



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Amar THELIDJI - Laghouat

**FACULTE DE GENIE CIVIL ET D'ARCHITECTURE
DEPARTEMENT GENIE CIVIL**

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER

DOMAINE SCIENCES ET TECHNOLOGIES

Filière Génie Civil

Option : Matériaux de Génie Civil

**Présenté par :
BENABED ZOHRA**

Thème

Effet de solutions alcalines sur les propriétés physico-mécaniques des mortiers géopolymères à base de Métakaolin

Jurys de soutenance :

Nom et Prénom	Grade	Qualité
Mr. SOUALHI Hamza	Maîtres de conférences « A »	Président
Mme DAMENE Zineb	Maîtres de conférences « A »	Examinatrice
Mr. MAKHLOUFI Zoubir	Professeur	Rapporteur
Mr. CHENAFI Mustapha	Doctorant	Co-Rapporteur

Promotion : Septembre 2022

DÉDICACE

A mes chers parents, pour tous leurs sacrifices,
leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs
prières tout au long de mes études,

A toute ma famille pour leur soutien tout au long
de mon parcours universitaire,

Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux
tant allégués, et le fruit de votre soutien infailible,

Merci d'être toujours là pour moi.

REMERCIEMENTS

*Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de mémoire, Monsieur le Professeur **Zoubir makhloufi**, pour la confiance qu'il m'a accordée tout au long de ce travail, son aide et son sens de motivation m'ont été très utiles pour mener à terme ce travail expérimental.*

*J'adresse également mes remerciements les plus sincères à Monsieur **Chenafi Mustapha** mon Co-encadreur de mémoire, pour les conseils, le soutien et les orientations durant toute la période de préparation de ce travail.*

*J'adresse mes remerciements les plus vifs à Monsieur **Hamza Soualhi** pour avoir accepté de présider le jury de mémoire.*

*Je remercie bien évidemment, **Mme Zineb Damen** d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Mes sincères remerciements se dirigent vers les Professeurs : **Ben djilali khadra, Benabed Benchaa, Ben Miloud Mariam**.*

Je tiens à remercier mes copines, mes collègues, les doctorants au laboratoire pour leurs gentillesse, leurs aides, le travail d'équipes que nous avons passé ensemble.

*Mes remerciements les plus vifs s'adressent également à Monsieur **Aissa Dallasse** le Technicien Supérieur du laboratoire de GENIE CIVIL, sa disponibilité tout au long de ce travail, son entière collaboration et ses conseils ont nettement contribué à l'aboutissement de ces résultats.*

Sans oublier de remercier :

Toute personne qui a contribué de près ou de loin dans ce travail. Enfin, j'exprime toute ma reconnaissance à tous les membres de ma famille, mes enfants, et mes amis, pour leur soutien assidu, leur aide et leur patience pendant toute cette année de préparation de ce mémoire.

Résumés

Abstract

The purpose of this study is the investigation of the joint impact of various compositional parameters on the physical and mechanical properties of métakaolin-based geopolymers mortars using central composite design. The factors studied were the NaOH concentration, the mass ratio $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ and liquid/solid mass ratio. The effect of these parameters on the mechanical strength (R_c, R_t) and Bulk density (ρ) of métakaolin based geopolymers mortars was evaluated. Sixteen experiments were undertaken to arrive at a second-order mathematical model linking the response function to the different factors and allowing better control of the formulation procedure. The obtained compressive strength, tensile strength and the bulk density was 23,17 MPa, 13,08 MPa and 2,389 g/cm³ respectively, with NaOH = 6 M, $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ mass ratio = 3, and liquid / solid mass ratio = 0,85 as optimal operating conditions. Physico-chemical properties of the métakaolin, and the elaborated specimens were analyzed using several analytical methods as XRD and SEM methods. The results of the analysis of the specimens demonstrated that the optimal sample exhibits a formation of amorphous alumina-silicate gel which increases the mechanical properties and bulk density.

Résumé

L'objectif de cette étude est d'investiguer l'impact combiné de divers paramètres de composition sur les propriétés physico-mécaniques des mortiers géopolymères à base de métakaolin en utilisant un plan composite centré. Les facteurs étudiés sont : la concentration en NaOH, le rapport massique $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ et le rapport massique liquide/solide. L'effet de ces paramètres sur les résistances mécaniques (R_c , R_t) et la masse volumique (ρ) des mortiers géopolymères à base de métakaolin a été évalué. Seize expériences ont été menées pour aboutir à un modèle mathématique de second ordre reliant la fonction de réponse aux différents facteurs et permettant un meilleur contrôle de la procédure de formulation. La résistance à la compression, la résistance à la traction et la densité apparente obtenues étaient de 23,17 MPa, 13,08 MPa et 2,389 g/cm³ respectivement, avec une concentration molaire de NaOH = 6 M, des rapports massiques $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ = 3 et liquide/solide = 0,85 comme conditions optimales de formulation. Les propriétés physico-chimiques du métakaolin et des spécimens élaborés ont été analysées à l'aide de plusieurs méthodes analytiques, telles que les méthodes DRX et MEB. Les résultats de l'analyse des spécimens ont démontré que l'échantillon optimal présente une formation de gel amorphe d'aluminosilicate qui augmente les propriétés mécaniques et la densité apparente.

ملخص

إن الهدف من هذه الدراسة هو التحقق و التأكد من التأثير المشترك لمختلف عوامل التركيبية على الخواص الفيزيائية والميكانيكية للملاط الجيوبوليمر على أساس الميتاكولين باستخدام طريقة الإحصائية: مستوى مركب مركزي . العوامل المدروسة هي التركيز المولي للهيدروكسيد الصوديوم ، والنسبة الكتلية $\text{NaOH} \backslash \text{Na}_2\text{SiO}_3$ وكذلك النسبة الكتلية السائلة \الصلبة للخليط. تم تقييم تأثير هذه العوامل على القوى الميكانيكية (R_t , R_c) والكتلة الحجمية (ρ) للملاط الجيوبوليمري على أساس الميتاكولين . تم إجراء ستة عشر تجربة للوصول إلى نموذج رياضي من الدرجة الثانية لربط معادلة الاستجابة بالعوامل المختلفة المدروسة و كذا السماح بتحكم أفضل في تشكيل المزيج المثالي. كانت قيم كل من قوة الانضغاط وقوة الشد والكثافة الظاهرية على التوال بـ: 23,17 ميجا باسكال، 13,08 ميجا باسكال و 2.389 غ\سم³، الموافقة لقيم العوامل المؤثرة $[\text{NaOH}] = 6$ مول ، ونسبة الكتلية $\text{NaOH} \backslash \text{Na}_2\text{SiO}_3 = 3$ ونسبة الكتلية السائلة \الصلبة = 0,85 كقيم مثالية. تم تحليل الخصائص الفيزيائية والكيميائية للميتاكولين والعينات المنجزة باستخدام عدة طرق تحليلية مثل طرق الحيوذ الأشعة السينية ومجهر مسح الكتروني. أظهرت نتائج تحليل العينات أن العينة المثلى تظهر تكوين هلام ألومينا سيليكات غير متبلور مما يزيد منشدة الخواص الميكانيكية و الكثافة الظاهرية.

Tableau de matières

<i>Didicas</i>	3
<i>Remerciement.....</i>	4
<i>Résumés</i>	5
<i>Tableau de matières.....</i>	9
<i>Liste des figures.....</i>	12
<i>Liste des tableaux</i>	15
<i>Introduction générale</i>	18
<i>Introduction générale</i>	19
<i>Problématique</i>	23
<i>Problématique</i>	24
<i>Objectifs</i>	24
<i>Objectif général</i>	<i>Error! Bookmark not defined.</i>
<i>Objectifs spécifiques</i>	<i>Error! Bookmark not defined.</i>
<i>Chapitre I :</i>	26
<i>Etude Bibliographique.....</i>	26
<i>I-1/ Introduction.....</i>	27
<i>I-2/ Historique.....</i>	27
<i>I-3/ Présentation des géopolymères</i>	28
<i>I-3-1/ Définition</i>	28
<i>I-3-2/ Terminologie et structure des géopolymères :</i>	29
<i>I-3-3/Cinétique de réaction de la synthèse du géopolymère</i>	32
<i>Bilan</i>	<i>Error! Bookmark not defined.</i>
<i>I-3-4/ Terminologie et structure chimique des géopolymères</i>	35
<i>1-3-5/ Matières premières employées pour l'élaboration des géopolymères</i>	36
<i>I-4/ Types de matières premières alumino-silicates</i>	36
<i>I-4-1/ Le Métakaolin.....</i>	37
<i>I-4-2/ Les Kaolins :</i>	38
<i>I-5/ Caractéristiques des métakaolins :.....</i>	35
<i>I-6/ Nature de la solution d'activation alcaline.....</i>	40
<i>I-6-1/ Hydroxyde de sodium</i>	41
<i>I-6-2/Silicate de sodium</i>	42
<i>I-7/ Méthodes de caractérisation des matériaux.....</i>	43
<i>. Diffraction des rayons X</i>	43
<i>I-8/ Facteur affectant les propriétés des géopolymères argileux</i>	44
<i>I-8-1/ Concentration de l'alcalin</i>	44
<i>I-8-2/ Rapports solides/liquides</i>	48
<i>I-8-3 / Rapports des réactifs alcalins</i>	49

<i>I-8-4/ Traitement de cure :</i>	52
<i>I-9/ Applications des géopolymères dans le domaine de génie civil</i>	56
<i>I-9-1/ Construction des bâtiments et des éléments préfabriqués</i>	52
<i>I-9-2/Production des éléments de maçonnerie</i>	58
<i>Conclusion</i>	59
<i>Chapitre II</i>	60
<i>Matériaux et méthodes</i>	60
<i>expérimentales</i>	60
<i>II-1/Introduction</i>	61
<i>II-2/ Matériaux utilisés</i>	61
<i>II-3/ Les analyses chimiques et physiques</i>	62
<i>II-4 /Paramètres étudiés</i>	63
<i>II-5/Logiciel utilisé</i>	63
<i>II-6/Méthode utilisée</i>	63
<i>II-7/ Méthodologie</i>	63
<i>II-8/ Démarche expérimentale</i>	65
<i>II-8-1/Caractérisation des matériaux utilisés</i>	65
<i>II-8-1-1/Métakaolin</i>	65
<i>A.Introduction</i>	Error!
Bookmark not defined.	
<i>B. Transformation thermique du kaolin :</i>	67
<i>1-La déshydratation</i>	68
<i>2- La déshydroxylation</i>	68
<i>C. Analyses microstructurales</i>	70
<i>D. Diffractométrie des rayons X</i>	71
<i>G. Surface spécifique</i>	74
<i>H. Distribution granulométrique</i>	74
<i>II-8-1-2/ Solutions alcalines</i>	75
<i>II-8-2/ Ssable calcaire</i>	77
<i>II-9/ Caractérisation du sable calcaire concassé</i>	78
<i>Caractéristiques du sable calcaire</i>	Error! Bookmark not defined.
<i>Analyse granulométrique</i>	80
<i>II-10/Méthodes de formulation</i>	81
<i>II-11/Essais mécaniques</i>	84
<i>Résistance à la traction par flexion</i>	84
<i>B- Résistance à la Compression</i>	85
<i>II-12/Définition de la méthodologie des surfaces de réponse :</i>	86

<i>II-12-1/ Plan composite centré</i>	<i>87</i>
<i>II-12-2/ Étapes essentielles de la méthodologie de la surface de réponse</i>	<i>92</i>
<i>II-12-3/ Avantages du plan composite centré.....</i>	<i>92</i>
<i>II-12-4/ Limitation du plan composite centré.....</i>	<i>93</i>
<i>Conclusion</i>	<i>93</i>
<i>Chapitre III</i>	<i>94</i>
<i>Résultats et discussion</i>	<i>94</i>
<i>III-1/Introduction.....</i>	<i>95</i>
<i>III-2/ Partie expérimentale détaillée :.....</i>	<i>95</i>
<i>III-2-1/ Formulation proposée :</i>	<i>95</i>
<i>III-2-2/ Préparation et caractérisation des spécimens</i>	<i>97</i>
<i>a- Préparation des solutions alcalines</i>	<i>97</i>
<i>b- Synthèse des échantillons géopolymères :.....</i>	<i>97</i>
<i>a- Plan d'expériences.....</i>	<i>99</i>
<i>b- Analyse statistique et outils d'optimisation.....</i>	<i>100</i>
<i>III-4/ Données, valeur et validation.....</i>	<i>100</i>
<i>III-4-1/ Plan d'expérience et analyse statistique</i>	<i>100</i>
<i>III-4-1-1/ Plan d'expérience.....</i>	<i>100</i>
<i>a.Rapport massique Na₂SiO₃/NaOH : Facteur X1.....</i>	<i>101</i>
<i>b.Rapport de masse liquide/ solide : Facteur X2.....</i>	<i>103</i>
<i>c.Concentration de l'activateur [NaOH] : Facteur X3.....</i>	<i>104</i>
<i>III-4-1-2/ Validation statistique du modèle proposé</i>	<i>106</i>
<i>III-4-1-3/ Etude de l'effet des facteurs.....</i>	<i>110</i>
<i>a.La résistance à la compression.....</i>	<i>112</i>
<i>b- Caractéristiques structurales.....</i>	<i>116</i>
<i>Conclusion</i>	<i>118</i>
<i>Conclusion générale</i>	<i>120</i>
<i>Conclusion générale</i>	<i>121</i>
<i>Références bibliographiques</i>	<i>123</i>
<i>Références bibliographiques</i>	<i>124</i>

