



<http://www-lmdc.insa-toulouse.fr/>



**Laboratoire**

---

**M**atériaux et **D**urabilité des **C**onstructions

**INSA - Université Paul Sabatier - Toulouse**

**France**

135, Avenue de Rangueil 31077 Toulouse Cedex 4

UNION  
POUR LA SCIENCE  
ET LA TECHNOLOGIE  
VERRIÈRES

LE VERRE

8 et 9 novembre 2012  
UNIVERSITÉ MONTPELLIER 2

JOURNÉES PLÉNIÈRES USTV - GDR VERRES 3338

# Le verre de recyclage dans le génie civil : un matériau à haute valeur ajoutée



Martin Cyr

Laboratoire **M**atériaux et **D**urabilité des **C**onstructions

Département de Génie Civil



Professeur des Universités  
Université Paul Sabatier  
Toulouse



Professeur associé  
Université de Sherbrooke  
Canada

## EA 3027

**Directeur : Pr. Gilles ESCADEILLAS**

**Directeur adjoint : Pr. Alain SELLIER**

**Laboratoire universitaire de recherche dans le domaine  
de la science des matériaux du génie civil**

**ECOLE DOCTORALE "MEGeP"**

### **EFFECTIF**

**40 enseignants chercheurs**

**16 Professeurs**

**23 Maîtres de Conférences**

**1 PRAG**

**8 EqTP personnels ITARF**

**41 Doctorants**

**3 post-Doc, 5 ATER**

**20 stagiaires**

**5-8 chercheurs étrangers**

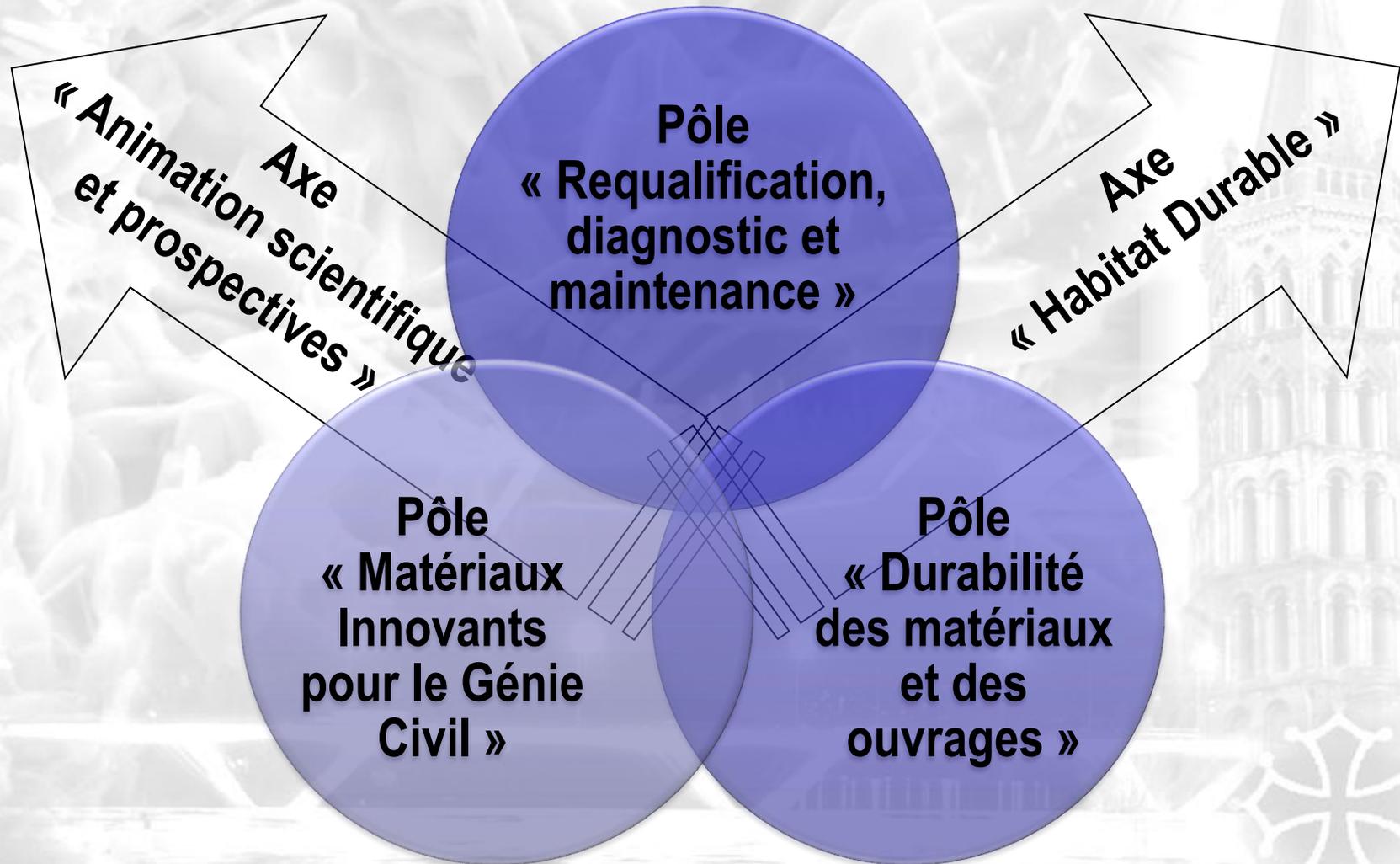
**11 M2R, 5 M2Pro**

Le LMDC propose des **solutions scientifiques** permettant un **développement durable** et une **gestion éco-responsable** du patrimoine immobilier : **infrastructures de génie civil et habitat.**

Dans ce but le LMDC :

- développe des **matériaux innovants pour le Génie Civil,**
- améliore la compréhension des phénomènes physico-chimiques pouvant nuire à la **durabilité des matériaux de construction,**
- met au point des méthodologies et des techniques pour la **requalification, le diagnostic, et la maintenance des ouvrages existants.**

Ces objectifs définissent les trois pôles de recherche du LMDC.



Un EC peut appartenir à plusieurs pôles et plusieurs axes

**Pôle  
« Matériaux Innovants  
pour le Génie Civil »**

**Martin Cyr**

Eco-matériaux à faible impact environnemental

Nouveaux matériaux et nouvelles fonctionnalités

Optimisation des matériaux pour des applications spécifiques

**Pôle  
« Durabilité des matériaux et des ouvrages »**

**Alain Sellier**

Physico-chimie pour la durabilité des ouvrages

Phénomènes de transfert et durabilité des ouvrages

Aide à la conception d'ouvrages durables

**Pôle  
« Requalification, diagnostic et maintenance »**

**Jean Paul Balayssac**

Requalification d'ouvrages

Surveillance et contrôle non destructif des ouvrages

Maintenance, réparation et réhabilitation des ouvrages

UNION  
POUR LA SCIENCE  
ET LA TECHNOLOGIE  
VERRIÈRES

LE VERRE

8 et 9 novembre 2012  
UNIVERSITÉ MONTPELLIER 2

JOURNÉES PLÉNIÈRES USTV - GDR VERRES 3338

# Le verre de recyclage dans le génie civil : un matériau à haute valeur ajoutée



Martin Cyr

Laboratoire **M**atériaux et **D**urabilité des **C**onstructions

Département de Génie Civil



Professeur des Universités  
Université Paul Sabatier  
Toulouse



Professeur associé  
Université de Sherbrooke  
Canada

- Le verre : matériau qui peut théoriquement être recyclé plusieurs fois
- Cependant, pour certains produits de verre en fin de vie :
  - quelquefois difficiles à réutiliser pour la fabrication de nouveaux verres
    - ✓ *verres creux de couleurs mélangées*
    - ✓ *verres pollués provenant de la déconstruction des bâtiments*



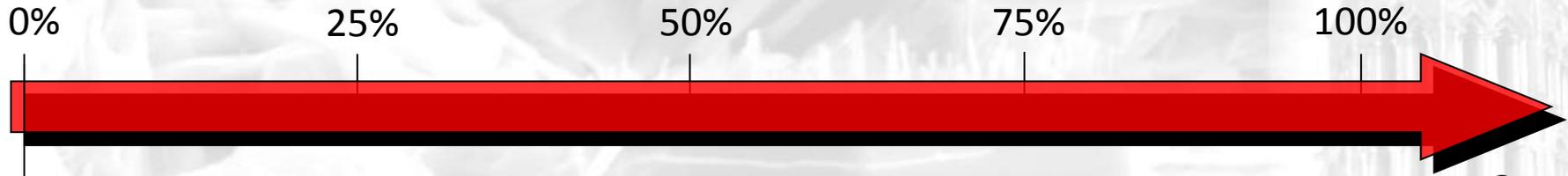
## Débouchés possibles

- Fabrication de laine de verre
- Filtration municipale
- Filtration pour piscines
- Industrie de la peinture
- Abrasion au jet ...

Piste intéressante



**Valorisation dans  
les matériaux de construction**



0%

25%

50%

75%

100%

Quantité  
de verre

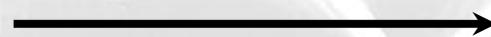
Ciment portland

Addition minérale

« Liants de verre »

« Géopolymères »

Systèmes silico-calciques



Systèmes silico-(alumineux)

Matériaux « anciens »



Matériaux « nouveaux »

Plusieurs applications

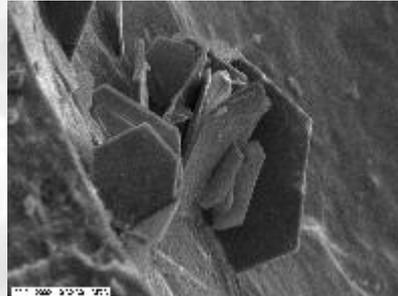
Applications limitées

Addition minérale

« Liants de verre »

« Géopolymères »

De la recherche  
en laboratoire...



- Caractérisation
- Formulation
- Performances
- Compréhension

... à l'application  
industrielle



- Optimisation
- Performances in situ
- Pathologies
- Compréhension

Addition minérale

« Liants de verre »

« Géopolymères »

# Le verre en tant qu'addition minérale

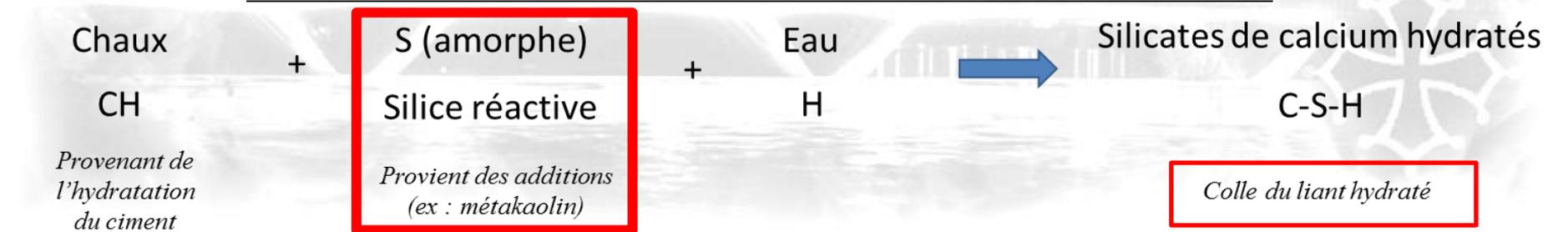
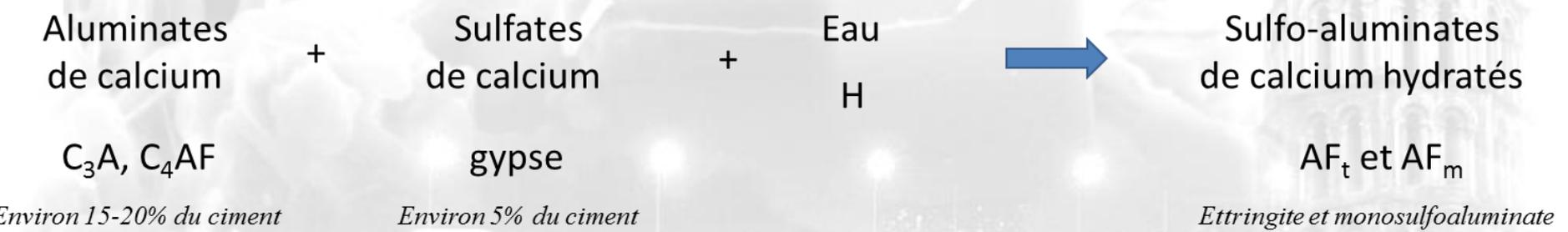


