.* 49 (2016) 1555–1568. <https://doi.org/10.1617/s11527-015-0595-5>.
- [17] R. Anger, L. Fontaine, H. Houben, P. Doat, H. Van Damme, C. Olagnon, Y. Jorand, H. Van

- Damme, C. Olagnon, Y. Jorand, Résumé, La terre, un béton comme les autres ? Quelques mécanismes de stabilisation du matériau terre, in: L. Rainer, A. Bass Rivera, D. Gandreau (Eds.), Terra 2008 10th Int. Conf. Study Conserv. Earthen Archit. Herit., The Getty Conservation Institute, Bamako, Mali, 2008: p. 438.
- [18] N. Cabane, Sols Traités à la Chaux et aux Liants Hydrauliques : Contribution à l'identification et à l'analyse des éléments perturbateurs de la stabilisation, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2004.
- [19] L. Scholtès, Modélisation micromécanique des milieux granulaires partiellement saturés, Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2008.
- [20] C.T.S. Beckett, J.C. Smith, D. Ciancio, C.E. Augarde, Tensile strengths of flocculated compacted unsaturated soils, *Geotech. Lett.* 5 (2015) 254–260. <https://doi.org/10.1680/jgele.15.00087>.
- [21] L. Si Ho, K. Nakarai, Y. Ogawa, T. Sasaki, M. Morioka, Strength development of cement-treated soils: Effects of water content, carbonation, and pozzolanic reaction under drying curing condition, *Constr. Build. Mater.* 134 (2017) 703–712. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.065>.
- [22] N. Lu, W.J. Likos, Suction Stress Characteristic Curve for Unsaturated Soil, *J. Geotech. Geoenviron. Eng.* 132 (2006) 131–142. <https://doi.org/10.1061/ASCE1090-02412006132:2131>.
- [23] R. Anger, Approche granulaire et colloïdale du matériau terre pour la construction, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2011.
- [24] A. Fabbri, J.C. Morel, Earthen materials and constructions, in: *Nonconv. Vernac. Constr. Mater.*, Woodhead Publishing., Sawston, UK, 2016: pp. 273–299. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100038-0.00010-X>.
- [25] G. Alves de Azeredo, Mise au point de procédures d'essais mécaniques sur mortiers de terre, application à l'étude de leur rhéologie, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2005.
- [26] B. Ildefonse, C. Allain, P. Coussot, Des grands écoulements naturels à la dynamique du tas de sable, Cemagref Editions, 1997.
- [27] H. Van Damme, M. Ben Ohoud, From flow to fracture and fragmentation in colloidal media, *Disord. Fract.* (1990) 105–116.
- [28] B. Rotenberg, Modélisation multi-échelles du comportement de l'eau et des ions dans les argiles, Université Pierre et Marie Curie - Paris 6, 2007.
- [29] R. Fernandez, F. Martirena, K.L. Scrivener, The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 113–122. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.09.013>.
- [30] H. Van Damme, R. Pellenq, A. Delville, La physique des liaisons entre hydrates et les moyens d'agir au niveau moléculaire, *Rev. Française Génie Civ.* 2 (1998) 767–779.
- [31] X. Tan, L. Hu, A.H. Reed, Y. Furukawa, G. Zhang, Flocculation and particle size analysis of expansive clay sediments affected by biological, chemical, and hydrodynamic factors, *Ocean Dyn.* 64 (2014) 143–157. <https://doi.org/10.1007/s10236-013-0664-7>.
- [32] A. Pinel, Transition liquide-solide dans des dispersions d'argiles contrôlée par un biopolymère. Application à la construction en terre., Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2017.
- [33] L. Ronsoux, M. Moevus, Y. Jorand, S. Maximilien, C. Olagnon, R. Anger, L. Fontaine, Poured Earth as concrete, Lima, Peru, 2012.
- [34] E. Tombácz, M. Szekeres, Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in

- comparison with montmorillonite, *Appl. Clay Sci.* 34 (2006) 105–124. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.05.009>.
- [35] P. Henocq, Modélisation des interactions ionique a la surface des Silicates de Calcium Hydratés, 2005.
- [36] V. Canseco Ruiz, Transport de colloïdes en milieu poreux : étude expérimentale, Université de Bordeaux 1, 2009.
- [37] J.O. Bockris, B.E. Conway, E. Yeager, *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*. Vol. 1. The Double Layer., Plenum Press, New York, 1980.
- [38] B.F. Nguouana W., Modélisation moléculaire de l'hydratation, de la structure, et de la mobilité des ions et de l'eau dans l'espace interfoliaire et à la surface d'une argile smectitique, Université de Nantes, 2014.
- [39] C.J. Simonson, M. Salonvaara, T. Ojanen, The effect of structures on indoor humidity-possibility to improve comfort and perceived air quality, *Indoor Air*. 12 (2002) 243–251.
- [40] P. Taylor, R.J. Fuller, M.B. Luther, Energy use and thermal comfort in a rammed earth office building, *Energy Build.* 40 (2008) 793–800. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2007.05.013>.
- [41] A. V. Arundel, E.M. Sterling, J.H. Biggin, T.D. Sterling, Indirect health effects of relative humidity in indoor environments, *Environ. Health Perspect.* 65 (1986) 351–361. <https://doi.org/10.1289/ehp.8665351>.
- [42] P. Wolkoff, Indoor air humidity, air quality, and health – An overview, *Int. J. Hyg. Environ. Health.* 221 (2018) 376–390. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2018.01.015>.
- [43] R. Fauconnier, L'action de l'humidité de l'air sur la santé dans les bâtiments tertiaires, in: *Fr. 92. Rencontre Int. Du Génie Clim., Pyc, Paris, 1992: pp. 57–62.*
- [44] D. Allinson, M. Hall, Humidity buffering using stabilised rammed earth materials, *Constr. Mater.* 165 (2012) 335–344. <https://doi.org/10.1680/coma.11.00023>.
- [45] L. Soudani, M. Woloszyn, A. Fabbri, J.C. Morel, A.C. Grillet, Energy evaluation of rammed earth walls using long term in-situ measurements, *Sol. Energy.* 141 (2017) 70–80. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2016.11.002>.
- [46] J.L. Izard, *L'inertie thermique dans le bâtiment*, 2006.
- [47] M. Moevus, R. Anger, L. Fontaine, Hygro-thermo-mechanical properties of earthen materials for construction : a literature review, in: *Terra 2012, Lima, Peru, 2012.*
- [48] F. McGregor, A. Heath, D. Maskell, A. Fabbri, J.-C. Morel, A review on the buffering capacity of earth building materials, *Proc. Inst. Civ. Eng. - Constr. Mater.* 169 (2016) 241–251. <https://doi.org/10.1680/jcoma.15.00035>.
- [49] O.F. Osanyintola, C.J. Simonson, Moisture buffering capacity of hygroscopic building materials: Experimental facilities and energy impact, *Energy Build.* 38 (2006) 1270–1282. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2006.03.024>.
- [50] S. Liuzzi, M.R. Hall, P. Stefanizzi, S.P. Casey, Hygrothermal behaviour and relative humidity buffering of unfired and hydrated lime-stabilised clay composites in a Mediterranean climate, *Build. Environ.* 61 (2013) 82–92. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2012.12.006>.
- [51] G. Giuffrida, R. Caponetto, F. Nocera, Hygrothermal properties of raw earth materials: A literature review, *Sustain.* 11 (2019). <https://doi.org/10.3390/su11195342>.
- [52] M. Hall, D. Allinson, Analysis of the hygrothermal functional properties of stabilised rammed earth materials, *Build. Environ.* 44 (2009) 1935–1942.

- <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2009.01.007>.
- [53] B.T. Lai, Modélisation du comportement des sols fins quasi-saturés comportant de l'air occlus, Université de Lyon, 2016.
- [54] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603–619. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>.
- [55] J. Rouquerol, D. Avnir, F. C.W, D.. Everett, J.. Haynes, N. Pernicone, J.D.. Ramsay, K.S.. Sing, K.. Unger, Recommendations for the characterization of porous solids, *Pure Appl. Chem.* 66 (1994) 1739–1758.
- [56] M. Naderi, Surface Area: Brunauer-Emmett-Teller (BET), in: S. Tarleton (Ed.), *Prog. Filtr. Sep.*, Academic Press, 2015: pp. 585–608. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384746-1.00014-8>.
- [57] F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denoyel, J. Rouquerol, *Texture des matériaux pulvérulents ou poreux*, 2003.
- [58] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319.
- [59] A. Miquel, Détermination expérimentale des caractéristiques hydriques des matériaux du bâtiment : contribution à la mise au point et validation de techniques nouvelles, Université Paris XII, 1997.
- [60] B. Pelizzari, Étude expérimentale des sols proches de la saturation : application aux remblais en matériaux fins, Université Grenoble Alpes, 2017.
- [61] S. Salager, Influence de la température sur le comportement hydrique de milieux poreux partiellement saturés, in: XXIVemes Rencontres Univ. Génie Civ., 2006.
- [62] L. Soudani, Modelling and experimental validation of the hygrothermal performances of earth as a building material, Université de Lyon, 2016.
- [63] C. Rode, R. Peuhkuri, H. Lone, B. Time, A. Gustavsen, T. Ojanen, J. Ahonen, K. Svennberg, L.-E. Harderup, J. Arfvidsson, Moisture Buffering of Building Materials, DTU BYG-rapporter No. R-126, 2006.
- [64] C. Rode, R.H. Peuhkuri, K.K. Hansen, B. Time, K. Svennberg, J. Arfvidsson, T. Ojanen, NORDTEST Project on Moisture Buffer Value of Materials, in: AIVC 26th Conf. Vent. Relat. to Theenergy Perform. Build. Air Infiltration Vent., INIVE EEIG, 2005: pp. 47–52.
- [65] B.K. Kreiger, W. V Srubar Iii, Moisture buffering in buildings: A review of experimental and numerical methods, *Energy Build.* 202 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2019.109394>.
- [66] S. Dubois, F. McGregor, A. Evrard, A. Heath, F. Lebeau, An inverse modelling approach to estimate the hygric parameters of clay-based masonry during a Moisture Buffer Value test, *Build. Environ.* 81 (2014) 192–203. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2014.06.018>.
- [67] F. McGregor, A. Heath, A. Shea, M. Lawrence, The moisture buffering capacity of unfired clay masonry, (2014). <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2014.09.027>.
- [68] J. Arfvidsson, A New Algorithm to Calculate the Isothermal Moisture Penetration for Periodically Varying Relative Humidity at the Boundary, *Nord. J. Build. Phys.* 2 (1999).
- [69] A. Arrigoni, A.-C. Ecile Grillet, R. Pelosato, G. Dotelli, C.T.S. Beckett, M. Woloszyn, D. Ciancio, Reduction of rammed earth's hygroscopic performance under stabilisation: an experimental investigation, *Build. Environ.* 115 (2017) 358–367. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2017.01.034>.

