
Mise au point de ciments à base de verre coloré alcali-activé pour applications routières

Marchand Baptiste¹, Davy Catherine¹, Bakowski Stéphane², Eddahabi Mohamed²

¹ Univ. Lille, CNRS, Arts et Métiers Paris Tech, Centrale Lille, FRE 3723 – LML - Laboratoire de Mécanique de Lille, F-59000 Lille, France ; email : baptiste.marchand@centralelille.fr; catherine.davy@centralelille.fr

² Eurovia Management, Délégation Technique Nord, Port Fluvial 4ème Avenue, 59120 Loos, France

RÉSUMÉ. Cette étude s'intéresse au recyclage du verre coloré, qui n'est actuellement pas suffisamment valorisé, afin de déterminer ses performances en tant que liant pour le traitement des granulats routiers sur chantier. Le verre est alcali-activé à la soude, avec une concentration variable, après un broyage de finesse variable, et curé à 20°C ou à 65°C pendant 24h (puis à 20°C) pour accélérer la prise. L'originalité de ce travail est de plusieurs ordres. Elle comprend la quantification de la variabilité de la composition du verre coloré, les caractérisations vis-à-vis de l'application routière et l'objectif principal, qui consiste à minimiser les traitements du verre et la concentration de l'alcalin pour obtenir une performance suffisante (optimum local) vis-à-vis de l'application.

ABSTRACT. This study relates to the recycling of glass cullet, which is currently not sufficiently valorized. Our aim is to determine its mechanical performance when used as a binder for the strengthening of aggregates on road building sites. To this purpose, glass cullet is alkali-activated with soda (NaOH), at varying concentration, after varying grinding, and cured either at 20°C or at 24h at 65°C (and then at 20°C) in order to accelerate cement hardening. This study is original in several ways. First, the variability in the glass initial composition is quantified. Second, properties relevant to the road application are identified, and our optimization consists in minimizing glass grinding and soda concentration in order to obtain a sufficient performance (i.e. a local optimum) towards the intended application.

MOTS-CLÉS : verre, recyclage, alcali-activation, ciment routier, performances mécaniques, optimum Proctor.

KEYWORDS : glass cullet, recycling, alkali-activation, road cement, mechanical performance, Proctor optimum.

1. Introduction

À l'heure actuelle, le verre coloré n'est pas recyclé en grandes quantités, parce que ses couleurs sont habituellement mélangées, ce qui, sans tri spécifique, le rend impropre à la réalisation de bouteilles de couleurs usuelles [IDIR 09]. Lorsqu'il est recyclé, le verre coloré sert essentiellement à faire des abrasifs, de la laine de verre ou des filtres à eau [CYR 12]. Comme il constitue une source non négligeable de silicates, il peut être utilisé pour réaliser des liants, pour son effet *filler* (de remplissage), ou pour son effet pouzzolanique [IDIR 10]. En mélange dans un béton Portland classique, il peut néanmoins générer des réactions alcali-silice (entre la solution porale du ciment et le verre), et être à l'origine de désordres dans le matériau, sous la forme de gonflements conduisant à de la fissuration macroscopique.

Des études antérieures [IDIR 09 ; IDIR 10 ; CYR 12] ont montré la faisabilité de l'activation du verre par une solution alcaline de NaOH ou de KOH. Toutefois, la variabilité de la composition du verre coloré n'est pas connue, ce qui peut limiter son usage pratique. Les performances mécaniques identifiées dans [CYR 12] sont évaluées à 1, 5 et 10 M de NaOH, et une étude plus précise reste à conduire pour minimiser cette concentration en vue de l'application. Enfin, pour l'application routière, la teneur en eau optimale pour réaliser un assemblage granulaire renforcé par le liant de verre alcali-activé à la densité sèche maximale n'est pas connue. Tous ces éléments sont investigués et déterminés dans cette étude.