# Le verre en tant qu'addition minérale

## Les matériaux cimentaires

- Réactions simplifiées du ciment avec de l'eau
- Notation des cimentiers pour les différents composés (exemple :  $C_3A = 3CaO, Al_2O_3$ )

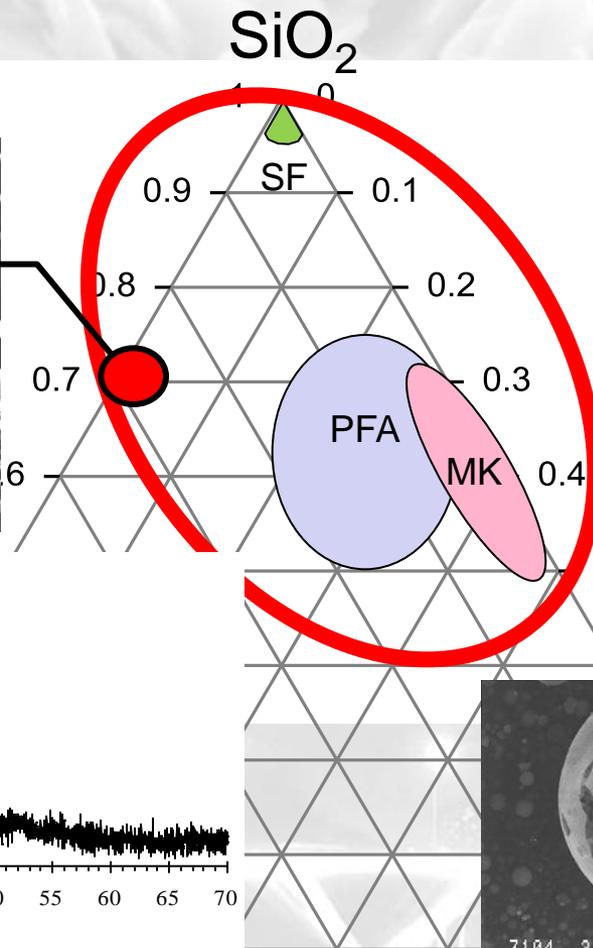
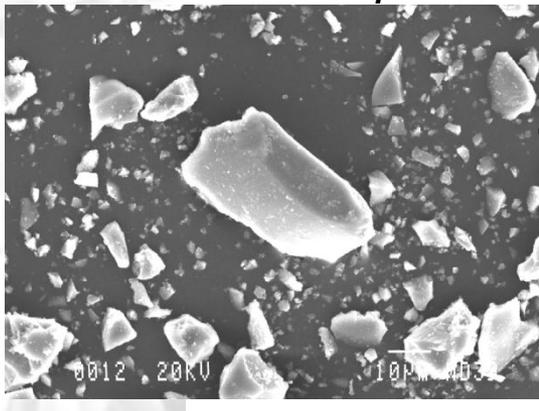
C : CaO  
 S : SiO<sub>2</sub>  
 A : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 F : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 H : H<sub>2</sub>O



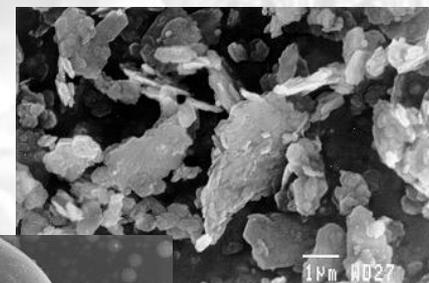
Ces matériaux ont en commun :

- Structure amorphe
- Réactive en milieu basique

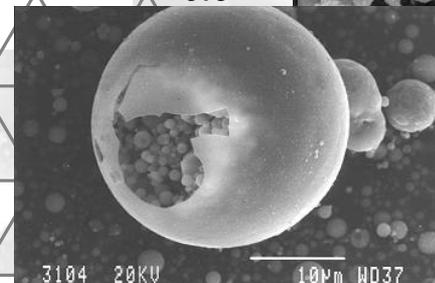
Verre sodo-calcique



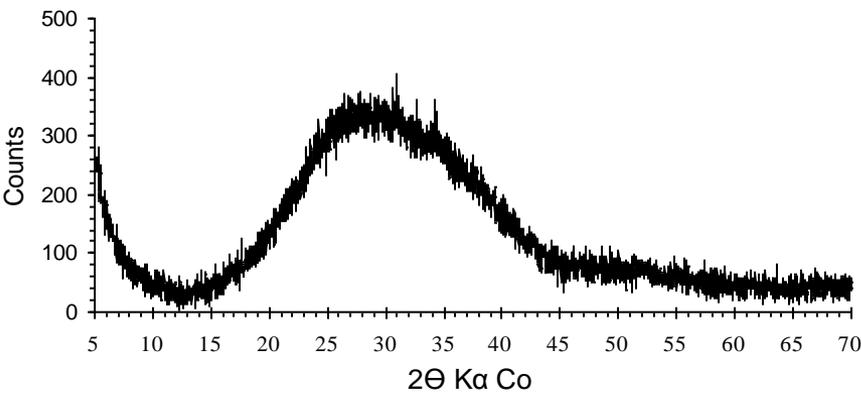
PFA. Fly ash (class F)  
SF. Silica fume  
BFS. Slag  
PC. Portland cement



Metakaolin



Fly ash



CaO  
(+Na<sub>2</sub>O)

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## Problématique : Granulométries différentes entraînant des réactions différentes

Granulats de verre



Dégradation de la structure

(Réaction alcali-silice)

Silice réactive (Granulat)  
+  
Ions hydroxyles et alcalins en solution dans le béton  
+  
Eau



Gel Gonflant ↗

Fissuration du béton



Poudre de verre

Amélioration des propriétés

(Réaction pouzzolanique)

Silice réactive (Fines)  
+  
 $\text{Ca(OH)}_2$   
+  
Eau



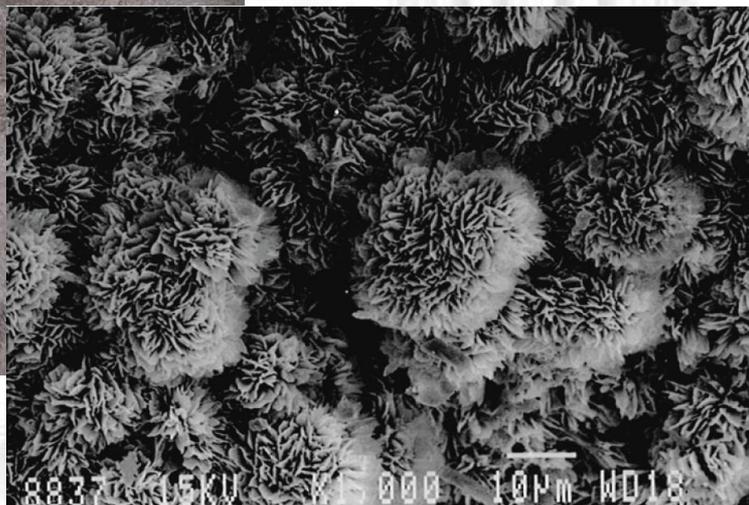
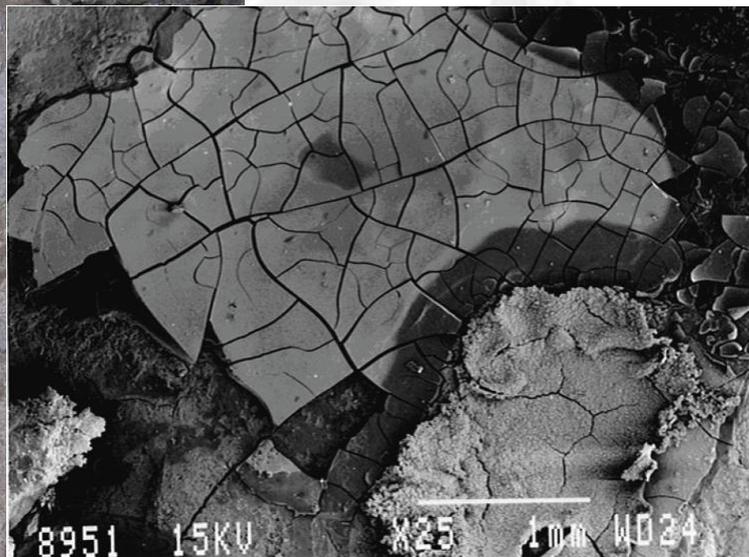
Composés aux propriétés liantes ↗

Amélioration des propriétés du béton

# Réaction alcali-silice



# Réaction alcali-silice



Doit-on toujours utiliser le verre entant que fines parce que les granulats entraînent des dégradations?

## OBJECTIF TRAITÉ

Concilier les deux réactions:

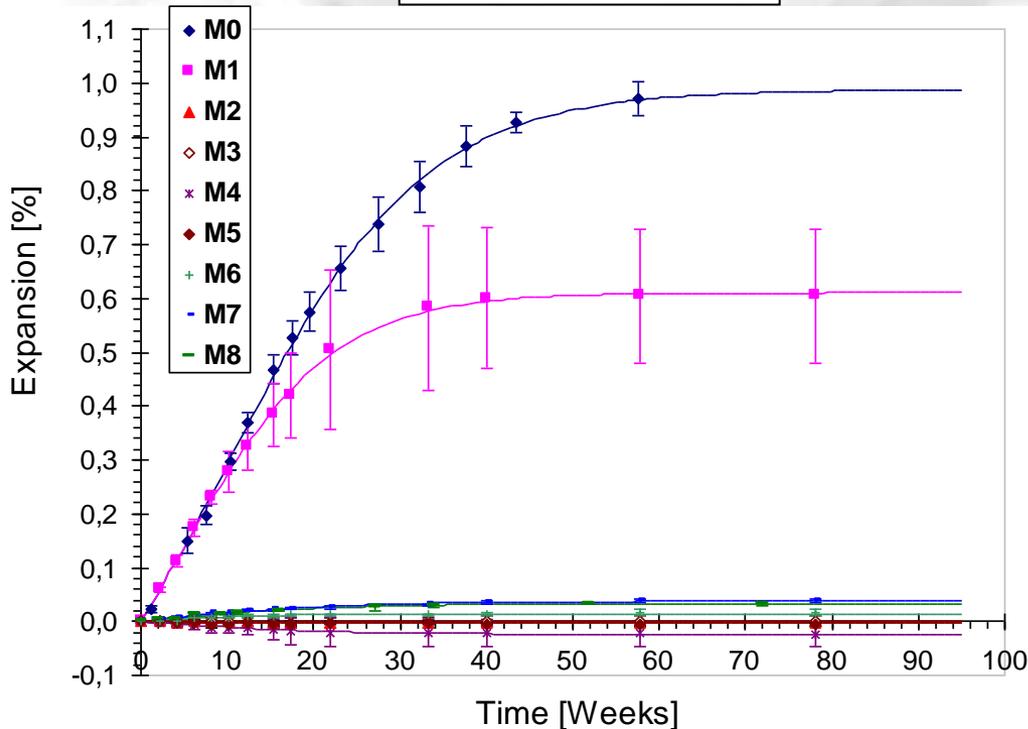
**Exploiter** la réaction *pouzzolanique* des fines **au profit** de la réaction *alcali-silice* des granulats

Les fines de verre permettent-elles d'éviter ou de limiter les gonflements provoqués par les granulats de ce même matériau ?