Liste des figures

Figure I 1: Diffractogramme d'un géopolymère à base de sodium [14].....	27
Figure I 2: : Différents systèmes de géopolymères basés sur le nombre d'unités siloxo Si-A-O [15].....	31
Figure I 3: Processus des réactions de géopolymérisation ; (a) modèle de Duxson [21],.....	33
Figure I 4: Utilisation des matières premières aluminosilicates dans des travaux récents [29].....	36
Figure I 5: Images MEB du métakaolin [30].....	40
Figure I 6: Étapes du cycle de vie considérées pour la production de NaOH.....	41
Figure I 7: Étapes du cycle de vie considérées pour la production de silicate de NaOH [35].....	42
Figure I 8: DRX pour (a) le SiO ₂ cristallin et (b) le SiO ₂ non cristallin [41].....	44
Figure I 9: DRX pour (Na, K)-PSS (a et b),.....	44
Figure I 10: Diffractogrammes DRX de métakaolin et des géopolymères correspondants synthétisés avec différentes concentrations de NaOH et durcis à température ambiante (20 °).....	46
Figure I 11: Courbes calorimétriques de géopolymères avec métakaolin/Ca(OH) ₂ = 1,.....	46
Figure I 12: Résultats de la résistance à la compression des géopolymères de métakaolin avec différents rapports de réactifs alcalins [79].....	51
Figure I 13: Résistance à la compression des géopolymères d'argile sédimentaire calcinée à différents rapports de réactifs alcalins [80].....	51
Figure I 14: Effet des températures de durcissement sur la réaction de géopolymérisation.....	54
Figure I 15: Effet du temps et des températures de durcissement sur la résistance à la compression et à la flexion des géopolymères de métakaolin [68].....	54

Figure I 16: Micrographies MEB de géopolymères à base d'aluminosilicate de calcium vitreux durci à 65 C pendant (a) 1 h, (b) 7 h, (c) 48 h et (d) 72 h [87].....	55
Figure I 17: Premier immeuble en béton géopolymère à Lipetsk, Russie, 1994 [29].....	57
Figure I 18: Parpaings fabriqués à base d'un béton géopolymère [29].....	58
FigureII 1: Métakaolin 850,sable,NaOH,Na ₂ SiO ₃ ,eau distillée.....	62
FigureII 2: Démarche expérimentale des travaux.....	64
FigureII 3: Image satellite : Unité SOALKA d'El-Milia W. de Jijel.....	65
FigureII 4: Prélèvement d'un échantillon(kaolin).....	67
FigureII 5: Courbes ATD/ATG et DTG de la poudre de kaolin d'El Milia de Jijel.....	68
FigureII 6: Kaolin MEB / Métakaolin 850 MEB.....	70
FigureII 7: Diffraction aux rayons X de kaolin.....	72
FigureII 8: Diffraction aux rayons X de Métakaolin.....	72
FigureII 9: Structure de la kaolinite, a) tétraèdre de silice, b) couche de tétraèdres de silice.....	73
FigureII 10: Analyse granulométrique du Métakaolin 850.....	75
FigureII 11: Apparence générale du sable utilisé.....	78
FigureII 12: Diffractogramme des rayons X du sable utilisé.....	79
FigureII 13: Tamiseuse électrique.....	80
FigureII 14: Distribution granulaire du sable calcaire.....	80
FigureII 15: Les étapes de malaxage du mortier.....	82
FigureII 16: Introduction du mortier dans les moules.....	82
FigureII 17: Mode de durcissement	83
FigureII 18: Démoulage des éprouvettes	83
Figure II19: Appareil utilisé pour la mesure des résistances mécaniques	84

figureII 20 :Essai de flexion à 3 points	84
Figure II 21 :Essai de compression	85
Figure II 22 :Plan composite centré pour trois facteurs.....	88
Figure II 23 :Points expérimentaux d'un plan CCF pour K=2 facteurs	90
Figure III 1: Effet des facteurs sur la résistance à la compression et à la traction des mortiers géopolymères	101
Figure III 2: Evolution de Rc, Rt et MV en fonction de $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$	101
Figure III 3 :Effet du rapport L/S sur Rc, Rt et MV	103
Figure III 4 : Evolution de Rc, Rt et MV en fonction de concentration de NaOH	105
Figure III 5 : Courbe des valeurs observées en fonction des valeurs prédites	108
Figure III 6 :Graphe de désirabilité	113
Figure III 7 :Courbe de surface	114
Figure III 8 :Résultats obtenus.....	115
Figure III 9 :Morphologie du ciment géopolymères	116
Figure III 10 : Spectre de diffraction X du kaolin, métakaolin et d'un (géopolymère).....	117

Liste des tableaux

Tableau I 1:Événements marquants de la chimie des aluminosilicates.....	26
Tableau II 1: Analyse par FRX du kaolin et métakaolin utilisé.....	68
Tableau II 2: Les rapports massique.....	70
Tableau II 3: Caractéristiques physico-chimique de Na_2SiO_3	71
Tableau II 4: Composition chimique du sable calcaire.....	72
Tableau II 5: Principales caractéristiques du sable calcaire.....	73
Tableau II 6: Plan composite centré pour trois facteurs.....	83
Tableau II 7: Matrice d'expérience.....	85
Tableau III 1: Formulation proposée.....	90
Tableau III 2 : Facteurs et leurs niveaux appliqués dans de CCD.....	92
Tableau III 3: Matrice expérimentale déterminée par CCD et valeurs expérimentales correspondantes de la réponse du spécimen.....	92
Tableau III 4: Analyse de la variance pour le modèle appliqué.....	101
Tableau III 5: Effets des coefficients du modèle associant la réponse aux facteurs...	103
Tableau III 6: Les facteurs et les coefficients étudiés.....	104
Tableau III 7: Les coefficients en fonction des facteurs codés.....	104
Tableau III 8: Équation finale en termes de facteurs réels.....	105
Tableau III 9: Résistance à la compression.....	106
Tableau III 10: Conditions d'optimisation.....	106

Liste des notations

Å : Angström ($1\text{\AA}=10^{-10}\text{m}$).

Al₂O₃ : alumine, oxyde d'aluminium.

CRAPC: Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-chimiques.

CaCO₃: Le carbonate de calcium, calcite.

Ca (OH)₂: hydroxyde de calcium.

CO₂: dioxyde de carbone.

DRX: Diffractomètre de Rayon X.

GP : géopolymères .

H : heure.

K₂O: oxyde de potassium.

KN : kilonewton.

MEB : Microscopie Électronique à Balayage.

Min : minute.

Mm : millimètre.

ml : millilitre.

M : unité molaire.

MPa : mégapascal.

M : une mole.

Na₂SiO₃ : silicate de sodium, water glass.

NaOH : hydroxyde de sodium.

Na₂O : Oxyde de sodium.

NF-EN : norme européenne

Sc : sable de calcaire.

SiO₂: silice ou dioxyde de silicium, silicone.

SFX : spectrométrie de fluorescence des rayons X.

θ : Angle de Bragg.

λ : longueur d'onde .

h :ordre de diffraction.

° C :degré Celsius.

μm : micro mètre.

R_c : résistance à la compression.

R_t : résistance à la traction.

M_v : la masse volumique.

C S H : silicate de calcium hydraté.

MK : métakaolin.

L/S : masse liquide/masse solide.

Introduction générale

Introduction générale

Dans le monde entier, le béton reste un matériau de construction de premier plan en raison de ses importantes propriétés mécaniques, de ses meilleures performances à long terme, de sa facilité d'application et de sa rentabilité. La production de béton, qui est estimée à environ un mètre cube par habitant, nécessite la fabrication de ciment à grande échelle [1]. La demande mondiale de ciment est estimée à plus de 4,216 milliards de tonnes

en 2018, selon le rapport de recherche de l'International Cement Review, qui nécessite en outre une consommation d'énergie de près de $9,476 \times 10^7$ Joules/tonne dans son processus de production [1]. On estime que le dioxyde de carbone libéré pendant le processus de fabrication du ciment contribue à environ 5 à 7 % du dioxyde de carbone total libéré dans l'environnement, ce qui est considéré comme une raison importante de l'accélération du réchauffement climatique.

L'industrialisation croissante est également responsable de la libération de sous-produits tels que les cendres volantes, les cendres de balle de riz, les laitiers de haut fourneau, qui sont de nature pouzzolanique. L'élimination de ces déchets dans le respect de l'environnement nécessite des techniques appropriées. Les sommets mondiaux de la ont également averti l'industrie du ciment qu'elle devait abandonner le ciment Portland au profit d'un liant alternatif plus écologique présentant des propriétés structurelles et de durabilité souhaitable, afin de pouvoir contrôler l'augmentation des émissions de gaz à effet de serre dans l'atmosphère [2].

Afin de minimiser son impact environnemental, l'industrie de la construction doit impérativement se tourner vers la recherche de nouveaux liants respectueux de l'environnement. Une des solutions est de remplacer totalement le ciment Portland par une nouvelle génération de liants minéraux connus sous le nom de géopolymères qui possèdent des propriétés similaires au ciment Portland ordinaire. Joseph Davidovits, un spécialiste français des matériaux, a proposé le terme "géopolymère" pour représenter une large gamme de matériaux caractérisés par des chaînes ou des réseaux de molécules inorganiques et a également souligné la possibilité de son utilisation comme liant dans

les mortiers et les bétons. Les caractéristiques particulières du géopolymère, comme le développement d'une résistance précoce élevée et une meilleure résistance aux attaques chimiques ont fasciné la communauté scientifique. Les matériaux géopolymères nécessitent des matières premières riches en silicium (Si) et en aluminium (Al) et des solutions alcalines activatrices. Les propriétés de liaison de ces matériaux sont obtenues par le processus de polymérisation qui les différencie principalement des matériaux liants conventionnels à base de ciment portland. Les matériaux géopolymériques ne nécessitent pas de ciment comme liant qui émet des gaz à effet de serre, ce qui en fait un matériau respectueux de l'environnement.

Ces liants de géopolymères sont obtenus par l'activation alcaline de matériaux aluminosilicates ayant des propriétés pouzzolaniques qui sont souvent des déchets industriels (cendres volantes, laitiers de haut fourneau, etc.) ou des argiles calcinées (métakaolin).

Le géopolymère désigne une famille de composés amorphes constitués d'un squelette alumino-silicaté. Les géopolymères sont des polymères inorganiques alumino-silicatés obtenus par activation, à température ambiante, d'une source alumino-silicatée par une solution alcaline à fort valeur de pH. Ils sont constitués d'un réseau de tétraèdres d'aluminate et de silicate liés entre eux par un atome d'oxygène pontant. Le défaut de charge engendré par la présence d'aluminium en coordinence tétraédrique nécessite la présence de cations compensateurs de charge dans les cavités structurales du matériau [3].

A ce jour, il est admis que les réactions de géopolymérisation procèdent selon un mécanisme de dissolution - restructuration - polymérisation. Au cours d'une première étape, la source solide alumino-silicatée est dissoute par la solution alcaline, ce qui engendre l'apparition d'aluminates et de silicates en solution. Ces espèces réagissent ensuite avec les silicates déjà présents dans la solution d'activation. La solution étant particulièrement concentrée, il en résulte rapidement la formation d'un gel constitué d'un large réseau d'oligomères. Suite à la formation du gel, le système se réorganise et se réarrange jusqu'à la formation d'un réseau tridimensionnel d'aluminosilicates.