2. Matériaux et méthodes

Nous utilisons du verre de bouteille vert pour l'ensemble de l'étude. Il est comparé à quelques bouteilles de verre brun pour les analyses de composition par fluorescence X (Figure 1). On note que d'un lot à l'autre, que le verre soit vert ou brun, la proportion de SiO₂ est largement majoritaire et stable (65% +/-1), de même que pour

les oxydes secondaires (Na_2O et CaO). Le verre est broyé au moyen d'un broyeur planétaire FRITSCH PULVERISETTE 6 classic line. Le bol et les billes sont en acier inox. Deux tailles de billes différentes sont utilisées, 5 mm (Petites Billes PB) et 15 mm (Grandes Billes GB). La vitesse de rotation du broyeur est de 400 tr/min. Sept procédures de broyage sont étudiées, et varient entre l'une minimisant le temps de broyage et l'autre représentant un broyage avancé : GB 5 minutes (GB5) et GB 15 minutes suivi de PB 30 minutes (GB15 PB30). La surface spécifique (mesurée par adsorption d'azote) varie entre 0.6 et 2 m^2/g , ce qui reste dans la gamme inférieure de [CYR 12]. La soude utilisée est du sodium hydroxyde Verbièse en micro-perles pur à 99%. Les concentrations utilisées sont de 1, 2, 4, 5 et 8M (M = mol/litre d'eau). Sauf indication contraire l'eau utilisée est de l'eau du robinet. Le liant au verre alcali-activé est comparé à un liant routier usuel (Roc AS).

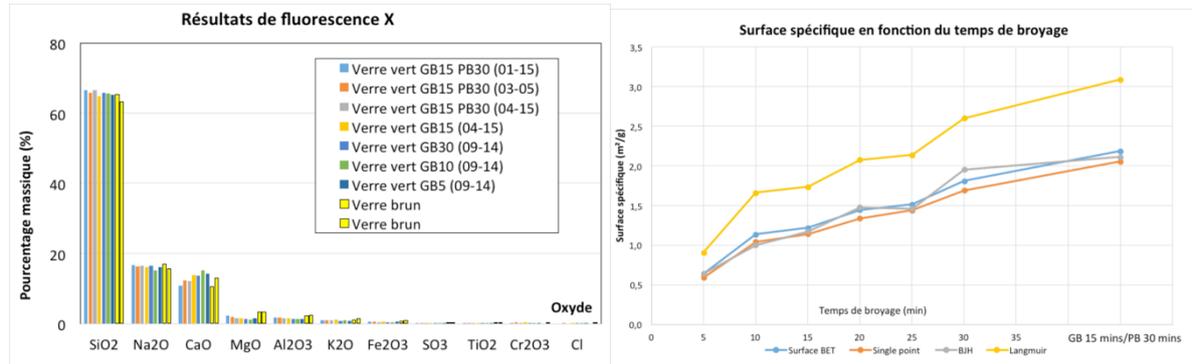


Figure 1. (gauche) : Fluorescence X pour différents lots de verre coloré (vert ou brun), avant et après broyage ; (droite) : Surface spécifique du verre après broyage en fonction du temps de broyage.

Les mortiers à base de ciments routiers (Roc AS) sont malaxés suivant la norme EN 191-6. Les mortiers à base de verre alcali-activé sont malaxés en modifiant la norme EN 191-6 : les composants solides (sable et paillettes de NaOH compris) sont introduits en premier. La soude réagissant rapidement avec l'eau de l'air ambiant, l'homogénéisation des composants solides doit être rapide. L'eau est ajoutée jusqu'à avoir un affaissement mesuré au mini-cône d'Abrams variant entre 2 et 6.5 cm. Le protocole de réalisation d'un essai d'affaissement au mini-cône d'Abrams suit la norme NF EN 12350 – 2. Le mortier est coulé dans des moules 4 cm x 4 cm x 16 cm en polystyrène, puis mis en place avec une aiguille vibrante (accollée sur les parois externes des moules) afin d'enlever l'air. Le temps de vibration par parois est compris entre 20 et 40 secondes en fonction de la consistance du mortier. Le temps de prise est mesuré sur la pâte seule avec un appareil Vicat.

Les éprouvettes 4x4x16 sont soumises à 2 températures de cure différentes. Cette différence de température a toujours lieu aux 24 premières heures. Après le gâchage, les moules sont soit placés dans une étuve à 65°C soit laissés à l'air libre à 20°C. Après les 24 premières heures de cure (ou 48 h pour la cure à 20°C), les éprouvettes sont démoulées et laissées à maturer à 20°C à l'air libre. Seule une gâchée de mortier au verre alcali-activé est curée sous l'eau, après 24h à 65°C.