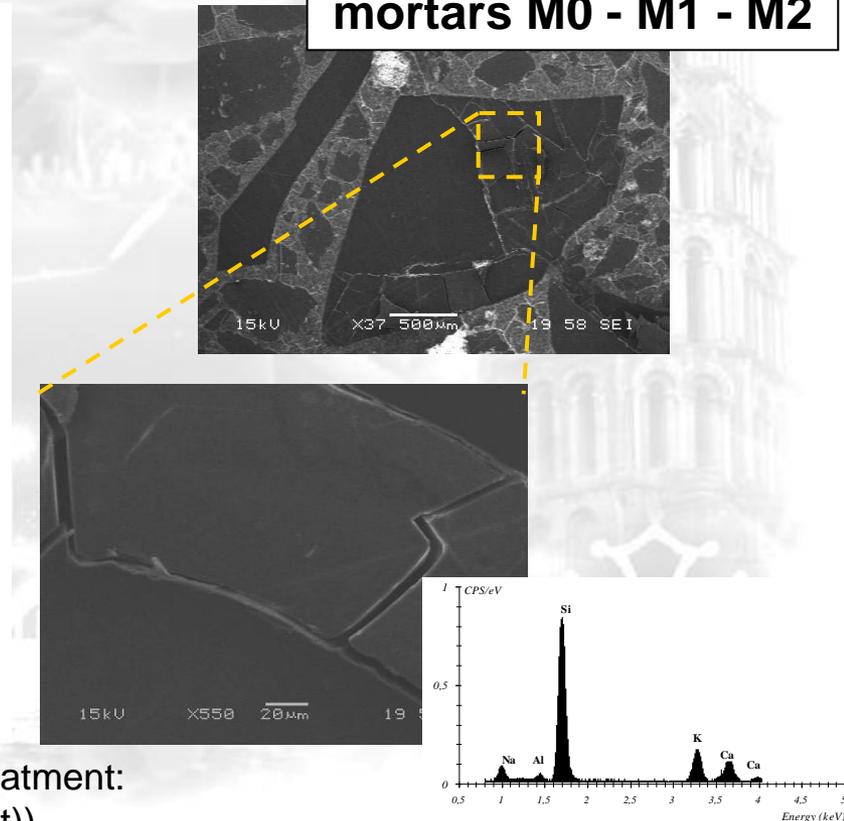
## The different classes of glass tested separately

Classes of glass	C0	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
Notation of mortars	M0	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8
Mean diameters of particles (µm)	3750	1875	940	472.5	237.5	120	23.5	10.8	7.8
Replacement of sand	20%								

### Expansion



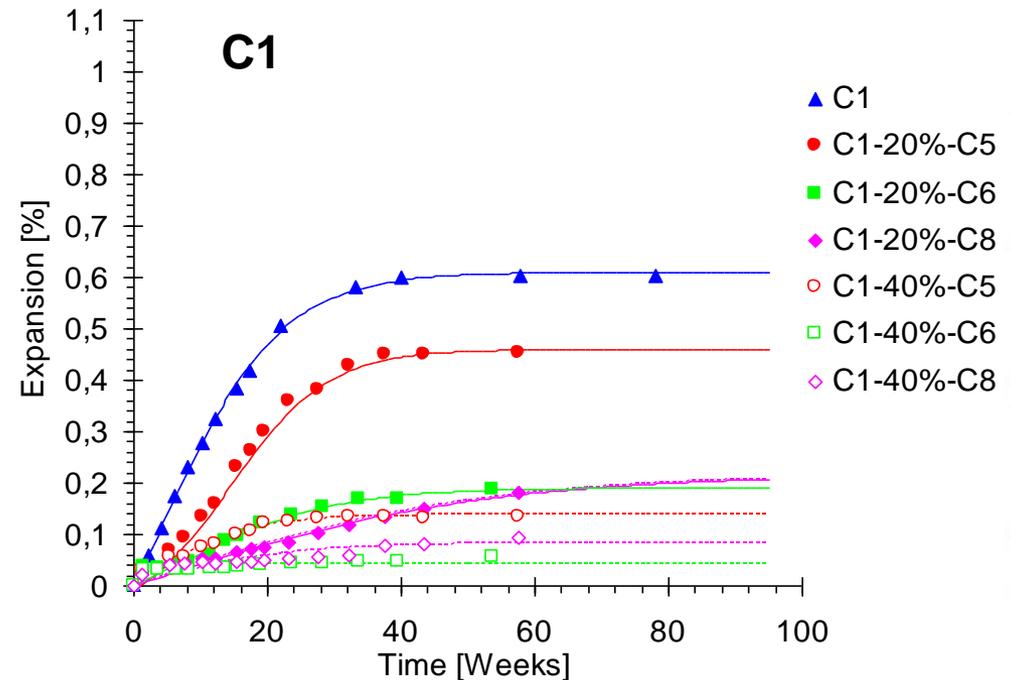
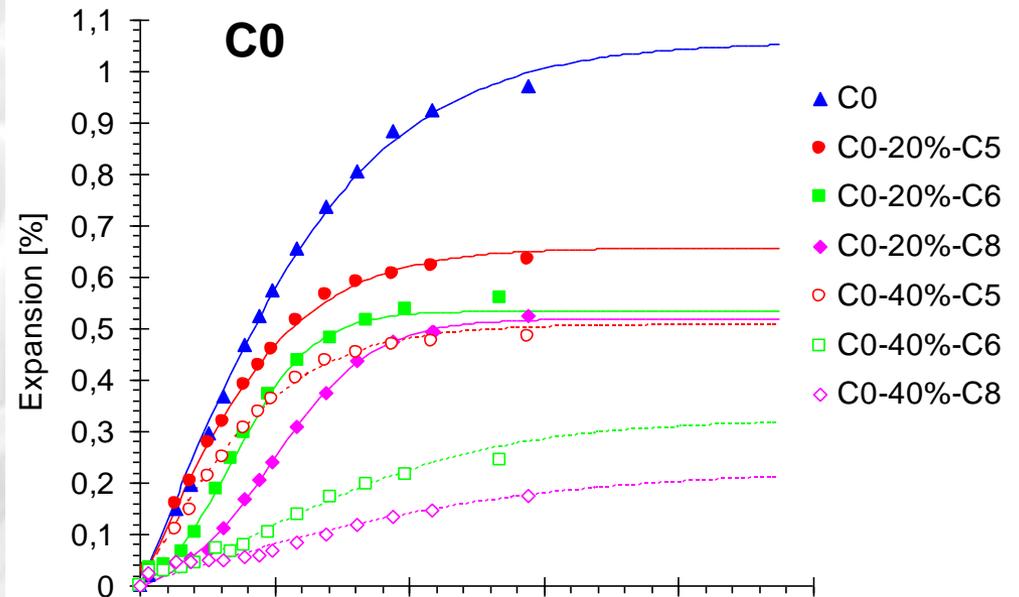
### SEM and EDX of mortars M0 - M1 - M2



Mortar bars containing 20% of different glass particle sizes ( treatment: 78 weeks - 5.6 kg/m<sup>3</sup> of Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub> (including alkalis of the cement))

Fine and coarse classes of glass combined in the same mortars

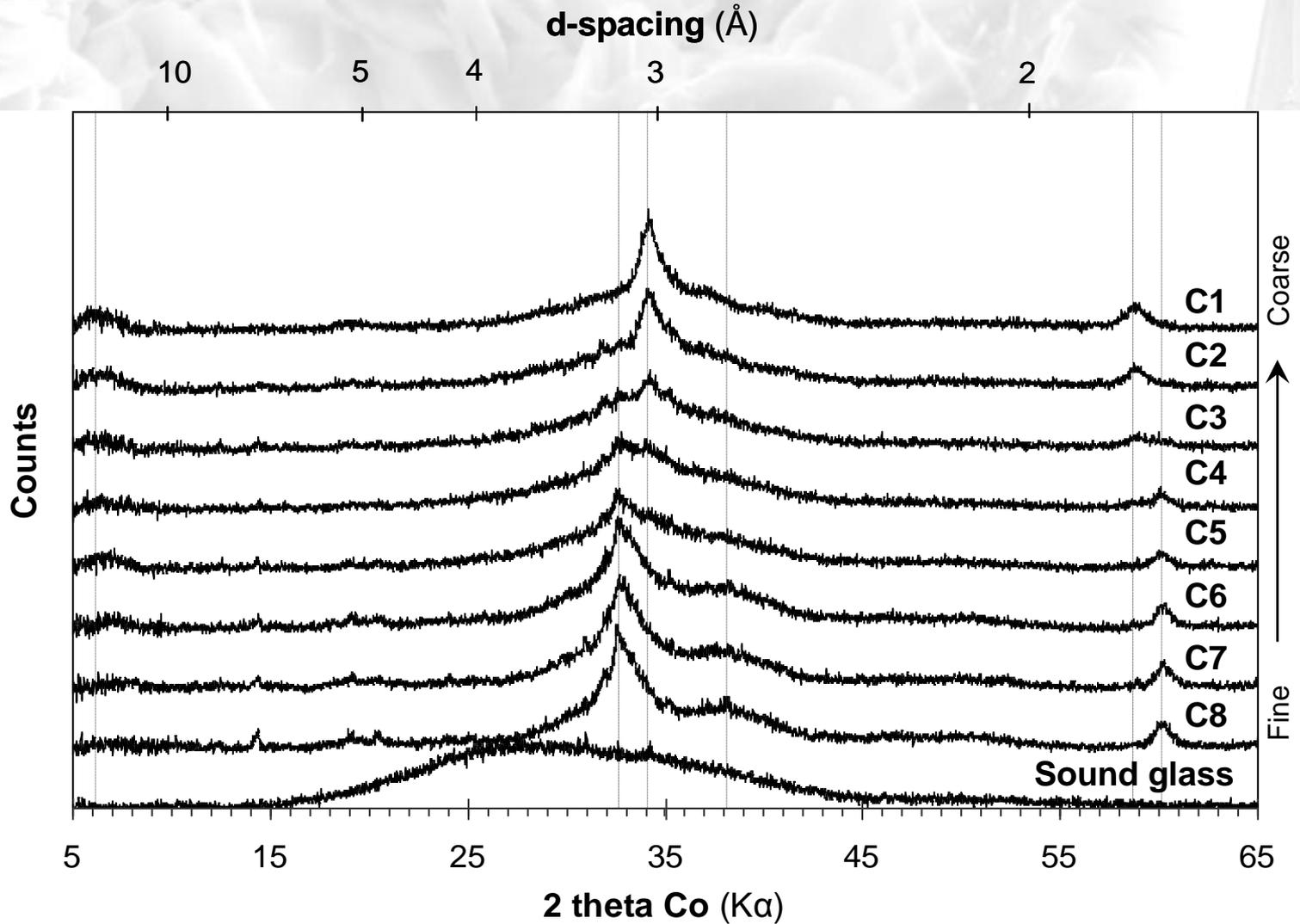
Notation	Type and content of aggregate		Type and content of fines		
	C0	C1	C5	C6	C8
<b>C0-20%C5</b>	20%	-	20%	-	-
<b>C0-40%C5</b>	20%	-	40%	-	-
<b>C0-20%C6</b>	20%	-	-	20%	-
<b>C0-40%C6</b>	20%	-	-	40%	-
<b>C0-20%C8</b>	20%	-	-	-	20%
<b>C0-40%C8</b>	20%	-	-	-	40%
<b>C1-20%C5</b>	-	20%	20%	-	-
<b>C1-40%C5</b>	-	20%	40%	-	-
<b>C1-20%C6</b>	-	20%	-	20%	-
<b>C1-40%C6</b>	-	20%	-	40%	-
<b>C1-20%C8</b>	-	20%	-	-	20%
<b>C1-40%C8</b>	-	20%	-	-	40%