Cependant, un grand nombre de questions reste en suspens quant à l'influence des rapports massiques tels $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ et liquide/solide ainsi que la molarité de NaOH sur les propriétés physico-mécaniques de mortiers géopolymères à base de metakaolin afin d'optimiser des mortiers de géopolymères ayant des bonnes caractéristiques physiques et mécaniques et impact environnemental moindre.

En bref, la littérature ne fournit qu'une quantité limitée de recherches sur les effets des différents facteurs sur la résistance à la compression, la résistance à la traction et la masse volumique du mortier géopolymère obtenu par le metakaolin et la pauvreté ou l'absence de celle-ci avec le mélange de NaOH et Na_2SiO_3 comme activateur alcalin [4]. Par conséquent, l'objectif de cette étude est de développer un plan statistique approprié pour étudier les effets des paramètres simultanément avec le minimum d'expérience nécessaire. Le plan expérimental utilisé est un plan composite centré pour améliorer la performance des paramètres, comme la concentration de l'activateur alcalin, le rapport de masse $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$, et le rapport de masse liquide/solide sur les propriétés physico- mécaniques des mortiers géopolymères à base de metakaolin.

Ce mémoire est divisé en trois chapitres, il présente le travail de recherche effectué au sein du Laboratoire de Matériaux et Réhabilitation des Structures (SREML) université de Laghouat, en collaboration avec le Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques « CRAPC » situé à la wilaya de Laghouat - Plateaux Techniques en Analyses Physico-chimiques "PTAPC" de Laghouat.

Le Chapitre I présente un état des connaissances sur les géopolymères, leur élaboration à leur comportement. Après cette étude bibliographique, on présente la problématique, la définition et les objectifs.

Le chapitre 2 présente les matériaux utilisés, le programme expérimental et les techniques de caractérisations mis en œuvre lors de cette étude.

Le troisième chapitre montre la formulation et l'optimisation de mortiers géopolymères à base de metakaolin et se décline en deux parties :

La 1ère partie : présentation du plan expérimental utilisé.

La 2ème partie : discussion des résultats obtenus.

Problématique

Problématique

D'après les problèmes situés dans l'introduction, et à cette grave difficulté environnementale s'ajoutent les faiblesses que présente le matériau dans les aspects de durabilité.

Dans la recherche bibliographique, nous pouvons trouver des cas où des structures à base de ciment Portland ayant moins de 20 ans de vie présentent de sérieux problèmes de durabilité.

A ce problème s'ajoute la vision du développement durable, que les pays les plus industrialisés ne veulent pas assumer, le peu de promotion et de développement des recherches qui offrent des contributions importantes dans le développement de nouveaux matériaux respectueux de l'environnement et, sans doute.

Les Objectifs visés dans notre recherche :

-L'élaboration et optimisation d'un nouveau matériau cimentaire par alcalination du Métakaolin, pour la production de mortiers géopolymères ayant de bonnes caractéristiques physiques, mécaniques et impact environnemental moindre.

-Développement d'un plan statistique approprié pour étudier les effets des paramètres simultanément avec le minimum d'expérience nécessaire.

Pour cela, nous avons suivi les étapes suivantes :

1. Évaluer l'effet que la variation de la concentration en M_2O ($M=Na^+$ ou K^+), des rapports liquide/Solide et $Na_2SiO_3/NaOH$ sur les propriétés physico-mécaniques des mortiers étudiés.
2. Effectuer l'analyse statistique correspondante pour sélectionner les variables et les niveaux étudiés qui influencent le plus les propriétés physico-mécaniques des mortiers produits.

3. Synthétiser des géopolymères en utilisant comme matières premières le métakaolin et une solution alcaline de silicate de sodium et d'hydroxyde de sodium.
4. Évaluer la résistance à la compression (R_c), la résistance à la traction (R_t) et la masse volumique (ρ) des mortiers géopolymères à base de métakaolin.
5. Caractériser les géopolymères par diffraction des rayons X (DRX) et Identifier la morphologie des phases résultant MEB.

Chapitre I

Etude Bibliographique

I-1/ Introduction

Les ciments géopolymères sont des liants obtenus par l'activation d'une matière première aluminosilicate « Kaolin –Métakaolin-, Laitier, cendre volante... » avec une solution alcaline« NaOH, Silicate de Sodium $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, ...etc. » donnant naissance à un véritable liant résistant et durable [9].

Des travaux de recherche antérieurs ont montré que les liants géopolymères possèdent des propriétés mécaniques comparables, voire meilleures, à celles des liants Portland conventionnels ainsi qu'une bonne résistance à haute température et aux attaques chimiques. Néanmoins, les propriétés à l'état frais, telles que l'ouvrabilité et le temps de prise aussi bien que les propriétés physiques à l'état durci n'ont pas été profondément étudiées.

I-2/ Historique

L'activation alcaline a été initialement découverte par Purdon [9] à travers l'étude de l'effet de l'incorporation de l'hydroxyde de sodium (NaOH) sur une gamme de minéraux silico-alumineux dont le laitier de haut fourneau présente l'un de ces minéraux. En effet, en faisant le mélange d'un laitier (composée de 41% de CaO, 30% de SiO_2 et 20,5% Al_2O_3) avec du NaOH (5,5-7,5%), L'auteur a observé une résistance en compression de 27 MPa à 1 jour et de 72 MPa après 5 ans. Le mécanisme de durcissement du laitier activé est réagi par la dissolution de la silice et de l'alumine et par la précipitation de silicate de calcium hydraté (CSH) ou d'aluminates hydratés (Tableau I 1).

Dans les années 70, Davidovits [10] a développé le géopolymère par activation du kaolin et du métakaolin (MK) et déposa un brevet. Selon cet auteur Davidovits, le gel liant responsable de la prise du matériau a une structure en chaînes composée d'unités répétitives (monomères) à base de silice et aluminium d'où le nom de « géopolymère » ou polymère inorganique par analogie avec les polymères organiques.

Tableau I 1:Evénements marquants de la chimie des alumino-silicates

	Tamis moléculaire en zéolite	Activation alcaline laitier	Hydrosodalite Kaolin	Géopolymère
1930			1934 :Olsen Pays-Bas	
1940	1945 : Barrer (UK)	1940 :Purdon Belgique	1945 :US Bureau of standard (USA) 1949:Borchert Keidel Almagne	
1950	1953 : Barrer,White (UK)	1953 :Trief Cement (USA) 1957 :Glukovsky (Ukraine) Soil-silicate concrete		
1960			1963 :Howell usa 1964 : Berget al (USSR) 1969: Besson et al. (France)	
1970			1972 :Davidovits (France) Siliface Process	1976 : Davidovits (IUPAC terminologie) 1979 : Davidovits (France) Géopolymère

I-3/ Présentation des géopolymères

I-3-1/ Définition

Les géopolymères sont des polymères inorganiques alumino-silicatés obtenus par activation à température ambiante, d'une source alumino-silicatée à faible teneur en calcium par une solution d'hydroxyde alcalin [11]. Les géopolymères sont constitués d'un réseau de tétraèdres d'aluminates et de silicates liés entre eux par des atomes d'oxygène Ces matériaux sont souvent décrits comme précurseurs zéolitiques [12-13]. Cependant, la synthèse de zéolites nécessite un rapport

liquide/solide plus élevé conduisant à une cinétique réactionnelle et une cristallinité différente des géopolymères(figure I 1) [13].

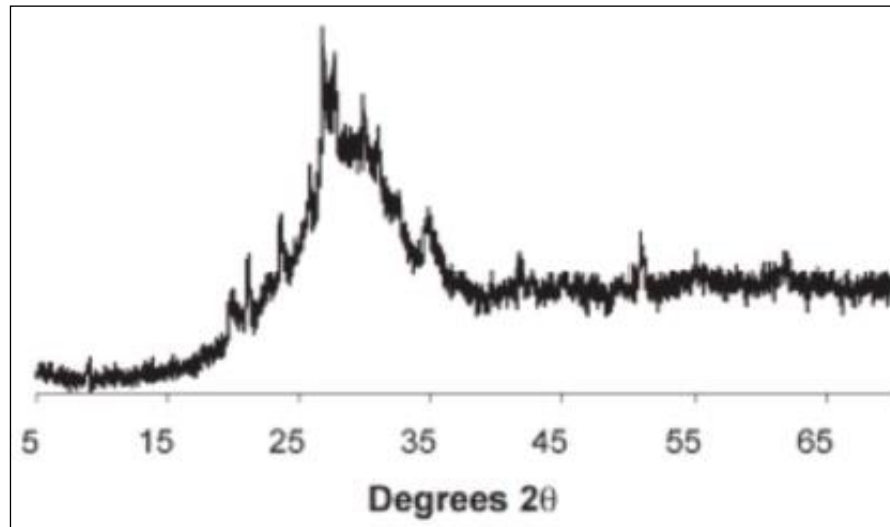


figure I 2: Diffractogramme d'un géopolymère à base de sodium [14].

I-3-2/ Terminologie et structure des géo polymères :

Le mot "géo polymère" a été inventé par Davidovits [14]. Le préfixe "geo" symbolise l'aluminosilicate inorganique basé sur des matériaux géologiques qui ont réagi avec une solution alcaline pour former un liant par une réaction de polycondensation. La terminologie proposée pour la structure des géopolymères classe les géopolymères en trois formes de base selon leur rapport Si/Al, à savoir le poly(sialate), le poly(sialate-siloxo) et le poly(sialate-disiloxo) comme le montre la figure I 2 [15]. Le géopolymère a une structure amorphe à semi-cristalline avec des réseaux polymériques Si-A-O-A-Al tridimensionnels.

Les tétraèdres SiO_4 et AlO_4 sont liés alternativement par le partage de tous les atomes d'oxygène, avec l'Al en coordination IV (1-2) [16,17]. Cela laisse une charge négative dans l'Al coordonné par IV, qui est ensuite équilibrée par des cations tels que Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , NH_4^+ et H_3O^+ . La présence de cations est importante pour maintenir la neutralité de la structure [18]. Cependant, on pense qu'en plus de jouer un rôle d'équilibrage des charges, l'incorporation de cations est

cruciale pour déterminer l'intégrité structurelle du produit final.[19], l'ion Na^+ affecte la fragilité des géopolymères.

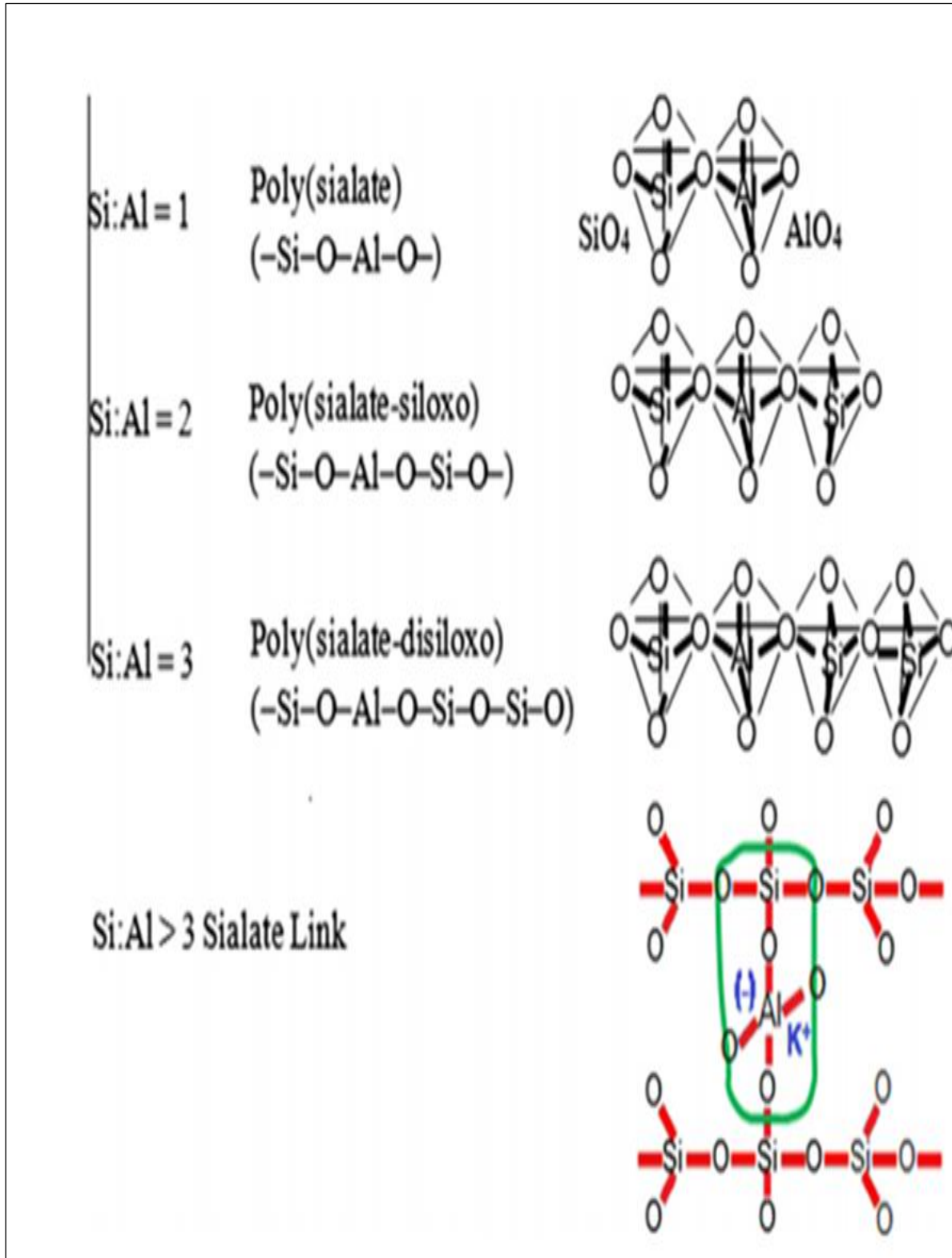
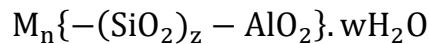


Figure I 3: Différents systèmes de géopolymères basés sur le nombre d'unités siloxo Si-A-O [15].