Les essais de flexion/compression sur les éprouvettes 4x4x16 sont effectués à 1 jour (ou 2 jours pour la cure à l'air libre), 7 et 28 jours après le gâchage. Les vitesses de charge appliquées sont de 3000 N/min pour la flexion 3 points et 144000 N/min pour la compression (norme EN 191-6).

L'optimum Proctor modifié est mesuré deux fois suivant la norme NF P 94-093, sur un mélange de 5700 g de 0/4 de sable de Dompierre (soit 95%) et 300 g de liant (soit 5%). Le liant testé comprend 279 g de verre (soit 93%) et 21 g de soude (7%).

3. Résultats

Les essais au mini-cône d'Abrams (Figure 2 gauche) montrent que la présence de soude ne modifie pas la quantité d'eau (175g) à la transition entre un affaissement négligeable et un affaissement permettant la mise en œuvre. Par contre, à quantité d'eau donnée, les valeurs d'affaissement augmentent avec la concentration en soude.

Pour une pâte ayant un $E/C = 0,43$, pour une cure à 20°C, le début de prise à lieu entre 40h et 47h et la fin de prise entre 70h et 87h30. Avec une cure à 65°C, le début de prise à lieu entre 2h30 et 3h20 et la fin de prise entre 4h20 et 5h20. Faire une cure à 65°C diminue d'un facteur 20 les temps de début de prise et de fin de prise.

L'optimum Proctor est mesuré sur une seule formulation de liant, à l'état frais (Figure 2 droite), ce qui suppose que la proportion de soude ne le modifie pas. On constate que la teneur en eau optimale est de 5% +/- 0.5.

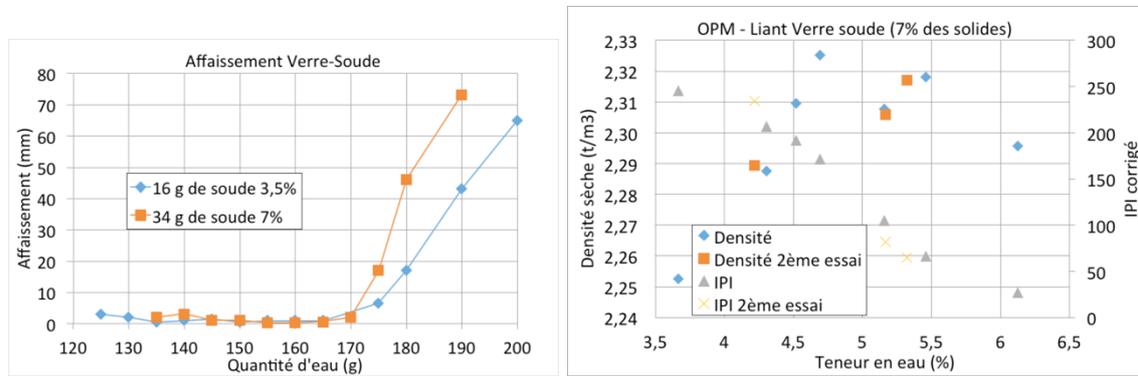


Figure 2. (gauche) : Affaissement au mini-cône d'Abrams pour deux proportions de soude dans les mortiers au verre alcali-activé ; (droite) : Optimum Proctor pour les mélanges au sable 0/4 de Dompierre, avec 5% de liant en masse à 7% de soude. Echelle de gauche : densité sèche (en t/m^3) et échelle de droite : indice IPI corrigé.

En terme de performances mécaniques, on constate que la concentration optimale de NaOH se situe à 5M plutôt qu'à 2 ou 4M ou 8M (Figure 3 - gauche). Cet optimum est susceptible d'être encore amélioré mais cela demande soit d'augmenter la proportion de soude au-delà de 5M, soit de l'optimiser plus localement, entre 4 et 5M. Par ailleurs, comme attendu, plus le broyage est fin, plus les performances mécaniques, même au jeune âge, sont bonnes (Figure 3 droite). A 2M de NaOH, la résistance mécanique à 7 jours est de l'ordre de 30 MPa +/-2, et elle augmente (également à 7 jours) jusqu'à 60 MPa +/-4 à 5M de NaOH.