- [70] A. Thomson, D. Maskell, P. Walker, M. Lemke, A. Shea, M. Lawrence, Improving the hygrothermal properties of clay plasters, in: 15th Int. Conf. Non-Conventional Mater. Technol. (NOCMAT 2015), Winnipeg, Canada, 2015.
- [71] A.W. Bruno, D. Gallipoli, C. Perlot, J. Mendes, Effect of stabilisation on mechanical properties, moisture buffering and water durability of hypercompacted earth, *Constr. Build. Mater.* 149 (2017) 733–740. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.182>.
- [72] P. Lidon, *Capillarité*, 2016.
- [73] A. Perrot, D. Rangeard, F. Menasria, S. Guihéneuf, Strategies for optimizing the mechanical strengths of raw earth-based mortars, *Constr. Build. Mater.* (2018). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.02.055>.
- [74] C.E. Augarde, C.T.S. Beckett, J.C. Smith, A.J. Corbin, Challenges in treating earthen construction materials as unsaturated soils, in: E3S Web Conf. 9, EDP Sciences, 2016.
- [75] M.I. Gomes, T.D. Gonçalves, P. Faria, Unstabilized rammed earth: Characterization of material collected from old constructions in south portugal and comparison to normative requirements, *Int. J. Archit. Herit.* 8 (2014) 185–212. <https://doi.org/10.1080/15583058.2012.683133>.
- [76] F. Champiré, *Étude expérimentale du comportement hydro-mécanique de la terre crue compactée pour la construction*, Université de Lyon, 2017.
- [77] A. Guettala, A. Abibsi, H. Houari, Durability study of stabilized earth concrete under both laboratory and climatic conditions exposure, *Constr. Build. Mater.* 20 (2006) 119–127. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2005.02.001>.
- [78] M.R. Hall, K.B. Najim, P. Keikhaei Dehdezi, Soil stabilisation and earth construction: Materials, properties and techniques, in: *Mod. Earth Build. Mater. Eng. Constr. Appl.*, Woodhead Publishing, 2012: pp. 222–255. <https://doi.org/10.1533/9780857096166.2.222>.
- [79] M. Hall, D. Allinson, Influence of cementitious binder content on moisture transport in stabilised earth materials analysed using 1-dimensional sharp wet front theory, *Build. Environ.* 44 (2009) 688–693. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2008.05.013>.
- [80] A. Pinel, Y. Jorand, C. Olagnon, A. Charlot, E. Fleury, Towards poured earth construction mimicking cement solidification: demonstration of feasibility via a biosourced polymer, *Mater. Struct. Constr.* 50 (2017). <https://doi.org/10.1617/s11527-017-1092-9>.
- [81] G. Landrou, C. Ouellet-Plamondon, C. Brumaud, G. Habert, Development of a Self-Compacted Clay based Concrete, rheological, mechanical and environmental investigations, 2014.
- [82] S. Horpibulsuk, R. Rachan, A. Chinkulkijniwat, Y. Raksachon, A. Suddeepong, Analysis of strength development in cement-stabilized silty clay from microstructural considerations, *Constr. Build. Mater.* 24 (2010) 2011–2021. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.03.011>.
- [83] O. Helson, *Comportement thermo-hydro-mécanique et durabilité des bétons de sol : influence des paramètres de formulation et conditions d'exposition*, Université de Cergy Pontoise, 2017.
- [84] V.R. Ouhadi, R.N. Yong, M. Amiri, M.H. Ouhadi, Pozzolanic consolidation of stabilized soft clays, *Appl. Clay Sci.* 95 (2014) 111–118. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.03.020>.
- [85] J.R. Prusinski, S. Land, Effectiveness of Portland Cement and Lime in Stabilizing Clay Soils, *Transp. Res. Rec. J. Transp. Res. Board.* 1652 (1999) 215–227.
- [86] R. Eires, A. Camões, S. Jalali, Enhancing water resistance of earthen buildings with quicklime and oil, *J. Clean. Prod.* 142 (2017) 3281–3292. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.10.141>.
- [87] A. Vissac, L. Fontaine, R. Anger, D. Gandreau, Stabilisation de la Terre avec des Molécules Naturelles, in: *Actes Du 12ème Congrès Mond. Sur Les Archit. Terre - TERRA 2016*, 2016.

- [88] A. Vissac, A. Bourgès, D. Gandreau, R. Anger, L. Fontaine, *Argiles & Biopolymères. Les stabilisants pour la construction en terre*, CRAterre éditions, Villefontaine, France, 2017.
- [89] C. Jayasinghe, N. Kamaladasa, Compressive strength characteristics of cement stabilized rammed earth walls, *Constr. Build. Mater.* 21 (2007) 1971–1976. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2006.05.049>.
- [90] M.R. Hall, Assessing the environmental performance of stabilised rammed earth walls using a climatic simulation chamber, *Build. Environ.* 42 (2007) 139–145. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2005.08.017>.
- [91] P. Narloch, P. Woyciechowski, Assessing cement stabilized rammed earth durability in a humid continental climate, *Buildings*. 10 (2020) 1–20. <https://doi.org/10.3390/buildings10020026>.
- [92] Q.B. Bui, J.C. Morel, B.V.V. Reddy, W. Ghayad, Durability of rammed earth walls exposed for 20 years to natural weathering, *Build. Environ.* 44 (2009) 912–919. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2008.07.001>.
- [93] P. Sargent, The development of alkali-activated mixtures for soil stabilisation, in: F. Pacheco-Torgal, J.A. Labrincha, C. Leonelli, A. Palomo, P. Chindapasirt (Eds.), *Handb. Alkali-Activated Cem. Mortars Concr.*, Woodhead Publishing Limited, 2015: pp. 555–604.
- [94] A. Tironi, M.A. Trezza, A.N. Scian, E.F. Irassar, Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays, (2013). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.01.002>.
- [95] A. Herzog, J.K. Mitchell, Reactions Accompanying Stabilization Of Clay with Cement, *Highw. Res. Rec.* 36 (1963) 146–171.
- [96] A. Dauzeres, P. Le Bescop, P. Sardini, C. Cau, D. Coumes, Physico-chemical investigation of clayey/cement-based materials interaction in the context of geological waste disposal: Experimental approach and results, *Cem. Concr. Res.* 40 (2010) 1327–1340. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.03.015>.
- [97] M. Temimi, K. Ben Amor, J.P. Camps, Making building products by extrusion and cement stabilization: limits of the process with montmorillonite clay, *Appl. Clay Sci.* 13 (1998) 245–253.
- [98] I. Soroka, P.J. Sereda, The Structure of Cement-Stone and the Use of Compacts as Structural Models, in: *5th Int. Symp. Chem. Cem. Suppl. Pap. III-4*, Tokyo, Japon, 1968: pp. 67–73.
- [99] S. Grangeon, F. Claret, P. Henocq, Y. Linard, Structure and reactivity of nanocrystalline calcium silicate hydrates: the parallel with clay minerals, in: *Calcium-Silicate Hydrates Contain. Alum. C-A-S-H II*, Dübendorf, Switzerland, 2018.
- [100] C.C. Dharmawardhana, A. Misra, W.-Y. Ching, Quantum Mechanical Metric for Internal Cohesion in Cement Crystals, (n.d.). <https://doi.org/10.1038/srep07332>.
- [101] R.J.-M. Pellenq, H. Van Damme, Why Does Concrete Set ? : The Nature of Cohesion Forces in Hardened Cement-Based Materials, *MRS Bull.* 29 (2004) 319–323.
- [102] J.-M. Pellenq, N. Lequeux, H. Van Damme, R.J.-M. Pellenq, N. Lequeux, H. Van Damme, Engineering the bonding scheme in C–S–H: The ionic-covalent framework, *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 159–174. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.09.026>.
- [103] C. Labbez, B. Jönsson, I. Pochard, A. Nonat, B. Cabane, Surface Charge Density and Electrokinetic Potential of Highly Charged Minerals: Experiments and Monte Carlo Simulations on Calcium Silicate Hydrate, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 9219–9230. <https://doi.org/10.1557/PROC-629-FF9.5>.
- [104] C. Labbez, A. Nonat, I. Pochard, B. Jönsson, Experimental and theoretical evidence of overcharging of calcium silicate hydrate, *J. Colloid Interface Sci.* 309 (2007) 303–307.