La formule empirique des géopolymères est donnée par la relation suivante :



Où M est un cation tel que K^+ , Na^+ ou Ca^{2+} ; n est le degré de polycondensation ;

Z=1,2, 3 ; w est la quantité d'eau de liaison.

I-3-3/Cinétique de réaction de la synthèse du géopolymère/Mécanisme de géopolymérisation

Le géopolymère est synthétisé par activation alcaline d'une poudre d'aluminosilicate solide et sa cinétique de réaction est différente de celle des réactions de ciment portland ordinaire [20]. Une compréhension détaillée de la cinétique de réaction est essentielle pour contrôler et ajuster avec précision le taux de condensation du géopolymère et les effets sur les propriétés des produits. Jusqu'à présent, de nombreuses recherches sur les processus de réaction ont été menées. Le premier modèle conceptuel de la géopolymérisation implique principalement trois processus [21] ; Le premier processus est la dissolution des matériaux d'aluminosilicate et la libération des monomères réactifs de silicate et d'aluminate $[Si(OH)_4]^-$ et $[Al(OH)_4]^-$, respectivement. Le second processus est l'étape de condensation, au cours de laquelle les monomères de silicate et d'aluminate réactifs se rejoignent par co-partage des atomes d'oxygène pour produire un système plus rigide que les gels initiaux (des oligomères). Au cours de cette étape, l'eau est expulsée de la structure en raison du processus d'hydrolyse. Le dernier processus est la polycondensation et la cristallisation des gels initiaux pour former des gels géopolymères. Les processus de géopolymérisation sont présentés par la figure I 3(a). Provis et al. ont ensuite développé un modèle détaillé pour la géopolymérisation du métakaolin et des cendres volantes sur la synthèse des géopolymères et des zéolithes, comme le montre schématiquement la figure I 3(b) [21].

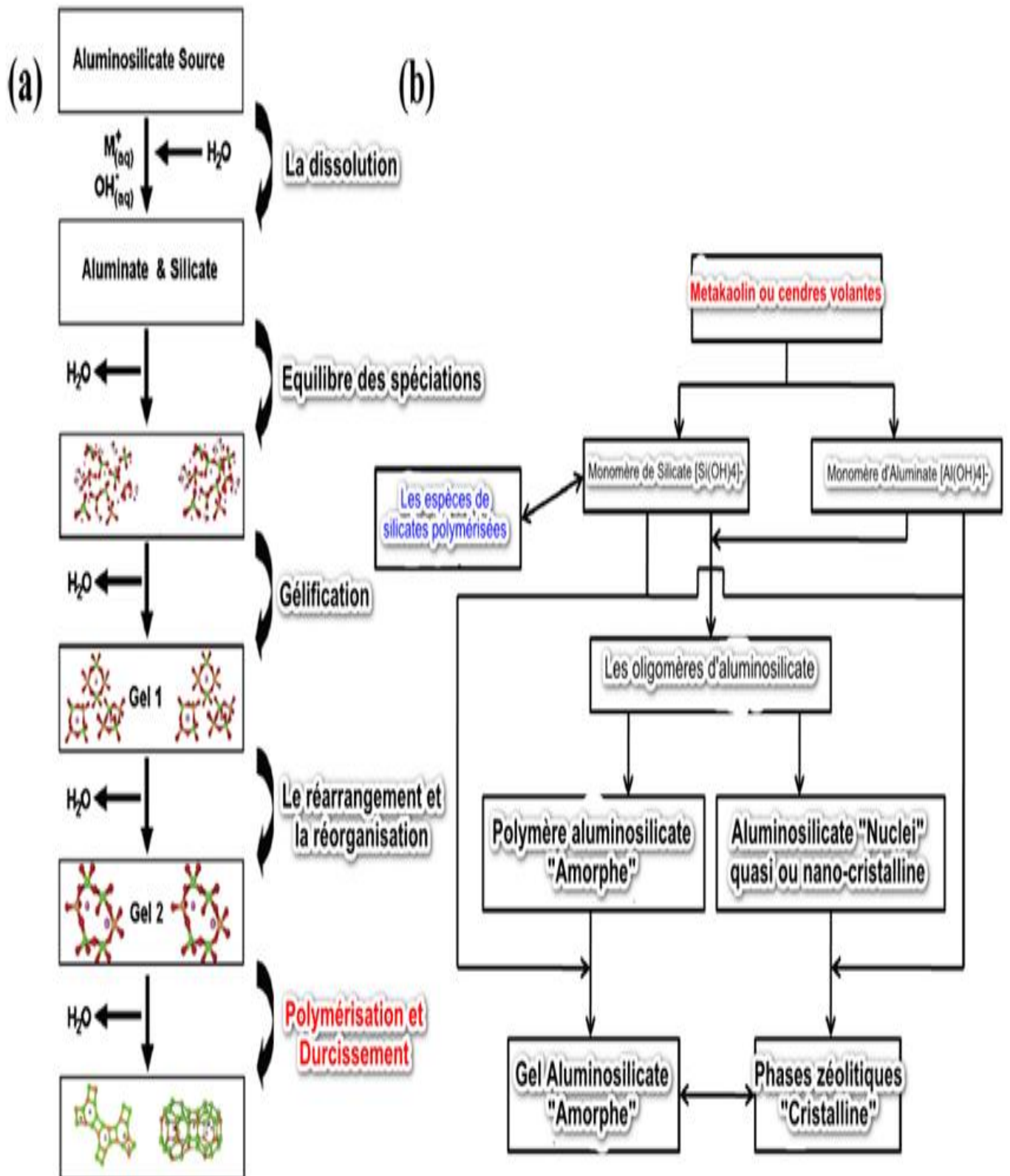


Figure I 3 : processus des réactions de géopolymérisation ;(a)modèle de Duxson ;(b) modèle Provis et al. [21].

Ce modèle comprend plus de détails concernant les oligomères de silicate, qui pourraient être incorporés dans la solution alcaline. Ces oligomères formés à partir de la polymérisation des monomères de silicate et d'aluminate se consolident ensuite en composant géopolymérique et en "noyaux" d'aluminosilicate (phase amorphe et phases nanocristallines). Ensuite, les gels géopolymériques et les zéolithes sont formés par la polycondensation de la phase amorphe et des phases nanocristallines avec les monomères de silicate restants, respectivement.

Les processus de géopolymérisation sont contrôlés par plusieurs facteurs, notamment la quantité de phase réactive dans le matériau source, la taille des particules, l'alcalinité du mélange, la température de durcissement et la quantité de silicate soluble [23]. La cinétique de réaction de la synthèse des géopolymères a été étudiée sous différents aspects, notamment la vitesse de réaction, le degré de réaction et le développement microstructural des gels de géopolymères avec diverses techniques analytiques [24]. ont révélé qu'il y a un déplacement d'un pic DRX de 19° à 22° 2θ dans le métakaolin à 25° à 28° 2θ dans le géopolymère résultant en raison de la formation de gels géopolymère [25]. Nasab et al [27]. ont trouvé que le centre d'un pic DRX s'est déplacé de $\sim 25^{\circ}2\theta$ dans le métakaolin à $\sim 28^{\circ}2\theta$ après géopolymérisation [26]. Ces études peuvent identifier qualitativement la formation de gels de géopolymère en raison de leur nature amorphe.

Des chercheurs ont développé un modèle de cinétique de réaction en utilisant la RMN solide Si_{29} et la diffractométrie des rayons X à dispersion d'énergie in-situ pour suivre le changement de microstructure du géopolymère pendant le processus de réaction [27,28]. En outre, le groupe de Zhang a mené des études expérimentales sur la cinétique de réaction des géopolymères à base de métakaolin avec un calorimètre isotherme conducteur (ICC) [29,30]. Dans le processus de géopolymérisation, trois pics ICC ont été observés correspondant aux trois étapes suivantes. Le premier pic est le résultat de la chaleur libérée par la dissolution du métakaolin dans des solutions alcalines ; le second pic est causé par une autre réaction exothermique, suggérant la polymérisation des monomères silicates et aluminates pour former des gels de géopolymère ; le troisième pic, généralement

beaucoup moins intense s'il apparaît, est attribué à la réorganisation des gels de géopolymère. Ce modèle de processus de réaction est cohérent avec les modèles conceptuels de Duxson et Provis et al. De plus, il y a aussi d'autres techniques d'essai utilisées pour étudier la cinétique de réaction de la géopolymère, y compris La spectroscopie par transformée de Fourier (STF-IR), Si29 RMN-MAS, MEB-EDX et rhéologie [31-32], etc. De nombreuses études et efforts ont été consacrés à la compréhension du processus de géopolymérisation. Cependant, en raison de la grande influence des propriétés des matières premières et d'autres facteurs de synthèse sur la géopolymérisation, les connaissances rapportées dans la littérature ne peuvent pas être directement appliquées aux études sur la géopolymérisation d'autres matières premières.

Synthèse :

Les réactions de géopolymérisation restent à ce jour, complexes et mal définies.

Il est cependant admis que la formation des géopolymères procède selon un mécanisme de dissolution/restructuration/polymérisation conduisant à un matériau solide.

Le géopolymère apparaît comme un matériau amorphe ou semi-cristallin aux rayons X avec un dôme de diffusion centré autour de 29°, mettant en évidence le caractère amorphe ou quasi-amorphe du matériau.

I-3-4/ Terminologie et structure chimique des géopolymères

Les matériaux géopolymères sont des aluminosilicates désignés sous le terme poly(sialate) et sont la réciproque inorganique des polymères organiques. Sialate est une abréviation de silico-oxo-aluminate et le réseau des géopolymères encore appelé réseau sialate est constitué par des tétraèdres SiO_4 et AlO_4 alternativement liés entre eux par des atomes d'oxygène. Leur structure amorphe à leur pourcentage important en matières aluminosilicates [28].

1-3-5/ Matières premières employées pour l'élaboration des géopolymères

La synthèse d'une matrice géopolymère nécessite deux constituants fondamentaux : la matière première aluminosilicate et la solution d'activation alcaline. Depuis l'invention des matériaux alcali activés, les recherches sur les précurseurs aluminosilicates ainsi que sur les solutions d'activation sont activées, les recherches sur les précurseurs aluminosilicates ainsi que sur les solutions d'activation sont considérablement développées en particulier durant les deux dernières décennies où plusieurs combinaisons des matières premières et des activateurs alcalins ont été proposées en se basant généralement sur leur disponibilité et sur leur performance [29].

I-4/ Types de matières premières alumino-silicates

La kaolinite et la métakaolinite sont les premiers matériaux utilisés comme sources d'alumino-silicate pour la synthèse de géopolymères Xu et al. [29]. ont montré qu'en plus de kaolin ou de métakaolin, il existe un grand nombre de matériaux alumino-silicatés naturels qui peuvent être utilisés pour synthétiser des matériaux géopolymères (figure I 4).