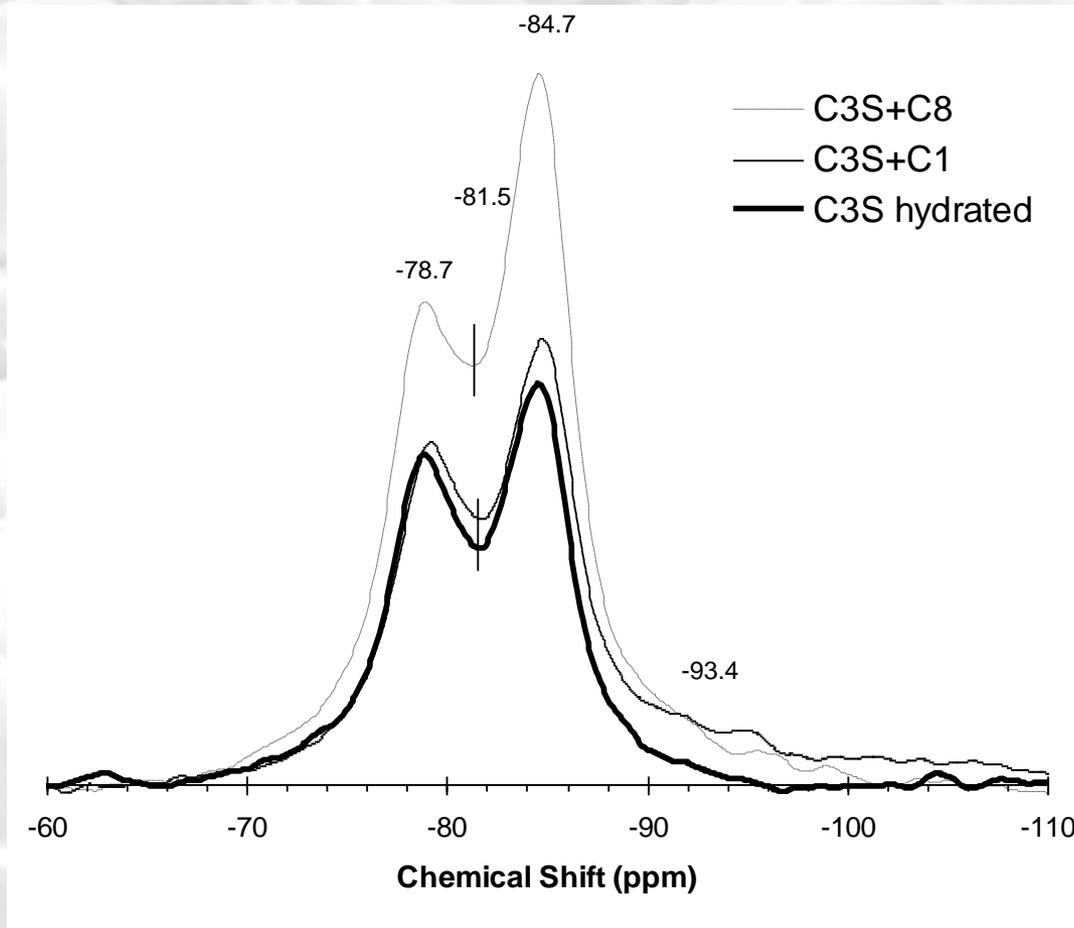
## The activity of glass as ASR-reducers might be explained using the same mechanisms as proposed for pozzolans:

- A **decrease in the permeability** of the concrete and thus in the ionic mobility, leading to a reduction of the migration of alkalis towards the reactive aggregate;
- An **improvement in the strength** of the cement paste and a consequently higher resistance to the expansive stresses due to ASR-gels
- A production of **low-expansion gels** having high  $\text{CaO}/(\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}})$  ratios
- A production of **pozzolanic C-S-H** of low C/S ratio, which have the capacity to absorb a significantly higher quantity of alkalis than normal C-S-H, thus reducing the quantity of alkali ions and the pH in the pore solution

# Analyse des produits formés

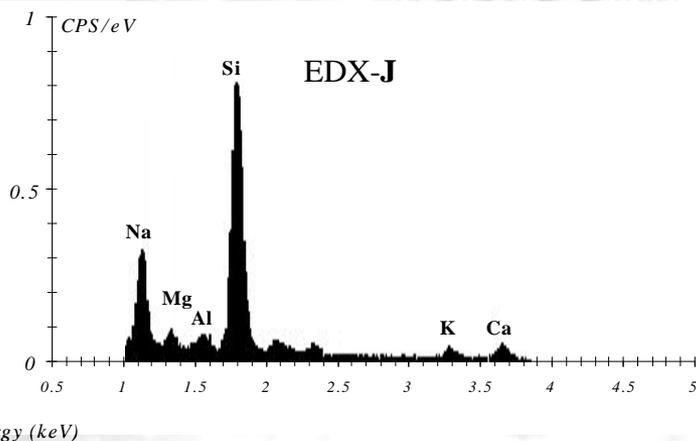
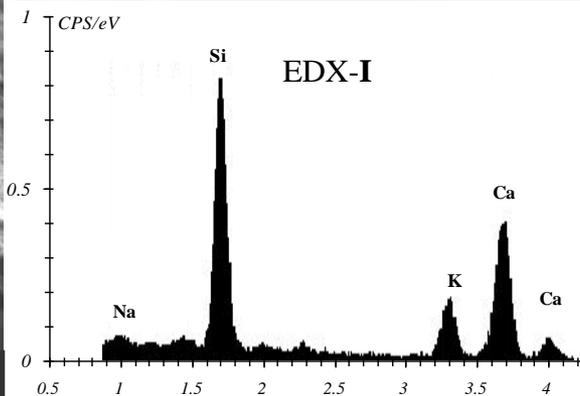
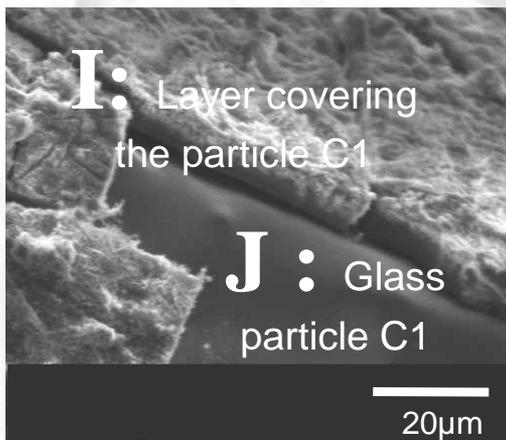
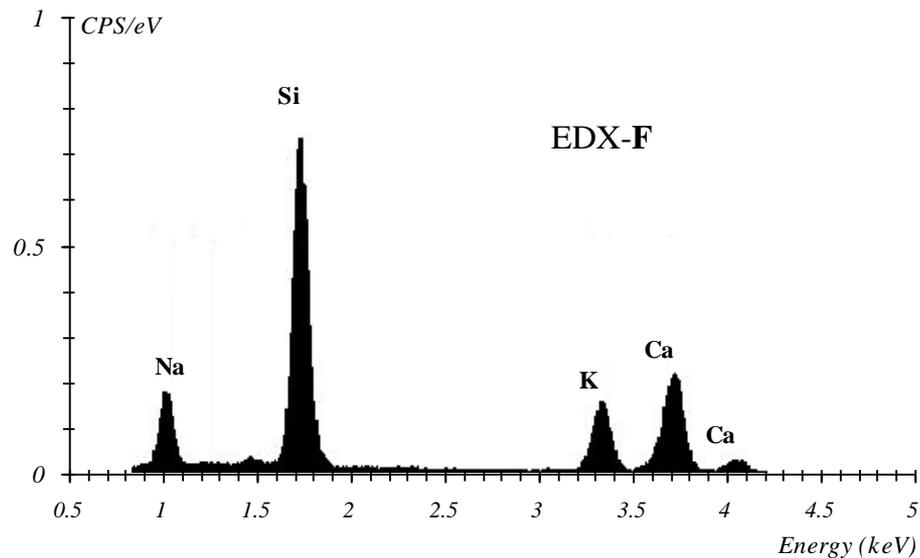


# Analyse des produits formés

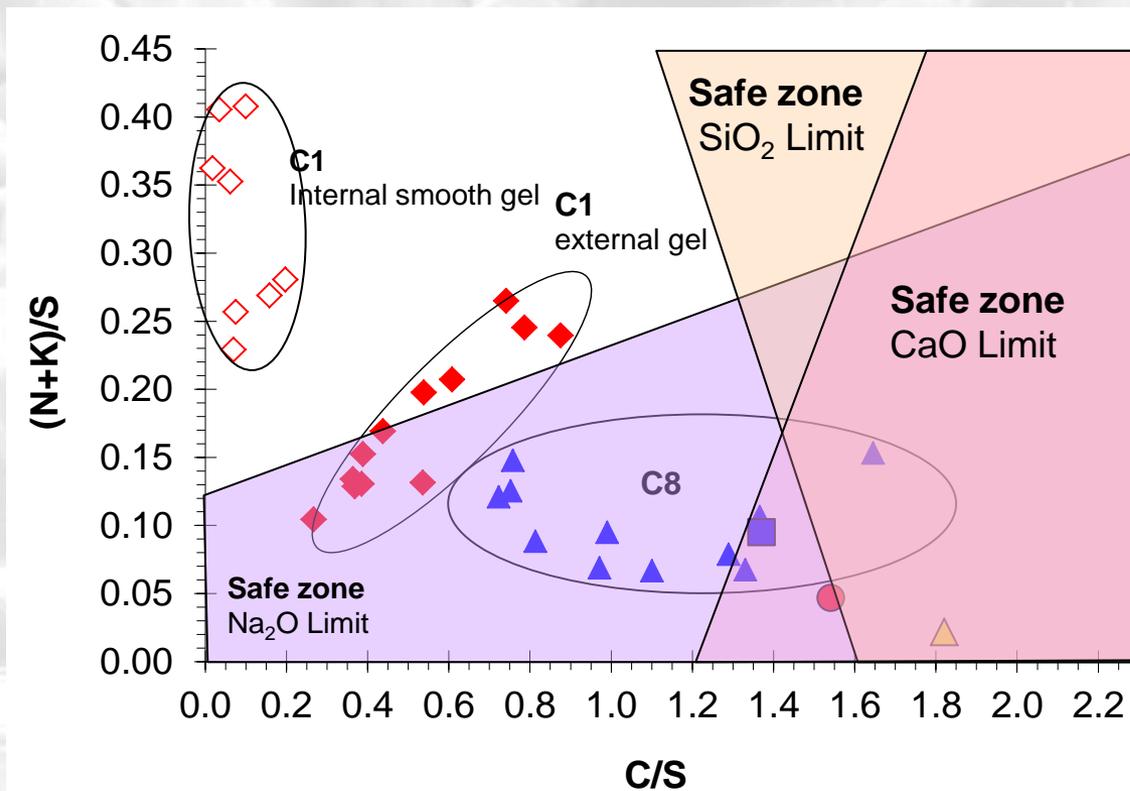
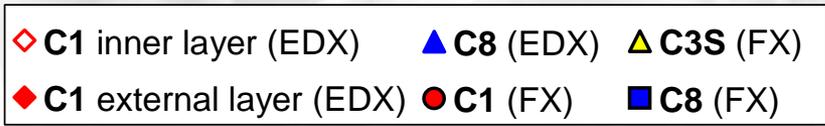


$^{29}\text{Si}$  NMR spectra of glass (C1 and C8) reacted with C3S and 1 mole/l KOH solution

# Analyse des produits formés



# Analyse des produits formés



Addition minérale

« Liants de verre »

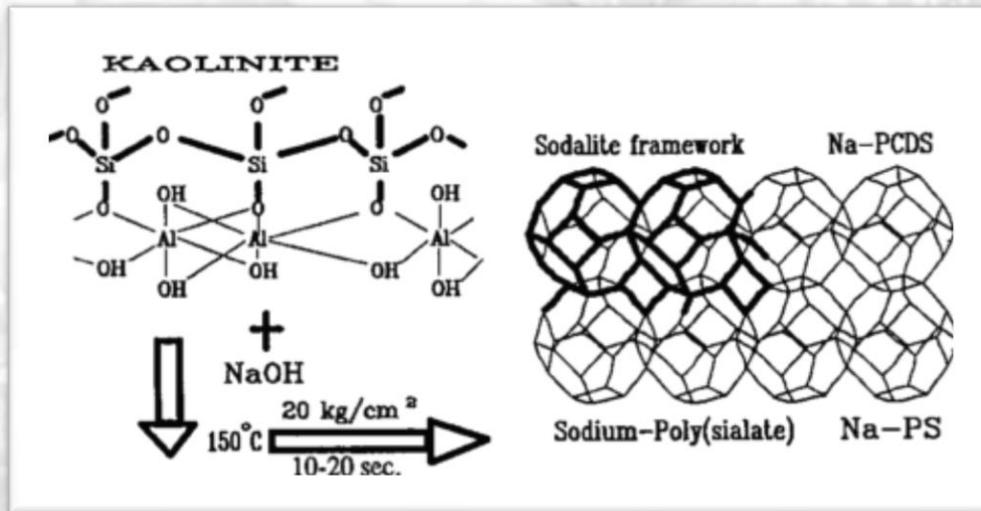
« Géopolymères »