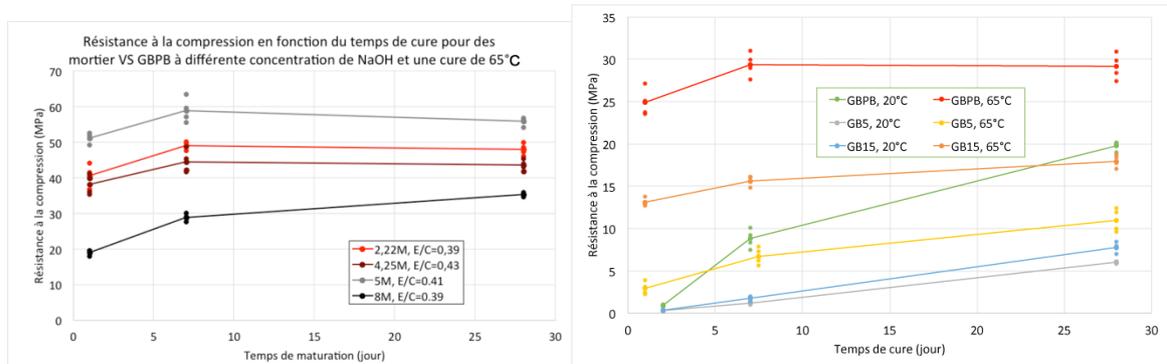


Figure 3. (gauche) : Résistance à la compression en fonction du temps de cure pour des mortiers VS GBP B à différentes concentrations de NaOH et une cure de 65°C ; (droite) : Résistance à la compression en fonction du temps de cure pour des mortier VS GBP B, GB5 et GB15 à 3,5% NaOH (2M) avec des cures de 20°C et 65°C.

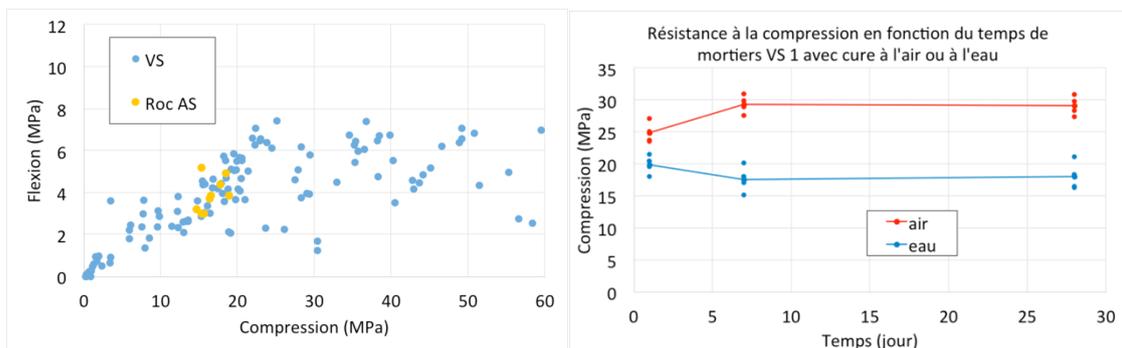


Figure 4. (gauche) : Résistance en traction mesurée par flexion trois points en fonction de la résistance en compression – comparaison entre mortiers au verre alcali-activé (VS) et mortiers au Roc AS ; (droite) : effet de la cure sous air ou sous eau pour un mortier au verre alcali-activé à 2M de NaOH.

Les performances en flexion sont également bonnes et comparables à celles du mortier au Roc AS (Figure 4 gauche). Par contre, lorsqu'une gâchée est placée en cure sous eau après 24h à 65°C, ses performances sont moins bonnes que la même formulation placée 24h à 65°C et curée sous air (Figure 4 droite). La comparaison avec les performances du Roc AS (Figure 5 gauche) montre aussi qu'un mortier au verre alcali-activé à 2M de NaOH a des performances en compression équivalentes, voire légèrement meilleures, que celles d'un mortier au Roc AS, dès 28 jours de cure à l'air. Après 24h à 65°C, le mortier au verre alcali-activé a même des performances meilleures que celles d'un mortier au géopolymère [LAM 13].