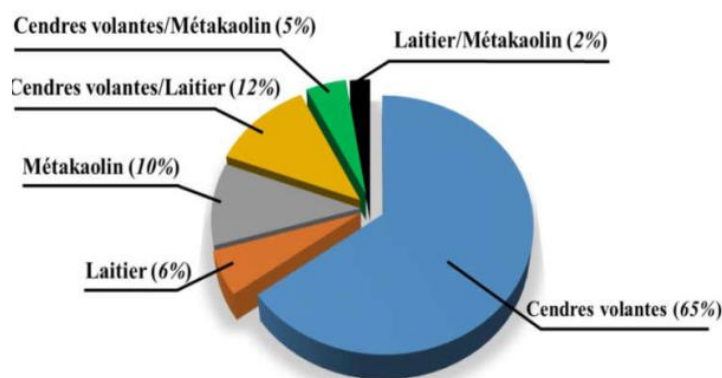
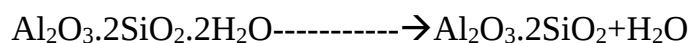


Figure I 5: Utilisation des matières premières aluminosilicates dans des travaux récents [29].

On peut citer : le pyroxène, la sodalite, l'andalousite, l'illite et l'anorthite [29]. En plus de ces minéraux, de nombreux autres matériaux riches en (SiO₂) et (Al₂O₃) peuvent également être utilisés pour formuler des matériaux géopolymères (pâte, mortier ou béton), tels que les cendres volantes, les pouzzolanes et les laitiers [29].

I-4-1/ Le Métakaolin

Le métakaolin est un matériau pouzzolanique obtenu par la calcination de l'argile kaolinite à des températures comprises entre 500 et 900 °C [28], en fonction de la pureté et l'ordre/désordre de l'argile de départ. Cette température est suffisamment élevée pour éliminer l'eau liée à la structure argileuse, mais pas assez pour conduire à la formation de mullite [28]. Le kaolin peut être extrait directement des gisements naturels, ou obtenu en tant que composant de résidus miniers ou de déchets de l'industrie du papier. De plus, il est disponible partout dans le monde [28]. Le processus de calcination est important pour la production de matières pouzzolaniques hautement réactives. L'eau est extraite de l'argile kaolinite (Al₂O₃.2SiO₂.2H₂O) et la structure du matériau s'effondre, ce qui résulte en un aluminosilicate amorphe (Al₂O₃.2SiO₂) appelé métakaolin ou métakaolinite. Ce processus, nommé déshydroxylation, peut se traduire par l'équation proposée par Biljana et al. [28]:



La calcination du kaolin a fait l'objet d'un grand nombre d'études. Il a été constaté que les principaux paramètres qui influent de manière significative sur le processus de déshydroxylation sont la température, la durée et la vitesse de chauffage, la vitesse de refroidissement et les conditions ambiantes. La perte de masse résultant de la déshydroxylation de la kaolinite pure (39,5% Al₂O₃, 46,5% SiO₂ et 14% H₂O) à l'atmosphère ambiante est d'environ 14% [28]. Comme il est montré dans la figure 1.5, la morphologie du métakaolin est composée d'un empilement de couches alternées de silicates et d'aluminates, dans lesquelles le silicium a un nombre de coordination de 4 (tétraédrique), alors que les nombres pour l'aluminium sont de 4,

5et6.

La réactivité du métakaolin dépend de sa finesse, sa pureté et sa cristallinité, caractéristiques pour lesquelles la température de calcination joue un rôle prépondérant. Il est largement accepté que les particules du métakaolin doivent être inférieures à 5 μm , avec une taille de grain d'argile de l'ordre de 20 nm [28].

I-4-2/ Les Kaolins

A- Définition: Le mot kaolin, d'origine chinoise, vient de "Kaoling", nom d'une colline située à proximité de Yaochao-Fu dans la province de Kiangsi, où cette matière blanche et plastique a été exploitée à partir de 210 ans avant Jésus-Christ [30]. Les kaolins sont des roches composées en grande partie des minéraux du groupe du kaolin, qui sont la Kaolinite, l'Halloysite, la Dickite et la Nacrite ($d = 7 \text{ \AA}$). Le minéral le plus commun des kaolins est la kaolinite. Les autres éléments du groupe du kaolin sont relativement rares, bien que quelques occurrences à la Halloysite, la Dickite, et à la Nacrite ont été exploitées [30].

B- Formation du kaolin : La plupart des argiles et minéraux argileux proviennent de la transformation des silicates primaires ou des roches volcaniques, comme le cas des kaolins de Milia à Jijel (Est Algérien), sous l'influence de processus physico-chimiques impliquant les eaux de surface de l'écorce terrestre.

C-Transformation thermique du kaolin (La calcination)

- 1- Déshydratation : Il s'agit de l'élimination de l'eau physiquement liée (évaporation de H_2O libre).
- 2- Déshydroxylation : Il s'agit de la réaction au cours de laquelle les hydroxyles structuraux sont éliminés de la kaolinite. Il se forme une phase appelée métakaolinite.
- 3- Recristallisation : Dans cette phase La Métakaolinite subit un réarrangement structural, elle se transforme en mullite : $3\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$.

I-5/ Caractéristiques des métakaolins

Compositions chimique et minéralogique : Les ultrafines d'origine naturelle étant issues de roches, les oxydes majoritairement représentés sont les oxydes de calcium, de silicium, d'aluminium et de fer.

Les métakaolins contiennent principalement de l'oxyde de silicium (entre 50 et 55 %) et de l'oxyde d'aluminium (entre 40 et 45 %).

À l'issue de leur fabrication, la plupart des métakaolins présente une granulométrie suffisante pour être classés dans la catégorie des ultrafines.

L'emploi d'ultrafines dans les bétons est, la plupart des métakaolins présente une granulométrie suffisante pour être classés dans la catégorie des ultrafines.

L'emploi d'ultrafines dans les bétons est assujetti aux conditions suivantes :

- une demande en eau aussi faible que possible pour ne pas pénaliser la rhéologie des bétons ;
- un diamètre moyen (D50) faible, si possible inférieur ou égal à 5 μm ;
- une quantité de matière organique aussi faible que possible ;
- l'absence d'éléments considérés comme nocifs pour la santé et l'environnement (métaux lourds, composés organiques volatils...) ;
- une teinte claire de préférence ;
- une large disponibilité (en termes de localisation et de quantité) ;
- des garanties apportées par le fournisseur quant à la régularité des caractéristiques physico-chimiques ; il s'agit d'un point fondamental car une modification par exemple de la granularité ou de la teneur en composés organiques peut avoir des conséquences importantes sur la rhéologie et donc sur les performances finale du béton.

L'incorporation d'ultrafines telles que les métakaolins dans la formulation des bétons présente un double avantage. D'une part, un effet physique est apporté par l'amélioration du squelette granulaire grâce à la complémentarité de la granulométrie des métakaolins par rapport à celles des autres constituants du béton.

D'autre part, l'effet physico-chimique relatif à la formation de produits d'hydratation permet d'augmenter les propriétés mécaniques et de durabilité.

La caractérisation du métakaolin comprend généralement des analyses thermogravimétriques (ATD/ATG), des essais de spectroscopie infrarouge (FTIR) et des observations microstructurales à l'aide d'un MEB [30] figure I 5.

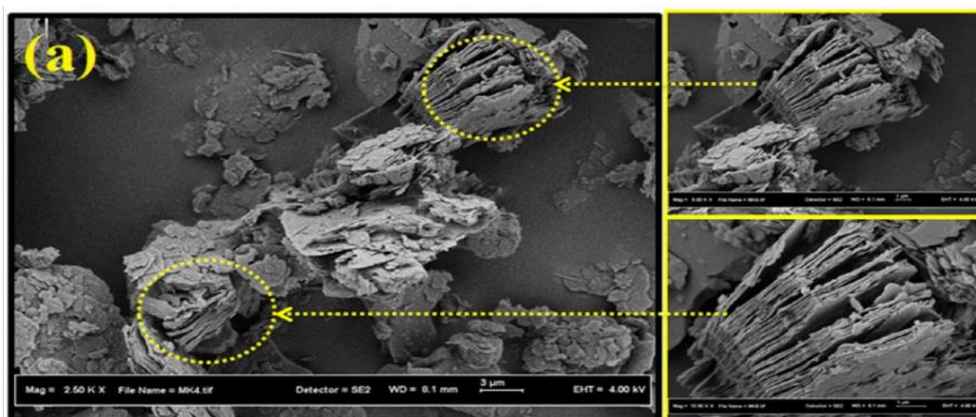


figure I 6 : Images MEB du métakaolin [30].

I-6/ Nature de la solution d'activation alcaline

Les activateurs alcalins sont le deuxième composant essentiel pour la synthèse des géopolymères. De manière générale, les activateurs utilisés pour activer un précurseur aluminosilicate sont des hydroxydes alcalins, des silicates alcalins ou des mélanges des deux pour contrôler le niveau d'alcalinité, représenté souvent par des rapports molaires. Glukhovsky [4] a classé les activateurs par leur composition chimique où on distingue six groupes, Parmi tous ces activateurs, l'hydroxyde de sodium et les solutions de silicate de sodium sont les plus souvent utilisés dans la littérature. Les solutions à base de potassium sont rarement utilisées puisqu'elles ne sont pas assez disponibles dans le marché d'une part, et que leur prix est relativement élevé d'autre part.

I-6-1/ Hydroxyde de sodium

L'hydroxyde de sodium ou soude caustique, est l'un des composés les plus utilisés dans l'industrie chimique avec l'acide sulfurique et la soude commerciale. Il y a difficilement un composé chimique simple qui ne nécessite pas un ou plusieurs de ces trois composés chimiques pour sa production [33]. La soude caustique est produite par l'électrolyse d'une saumure (eau saturée en sel). Ce procédé est responsable du dégagement de la majeure partie de l'énergie (95%) nécessaire pour la production de la soude. Cette base forte est communément utilisée pour activer les matériaux qui permettent de former les géopolymères.

Du point de vue environnemental, la production de NaOH contribue aussi au réchauffement climatique. Selon P. Duxson et al., 2007b [34], une tonne de NaOH produite, émet environ une tonne de CO₂. Quant à Turner et Collins, [35], ils estiment à 1.9 tonne la quantité de CO₂ émis par une tonne de NaOH produite. Cependant, en raison de la très faible quantité de NaOH nécessaire pour activer les matériaux, son impact environnemental est négligeable par rapport à la quantité de ciment nécessaire pour élaborer des bétons à base de ciment Portland ordinaire.



Figure I 7 : Étapes du cycle de vie considérées pour la production de NaOH

Dans la figure 16 on montre les étapes du cycle de vie pour la production de NaOH. L'hydroxyde de sodium anhydre a une densité de 2,13 g/cm³ à 20°C et un point de fusion de 318°C. Il est très soluble dans l'eau avec une solubilité de 1090 g/l à 20°C. La dissolution de NaOH dégage une grande quantité de chaleur avec une augmentation de la température jusqu'à atteindre une température proche de celle du point d'ébullition de l'eau, soit 100°C, risquant ainsi de provoquer des éclaboussures dangereuses. C'est un produit qui doit donc être manipulé avec beaucoup de précautions (gants, lunettes de protection, blouse, etc.).

I-6-2/Silicate de sodium

Le silicate de sodium se présente sous une forme solide ou liquide. La forme la plus utilisée pour l'activation alcaline est la forme liquide (solution de silicate de sodium). Elle est obtenue par dissolution sous pression à des températures de 140-160°C de silicates de sodium cristallins fabriqués à haute température ($\approx 1400^\circ\text{C}$) à partir de carbonate ou de sulfate de sodium et de sable de silice. Elle peut être aussi préparée par attaque à chaud de produits siliceux par de la soude concentrée. Les étapes du cycle de vie considérée pour la production de silicate de sodium sont montrées dans la figure 1 7.



Figure I 8: Étapes du cycle de vie considérées pour la production de silicate de NaOH [35]

Les solutions de silicate de sodium sont caractérisées par le rapport molaire n $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ souvent noté n . Leur domaine d'application dépend fortement de la valeur de n qui peut varier de 0,25 à 2,5 pour les solutions commerciales [33]. La viscosité de la solution est d'autant plus élevée que le rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ augmente. C'est un composé qui intervient dans divers domaines, notamment dans l'industrie du ciment, dans les réfractaires, dans l'industrie textile, etc.