# Le verre en tant que constituant principal des géopolymères

# Qu'est-ce qu'un géopolymère ?

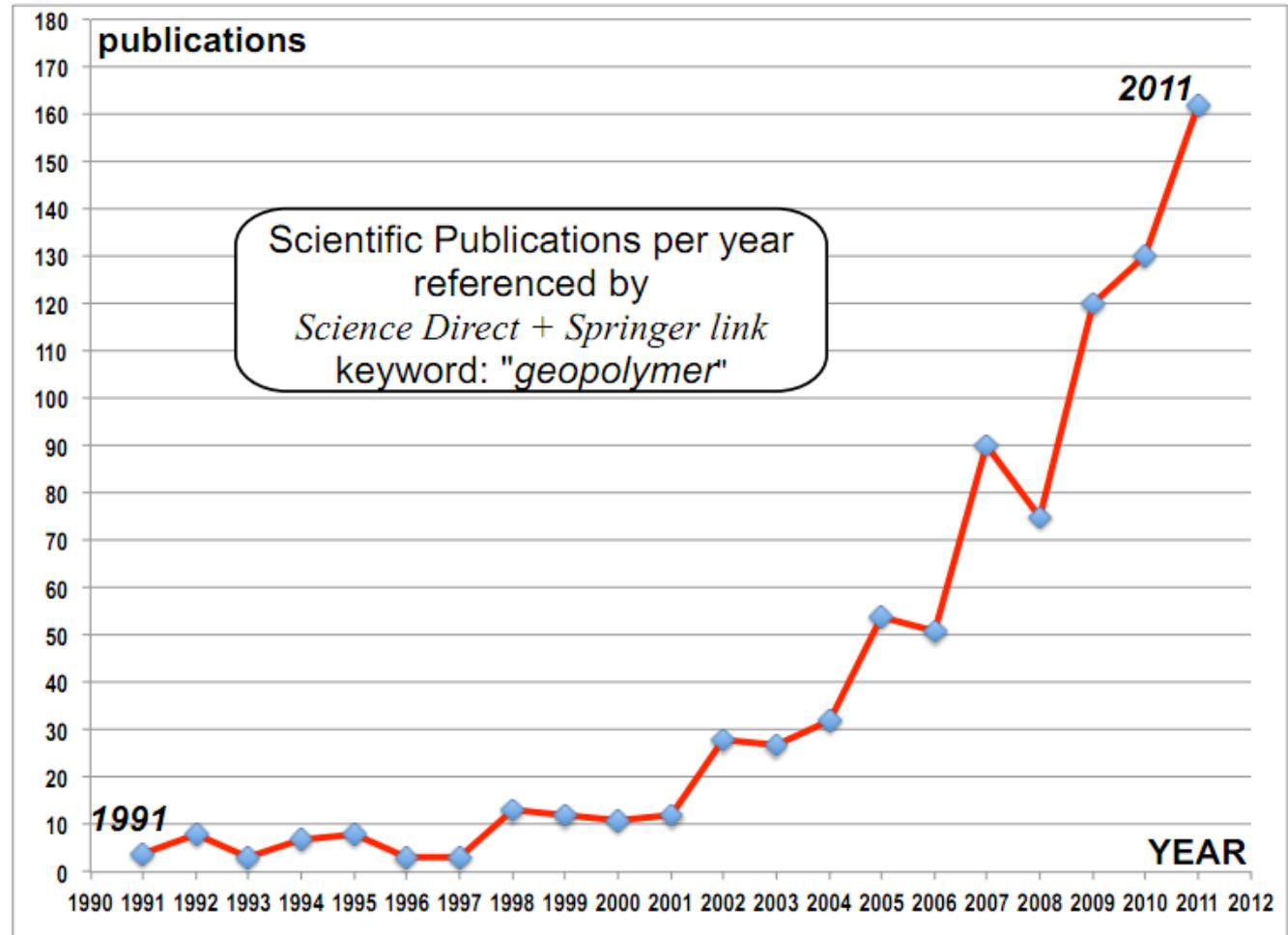
Joseph Davidovits, chimiste français, en 1982

- Comparaison avec la réaction de polymérisation organique → « Géo » polymère ou polymère minéral