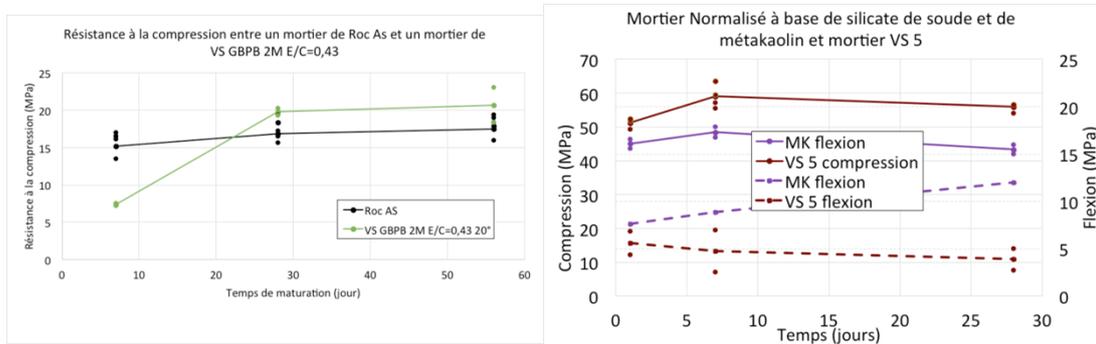


Figure 5. (gauche) : résistance à la compression entre un mortier au Roc AS et un mortier au verre alcali-activé à 2M de NaOH ; (droite) : Comparaison des performances en compression et en flexion (traction) d'un mortier au verre alcali-activé avec un mortier au géopolymère (fait avec du métakaolin, du silicate de soude ajusté au NaOH), chacun ayant passé 24h en cure à 65°C.

La microstructure du mortier observée au MEB montre la présence d'une pâte relativement homogène, présentant des excroissances réparties de façon uniforme et quelques aiguilles fines (Figure 6).

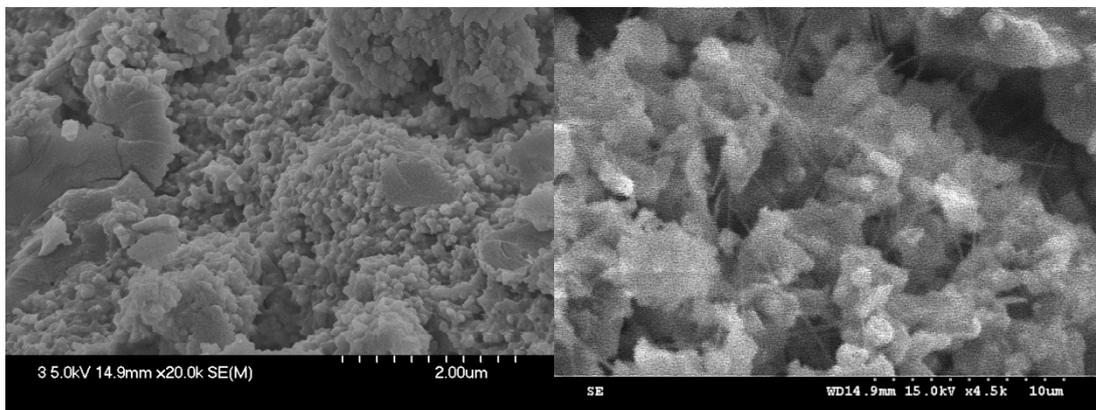


Figure 6. Observations au MEB d'un mortier de verre alcali-activé curé 24h à 65°C (GB 15 16g de soude et 200g d'eau) à 90 jours. Gauche : la pâte entoure les grains de sable de façon homogène ; Droite : la pâte.

4. Conclusion

Cette étude a permis de déterminer les paramètres optimaux d'un liant de verre alcali-activé pour une application comme liant routier. Les performances sont suffisamment bonnes pour envisager d'autres applications, puisque le mortier au verre alcali-activé peut présenter de meilleures performances qu'un mortier au géopolymère curé dans des conditions équivalentes.

Bibliographie

- [CYR 12] CYR M., IDIR R., POINOT T., Properties of inorganic polymer (geopolymer) mortars made of glass cullet, *J Mater Sci*, 2012, 47:2782–2797.
- [IDIR 10] IDIR R, CYR M, TAGNIT-HAMOU A *Constr Build Mater*, 2010, 24:1309.
- [IDIR 09] IDIR R (2009) Mécanismes d'action des fines et des granulats de verre sur la réaction alcali-silice et la réaction pouzzolanique. Thèse de doctorat, Université de Toulouse et Université de Sherbrooke, 2009.
- [LAM 13] LAMBERTIN D., BOHER C., DANNOUX-PAPIN A., GALLIEZ K., ROOSES A., FRIZON F., Influence of gamma ray irradiation on metakaolin based sodium geopolymer, *Journal of Nuclear Materials*, 2013, 443 :311–315.