Les différentes études menées jusqu'à présent sur l'activation alcaline des matériaux ont montré que les solutions de silicate alcalin de faible rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ sont les activateurs les plus efficaces pour l'obtention de géopolymères de meilleures performances mécaniques. Cela n'est possible qu'en ajoutant du NaOH à la solution commerciale afin d'augmenter le pH de la solution et rendre

plus réactive les espèces silicatées qui jouent un rôle important dans la formation du gel géopolymérique.

Comme tout composé basique et en raison de son caractère corrosif, la manipulation de la solution de silicate de sodium doit se faire en prenant des précautions.

I-7/ Méthodes de caractérisation des matériaux

Diverses méthodes de caractérisation peuvent être utilisées pour identifier les caractéristiques amorphes et semi-cristallines des matériaux géopolymériques. Elles sont décrites dans les sections suivantes.

. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est un outil important pour identifier, caractériser et quantifier les minéraux. Elle est largement utilisée pour l'examen des matériaux cristallins. Les longueurs d'onde des rayons X vont de 0,1 à 20 Å, ce qui est de l'ordre des cellules unitaires atomiques [37]. Lorsqu'un rayon X interagit avec des structures atomiques de même grandeur, il est diffracté. Les rayons X diffractés sont représentés par des pics, des halos diffus ou une combinaison des deux pour les matériaux cristallins, amorphes et semi-cristallins respectivement [38]. la figure I 8 et I 9.

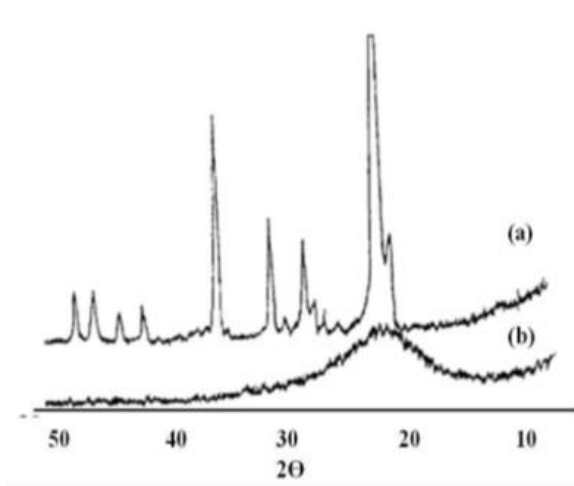


Figure I 9: DRX pour (a) le SiO₂ cristallin et (b) le SiO₂ non cristallin [41].

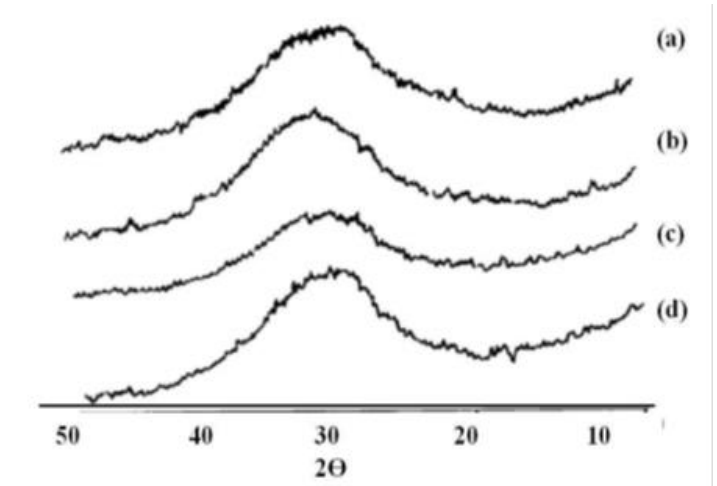


Figure I 10: DRX pour (Na, K)-PSS (a et b),

Le DRX ne peut pas être utilisée uniquement pour caractériser les structures des géopolymères en raison de leur nature amorphe inhérente ; cependant, c'est un outil utile qui donne une indication pour savoir si oui ou non un matériau peut être un géopolymère justifiant un examen plus approfondi.

I-8/ Facteur affectant les propriétés des géopolymères argileux

La formation des géopolymères est influencée par des paramètres tels que le contenu solide ou liquide initial, la taille des particules, la quantité de phases réactives, la composition chimique et les types d'aluminosilicates, les types de silicate métallique, la concentration en alcali, les régimes de durcissement, la teneur en charges ou en additifs ainsi que la teneur en eau.

I-8-1/ Concentration de l'alcalin

la concentration en alcalin qui affecte de manière significative les propriétés physiques et mécaniques des géopolymères. L'alcalin favorise la solubilité et la dissolution des aluminosilicates et accélère également la vitesse de réaction de géopolymérisation [55]. La concentration de l'alcalin dépend du pH et détermine le nombre d'ions nécessaires au processus de dissolution. En général, l'augmentation de la concentration de NaOH dans la gamme de 4 à 12 M augmente la résistance

des géopolymères à base de métakaolin. Grâce à l'analyse DRX, la quantité de phases amorphes augmente avec la concentration de NaOH (Figure I 10) [64,67]. La vitesse d'évolution de la chaleur de réaction augmente avec l'augmentation de la concentration en alcalin. Une vitesse d'évolution de la chaleur plus élevée suggère une alcalinité optimale pour la dissolution des matériaux sources [55,66]. Pendant la réaction, l'ion Na^+ et l'ion OH^- seront couplés. Dans les échantillons à faible teneur en sodium, il n'y aura pas assez d' OH^- pour dissoudre complètement Si^{4+} et Al^{3+} des aluminosilicates, ni assez de Na^+ pour permettre une géopolymérisation complète. En conséquence, la résistance à la compression du géopolymère est faible [56]. Malgré la conclusion ci-dessus, plusieurs chercheurs ont convenu qu'une alcalinité élevée est préjudiciable à la résistance des géopolymères. La résistance des géopolymères augmente avec la concentration de NaOH et diminue après une concentration optimale. Par exemple, d'après Zuhua et al [66], la concentration optimale de NaOH pour élaborer des mortiers de géopolymères à base de métakaolin est de 9 M. Au-delà de cette valeur optimale, la réaction de polymérisation est indésirable (figure I 10).

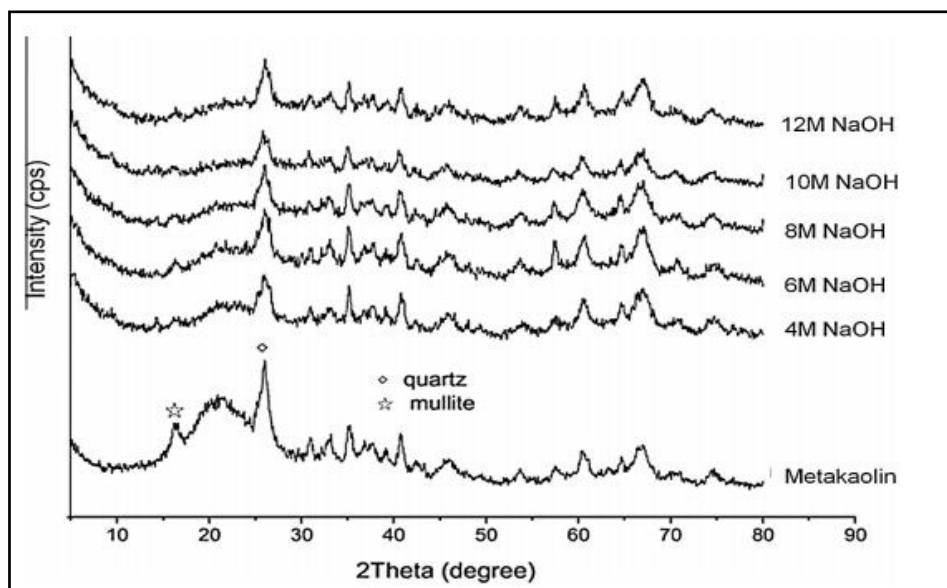


Figure I 11 : Diffractogrammes DRX de métakaolin et des géopolymères correspondants synthétisés avec différentes concentrations de NaOH et durcis à température ambiante (20 °C) pendant 60 min et à 65 °C pendant 10 h supplémentaires [67].

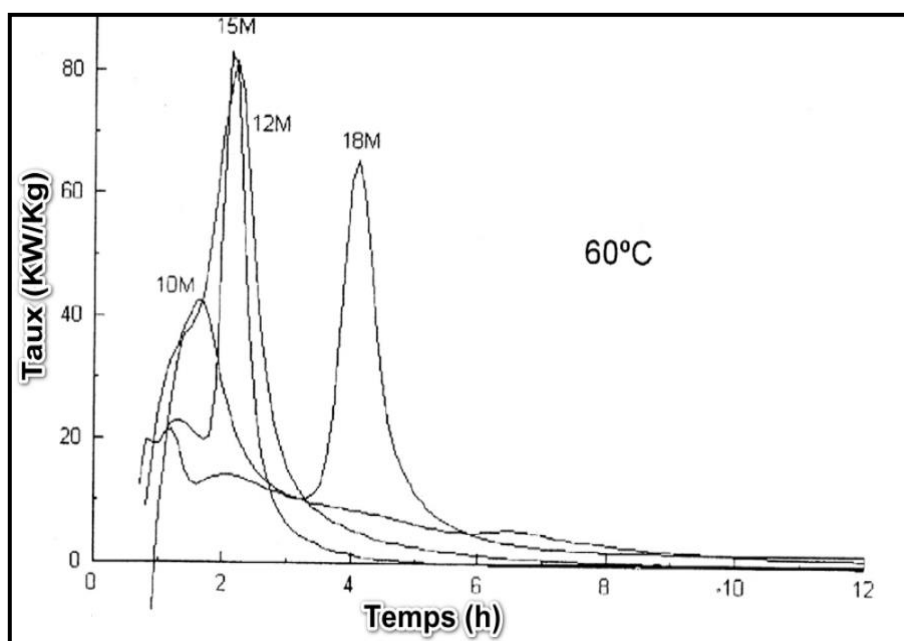


Figure I 12: Courbes calorimétriques de géopolymères avec métakaolin/Ca(OH)₂ = 1,1

Une forte concentration de solution de NaOH est très visqueuse, ce qui pourrait perturber la lixiviation des ions Si et Al des sources d'aluminosilicates, la

précipitation prématurée des gels de géopolymères et la détérioration des propriétés mécaniques du produit final en raison des restes de matériaux précurseurs [71]. Contrairement à l'observation d'Alonso et Palomo [57], l'augmentation de la concentration de NaOH réduit le taux de polycondensation figure 11. La gamme de concentration de NaOH appliquée est légèrement plus élevée que les autres (10-18 M). On pense que l'augmentation de la concentration retarde le processus de polymérisation car une grande quantité d'ions dissous dans une solution hautement alcaline provoque la saturation et limite le contact entre les espèces polymérisées et la formation de structures coagulées [57]. Ceci a été confirmé par Singh et al [65] qui ont déclaré qu'un environnement fortement alcalin, avec plus de 30 % en moles de la teneur totale en Na_2O , n'est pas recommandé. Il est également rapporté que le taux de géopolymérisation est associé au taux de durcissement du géopolymère. D'après Steveson et Sagoe-Crentsil [60], les géopolymères de métakaolin ne se durcissent pas à 6 M alors qu'une prise rapide a été remarquée à 13 M de solution de NaOH. Les géopolymères deviennent plus denses et présentent une surface plus lisse avec l'augmentation de la concentration en alcalin (7-12 M). Ceci est accompagné par l'augmentation de la résistance mécanique. Une forte concentration d'alcalin favorise une prise rapide et, par conséquent, ne laisse pas assez de temps pour la dissolution et une grande quantité de matière n'ayant pas réagi dans le produit final. En revanche, il a également été signalé que le temps de prise était plus long lorsque la concentration de NaOH augmentait. Dans ce cas, des laitiers de haut fourneau et une solution de KOH ont été utilisées et il a été expliqué que le KOH diminue la viscosité du système géopolymère et donc conduit à une prise plus lente [18]. De plus, la maniabilité du géopolymère varie avec la concentration de l'alcalin utilisé. Comme mentionné précédemment, l'augmentation de la concentration de l'alcalin conduit à une vitesse de prise plus rapide et la vitesse de prise est liée à l'ouvrabilité des pâtes. En d'autres termes, l'augmentation de la concentration en alcalin diminue l'ouvrabilité des pâtes géopolymères. Cependant, l'étude sur l'effet de la concentration de l'alcalin sur l'ouvrabilité des géopolymères de métakaolin a été moins rapportée. Dans le cas des géopolymères à cendres volantes, l'augmentation de la concentration diminue l'ouvrabilité [72,73]. Une faible

résistance à la compression a été rapportée pour les concentrations faibles et élevées des alcalins. Ceci est également remarqué dans les systèmes géopolymères basés sur les cendres volantes et les laitiers [18,74]. Il est important de noter que la concentration en alcalin doit être suffisante pour équilibrer les réseaux de géopolymères sans être excessive pour causer la formation de carbonate de sodium nuisible à cause de la carbonatation [75].