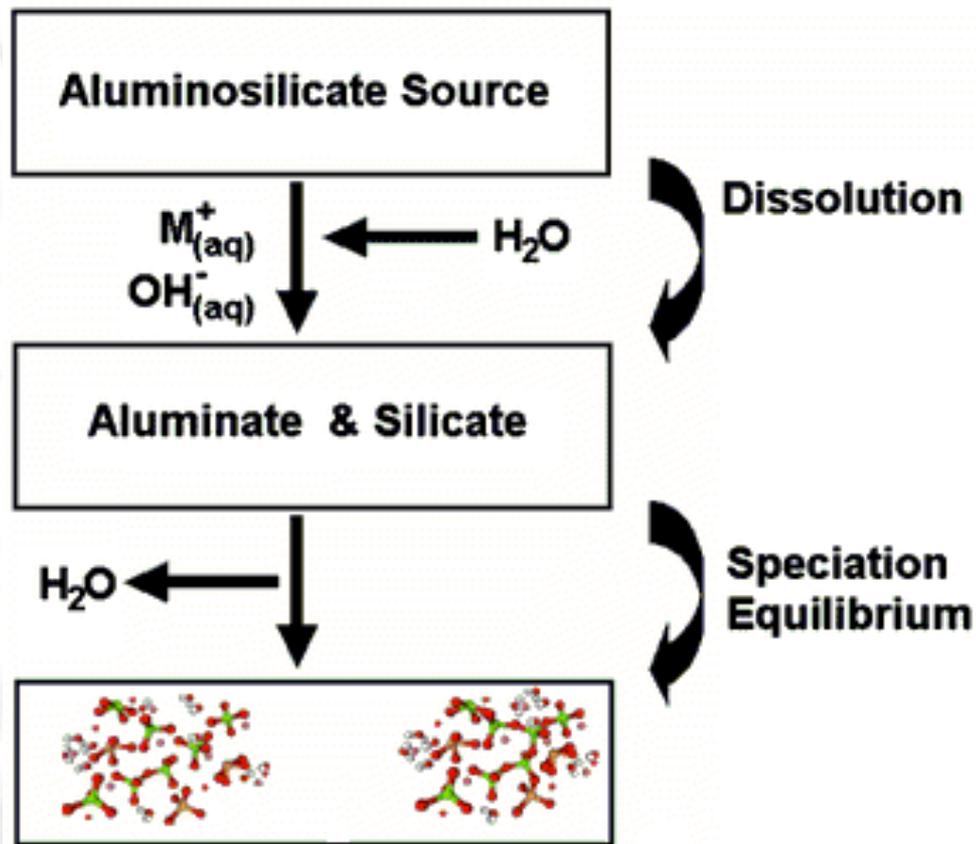


*Davidovist J, J. Thermal Analysis, Vol. 37, pp. 1633-1656 (1991)*

# Intérêt grandissant de la recherche mondiale sur les géopolymères



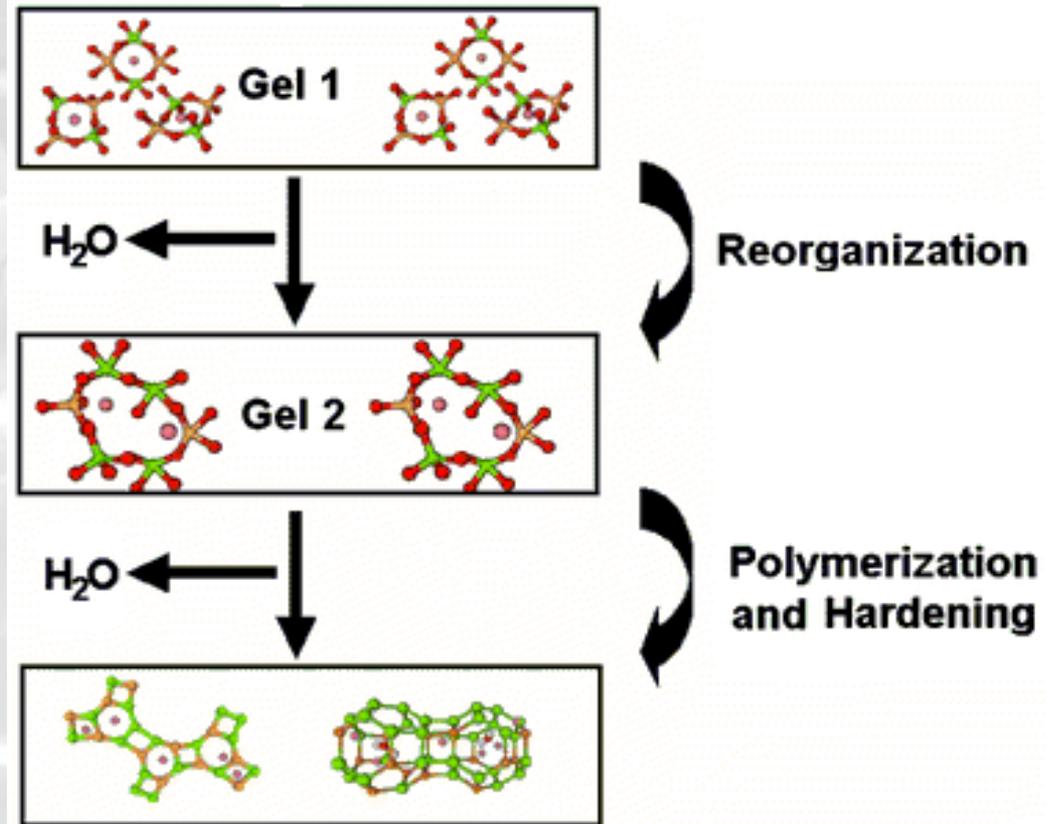
# La géopolymérisation



*Modèle conceptuel, Duxson et al, J Mater Sci (2007) 42:2917–2933, 2007*

# La géopolymérisation

→ Gélification et formation d'une structure 3D amorphe



## Matériaux de base

### Source d'aluminosilicate



- Laitier de haut fourneau
- Cendre volante
- Métakaolin
- Verre

### Solution alcaline (base forte)



- NaOH,  $xH_2O$
- KOH,  $xH_2O$
- CsOH,  $xH_2O$

### Solution de silice réactive



- Solution de silicate alcalin (water glass)
- Dilution de silice solide

Solution d'activation



+



+



Silicate de sodium

Hydroxyde de  
sodium

Métakaolin

=

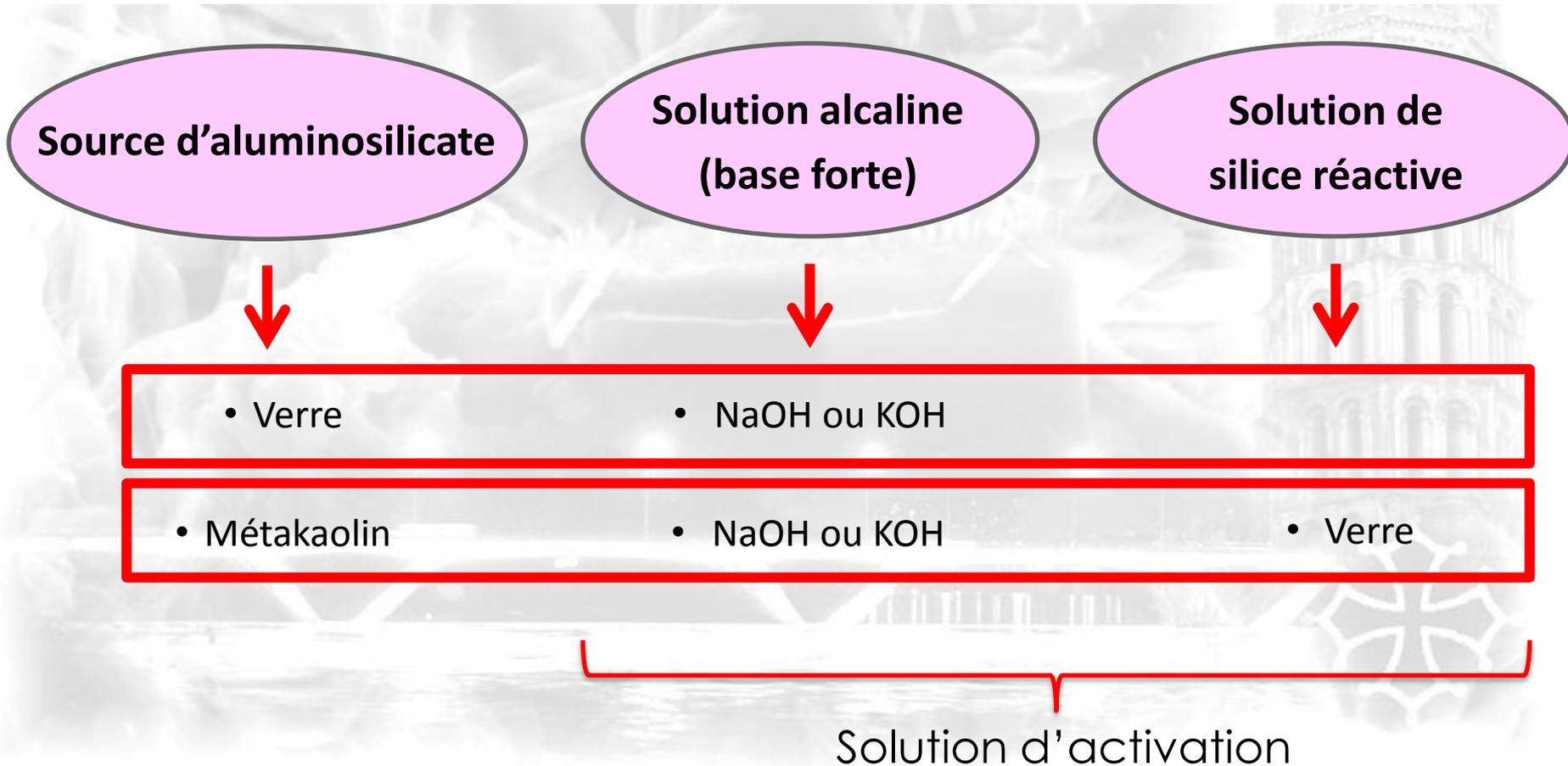


Pâte de géopolymère

≈ 50 MPa

## Le verre en tant que géopolymère

- 1- **Formuler** des géopolymères à partir de verre de recyclage
- 2- Etudier leurs **propriétés d'usage**
- 3- Evaluer certaines **propriétés de durabilité**



## Matériaux de l'étude

Trois types de verres :

- **Verre à vitre ou plat (Vv):**

non recyclé lorsqu'il contient des polluants



- **Verre à bouteille ou creux (Vc) :**

débris de gros calibre et poudres non recyclés



- **Verre à pare-brise (Vp):**

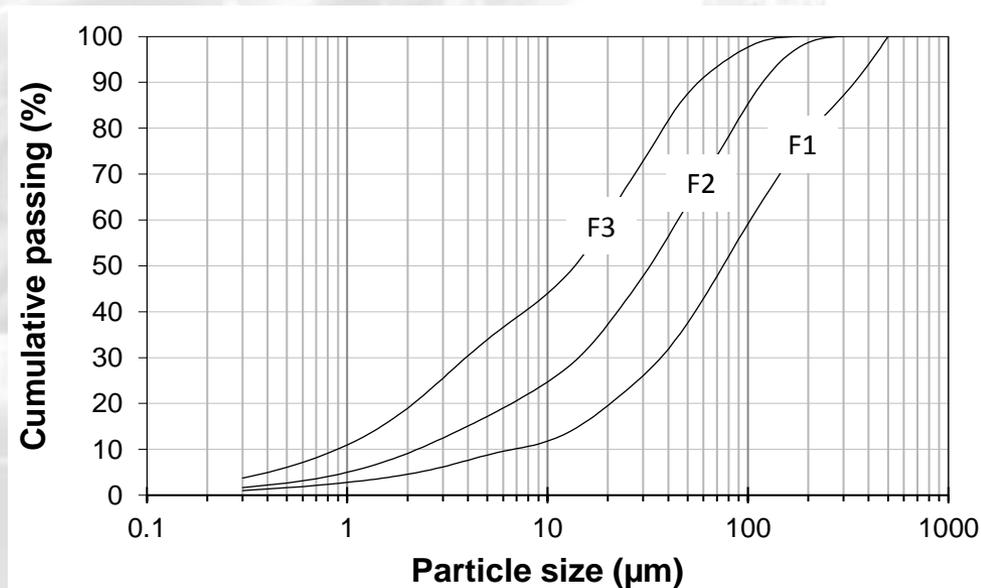
vitrages des véhicules hors d'usage non recyclés



## Experimental procedures: Characteristics of glass

### Chemical analysis (%)

$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$CaO$	$MgO$
<b>68.7</b>	2.0	0.3	12.4	1.0
$TiO_2$	$K_2O$	$Na_2O$	$SO_3$	$PF$
0.3	0.6	<b>13.5</b>	0.2	1.0



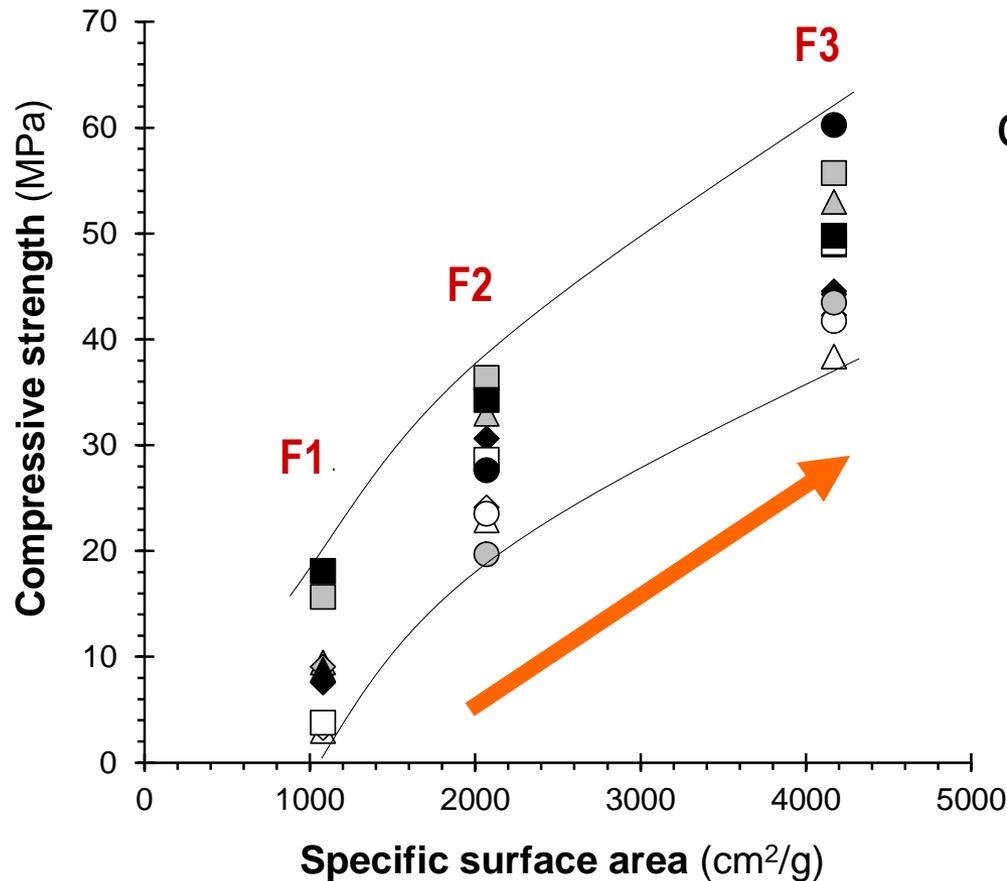
### Finesses of glass

	F1	F2	F3
Specific surface Blaine ( $cm^2/g$ )	<b>1080</b>	<b>2070</b>	<b>4170</b>
Mean diameters ( $\mu m$ )	<b>120</b>	<b>40</b>	<b>18</b>

## Exemples d'éprouvettes



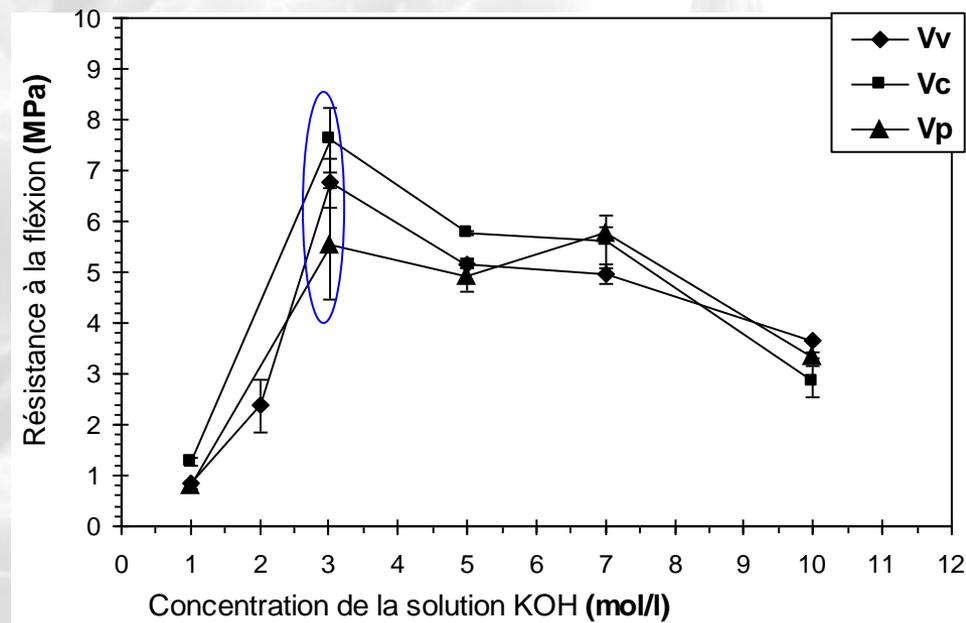
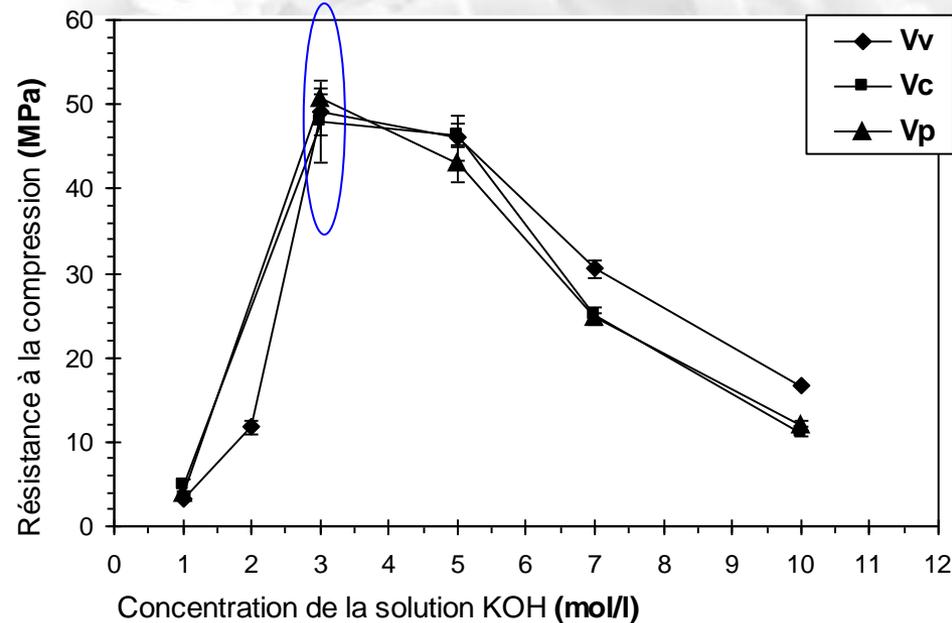
# Glass fineness effect



**Alkaline solutions 5M NaOH or KOH -  
Conservation at 40°C or 60°C - 100%RH**

- △ NaOH, 40°C, 7d      ◇ NaOH, 60°C, 7d
- △ NaOH, 40°C, 28d    ◇ NaOH, 60°C, 28d
- ▲ NaOH, 40°C, 56d    ◆ NaOH, 60°C, 56d
- KOH, 40°C, 7d      □ KOH, 60°C, 7d
- KOH, 40°C, 28d    ◻ KOH, 60°C, 28d
- KOH, 40°C, 56d    ■ KOH, 60°C, 56d