- <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.02.048>.
- [105] C. Plassard, E. Lesniewska, I. Pochard, A. Nonat, Nanoscale Experimental Investigation of Particle Interactions at the Origin of the Cohesion of Cement, *Am. Chem. Soc.* (2005) 7263–7270.
- [106] B. Jönsson, H. Wennerström, Ion-Ion Correlations in Liquid Dispersions, *J. Adhes.* 80 (2004) 339–364. <https://doi.org/10.1080/00218460490465551>.
- [107] B. Jönsson, A. Nonat, C. Labbez, B. Cabane, H. Wennerström, Controlling the cohesion of cement paste, *Langmuir.* 21 (2005) 9211–9221. <https://doi.org/10.1021/la051048z>.
- [108] S. Lesko, E. Lesniewska, A. Nonat, J.-C. Mutin, J.-P. Goudonnet, Investigation by atomic force microscopy of forces at the origin of cement cohesion, *Ultramicroscopy.* 86 (2001) 11–21.
- [109] H.H. Girault, *Electrochimie physique et analytique, Deuxième*, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, Suisse, 2007.
- [110] F. Pacheco-Torgal, J.A. Labrincha, C. Leonelli, A. Palomo, P. Chindaprasirt, *Handbook of alkali-activated cements, mortars and concretes*, Woodhead P, Sawston, Royaume-Uni, Cambridge, Royaume-Uni, 2015.
- [111] M. Zabat, R. Harba, H. Van Damme, Fractal analysis of surface roughness of montmorillonite clay self-supported films: Effects of exchanged cations and of mechanical tensile stress, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 486 (2015) 38–44. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.09.001>.
- [112] J.-M. Pellenq, N. Lequeux, H. Van Damme, Engineering the bonding scheme in C-S-H: The ionic-covalent framework, *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 159–174. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.09.026>.
- [113] M. Saidi, A. Soukaina Cherif, B. Zeghmati, E. Sediki, Stabilization effects on the thermal conductivity and sorption behavior of earth bricks, *Constr. Build. Mater.* 167 (2018) 566–577. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.02.063>.
- [114] J.C. Morel, Q.B. Bui, E. Hamard, Weathering and durability of earthen material and structures, in: *Mod. Earth Build. Mater. Eng. Constr. Appl.*, Woodhead Publishing, 2012: pp. 282–303. <https://doi.org/10.1533/9780857096166.2.282>.
- [115] C. Roosz, S. Gaboreau, S. Grangeon, D. Prêt, V. Montouillout, N. Maubec, S. Ory, P. Blanc, P. Vieillard, P. Henocq, Distribution of Water in Synthetic Calcium Silicate Hydrates, *Langmuir.* 32 (2016) 6794–6805. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b00878>.
- [116] M. Hall, Y. Djerbib, Moisture ingress in rammed earth: Part 3-Sorptivity, surface receptiveness and surface inflow velocity, *Constr. Build. Mater.* 20 (2006) 384–395. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2005.02.004>.
- [117] M.I. Gomes, D. Ph, T.D. Gonçalves, D. Ph, P. Faria, D. Ph, M. Idália Gomes, T. Diaz Gonçalves, P. Faria, Hydric Behavior of Earth Materials and the Effects of Their Stabilization with Cement or Lime: Study on Repair Mortars for Historical Rammed Earth Structures, *J. Mater. Civ. Eng.* 28 (2016) 1–11. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)).
- [118] M. Hall, Y. Djerbib, Moisture ingress in rammed earth: Part 1 - The effect of soil particle-size distribution on the rate of capillary suction, *Constr. Build. Mater.* (2004). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2003.11.002>.
- [119] A. Wilkinson, A. Haque, J. Kodikara, Stabilisation of clayey soils with industrial by-products: part A, in: *Proc. Inst. Civ. Eng.*, ICE Publishing, 2010: pp. 149–163. <https://doi.org/10.1680/grim.2010.163.3.149>.
- [120] A. Wilkinson, A. Haque, J. Kodikara, Stabilisation of clayey soils with industrial by-products:

- Part B, Proc. Inst. Civ. Eng. Gr. Improv. 163 (2010) 165–172. <https://doi.org/10.1680/grim.2010.163.3.165>.
- [121] P. Sargent, P.N. Hughes, M. Rouainia, M.L. White, The use of alkali activated waste binders in enhancing the mechanical properties and durability of soft alluvial soils, *Eng. Geol.* 152 (2013) 96–108. <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2012.10.013>.
- [122] P. Hughes, S. Glendinning, Deep dry mix ground improvement of a soft peaty clay using blast furnace slag and red gypsum, *Q. J. Eng. Geol. Hydrogeol.* 37 (2004) 205–216. <https://doi.org/10.1144/1470-9236/04-003>.
- [123] G.N. Obuzor, J.M. Kinuthia, R.B. Robinson, Soil stabilisation with lime-activated-GGBS-A mitigation to flooding effects on road structural layers/embankments constructed on floodplains, *Eng. Geol.* 151 (2012) 112–119. <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2012.09.010>.
- [124] P.L. Sruthi, P. Hari, P. Reddy, Swelling and mineralogical characteristics of alkali-transformed kaolinitic clays, *Appl. Clay Sci.* 183 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105353>.
- [125] N. Cristelo, S. Glendinning, T. Miranda, D. Oliveira, R. Silva, Soil stabilisation using alkaline activation of fly ash for self compacting rammed earth construction, *Constr. Build. Mater.* 36 (2012) 727–735. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.06.037>.
- [126] A. Marsh, A. Heath, P. Patureau, P. Evernden, P. Walker, Influence of clay minerals and associated minerals in alkali activation of soils, *Constr. Build. Mater.* 229 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116816>.
- [127] J.L. Provis, J.S.J. van Deventer, eds., *Geopolymers. Structure, processing, properties and industrial applications.*, Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering, Cambridge, UK, 2009.
- [128] R. Dron, *Mécanisme de la prise du laitier granulé sous activation alcaline*, Laboratoire des Ponts et Chaussées. Ministère de l'équipement, 1974.
- [129] G. Habert, C. Ouellet-Plamondon, Recent update on the environmental impact of geopolymers, *RILEM Tech. Lett.* 1 (2016) 17. <https://doi.org/10.21809/rilemtechlett.v1.6>.
- [130] G. Habert, J.B. D'Espinose De Lacaillerie, N. Roussel, An environmental evaluation of geopolymer based concrete production: Reviewing current research trends, *J. Clean. Prod.* (2011).
- [131] C. Chen, G. Habert, Y. Bouzidi, A. Jullien, A. Ventura, LCA allocation procedure used as an incitative method for waste recycling: An application to mineral additions in concrete, *Resour. Conserv. Recycl.* 54 (2010) 1231–1240. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2010.04.001>.
- [132] C. Godmel, C. Pestelard, *Laitiers d'aciérie*, 2014.
- [133] W. Chen, *Hydration of Slag Cement. Theory, Modeling and Application*, Enschede, Netherlands, 2007.
- [134] C. Houzé, *Etude de la valorisation des laitiers de l'industrie sidérurgique et de production des alliages silicomanganèse*, Université Paris-Est, 2013.
- [135] F. Jacquemot, *Accélération du durcissement des liants à base de laitier de haut fourneau pour les produits en béton*, Université Lille 1, 2014.
- [136] D.S. Fortsch, Wear Impacts in Slag Grinding in Various Grinding Technologies, in: *Conf. Rec. Cem. Ind. Tech. Conf.*, 2005: pp. 177–191. <https://doi.org/10.1109/CITCON.2005.1516360>.
- [137] Y. Li, Y. Liu, X. Gong, Z. Nie, S. Cui, Z. Wang, W. Chen, Environmental impact analysis of blast furnace slag applied to ordinary Portland cement production, *J. Clean. Prod.* 120 (2016) 221–230. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.12.071>.

- [138] M. Jiang, X. Chen, F. Rajabipour, C.T. Hendrickson, Comparative Life Cycle Assessment of Conventional, Glass Powder, and Alkali-Activated Slag Concrete and Mortar, *J. Infrastruct. Syst.* 20 (2014) 04014020. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)is.1943-555x.0000211](https://doi.org/10.1061/(asce)is.1943-555x.0000211).
- [139] P. Van Den Heede, N. De Belie, Environmental impact and life cycle assessment (LCA) of traditional and “green” concretes: Literature review and theoretical calculations, *Cem. Concr. Compos.* 34 (2012) 431–442. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.01.004>.
- [140] C. Shi, A. Fernández Jiménez, A. Palomo, New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 750–763. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.03.016>.
- [141] Y. Zhao, J. Qiu, J. Xing, X. Sun, Chemical activation of binary slag cement with low carbon footprint, *J. Clean. Prod.* 267 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121455>.
- [142] K.H. Yang, J.K. Song, K. Il Song, Assessment of CO₂ reduction of alkali-activated concrete, *J. Clean. Prod.* 39 (2013) 265–272. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.08.001>.
- [143] M. Abdulkareem, J. Havukainen, M. Horttanainen, Environmental Assessment of Alkali-Activated Mortars Using Different Activators, in: 17th Int. Waste Manag. Landfill Symp., CISA publisher, Italy, 2019.
- [144] M. Abdulkareem, J. Havukainen, M. Horttanainen, How environmentally sustainable are fibre reinforced alkali-activated concretes?, *J. Clean. Prod.* 236 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.07.076>.
- [145] P.R. Cunningham, S.A. Miller, Quantitative Assessment of Alkali-Activated Materials: Environmental Impact and Property Assessments, *J. Infrastruct. Syst.* 26 (2020). [https://doi.org/10.1061/\(asce\)is.1943-555x.0000556](https://doi.org/10.1061/(asce)is.1943-555x.0000556).
- [146] U.N. Environment, K.L. Scrivener, V.M. John, E.M. Gartner, Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry, *Cem. Concr. Res.* 114 (2018) 2–26. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.03.015>.
- [147] S.A. Bernal, J.L. Provis, Durability of Alkali-Activated Materials: Progress and Perspectives, *J. Am. Ceram. Soc.* 97 (2014) 997–1008. <https://doi.org/10.1111/jace.12831>.
- [148] M. Albitar, M. Ali, P. Visintin, M. Drechsler, Durability evaluation of geopolymer and conventional concretes, *Constr. Build. Mater.* 136 (2017) 374–385. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.01.056>.
- [149] J.L. Provis, A. Palomo, C. Shi, Advances in understanding alkali-activated materials, *Cem. Concr. Res.* 78 (2015) 110–125.
- [150] S.A. Bernal, R. Mejía De Gutiérrez, J.L. Provis, Engineering and durability properties of concretes based on alkali-activated granulated blast furnace slag/metakaolin blends, *Constr. Build. Mater.* 33 (2012) 99–108. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.01.017>.
- [151] M.M. Hossain, M.R. Karim, M.K. Hossain, M.N. Islam, M.F.M. Zain, Durability of mortar and concrete containing alkali-activated binder with pozzolans: A review, *Constr. Build. Mater.* (2015). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.05.094>.
- [152] S.A. Bernal, R. San Nicolas, J.L. Provis, R. Mejía de Gutiérrez, J.S.J. van Deventer, Natural carbonation of aged alkali-activated slag concretes, *Mater. Struct.* (2014). <https://doi.org/10.1617/s11527-013-0089-2>.
- [153] S.A. Bernal, J.L. Provis, D.G. Brice, A. Kilcullen, P. Duxson, J.S.J. Van Deventer, Accelerated carbonation testing of alkali-activated binders significantly underestimates service life: The role of pore solution chemistry, *Cem. Concr. Res.* 42 (2012) 1317–1326. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.07.002>.