I-8-2/ Rapports solides/liquides

Lors de la formation des géopolymères, la teneur en solides représente les aluminosilicates et la teneur en liquide est le réactif alcalin. Le rapport S/L est important car il régit la quantité de solides et de liquide pour obtenir un mélange homogène, ce qui affecte directement la maniabilité, la dissolution, la réaction de géopolymérisation et finalement la résistance du produit final. En résumé, le rapport S/L optimal pour les géopolymères à base des argiles calcinées, en particulier les géopolymères à base de métakaolin, est de 0,80 [11,66,76]. Le rapport S/L a un effet énorme sur la maniabilité de la pâte géopolymère. L'augmentation du rapport S/L diminue l'ouvrabilité. Selon Xiao et autres [55], un rapport S/L supérieur à 2.0 a pour conséquence une faible ouvrabilité des géopolymères de métakaolin. D'autre part, un rapport S/L faible retarde la réaction de géopolymérisation. Une tendance similaire à la maniabilité a été rapportée par Fernandez-Jimenez et Palomo [77] pour les géopolymères de cendres volantes avec des rapports S/L croissants. Cependant, un rapport S/L plus élevé peut être toléré par les géopolymères à cendres volantes. Un milieu liquide élevé (faible rapport S/L) entrave l'interaction particule-particule des matériaux sources en raison de la grande distance inter-particules et de la faible interférence des particules et améliore ainsi la maniabilité de la pâte géopolymère [51]. Le rapport S/L similaire pour les géopolymères de cendres volantes et de métakaolin n'a jamais pu être atteint en raison de la limitation de l'ouvrabilité. Il est important de noter que la demande en eau est également affectée par la finesse des matériaux de base. En fait, le métakaolin a une demande liquide plus élevée que les cendres volantes. Cela est dû à la différence de forme des

particules, le métakaolin ayant une structure en couches alors que les cendres volantes ont une forme sphérique. La structure en couches restreint la mobilité des particules pendant le mélange et les rend donc moins maniables. En temps voulu, le géopolymère de métakaolin nécessite toujours un rapport S/L plus faible que les géopolymères de cendres volantes afin d'obtenir un mélange homogène. Par exemple, Kong et autres [11] ont recommandé des rapports S/L optimum de 0.80 et 3.0 dans la préparation des géopolymères de métakaolin et de cendres volantes, respectivement. La limitation de l'ouvrabilité de la pâte géopolymère influence directement le volume de vide et la porosité du géopolymère et donc la résistance du produit final [54]. De plus, la dissolution accélérée des aluminosilicates est favorisée à un rapport S/L plus faible, comme le montrent Zuhua et al. Bien que la lixiviation des aluminosilicates ait pu être améliorée en augmentant la concentration de NaOH, elle a été limitée par l'abaissement du processus de polycondensation à une concentration extrêmement élevée, comme indiqué ci-dessus. Malgré cela, des rapports S/L plus élevés de 3 [67] ont été signalés précédemment, tandis que certains ont suggéré un rapport S/L compris entre 1 et 5 [78].

I-8-3 / Rapports des réactifs alcalins

La géopolymérisation est une large gamme de rapports $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ a été conclue sur la base d'une étude précédente, allant de 0,24 à 2,2. Wang et al [67] ont recommandé le rapport $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ de 0,24 pour les géopolymères de métakaolin avec une résistance à la compression ultime de 59 MPa. D'autre part, Pelisser et ses collègues [79] ont utilisé la gamme supérieure du rapport $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ (1,0 ; 1,6 et 2,2) pour produire des géopolymères de métakaolin. La résistance la plus élevée (64 MPa après 7 jours) a été atteinte à 1,6. La résistance la plus faible a été obtenue avec un rapport de 1 où la matrice du géopolymère est poreuse figure I 12. Ce résultat a été confirmé par Poowancum et Horpibulsuk [80]. La proportion de solution de NaOH et de Na_2SiO_3 liquide utilisée pour formuler des mortiers géopolymères est importante. Cela est dû au fait que le NaOH agit comme dissolvant tandis que le Na_2SiO_3 agit comme liant dans la réaction de pour un

géopolymère basé sur un sédiment d'argile calcinée. Cependant, en utilisant l'argile sédimentaire, le rapport optimal a été rapporté à 0,5 avec une résistance de 27 MPa (figure I 13) La résistance est inférieure à celles obtenues pour les géopolymères à base de métakaolin, ce qui pourrait très probablement être dû à la réactivité plus faible des sédiments argileux par rapport au métakaolin. À 1,0, on s'attendait à ce que le NaOH et le Na_2SiO_3 soient insuffisants pour la dissolution complète et la formation du liant, respectivement. Dans l'ensemble, une augmentation du rapport des réactifs alcalins augmente la résistance des géopolymères. L'augmentation de la teneur en Na_2SiO_3 favorise le processus de polymérisation qui conduit à un produit de réaction avec une résistance mécanique plus élevée [53]. Les rapports de réactifs alcalins déterminent l'étendue et la vitesse de la réaction de géopolymérisation [61]. Cependant, à un certain taux élevé, l'ouvrabilité de la pâte est limitée et provoque une diminution ultérieure de la résistance. Selon Pinto [64], les géopolymères de métakaolin pouvaient difficilement être mélangés à un rapport inférieur à 0,85. Ceci est très probablement dû à la nature visqueuse du Na_2SiO_3 liquide et conduit à une pâte géopolymère collante [51]. L'augmentation du rapport $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ jusqu'à 1,5 est bénéfique pour le développement de la résistance des géopolymères zéolitiques [21]. Il est important que le choix du rapport des réactifs alcalins dépende de la maniabilité du mélange de géopolymères. Habituellement, les géopolymères argileux utilisent une gamme plus étroite et plus basse de rapport de réactifs alcalins.

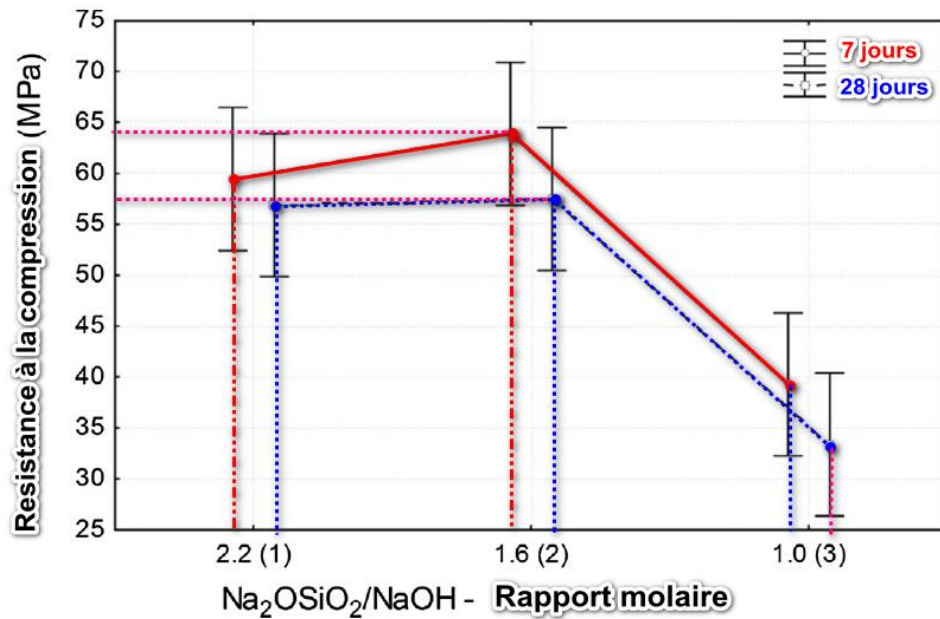


Figure I 13: Résultats de la résistance à la compression des géopolymères de métakaolin avec différents rapports de réactifs alcalins [79].

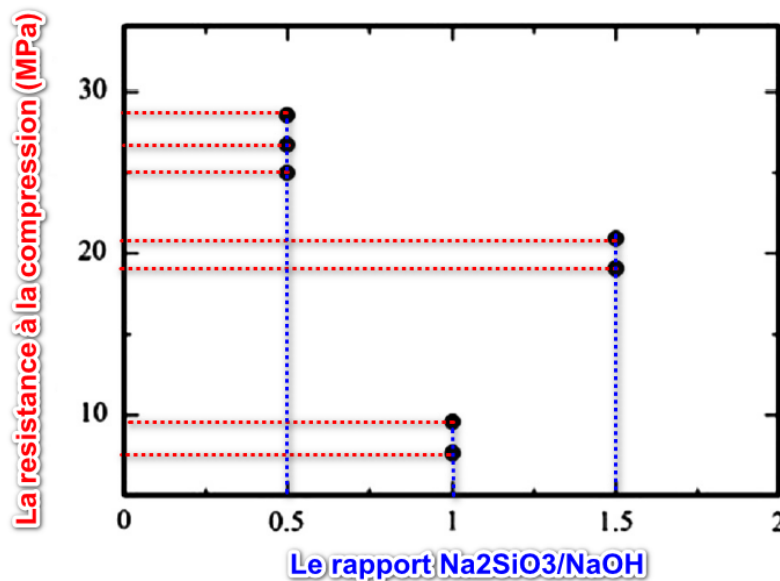


Figure I 14: Résistance à la compression des géopolymères d'argile sédimentaire calcinée à différents rapports de réactifs alcalins [80].

Pour les géopolymères à cendres volantes, les rapports de réactifs alcalins dans la gamme de 0,05-3,00 et 0,40-2,50 ont été utilisés [77, 81,82]. Ceci est dû à la forme sphérique des particules qui minimise la friction entre les particules [83] et diminue le rapport surface/volume [84] et augmente ainsi la maniabilité des mélanges.

I-8-4/ Traitement de cure :

Les géopolymères sont généralement durcis à température ambiante ou légèrement plus élevée après avoir été mélangés. Normalement, la température de durcissement est de préférence inférieure à 100 °C. C'est ce que reconnaissent la plupart des chercheurs. Par exemple, Davidovits [2] a proposé une température de durcissement entre 60 °C et 95 °C. À 75 °C, la formation des géopolymères est presque terminée après 4 heures de durcissement et atteint une résistance à la compression satisfaisante de 39,8 MPa, sans aucun traitement secondaire par la suite [44]. En général, un durcissement adéquat est nécessaire pour obtenir de meilleures performances mécaniques et de durabilité [62]. La chaleur est bénéfique pour augmenter la vitesse de réaction en accélérant la dissolution des espèces de silice et d'alumine des aluminosilicates et en facilitant le processus de polycondensation et le durcissement de la matrice géopolymère [57,71, 54, 85]. En d'autres termes, la chaleur est nécessaire pour dépasser l'activation thermique de la réaction afin d'initier la réaction de géopolymérisation. Malgré l'augmentation de la résistance mécanique avec l'augmentation de la température de durcissement, cela peut causer une chute de résistance pour des températures trop élevées ou pour une durée d'exposition trop longue. Une température de durcissement élevée contribue à une résistance initiale élevée, mais elle peut aussi détériorer la résistance à long terme [58]. D'après une étude de Xiao et al [55], le durcissement de 20 °C à 50 °C a favorisé la vitesse de réaction du processus de géopolymérisation(figure 1 14) Le durcissement à température ambiante est très lent alors que le durcissement à 50° C ne favorise pas le développement de la résistance. Ceci est probablement dû à la formation rapide de la structure géopolymère à la surface des particules qui empêche la dissolution des aluminosilicates [66]. La température optimale est de 35 °C. Rovnanik [68] a expliqué que la température de durcissement élevée conduit à la formation de larges pores qui affecte négativement la résistance des géopolymères. La figureI 14 montre les résultats obtenus par Rovnanik [68]. Le durcissement à 60 °C et 80° C conduit à des produits de haute résistance, mais la résistance à 28 jours est réduite. Au contraire, les géopolymères traités à 20°C ou

40° C montrent une augmentation de la résistance de 1 à 28 jours de test. Ceci a été confirmé par Zuhua et al. [88]. Cependant, si les géopolymères étaient durcis dans l'eau (20 ± 2 °C), une faible résistance était obtenue. On pense que cela est dû à la lixiviation des espèces dissoutes à la surface des géopolymères [66]. De plus, le durcissement à haute température augmenterait certainement la tendance à la fissuration des produits géopolymères. Ceci est dû à la perte rapide d'eau et réduit la porosité ouverte [85]. La vaporisation rapide de l'eau de mélange évite le développement de la résistance désirée [63]. Pour cette raison, il est toujours recommandé de sceller les échantillons de géopolymère à la surface exposée pendant le processus de durcissement. Une petite quantité d'eau structurale est nécessaire pour être retenue dans la structure afin d'éviter les fissures et de maintenir l'intégrité structurale [52,86]. Selon Zuhua et autres [58], l'eau qu'est libérée à la surface du géopolymère par capillarité conduira aussi à une réduction de l'eau structurale même dans un environnement protégé. D'après Perera et al. [85], des géopolymères de métakaolin sans fissures ont été obtenus à une humidité relative ambiante et contrôlée avec un chauffage doux (40-60°C). Le développement de la structure ou des réseaux de géopolymères varie avec le temps de durcissement. La figure I 14 révèle les microstructures des géopolymères durcis à 65° C pendant 1 h, 4 h, 48 h et 72 h. En plus du temps de durcissement, les microstructures montrent la formation d'une phase amorphe et la densification de la matrice figureI 15. Le temps de durcissement optimal rapporté était de 72 h à 65°C [87]. Pour les géopolymères à base de boue rouge et de cendre de balle de riz, la résistance à la compression est presque constante (11,7 MPa) à 35 jours d'âge [71]. Cela implique que les géopolymères ne peuvent atteindre une géopolymérisation complète qu'après un certain temps.(figureI 16).