## Choix de la concentration de l'activant (1- 2- 3 -5- 7- 10M et conservation 7 jours à 60°C)

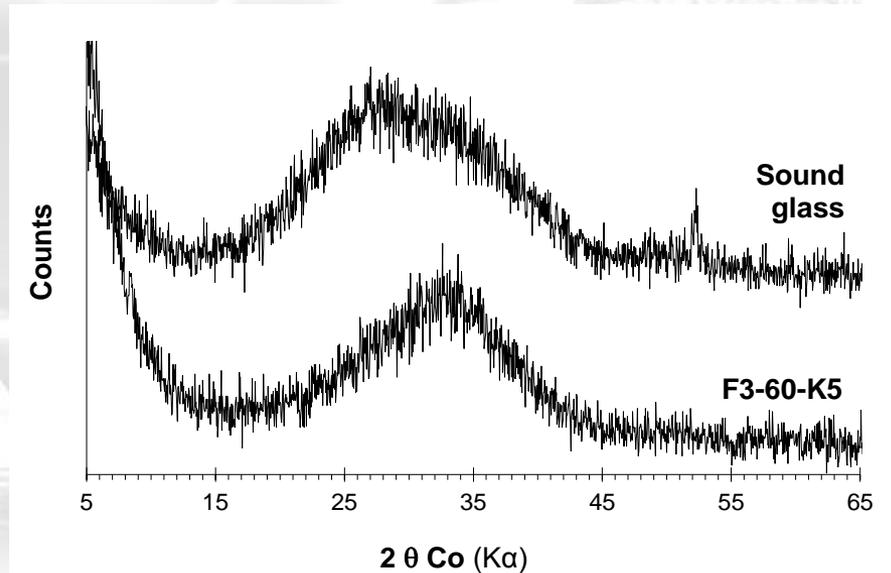
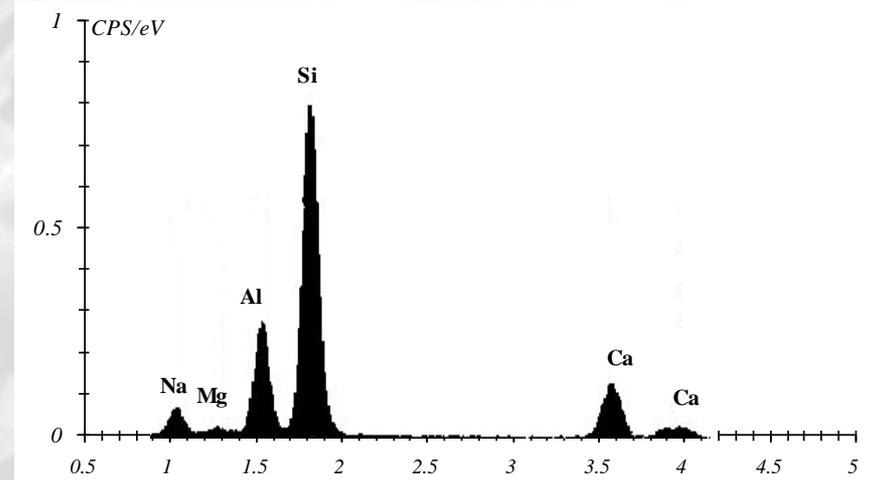
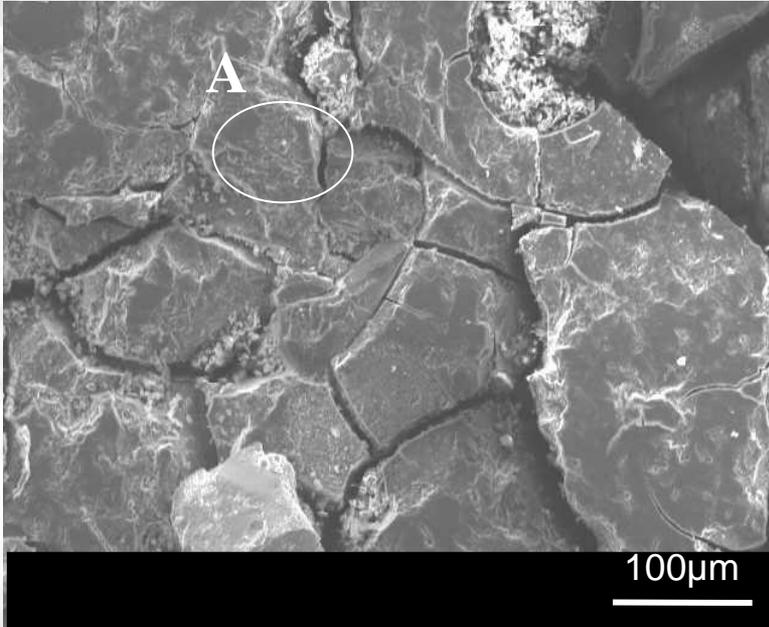


- ⇒ Effet de la concentration de l'activant sur les Rc et Rf des mortiers
- ⇒ Résistance non proportionnelle à la concentration de l'activant
- ⇒ Comportements identiques pour les trois types de verres
- ⇒ Sur les six concentrations étudiées ↪ **3 mol/l est la concentration optimale**