- [154] F. Puertas, T. Amat, A. Fernández-Jiménez, T. Vázquez, Mechanical and durable behaviour of alkaline cement mortars reinforced with polypropylene fibres, *Cem. Concr. Res.* 33 (2003) 2031–2036. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00222-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00222-9).
- [155] V. Glukhovskiy, P. Krivenko, G. Rumyna, V. Gerasim chuk, *The Manufacture of Concretes and Structures from Slag Alkaline Binders*, Budivel'nik Publisher, Kiev, 1988.
- [156] F. Bellmann, J. Stark, Activation of blast furnace slag by a new method, *Cem. Concr. Res.* 39 (2009) 644–650.
- [157] J. Alexandre, J.-L. Sebileau, *Le Laitier de Haut Fourneau*, C.T.P.L., Paris, France, 1988.
- [158] G. Van Rompaey, *Etude de la réactivité des ciments riches en laitier , à basse température et à temps court , sans ajout chloruré.*, Université Libre de Bruxelles Faculté, 2006.
- [159] C. Shi, P. Krivenko, D. Roy, *Alkali-activated Cements and Concretes*, Taylor & Francis, London, 2006.
- [160] N.Y. Mostafa, S.A.S. El-Hemaly, E.I. Al-Wakeel, S.A. El-Korashy, P.W. Brown, Characterization and evaluation of the hydraulic activity of water-cooled slag and air-cooled slag, *Cem. Concr. Res.* 31 (2001) 899–904.
- [161] S.C. Pal, A. Mukherjee, S.R. Pathak, Investigation of hydraulic activity of ground granulated blast furnace slag in concrete, *Cem. Concr. Res.* 33 (2003) 1481–1486. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00062-0](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00062-0).
- [162] A. Palomo, P. Krivenko, I. Garcia-Lodeiro, E. Kavalerova, O. Maltseva, A. Fernández-Jiménez, A review on alkaline activation: New analytical perspectives, *Mater. Constr.* 64 (2014). <https://doi.org/10.3989/mc.2014.00314>.
- [163] A. Gruskovnjak, B. Lothenbach, L. Holzer, F. Winnefeld, Hydration of Alkali Activated Slag : Comparison with Ordinary Portland Cement, *Adv. Cem. Res.* 3 (2006) 119–128.
- [164] A. Hajimohammadi, J.S.J.J. van Deventer, Dissolution behaviour of source materials for synthesis of geopolymer binders: A kinetic approach, *Int. J. Miner. Process.* 153 (2016) 80–86. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2016.05.014>.
- [165] A.M. Rashad, Y. Bai, P.A.M. Basheer, N.B. Milestone, N.C. Collier, Hydration and properties of sodium sulfate activated slag, *Cem. Concr. Compos.* (2013). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.12.010>.
- [166] M. Chaouche, X.X. Gao, M. Cyr, M. Cotte, L. Frouin, On the origin of the blue/green color of blast-furnace slag-based materials: Sulfur K-edge XANES investigation, *J. Am. Ceram. Soc.* 100 (2017) 1707–1716. <https://doi.org/10.1111/jace.14670>.
- [167] S. Wang, X. Pu, K.L. Scrivener, P.L. Pratt, Alkali-activated slag cement and concrete : a review of properties and problems, (1995) 93–102.
- [168] F.K. Crundwell, The mechanism of dissolution of minerals in acidic and alkaline solutions: Part II Application of a new theory to silicates, aluminosilicates and quartz, *Hydrometallurgy.* 149 (2014) 265–275. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.07.003>.
- [169] T. Antonic, A. Cifmek, C. Kosanovic, B. Subotic, Dissolution of Amorphous Aluminosilicate Zeolite Precursors in Alkaline Solutions Part 1 .-Kinetics of the Dissolution, *J. CHEM. SOC. FARADAY TRANS.* 89 (1993) 1817–1822.
- [170] K.C. Newlands, M. Foss, T. Matchei, J. Skibsted, D.E. Macphee, Early stage dissolution characteristics of aluminosilicate glasses with blast furnace slag-and fly-ash-like compositions, *J. Am. Ceram. Soc.* 100 (2017) 1941–1955. <https://doi.org/10.1111/jace.14716>.
- [171] L. Zhang, A. Lüttge, Aluminosilicate dissolution kinetics: A general stochastic model, *J. Phys.*

- Chem. B. (2008). <https://doi.org/10.1021/jp073430l>.
- [172] S. Song, H.M. Jennings, Pore solution chemistry of alkali-activated ground granulated blast-furnace slag, *Cem. Concr. Res.* 29 (1999) 159–170.
- [173] R. Snellings, Solution-controlled dissolution of supplementary cementitious material glasses at pH 13: The effect of solution composition on glass dissolution rates, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 2467–2475. <https://doi.org/10.1111/jace.12480>.
- [174] S. Kang, S.-A. Bak, K. Kim, M. Song, Properties of ion leaching of alkali-activated blast furnace slag at early hydration, *Adv. Cem. Res.* 28 (2016) 151–157. <https://doi.org/10.1680/jadcr.15.00073>.
- [175] C. Roosz, Propriétés thermodynamiques des phases cimentaires hydratées : C-S-H, C-A-S-H et M-S-H, Université de Poitiers, 2016.
- [176] A. Gruskovnjak, Hydration mechanisms of activated blast furnace slag, Université de Berne, 2006.
- [177] S. Song, D. Sohn, H.M. Jennings, T.O. Mason, Hydration of alkali-activated ground granulated blast furnace slag, *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 249–257.
- [178] A. Fernández-Jiménez, F. Puertas, Effect of activator mix on the hydration and strength behaviour of alkali-activated slag cements, *Adv. Cem. Res.* 15 (2003) 129–136.
- [179] S. Kucharczyk, M. Zajac, C. Stabler, R.M. Thomsen, M. Ben Haha, J. Skibsted, J. Deja, Structure and reactivity of synthetic CaO-Al₂O₃-SiO₂ glasses, *Cem. Concr. Res.* 120 (2019) 77–91. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.03.004>.
- [180] K. Gong, C.E. White, Impact of chemical variability of ground granulated blast-furnace slag on the phase formation in alkali-activated slag pastes, *Cem. Concr. Res.* 89 (2016) 310–319. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.09.003>.
- [181] R. Tänzler, A. Buchwald, D. Stephan, Effect of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag, *Mater. Struct.* 48 (2015) 629–641.
- [182] R. Dron, Structure et réactivité du laitier granulé., in: *Seventh Int. Congr. Chem. Cem.*, Paris, 1980: pp. 81–85.
- [183] R.J. Myers, S.A. Bernal, J.L. Provis, Phase diagrams for alkali-activated slag binders, *Cem. Concr. Res.* 95 (2017) 30–38. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.02.006>.
- [184] M. Ben Haha, B. Lothenbach, G. Le Saout, F. Winnefeld, Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag — Part I: Effect of MgO, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 955–963.
- [185] Z. Wang, H.R. Khalid, S.M. Park, S.J. Bae, H.K. Lee, MgO-induced phase variation in alkali-activated binders synthesized under hydrothermal conditions, *Mater. Struct.* 54 (2021). <https://doi.org/10.1617/s11527-021-01689-8>.
- [186] S.A. Bernal, R. San Nicolas, R.J. Myers, R. Mejía De Gutiérrez, F. Puertas, J.S.J. Van Deventer, J.L. Provis, MgO content of slag controls phase evolution and structural changes induced by accelerated carbonation in alkali-activated binders, *Cem. Concr. Res.* 57 (2014) 33–43. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.12.003>.
- [187] B. Lothenbach, A. Gruskovnjak, Hydration of alkali-activated slag: thermodynamic modelling, *Adv. Cem. Res.* 19 (2007) 81–92. <https://doi.org/10.1680/adcr.2007.19.2.81>.
- [188] X. Ke, S.A. Bernal, J.L. Provis, Controlling the reaction kinetics of sodium carbonate-activated slag cements using calcined layered double hydroxides, *Cem. Concr. Res.* 81 (2016) 24–37. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.11.012>.

- [189] M. Ben Haha, B. Lothenbach, G. Le Saout, F. Winnefeld, Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag — Part II: Effect of Al₂O₃, *Cem. Concr. Res.* 42 (2012) 74–83.
- [190] S.-D. Wang, K.L. Scrivener, Hydration Products of Alkali Activated Slag Cement, *Cem. End Concr. Res.* 25 (1995) 561–571.
- [191] I.G. Richardson, A.R. Brough, G.W. Groves, C.M. Dobson, The characterization of hardened alkali-activated blast-furnace slag pastes and the nature of the calcium silicate hydrate (C-S-H) phase, *Cem. Concr. Res.* 24 (1994) 813–829.
- [192] R.J. Myers, S.A. Bernal, R. San Nicolas, J.L. Provis, Generalized structural description of calcium-sodium aluminosilicate hydrate gels: The cross-linked substituted tobermorite model, *Langmuir.* 29 (2013) 5294–5306. <https://doi.org/10.1021/la4000473>.
- [193] J. Li, G. Geng, R. Myers, Y.-S. Yu, D. Shapiro, C. Carraro, R. Maboudian, P.J.M. Monteiro, The chemistry and structure of calcium (alumino) silicate hydrate: A study by XANES,ptychographic imaging, and wide-and small-angle scattering, *Cem. Concr. Res.* 115 (2019) 367–378. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.09.008>.
- [194] R.J. Myers, S.A. Bernal, J.D. Gehman, J.S.J. Van Deventer, J.L. Provis, The role of Al in cross-linking of alkali-activated slag cements, *J. Am. Ceram. Soc.* 98 (2015) 996–1004. <https://doi.org/10.1111/jace.13360>.
- [195] Rupert J. Myers, Emilie L'Hôpital, John L. Provis, Barbara Lothenbach, Composition-solubility-structure relationships in calcium (alkali) aluminosilicate hydrate, *R. Soc. Chem.* (2015).
- [196] R.J. Myers, B. Lothenbach, S.A. Bernal, J.L. Provis, Thermodynamic modelling of alkali-activated slag cements, *Appl. Geochemistry.* 61 (2015) 233–247.
- [197] E. Kapeluszna, Ł. Kotwica, A. Różycka, Ł. Gołek, Incorporation of Al in C-A-S-H gels with various Ca/Si and Al/Si ratio: Microstructural and structural characteristics with DTA/TG, XRD, FTIR and TEM analysis, *Constr. Build. Mater.* 155 (2017) 643–653. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.08.091>.
- [198] G. Renaudin, J. Russias, F. Leroux, C. Cau-dit-Coumes, F. Frizon, C. Line Cau-Dit-Coumes, F. Frizon, N. Nmr, H. Nmr, R. Spectroscopy, Structural characterization of C–S–H and C–A–S–H samples—Part II: Local environment investigated by spectroscopic analyses, *J. Solid State Chem.* 182 (2009) 3320–3329. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.09.024>.
- [199] E. L 'hôpital, B. Lothenbach, G. Le Saout, D. Kulik, K. Scrivener, Incorporation of aluminium in calcium-silicate-hydrates, (2015). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.04.007>.
- [200] I.G. Richardson, Model structures for C-(A)-S-H(I), *Acta Crystallogr. Sect. B.* 70 (2014) 903–923. <https://doi.org/10.1107/S2052520614021982>.
- [201] A. Fernández-Jiménez, F. Puertas, I. Sobrados, J. Sanz, Structure of Calcium Silicate Hydrates Formed in Alkaline-Activated Slag: Influence of the Type of Alkaline Activator, *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (2003) 1389–94.
- [202] M. Ben Haha, G. Le Saout, F. Winnefeld, B. Lothenbach, M. Ben Haha, G. Le Saout, F. Winnefeld, B. Lothenbach, Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast-furnace slags, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 301–310.
- [203] R.J. Myers, S.A. Bernal, J.L. Provis, A thermodynamic model for C-(N-)A-S-H gel: CNASH_{ss}. Derivation and validation, *Cem. Concr. Res.* 66 (2014) 27–47. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.07.005>.
- [204] I. Garcia-Lodeiro, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, D.E. Macphee, Compatibility studies

- between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary diagram $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, Cem. Concr. Res. 41 (2011) 923–931. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.05.006>.
- [205] E. L'hopital, B. Lothenbach, K. Scrivener, D.A. Kulik, E. L'Hôpital, B. Lothenbach, K. Scrivener, D.A. Kulik, E. L'hopital, B. Lothenbach, K. Scrivener, D.A. Kulik, Alkali uptake in calcium alumina silicate hydrate (C-A-S-H), Cem. Concr. Res. 85 (2016) 122–136. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.03.009>.
- [206] S.-Y. Hong, F.P. Glasser, Alkali sorption by C-S-H and C-A-S-H gels Part II. Role of alumina, (n.d.).
- [207] B. Walkley, R. San Nicolas, M.A. Sani, G.J. Rees, J. V. Hanna, J.S.J. van Deventer, J.L. Provis, Phase evolution of C-(N)-A-S-H/N-A-S-H gel blends investigated via alkali-activation of synthetic calcium aluminosilicate precursors, Cem. Concr. Res. 89 (2016) 120–135. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.08.010>.
- [208] I.G. Lodeiro, D.E. Macphee, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, Effect of alkalis on fresh C-S-H gels. FTIR analysis, Cem. Concr. Res. 39 (2009) 147–153. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.01.003>.
- [209] J.-P. Jolivet, De la solution à l'oxyde. Condensation des cations en solution aqueuse. Chimie de surface des oxydes, InterEditions / CNRS Editions, Paris, France, 1994.
- [210] F. Gaboriaud, A. Nonat, D. Chaumont, A. Craievich, Aggregation and Gel Formation in Basic Silico-Calco-Alkaline Solutions Studied: A SAXS, SANS, and ELS Study, J. Phys. Chem. B. 103 (1999) 5775–5781. <https://doi.org/10.1021/jp990151s>.
- [211] M.T. Tognonvi, J. Soro, S. Rossignol, Physical-chemistry of silica/alkaline silicate interactions during consolidation. Part 1: Effect of cation size, J. Non. Cryst. Solids. 358 (2012) 81–87. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2011.08.027>.
- [212] I. Garcia-Lodeiro, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, Crucial insights on the mix design of alkali-activated cement-based binders, in: Handb. Alkali-Activated Cem. Mortars Concr., Elsevier Inc., 2014: pp. 49–73. <https://doi.org/10.1533/9781782422884.1.49>.
- [213] J.L. Provis, Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what?, (n.d.). <https://doi.org/10.1617/s11527-013-0211-5>.
- [214] B.S. Gebregziabihier, R. Thomas, S. Peethamparan, Very early-age reaction kinetics and microstructural development in alkali-activated slag, Cem. Concr. Compos. (2015). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.09.001>.
- [215] A. Fernández-Jiménez, J.G. Palomo, F. Puertas, Alkali-activated slag mortars Mechanical strength behaviour, Cem. Concr. Res. 29 (1999) 1313–1321.
- [216] C. Duran Atis, C. Bilim, Ç. Elik, O. Karahan, C. Duran Atis, C. Bilim, C., Elik, O. Karahan, Influence of activator on the strength and drying shrinkage of alkali-activated slag mortar, Constr. Build. Mater. 23 (2007) 548–555. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.10.011>.
- [217] S.-D. Wang, K.L. Scrivener, P.L. Pratt, Factors Affecting the Strength of Alkali-Activated Slag, Cem. Concr. Res. 24 (1994) 1033–1043.
- [218] K.H. Yang, J.K. Song, A.F. Ashour, E.T. Lee, Properties of cementless mortars activated by sodium silicate, Constr. Build. Mater. 22 (2008) 1981–89.
- [219] B. Yuan, Q.L. Yu, H.J.H. Brouwers, Reaction kinetics, reaction products and compressive strength of ternary activators activated slag designed by Taguchi method, Mater. Des. 86 (2015) 878–886. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.07.077>.
- [220] S.A. Bernal, R. San Nicolas, J.S. J van Deventer, J.L. Provis Professor, Alkali-activated slag

- cements produced with a blended sodium carbonate/sodium silicate activator, *Adv. Cem. Res.* 28 (2016) 262–273. <https://doi.org/10.1680/jadcr.15.00013>.
- [221] S.A. Bernal, J.L. Provis, B. Walkley, R. San Nicolas, J.D. Gehman, D.G. Brice, A.R. Kilcullen, P. Duxson, J.S.J.J. Van Deventer, Gel nanostructure in alkali-activated binders based on slag and fly ash, and effects of accelerated carbonation, *Cem. Concr. Res.* 53 (2013) 127–144. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.06.007>.
- [222] Z. Jiao, Y. Wang, W. Zheng, W. Huang, Effect of dosage of sodium carbonate on the strength and drying shrinkage of sodium hydroxide based alkali-activated slag paste, *Constr. Build. Mater.* 179 (2018) 11–24. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.194>.
- [223] N. Mobasher, S.A. Bernal, J.L. Provis, Structural evolution of an alkali sulfate activated slag cement, *J. Nucl. Mater.* (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.11.016>.
- [224] M. Medala, C. Labbez, I. Pochard, A. Nonat, Ettringite surface chemistry: Interplay of electrostatic and ion specificity, *J. Colloid Interface Sci.* 354 (2011) 765–770. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.11.031>.
- [225] C.M. Ouellet-Plamondon, G. Habert, Self-Compacted Clay based Concrete (SCCC) : proof-of-concept, *J. Clean. Prod.* 117 (2016) 160–168. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.12.048>.
- [226] C.T.S. Beckett, P.A. Jaquin, J.-C. Morel, Weathering the storm: A framework to assess the resistance of earthen structures to water damage, *Constr. Build. Mater.* 242 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118098>.
- [227] B. V. Venkatarama Reddy, P. Prasanna Kumar, Embodied energy in cement stabilised rammed earth walls, *Energy Build.* 42 (2010) 380–385. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2009.10.005>.
- [228] F. Mcgregor, A. Heath, E. Fodde, A. Shea, Conditions affecting the moisture buffering measurement performed on compressed earth blocks, *Build. Environ.* 75 (2014) 11–18. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2014.01.009>.
- [229] J.C. Morel, J.E. Aubert, Y. Millogo, E. Hamard, A. Fabbri, Some observations about the paper “Earth construction: Lessons from the past for future eco-efficient construction” by F. Pacheco-Torgal and S. Jalali, *Constr. Build. Mater.* 44 (2013) 419–421. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2013.02.054>.
- [230] E. Tombácz, M. Szekeres, Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes, *Appl. Clay Sci.* 27 (2004) 75–94. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2004.01.001>.
- [231] H. Li, J. Chen, C. Peng, F. Min, S. Song, Salt coagulation or flocculation? In situ zeta potential study on ion correlation and slime coating with the presence of clay: A case of coal slurry aggregation, *Environ. Res.* 189 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109875>.
- [232] N. Wilkinson, A. Metaxas, C. Quinney, S. Wickramaratne, T.M. Reineke, C.S. Dutcher, pH dependence of bentonite aggregate size and morphology on polymer-clay flocculation, *Colloids Surfaces A.* 537 (2018) 281–286. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.10.007>.
- [233] A. Heath, K. Paine, M. Mcmanus, Minimising the global warming potential of clay based geopolymers, *J. Clean. Prod.* 78 (2014) 75–83. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.04.046>.
- [234] R. Maddalena, J.J. Roberts, A. Hamilton, Can Portland cement be replaced by low-carbon alternative materials? A study on the thermal properties and carbon emissions of innovative cements, *J. Clean. Prod.* 186 (2018) 933–942. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.02.138>.
- [235] M. Weil, K. Dombrowski, A. Buchwald, Life-cycle analysis of geopolymers, in: J.L. Provis, J.S.J.B.T.-G. van Deventer (Eds.), *Geopolymers. Struct. Process. Prop. Ind. Appl.*, Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering, Cambridge, UK, 2009: pp. 194–210.