**Concentration de l'activant fixée à 3 mol/l**

# Microstructural analysis

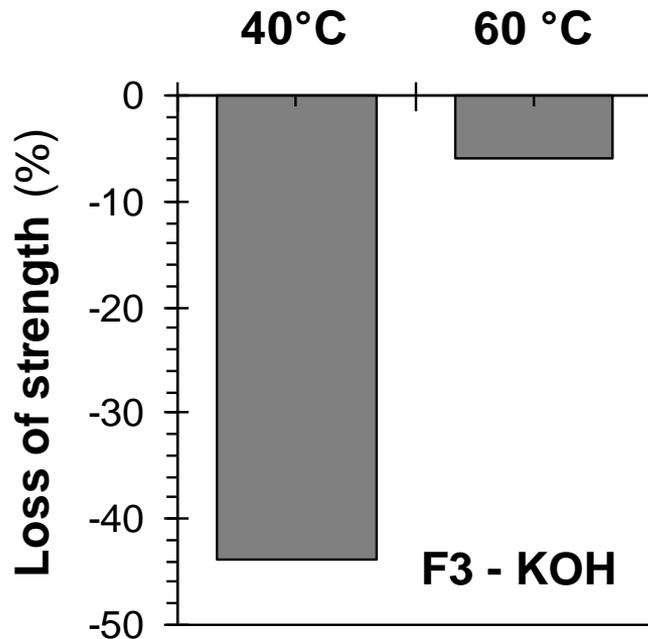


## Durability in water – loss of strength

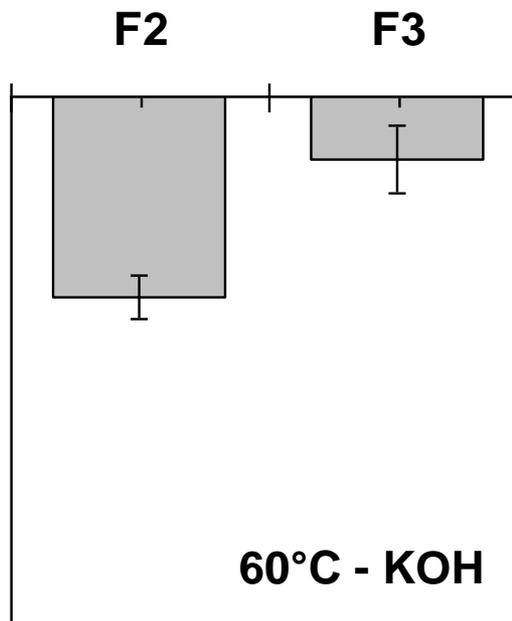
7d at 40°C or 60°C - 100% RH

followed by an immersion in water at 20°C for 5 weeks

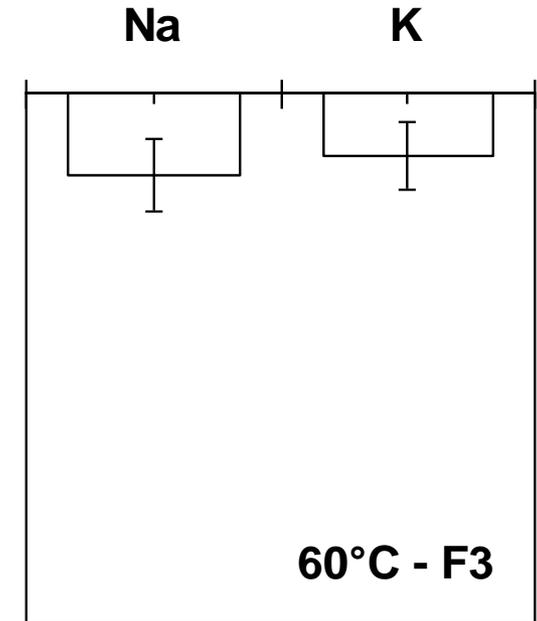
Curing temperature effect



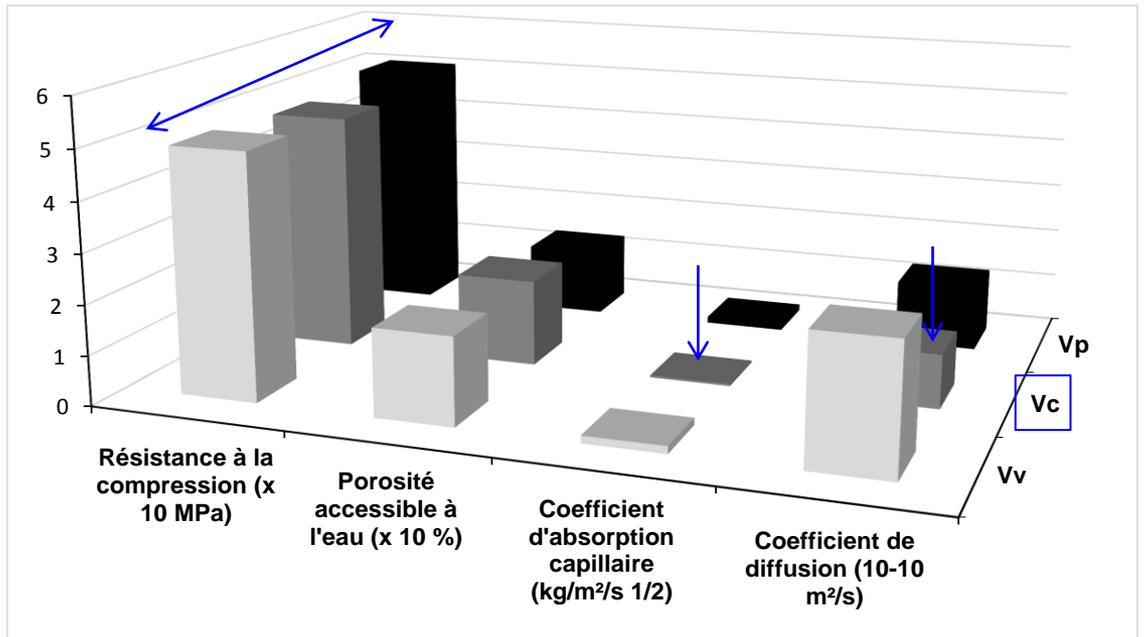
Glass fineness effect



Activator nature effect



## Indicateurs de durabilité généraux (7 jours à 60°C puis 24h à 20°C / 3M)



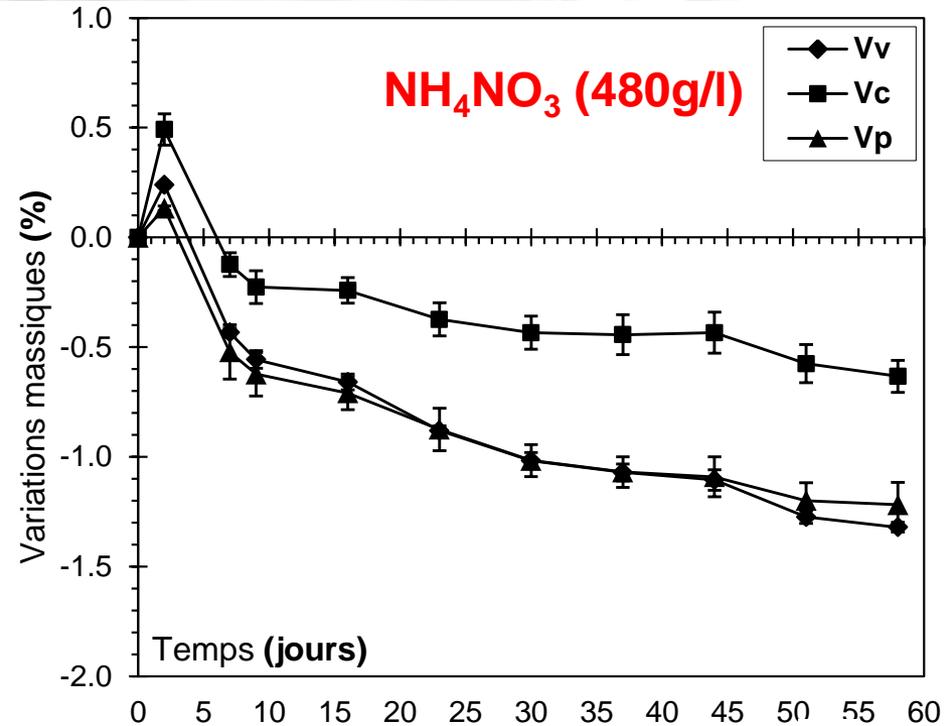
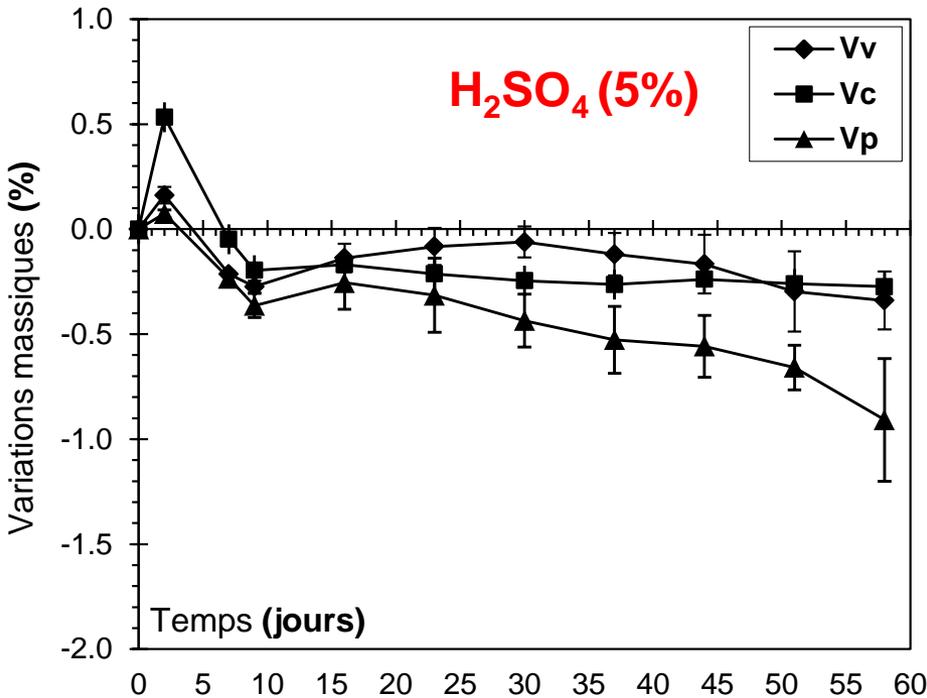
Vv	Vc	Vp
<b>Résistance à la compression (MPa)</b>		
49.2	48.0	50.8
<b>Porosité accessible à l'eau (%)</b>		
17.6±0.1	17.4±0.9	13.5±0.1
<b>Coefficient d'absorption capillaire (kg/m²/ s<sup>1/2</sup>)</b>		
0.15	0.04	0.13
<b>Coefficient de diffusion (10<sup>-10</sup> m²/s)</b>		
2.6±0.7	1.1±0.1	1.3±0.1

A résistances à la compression égales :

- ⇒ Vc présente les plus faibles coefficients d'absorption capillaire et de diffusion aux ions chlore, mais une porosité importante et semblable à celle de Vv
- ⇒ la cinétique d'ab-cap Vc = f (temps) : *la plus lente* ↪ présence d'une interconnectivité porale moins importante

↪ Porosité plus importante que les mortiers de ciment

## Comportement en milieu acide



⇒ l'ensemble des géopolymères présentent une perte de masse dans les deux milieux de conservation

⇒ Perte **NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>** > perte **H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

⇒ Vp est celui qui subit une plus importante perte

↻ Comportement similaire en milieu cimentaire

↻ Comportement meilleur comparé à d'autres types géopolymères (Mk, Cv)

Addition minérale

« Liants de verre »

« Géopolymères »

# Le verre en tant que constituant principal du liant

Systeme intermediaire entre les systemes silico-calciques et silico-alumineux

Ciment  
et/ou chaux

10 à 20%

Verre (et metakaolin)

80 à 90 %

Reactions complexes car :

- ✓ Reaction du ciment
- ✓ Reaction du verre avec la chaux (pouzzolanique)
- ✓ Reaction de type geopolymerisation

# Le verre en tant que composant principal du liant

⑲ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

⑪ N° de publication : **2 847 574**

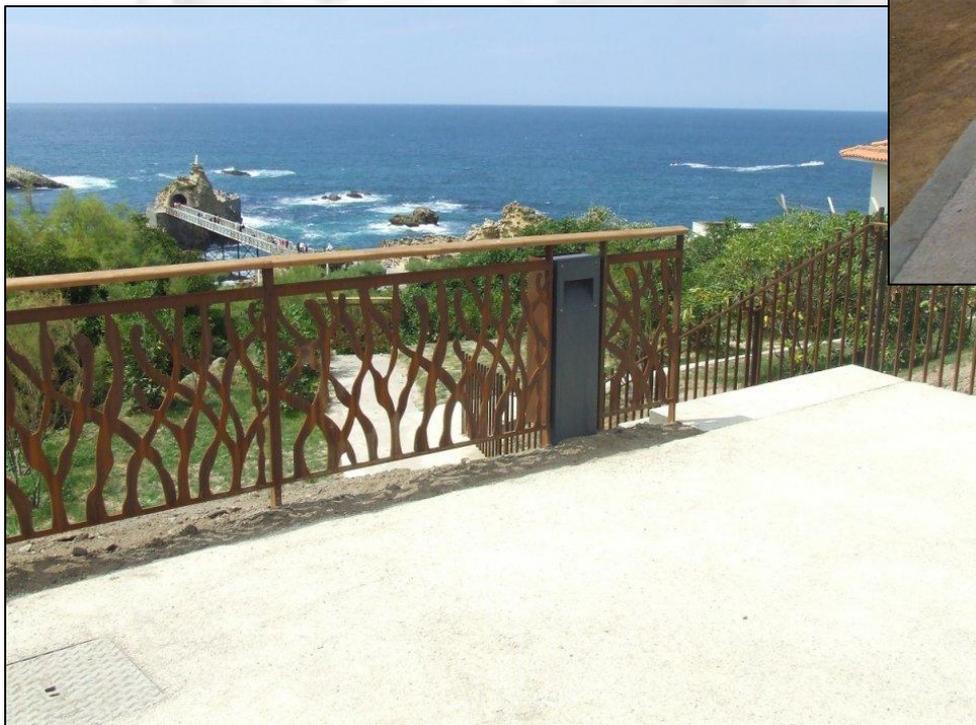
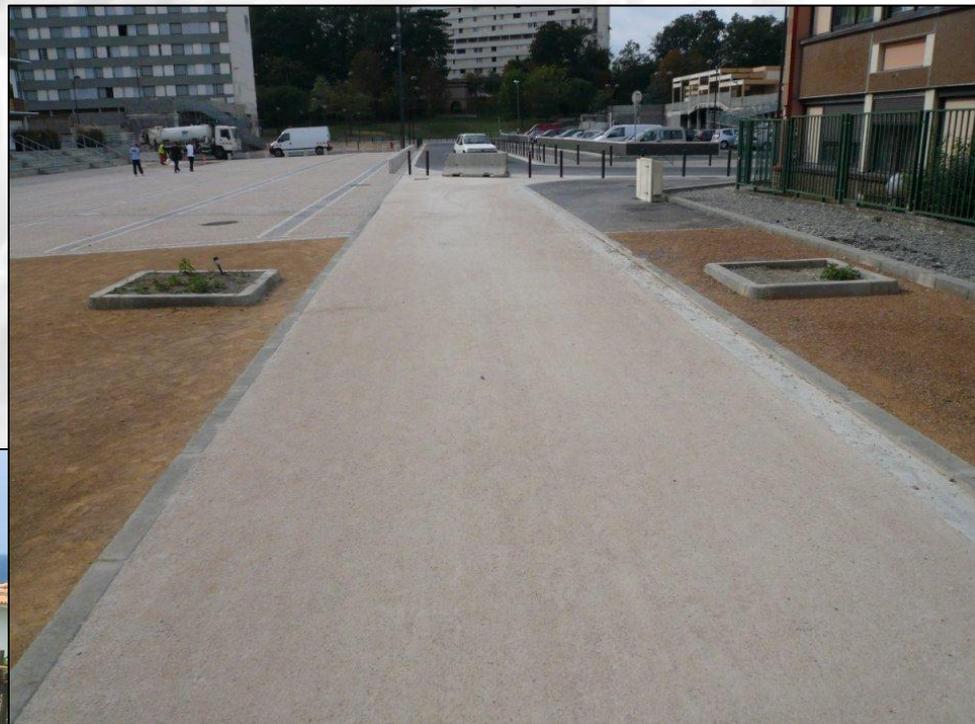
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

⑳ N° d'enregistrement national : **02 14722**

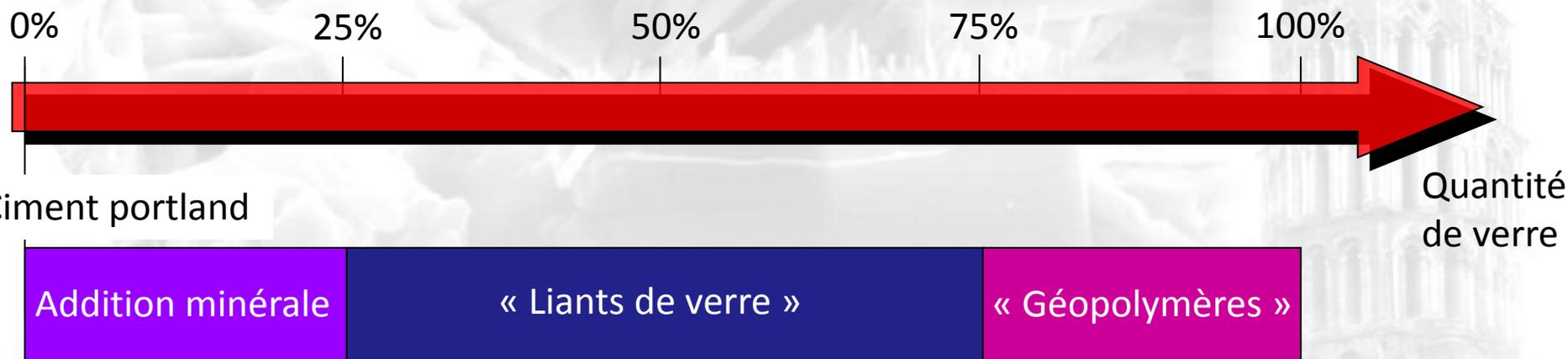
⑤① Int Cl<sup>8</sup> : C 04 B 7/24 (2006.01), C 04 B 28/04, B 09 B 3/00

⑫ **BREVET D'INVENTION** **B1**

⑤④ LIANT HYDRAULIQUE NOTAMMENT DESTINÉ À LA FABRICATION DE BETONS DECORATIFS.



- Le verre de recyclage : matériau qui trouve une seconde vie pour des applications de génie civil
- Applications pouvant s'adapter aux quantités de verre disponibles





<http://www-lmdc.insa-toulouse.fr/>



**Laboratoire**

---

**M**atériaux et **D**urabilité des **C**onstructions

**INSA - Université Paul Sabatier - Toulouse**

**France**

135, Avenue de Rangueil 31077 Toulouse Cedex 4