- <https://doi.org/https://doi.org/10.1533/9781845696382.2.194>.
- [236] Ecocem, (2020). <https://ecocem.fr/produits-ecocem/>.
- [237] F.A. Miller, C.H. Wilkins, Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions Their Use in Qualitative Analysis, *Anal. Chem.* 24 (1952) 1253–1294.
- [238] M.A. Trezza, A.E. Lavat, Analysis of the system $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ by FT-IR spectroscopy, *Cem. Concr. Res.* 31 (2001) 869–872.
- [239] R. Ylmén, U. Jäglid, B.M. Steenari, I. Panas, Early hydration and setting of Portland cement monitored by IR, SEM and Vicat techniques, *Cem. Concr. Res.* 39 (2009) 433–439. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.01.017>.
- [240] M. Horgnies, J.J. Chen, C. Bouillon, Overview about the use of Fourier Transform Infrared spectroscopy to study cementitious materials, in: C.A. Brebbia, A. Klemm (Eds.), *Mater. Characterisation VI. Comput. Methods Exp.*, WIT Press, Southampton, U.K, 2013: p. 364. <https://doi.org/10.2495/MC130221>.
- [241] Y. Mohassab, H.Y. Sohn, Analysis of Slag Chemistry by FTIR-RAS and Raman Spectroscopy: Effect of Water Vapor Content in $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO} - \text{CO}_2$ Mixtures Relevant to a Novel Green Ironmaking Technology, *Steel Res. Int.* 86 (2015) 740–752. <https://doi.org/10.1002/srin.201400186>.
- [242] M.J. Wilson, *A Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy*, Glasgow, 1987.
- [243] V.S. Ramachandran, R.M. Paroli, J.J. Beaudoin, A.H. Delgado, *Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials (Building Materials Series)*, William Andrew Publishing, Norwich, New, York, USA, 2002. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-081551487-9.50002-5>.
- [244] M. Labus, Thermal methods implementation in analysis of fine-grained rocks containing organic matter, *J. Therm. Anal. Calorim.* 129 (2017) 965–973. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6259-7>.
- [245] J. Zheng, P.F. Johnson, J.S. Reed, Improved Equation of the Continuous Particle Size Distribution for Dense Packing, 73 (1990) 1392–98.
- [246] AFNOR, *Reconnaissance et essais géotechniques — Essais de laboratoire sur les sols — Partie 4 : Détermination de la distribution granulométrie des particules*. NF EN ISO 17892-4., Association française de normalisation, La Plaine Saint-Denis, 2018.
- [247] AFNOR, *Reconnaissance et essais géotechniques — Essais de laboratoire sur les sols — Partie 3 : Détermination de la masse volumique des particules solides*. NF EN ISO 17892-3., Association française de normalisation, La Plaine Saint-Denis, 2015.
- [248] AFNOR, *Sols : Reconnaissance et essais — Mesure de la capacité d’adsorption de bleu de méthylène d’un sol ou d’un matériau rocheux — Détermination de la valeur de bleu de méthylène d’un sol ou d’un matériau rocheux par l’essai à la tache*. NF P 94-068., Association française de normalisation, La Plaine Saint-Denis, 1998.
- [249] AFNOR, *Reconnaissance et essais géotechniques — Essais de laboratoire sur les sols — Partie 12 : Détermination des limites de liquidité et de plasticité*. NF EN ISO 17892-12., Association française de normalisation, La Plaine Saint-Denis, 2018.
- [250] AFNOR, *Qualité du sol — Détermination de la capacité d’échange cationique (CEC) effective et des cations échangeables à l’aide d’une solution de trichlorure de cobaltihexammine*. NF EN ISO 23470., Association française de normalisation, La Plaine Saint-Denis, 2018.
- [251] AFNOR, *Qualité du sol — Détermination du pH*. NF ISO 10390., Association française de normalisation, La Plaine Saint-Denis, 2005.

- [252] AFNOR, Sols : reconnaissance et essais — Détermination de la teneur pondérale en matières organiques d'un matériau — Méthode par calcination. XP P 94-047., Association française de normalisation, La Plaine Saint-Denis, 1998.
- [253] A.B. Laibi, M. Gomina, B. Sorgho, E. Sagbo, P. Blanchart, M. Boutouil, D.K. C Sohounhloule, Caractérisation physico-chimique et géotechnique de deux sites argileux du Bénin en vue de leur valorisation dans l'éco-construction, *Int. J. Biol. Chem. Sci.* 11 (2017) 499–514. <https://doi.org/10.4314/ijbcs.v11i1.40>.
- [254] G. Roquier, Etude de la compacité optimale des mélanges granulaires binaires : classe granulaire dominante, effet de paroi, effet de desserrement., Université Paris-Est, 2016.
- [255] AFNOR, Essais pour béton frais — Partie 2 : Essai d'affaissement. NF EN 12350-2., Association française de normalisation, La Plaine Saint-Denis, 2019.
- [256] Essais pour béton durci — Partie 3 : Résistance à la compression des éprouvettes, in: NF EN 12390-3, AFNOR, 2019.
- [257] P. Clément, DETERMINATION DES PROPRIETES MECANIQUES DE CERAMIQUES POREUSES PAR ESSAIS DE MICROINDENTATION INSTRUMENTEE SPHERIQUE, INSA de Lyon, 2013.
- [258] D. Staub, ÉTUDE DU COMPORTEMENT MÉCANIQUE À RUPTURE DES ALUMINES DE FORTE POROSITÉ : APPLICATION AUX SUPPORTS DE CATALYSEURS D'HYDROTRAITEMENT DES RÉSIDUS, INSA de Lyon, 2014.
- [259] M. Moula, Résistance mécanique des alumines mésoporeuses, influence de la morphologie microstructurale, INSA de Lyon, 2020.
- [260] W.C.C. Oliver, G.M.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1564–1583. <https://doi.org/10.1557/jmr.1992.1564>.
- [261] P. CLEMENT, Détermination des Propriétés Mécaniques de Céramiques Poreuses par Essais de Microindentation Instrumentée Sphérique, INSA de Lyon, 2013.
- [262] I.N. Sneddon, The relationship between load and penetration in the axisymmetric Boussinesq problem for a punch of arbitrary profile, *Int. J. Engng. Sci.* 3 (1965) 47–57.
- [263] P. Clément, S. Meille, J. Chevalier, C. Olagnon, Mechanical characterization of highly porous inorganic solids materials by instrumented micro-indentation, *Acta Mater.* 61 (2013) 6649–6660. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.07.005>.
- [264] M. Miller, C. Bobko, M. Vandamme, F.-J. Ulm, Surface roughness criteria for cement paste nanoindentation, *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 467–476. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.11.014>.
- [265] W.C. Oliver, G.M. Pharr, Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation : Advances in understanding and refinements to methodology, *J. Mater. Res.* 19 (2004).
- [266] M. Babaei, A. Castel, Water vapor sorption isotherms, pore structure, and moisture transport characteristics of alkali-activated and Portland cement-based binders, *Cem. Concr. Res.* 113 (2018) 99–120. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.07.006>.
- [267] A. Raoof, J.-P. Guilbaud, H. Van Damme, P. Porion, P. Levitz, Analysis of the Multilayer Thickness Relationship for Water Vapor and Nitrogen Adsorption, *J. Colloid Interface Sci.* 206 (1998) 1–9.
- [268] R. Badmann, N. Stockhausen, M.J. Setzer, The Statistical Thickness and the Chemical Potential of Adsorbed Water Films, *J. Colloid Interface Sci.* 82 (1981) 534–542.

- [269] Performance hygrothermique des matériaux et produits pour le bâtiment — Détermination des propriétés de transmission de la vapeur d'eau — Méthode de la coupelle, in: NF EN ISO 12572, AFNOR, 2016.
- [270] F. McGregor, A. Fabbri, J. Ferreira, T. Simões, P. Faria, J.C. Morel, Procedure to determine the impact of the surface film resistance on the hygric properties of composite clay/fibre plasters, *Mater. Struct.* 50:193 (2017). <https://doi.org/10.1617/s11527-017-1061-3>.
- [271] N. Yüksel, The Review of Some Commonly Used Methods and Techniques to Measure the Thermal Conductivity of Insulation Materials, in: A. Almusaed (Ed.), *Insul. Mater. Context Sustain.*, IntechOpen, 2016: pp. 113–140. <https://doi.org/10.5772/64157>.
- [272] U. De Filippis, E. Prud'homme, S. Meille, Relation between Activator Ratio, Hydration Products and Mechanical Properties of Alkali-activated Slag, *Constr. Build. Mater.* 266 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120940>.
- [273] U. De Filippis, E. Prud'homme, S. Meille, Sodium hydroxide substitution in slag activating mixes : A potential pathway to more sustainable slag-based binders, *Constr. Build. Mater.* 300 (2021) 124183. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124183>.
- [274] C. Shi, R.L. Day, A Calorimetric Study of Early Hydration of Alkali-Sag Cements, *Cem. Connete Res.* 25 (1995) 1333–1346.
- [275] H. Wijnja, C.P. Schulthess, ATR-FTIR and DRIFT spectroscopy of carbonate species at the aged k-Al₂O₃/water interface, *Spectrochim. Acta Part A.* 55 (1999) 861–872.
- [276] Z.S. Nickolov, O. Ozcan, J.D. Miller, FTIR analysis of water structure and its significance in the flotation of sodium carbonate and sodium bicarbonate salts, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 224 (2003) 231–239. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(03\)00317-0](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(03)00317-0).
- [277] K. Nakamoto, M. Margoshes, R.E. Rundlb Yol, B. Kazuo Nakamoto, R.E. Rundle, N. Cl, Stretching Frequencies as a Function of Distances in Hydrogen Bonds, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 6480–86.
- [278] Y. Zuo, M. Nedeljković, G. Ye, Coupled thermodynamic modelling and experimental study of sodium hydroxide activated slag, *Constr. Build. Mater.* 188 (2018) 262–279. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.08.087>.
- [279] J.T. Klopogge, L. Hickey, R.L. Frost, FT-Raman and FT-IR spectroscopic study of synthetic Mg/Zn/Al-hydrotalcites, *J. Raman Spectrosc.* 35 (2004) 967–974. <https://doi.org/10.1002/jrs.1244>.
- [280] P. Yu, R. J. Kirkpatrick, B. Poe, P. F. McMillan, C. Xiandong, Structure of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H): Near-, Mid-, and Far-Infrared Spectroscopy, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 742–748. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01826.x>.
- [281] A. Gmira, Etude structurale et thermodynamique d'hydrates modèles du ciment, Université d'Orléans, 2003.
- [282] C. Kedziora, Propriétés d'usage et mécanismes d'hydratation du système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier de Haut Fourneau] à haute teneur en sulfate de calcium : de l'approche expérimentale à la modélisation, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2015.
- [283] B. Yuan, Q.L. Yu, H.J.H. Brouwers, Evaluation of slag characteristics on the reaction kinetics and mechanical properties of Na₂CO₃ activated slag, *Constr. Build. Mater.* 131 (2017) 334–346. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.11.074>.
- [284] I. Lecomte, C. Henrist, M. Liégeois, F. Maseri, A. Rulmont, R. Cloots, (Micro)-structural comparison between geopolymers, alkali-activated slag cement and Portland cement, *J. Eur.*

- Ceram. Soc. 26 (2006) 3789–3797. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.12.021>.
- [285] V.S. Ramachandran, R.M. Paroli, J.J. Beaudoin, A.H. Delgado, Handbook of thermal analysis of construction materials, William Andrew Publishing, Norwich, New, York, USA, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(03\)00230-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(03)00230-2).
- [286] E. Tajuelo Rodriguez, K. Garbev, D. Merz, L. Black, I.G. Richardson, Thermal stability of C-S-H phases and applicability of Richardson and Groves' and Richardson C-(A)-S-H(I) models to synthetic C-S-H, Cem. Concr. Res. 93 (2017) 45–56. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.12.005>.
- [287] S. Grangeon, F. Claret, Y. Linard, C. Chiaberge, X-ray diffraction : a powerful tool to probe and understand the structure of nanocrystalline calcium silicate hydrates, Acta Cryst. B69 (2013) 465–473. <https://doi.org/10.1107/S2052519213021155>.
- [288] J.E. Oh, P.J.M. Monteiro, S.S. Jun, S. Choi, S.M. Clark, The evolution of strength and crystalline phases for alkali-activated ground blast furnace slag and fly ash-based geopolymers, Cem. Concr. Res. 40 (2010) 189–196. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.10.010>.
- [289] G.K. Sun, J.F. Young, R.J. Kirkpatrick, The role of Al in C-S-H: NMR, XRD, and compositional results for precipitated samples, Cem. Concr. Res. 36 (2006) 18–29. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.03.002>.
- [290] T. Runčevski, R.E. Dinnebier, O. V. Magdysyuk, H. Pöllmann, Crystal structures of calcium hemicarboaluminate and carbonated calcium hemicarboaluminate from synchrotron powder diffraction data, Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. 68 (2012) 493–500. <https://doi.org/10.1107/S010876811203042X>.
- [291] G. Renaudin, A. Mesbah, B.Z. Dilnesa, M. Francois, B. Lothenbach, Crystal Chemistry of Iron Containing Cementitious AFm Layered Hydrates, Curr. Inorg. Chem. 5 (2015).
- [292] M. Sik Kim, Y. Jun, C. Lee, J. Eun Oh, Use of CaO as an activator for producing a price-competitive non-cement structural binder using ground granulated blast furnace slag, Cem. Concr. Res. 54 (2013) 208–214. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.09.011>.
- [293] W. Sha, Differential scanning calorimetry study of the hydration products in portland cement pastes with metakaolin replacement, Adv. Build. Technol. 1 (2007) 881–888. <https://doi.org/10.1016/b978-008044100-9/50111-x>.
- [294] K.J.D. Mackenzie, R.H. Meinhold, B.L. Sherriffb, Z. Xub, 27Al and 25Mg Solid-state Magic-angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Study of Hydrotalcite and its Thermal Decomposition Sequence, J. Mater. Chem. 3 (1993) 263.
- [295] R.K. Iler, The Chemistry of Silica : Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, 1979.
- [296] I.G. Richardson, The nature of C-S-H in hardened cements, 1999.
- [297] P.W. Brown, The System Na₂O-CaO-SiO₂-H₂O, J. Am. Ceram. Soc. 73 (1990) 3457–61.
- [298] B. Lothenbach, A. Nonat, Calcium silicate hydrates: Solid and liquid phase composition, Cem. Concr. Res. 78 (2015) 57–70. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.03.019>.
- [299] V.O. Özçelik, C.E. White, Nanoscale Charge-Balancing Mechanism in Alkali-Substituted Calcium–Silicate–Hydrate Gels, J. Phys. Chem. Lett. 7 (2016) 5266–5272. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.6b02233>.
- [300] T. Santos, J. Almeida, J.D. Silvestre, P. Faria, Life cycle assessment of mortars: A review on technical potential and drawbacks, Constr. Build. Mater. 288 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123069>.

- [301] G. Wernet, C. Bauer, B. Steubing, J. Reinhard, E. Moreno-Ruiz, B. Weidema, R. Zah, G. Wernet wernet, The ecoinvent database version 3 (part I): overview and methodology, *Int J Life Cycle Assess.* 21 (2016) 1218–1230. <https://doi.org/10.1007/s11367-016-1087-8>.
- [302] CML-IA Characterisation Factors, Leiden Univ. (2016). <https://www.universiteitleiden.nl/en/research/research-output/science/cml-ia-characterisation-factors> (accessed June 2, 2021).
- [303] P.K. Mehta, P.J.M. Monteiro, *Concrete: Microstructure, Properties, and Materials*, Fourth Edition, 4th ed., McGraw-Hill Education, New York, 2014.
- [304] R. Ylmén, U. Jäglid, I. Panas, Monitoring Early Hydration of Cement by *Ex Situ* and *In Situ* ATR-FTIR - a Comparative Study, *J. Am. Ceram. Soc.* 97 (2014) 3669–3675. <https://doi.org/10.1111/jace.13186>.
- [305] T.L. Hughes, C.M. Methven, T.G.J. Jones, S.E. Pelham, P. Fletcher, C. Hall, Determining Cement Composition by Fourier Transform Infrared Spectroscopy, *Adv. Cem. Based Mater.* 2 (1995) 91–104.
- [306] V. Rives, S. Kannan, Layered double hydroxides with the hydrotalcite-type structure containing Cu²⁺, Ni²⁺ and Al³⁺, *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 489–495.
- [307] R.A. Buchanan, H.H. Caspers, J. Murphy, Lattice Vibration Spectra of Mg(OH)₂ and Ca(OH)₂, *Appl. Opt.* 2 (1963) 1147. <https://doi.org/10.1364/ao.2.001147>.
- [308] M.B. Kruger, Q. Williams, R. Jeanloz, Vibrational spectra of Mg(OH)₂ and Ca(OH)₂ under pressure, *J. Chem. Phys.* 91 (1989) 5910–5915. <https://doi.org/10.1063/1.457460>.
- [309] X. Zhu, X. Guo, J.R. Smyth, Y. Ye, X. Wang, D. Liu, High-Temperature Vibrational Spectra Between Mg(OH)₂ and Mg(OD)₂: Anharmonic Contribution to Thermodynamics and D/H Fractionation for Brucite, *J. Geophys. Res. Solid Earth.* 124 (2019) 8267–8280. <https://doi.org/10.1029/2019JB017934>.
- [310] M.Y.A. Mollah, W. Yu, R. Schennach, D.L. Cocks, A Fourier transform infrared spectroscopic investigation of the early hydration of Portland cement and the influence of sodium lignosulfonate, *Cem. Concr. Res.* 30 (2000) 267–273.
- [311] D. Nied, C. Stabler, M. Zajac, Assessing the Synergistic Effect of Limestone and Metakaolin, in: K. Scrivener (Ed.), *Proc. 1st Int. Conf. Calcined Clays Sustain. Concr.*, Springer, 2015: pp. 245–251.
- [312] Y. Yi, A. Al-Tabbaa, M. Liska, Properties and microstructure of GGBS-magnesia pastes, *Adv. Cem. Res.* 26 (2014) 114–122. <https://doi.org/10.1680/adcr.13.00005>.
- [313] D.S. Klimesch, A. Ray, DTA-TGA evaluations of the CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O system treated hydrothermally, *Thermochim. Acta.* 34 (1999) 115–122.
- [314] K. Garbev, M. Bornefeld, G. Beuchle, P. Stemmermann, Cell dimensions and composition of nanocrystalline calcium silicate hydrate solid solutions. Part 2: X-ray and thermogravimetry study, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 3015–3023. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02601.x>.
- [315] A. Gruskovnjak, B. Lothenbach, F. Winnefeld, B. Münch, R. Figi, S.-C. Ko, M. Adler, U. Mäder, Quantification of hydration phases in supersulfated cements: review and new approaches, *Adv. Cem. Res.* 23 (2011) 265–275. <https://doi.org/10.1680/adcr.2011.23.6.265>.
- [316] X.-Y. Peng, Y.-Y. Wang, L.-Y. Chai, Y.-D. Shu, Thermodynamic equilibrium of CaSO₄-Ca(OH)₂-H₂O system, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 19 (2009) 249–252. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(08\)60260-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(08)60260-5).
- [317] E.J. Reardon, R. Fagan, The calcite/portlandite phase boundary: enhanced calcite solubility at

- high pH, *Appl. Geochemistry*. 15 (2000) 327–335.
- [318] B.L. Damineli, F.M. Kemeid, P.S. Aguiar, V.M. John, Measuring the eco-efficiency of cement use, *Cem. Concr. Compos.* 32 (2010) 555–562. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.07.009>.
- [319] S. Meille, M. Gallo, P. Clément, S. Tadier, J. Chevalier, Spherical instrumented indentation as a tool to characterize porous bioceramics and their resorption, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 4459–4472. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.06.040>.
- [320] R. Song, Y. Wang, S. Sun, M. Cui, J. Liu, Evaluation of elastoplastic properties of brittle sandstone at microscale using micro-indentation test and simulation, *Energy Sci. Eng.* 8 (2020) 3490–3501. <https://doi.org/10.1002/ese3.759>.
- [321] F.P. Ganneau, G. Constantinides, F.J. Ulm, Dual-indentation technique for the assessment of strength properties of cohesive-frictional materials, *Int. J. Solids Struct.* 43 (2006) 1727–1745. <https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2005.03.035>.
- [322] W. Li, M. Wang, J. Cheng, Indentation hardness of the cohesive-frictional materials, *Int. J. Mech. Sci.* 180 (2020) 105666. <https://doi.org/10.1016/j.ijmecsci.2020.105666>.
- [323] AFNOR, Reconnaissance et essais géotechniques - Essais de laboratoire sur les sols - Partie 6 : Essai de pénétration au cône. XP CEN ISO/TS 17892-6., Association française de normalisation, La Plaine Saint-Denis, 2005.
- [324] D. Staub, S. Meille, V. Le Corre, L. Rouleau, J. Chevalier, Identification of a damage criterion of a highly porous alumina ceramic, *Acta Mater.* 107 (2016) 261–272. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.01.071>.
- [325] M. Moula, S. Meille, V. Le Corre, J. Chevalier, Mechanical characterization of meso-porous alumina by micro-and nano-indentation, *Mater. Today Commun.* 25 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101315>.
- [326] Y. Bala, B. Depalle, D. Farlay, T. Douillard, S. Meille, H. Follet, R. Chapurlat, J. Chevalier, G. Boivin, Bone micromechanical properties are compromised during long-term alendronate therapy independently of mineralization, *J. Bone Miner. Res.* 27 (2012) 825–834. <https://doi.org/10.1002/jbmr.1501>.
- [327] B.R. Lawn, Indentation of Ceramics with Spheres: A Century after Hertz, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 1977–94.
- [328] U. De Filippis, E. Prud'homme, S. Meille, Terre coulée stabilisée par activation alcaline : Etude des phénomènes physico-chimiques et de leurs impacts sur les propriétés d'usage, in: *NoMaD, Actes Du Colloq.*, Liège, Belgique, 2018.
- [329] J. Stawinski, J. Wierzechos, M.T. Garcia-Gonzalez, Influence of Calcium and Sodium Concentration on the Microstructure of Bentonite and Kaolin, *Clays Clay Miner.* 38 (1990) 617–622. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1990.0380607>.
- [330] M.S. Zbik, R. StC Smart, G.E. Morris, Kaolinite flocculation structure, *J. Colloid Interface Sci.* 328 (2008) 73–80. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.08.063>.
- [331] L. Vaculíková, E. Plevová, Identification of clay minerals and micas in sedimentary rocks, *Acta Geodyn. Geomater.* 2 (2005) 167–175.
- [332] E. Balan, A.M. Saitta, F. Mauri, G. Calas, First-principles modeling of the infrared spectrum of kaolinite, *Am. Mineral.* 86 (2001) 1321–1330. <https://doi.org/10.2138/am-2001-11-1201>.
- [333] J. Madejova, FTIR techniques in clay mineral studies, *Vib. Spectrosc.* 31 (2003) 1–10.
- [334] P. Djomgoue, D. Njopwouo, FT-IR Spectroscopy Applied for Surface Clays Characterization, *J.*

- Surf. Eng. Mater. Adv. Technol. (2013) 275–282. <https://doi.org/10.4236/jsemat.2013.34037>.
- [335] S. Kaufhold, M. Hein, R. Dohrmann, K. Ufer, Quantification of the mineralogical composition of clays using FTIR spectroscopy, *Vib. Spectrosc.* 59 (2012) 29–39. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2011.12.012>.
- [336] F. Bosch-Reig, V. Gimeno-Adelantado, F. Bosch-Mossi, A. Doménech-Carbó, Quantification of minerals from ATR-FTIR spectra with spectral interferences using the MRC method, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol.* 181 (2017) 7–12. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.02.012>.
- [337] I. García-Lodeiro, A. Fernández-Jiménez, M.T. Blanco, A. Palomo, FTIR study of the sol-gel synthesis of cementitious gels: C-S-H and N-A-S-H, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* (2008). <https://doi.org/10.1007/s10971-007-1643-6>.
- [338] E.J. Garboczi, Percolation phase diagrams for multi-phase models built on the overlapping sphere model, *Physica A.* 442 (2016) 156–168. <https://doi.org/10.1016/j.physa.2015.09.014>.
- [339] D.P. Bentz, E.J. Garboczi, Percolation of Phases in a Three-dimensional Cement Paste Microstructural Model, *Cem. Concr. Res.* 21 (1991) 344.
- [340] H. Scher, R. Zallen, Critical Density in Percolation Processes, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 3759.
- [341] P. Innocenzi, Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: a spectra-microstructure overview, *J. Non. Cryst. Solids.* 316 (2003) 309–319.
- [342] N. Li, N. Farzadnia, C. Shi, Microstructural changes in alkali-activated slag mortars induced by accelerated carbonation, *Cem. Concr. Res.* 100 (2017) 214–226. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.07.008>.
- [343] G.V. Barbosa, J.S. Meirelles, L.C.S. De Oliveira, R.A.C. Amoresi, M.A. Zaghete, A.A. Cavalheiro, R.C. de L. Da Silva, Influence of Chromium (III) Insertion on the Thermal Stability of Carbonated Magnesium and Aluminum Hydrotalcites Synthesized by the Hydroxide Coprecipitation Method, *Orbital Electron. J. Chem.* 10 (2018) 72–77. <https://doi.org/10.17807/orbital.v10i1.1039>.
- [344] J. Zhang, Y.F. Xu, G. Qian, Z.P. Xu, C. Chen, Q. Liu, Reinvestigation of dehydration and dehydroxylation of hydrotalcite-like compounds through combined TG-DTA-MS analyses, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 10768–10774. <https://doi.org/10.1021/jp103115q>.
- [345] E. Scholtzov, L. Kuckov, J. Ko Zí Sek, D. Tunega, Structural and spectroscopic characterization of ettringite mineral ecombined DFT and experimental study, *J. Mol. Struct.* 1100 (2015) 215–224. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.06.075>.
- [346] S.C.B. Myneni, S.J. Traina, G.A. Waychunas, T.J. Logan, Vibrational spectroscopy of functional group chemistry and arsenate coordination in ettringite, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 62 (1998) 3499–3514.
- [347] Y.F. Gao, M. Nagai, Y. Masuda, F. Sato, W.S. Seo, K. Koumoto, Surface Precipitation of Highly Porous Hydrotalcite-like Film on Al from a Zinc Aqueous Solution, *Langmuir.* 22 (2006) 3521–3527. <https://doi.org/10.1021/la052424i>.
- [348] J.-F. Daïan, Equilibre et transferts en milieux poreux. I- Etats d'équilibre, Grenoble, France, 2010.
- [349] D. Pastorino, C. Canal, M.P. Ginebra, Multiple characterization study on porosity and pore structure of calcium phosphate cements, *Acta Biomater.* 28 (2015) 205–214. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2015.09.017>.
- [350] V. Baroghel-Bouny, Water vapour sorption experiments on hardened cementitious materials Part I: Essential tool for analysis of hygral behaviour and its relation to pore structure, *Cem. Concr.*

- Res. 37 (2007) 414–437. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.11.019>.
- [351] A. Fabbri, T. Fen-Chong, Indirect measurement of the ice content curve of partially frozen cement based materials, *Cold Reg. Sci. Technol.* 90–91 (2013) 14–21. <https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2013.03.002>.
- [352] B. Huang, C.H. Bartholomew, B.F. Woodfield, Improved calculations of pore size distribution for relatively large, irregular slit-shaped mesopore structure, *Microporous Mesoporous Mater.* 184 (2014) 112–121. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.10.008>.
- [353] P.J. McDonald, V. Rodin, A. Valori, Characterisation of intra-and inter-C-S-H gel pore water in white cement based on an analysis of NMR signal amplitudes as a function of water content, *Cem. Concr. Res.* 40 (2010) 1656–1663. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.08.003>.
- [354] Y. Zhang, H. Liu, C. Zhao, J.W. Ju, M. Bauchy, Deconstructing water sorption isotherms in cement pastes by lattice density functional theory simulations, *J. Am. Ceram. Soc.* 104 (2021) 4226–4238. <https://doi.org/10.1111/jace.17829>.
- [355] Z. Jiang, Y. Xi, X. Gu, Q. Huang, W. Zhang, Modelling of water vapour sorption hysteresis of cement-based materials based on pore size distribution, *Cem. Concr. Res.* 115 (2019) 8–19. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.09.015>.
- [356] M. Saeidpour, L. Wadsö, Moisture equilibrium of cement based materials containing slag or silica fume and exposed to repeated sorption cycles, *Cem. Concr. Res.* 69 (2015) 88–95. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.12.005>.
- [357] C. Rode, R. Peuhkuri, Moisture Buffer Value of Building Materials, in: *M.Sc. (Tech)*, 2006: p. 5.
- [358] O. Vololonirina, B. Perrin, Inquiries into the measurement of vapour permeability of permeable materials, *Constr. Build. Mater.* 102 (2016) 338–348. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.10.126>.
- [359] H. Cagnon, J.E. Aubert, M. Coutand, C. Magniont, Hygrothermal properties of earth bricks, *Energy Build.* 80 (2014) 208–217. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2014.05.024>.
- [360] M.R. Othman, Z. Helwani, Martunus, W.J.N. Fernando, Synthetic hydrotalcites from different routes and their application as catalysts and gas adsorbents: A review, *Appl. Organomet. Chem.* 23 (2009) 335–346. <https://doi.org/10.1002/aoc.1517>.
- [361] R. Bîrjega, O. Pavel, G. Costentin, M. Che, E. Angelescu, Rare-earth elements modified hydrotalcites and corresponding mesoporous mixed oxides as basic solid catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 288 (2005) 185–193. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.04.030>.
- [362] H. Khanh, D. Nguyen, H. Van Nguyen, V.A. Nguyen, Effect of synthetic conditions on the structure of mesoporous Mg-Al-Co hydrotalcite, *J. Mol. Struct.* 1171 (2018) 25–32. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.05.087>.



FOLIO ADMINISTRATIF

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON OPEREE AU SEIN DE L'INSA LYON

NOM : DE FILIPPIS

DATE de SOUTENANCE : 17/12/2021

Prénoms : Ugo

TITRE : Stabilisation de la terre par activation alcaline : Etude des phénomènes physico-chimiques et de leur influence sur les propriétés d'usage.

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2021LYSEI112

Ecole doctorale : EDA 034 – Matériaux de Lyon

Spécialité : Matériaux

RESUME :

La terre est un matériau de construction qui possède trois grands avantages d'un point de vue écologique : il est disponible localement, il nécessite peu de transformations et il possède des propriétés hygrothermiques très intéressantes pour la construction d'habitats à faible consommation énergétique.

Cependant, les techniques traditionnelles de construction en terre ne répondent pas aux exigences de productivité et de durabilité actuelles. Afin de pallier ces défauts, la terre peut être stabilisée par ajout de ciment, ce qui affecte significativement ses propriétés hygrométriques, augmente son impact écologique et réduit son potentiel de recyclage.

L'utilisation d'autres liants hydrauliques formulés à partir de co-produits industriels semble être une alternative prometteuse afin de réduire l'impact écologique des bétons de terre stabilisée. Ce travail de thèse a débuté par l'étude approfondie de l'activation alcaline du laitier, qui a permis de mettre en évidence les conditions d'activation optimales (nature et concentration de l'activateur) ainsi que d'identifier leur influence sur la cinétique d'hydratation, la nature des hydrates formés et les propriétés mécaniques du liant obtenu. Puis, les interactions mécaniques et physico-chimiques entre la solution d'activation, le laitier et la matrice argileuse de trois terres différentes ont été étudiées. Ce travail, à l'échelle du liant et de la pâte pure, a permis de formuler des bétons qui répondent aux exigences actuelles de mise en œuvre et de tenue mécanique pour la réalisation de murs porteurs. De plus, ces bétons présentent des propriétés hygrométriques sensiblement supérieures à celles obtenues par une stabilisation au ciment. L'étude de leur structure poreuse a permis de mieux comprendre les effets de la stabilisation sur les propriétés hygrométriques et d'expliquer les différences de propriétés mesurées. Enfin, l'impact environnemental de ces bétons a été évalué et a permis de confirmer leur intérêt écologique par rapport à des bétons de terre stabilisée au ciment.

MOTS-CLÉS : Laitier de haut fourneau, argiles, béton, terre coulée, propriétés hygrométriques

Laboratoire (s) de recherche : MATEIS

Directeur de thèse: Sylvain MEILLE

Président de jury :

Composition du jury : Sofiane AMZIANE, Martin CYR, Myriam DUC, Antonin FABBRI, Sylvain MEILLE, Elodie PRUD'HOMME