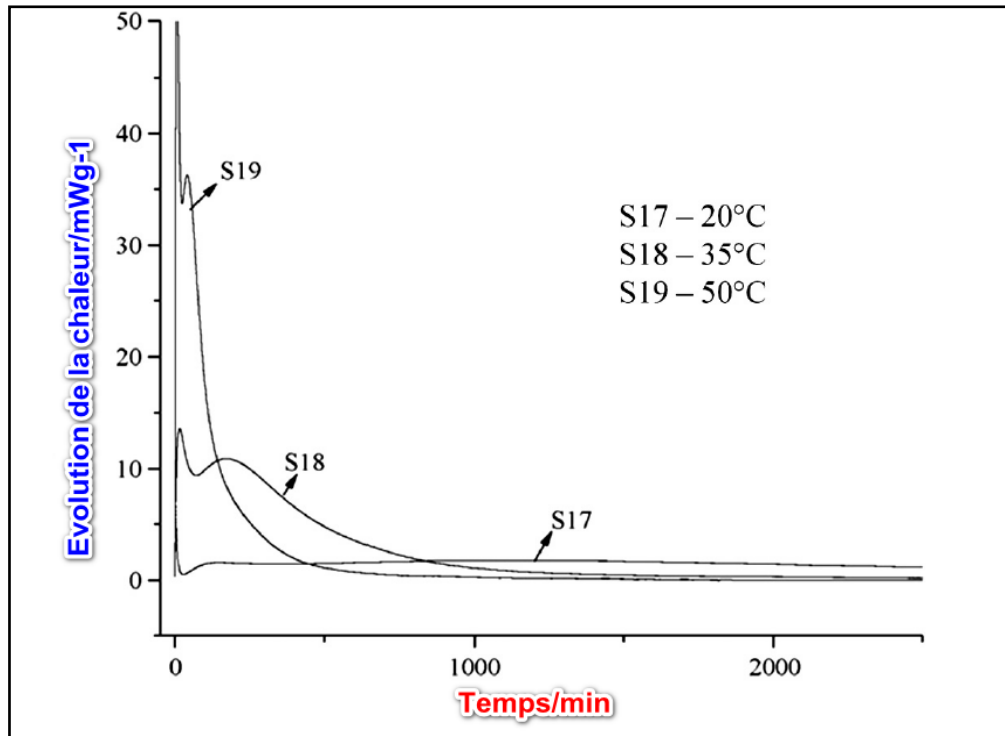


Figure 1 15: Effet des températures de durcissement sur la réaction de géopolymérisation.

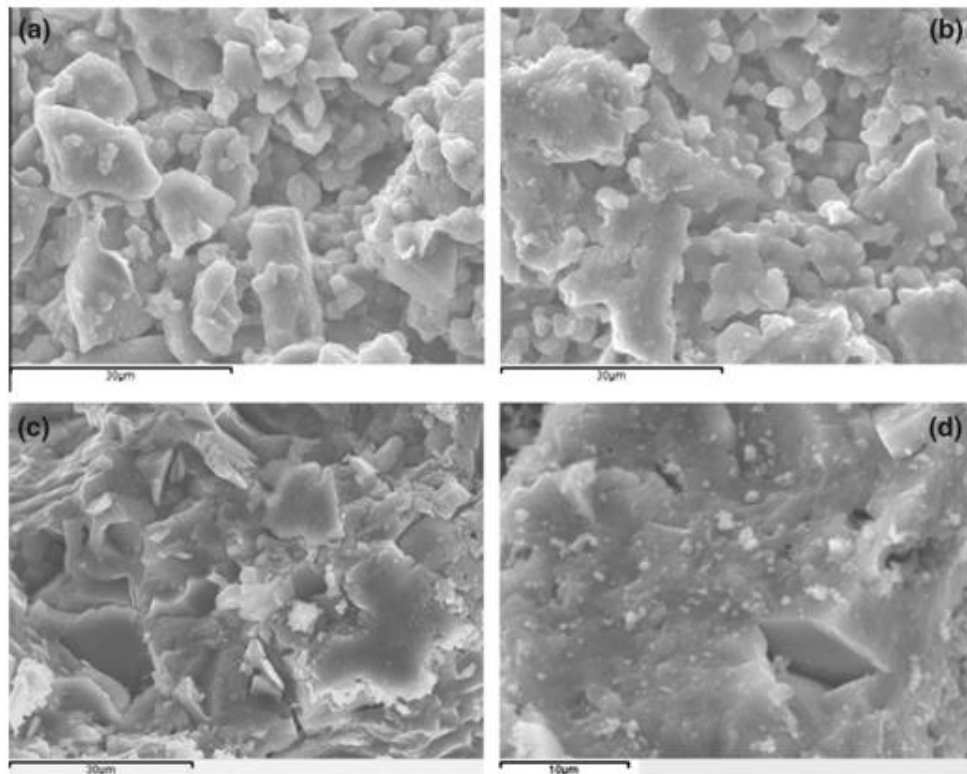


Figure 1 16: Micrographies MEB de géopolymères à base d'aluminosilicate de calcium vitreux durci à 65 C pendant (a) 1 h, (b) 7 h, (c) 48 h et (d) 72 h [87].

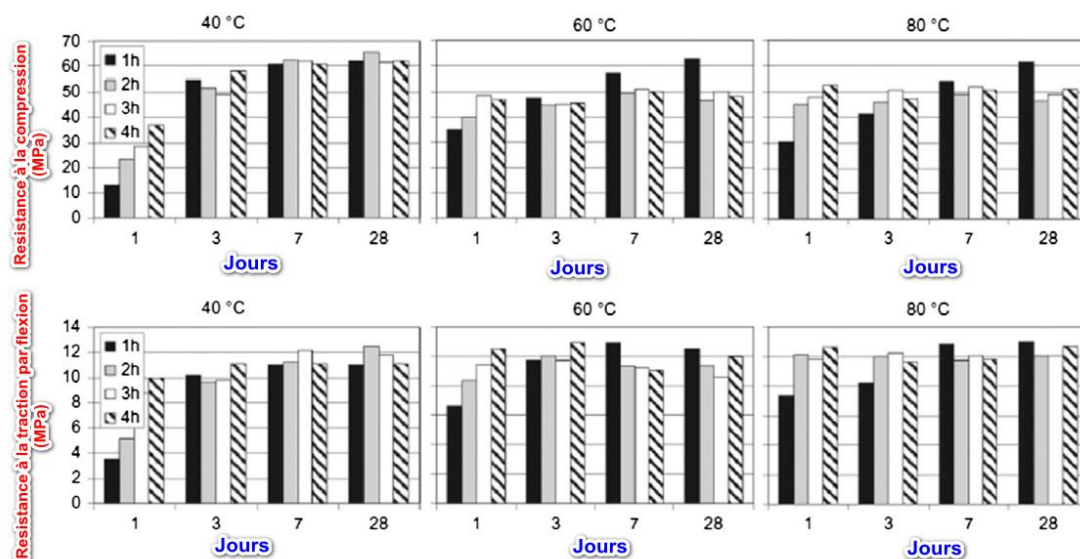


Figure 1 16: Effet du temps et des températures de durcissement sur la résistance à la compression et à la flexion des géopolymères de métakaolin [68].

Synthèse :

L'augmentation de la concentration de l'alcalin conduit à une vitesse de prise plus rapide et diminution de l'ouvrabilité des pâtes géopolymères. La résistance des géopolymères augmente avec la concentration de NaOH et diminue après une concentration optimale.

La concentration en alcalin doit être suffisante pour équilibrer les réseaux de géopolymères sans être excessive pour causer le phénomène d'efflorescence c-à-dire la formation de carbonate de sodium nuisible à cause de la carbonatation

Le rapport liquide/solide affecte directement la maniabilité, la dissolution, la réaction de géopolymérisation et finalement la résistance mécanique du produit final.

Le rapport L/S optimal pour les géopolymères à base de métakaolin, est de 1,25

Une augmentation du rapport $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ augmente la résistance mécanique des géopolymères. L'augmentation de la teneur en Na_2SiO_3 favorise le processus de polymérisation qui conduit à un produit de réaction avec une résistance mécanique plus élevée

La chaleur est bénéfique pour augmenter la vitesse de réaction en accélérant la dissolution des espèces de silice et d'alumine des aluminosilicates et en facilitant le processus de polycondensation et le durcissement de la matrice géopolymère

Le temps de durcissement optimal rapporté était de 72 h à une température de cure de 65°C favorise la formation d'une phase amorphe et la densification de la matrice.

I-9/ Applications des géopolymères dans le domaine de génie civil :

L'utilisation des matériaux géopolymères à l'échelle réelle peuvent se distinguer en trois classes selon le type de l'application :

La construction des bâtiments et des éléments préfabriqués pour les ouvrages d'art. La production des éléments de maçonnerie (bloc, pavés, corps creux...) La réalisation des routes et des canalisations en travaux publics. Pour chacune de ces classes, une ou plusieurs applications concrètes sont présentées dans les paragraphes suivants.

I-9-1 /Construction des bâtiments et des éléments préfabriqués

Entre 1986 et 1994, l'entreprise russe Tsentrmetallurgremonta réussi à réaliser une série de bâtiments en utilisant des bétons géopolymères à base de L. Certains bâtiments possèdent des structures d'une vingtaine d'étages ainsi que des formes assez compliquées comme l'immeuble présenté dans la figure I 17.



Figure I 17: Premier immeuble en béton géopolymère à Lipetsk, Russie, 1994 [29]

murs extérieurs ont été coulés in-situ, tandis que les fondations, les escaliers ainsi que les éléments porteurs ont été préfabriqués. Pour le béton du projet, un squelette granulaire constitué d'un sable quartzeux et des gravillons dolomie calcaire ont utilisés avec un rapport liquide/Solide de 0,35 [29]. Une R_c de 25 MPa a été obtenue à l'aide d'un traitement thermique et aucune réaction alcali-granat n'a été observée pour ce bâtiment qui est encore en service. En 2013, l'entreprise australienne Wagners a utilisé un béton géopolymère à base de laitier et de cendres volantes pour la réalisation d'un institut de recherche et d'innovation GCI (The Global Change Institute) à l'université du Queensland en Australie [29] figure I 17 Les dalles de l'établissement ont été réalisées par 33 planchers préfabriqués.

I-9-2/Production des éléments de maçonnerie

Les bétons géopolymères ont été également utilisés pour la fabrication des blocs de maçonnerie destinés à la réalisation des maisons, des garages, et des immeubles à plusieurs étages. En 2015, une équipe de recherche à l'université de Toulouse (France) a fabriqué des parpaings à base d'un béton géopolymère [29] (Figure I 18).Pouvant remplacer les parpaings traditionnels à base de ciment Portland. Néanmoins, une étude sur la durabilité de ces matériaux a été suggérée.



Figure I 18 : Parpaings fabriqués à base d'un béton géopolymère [29].

Conclusion

Les géopolymères ont une vaste gamme d'applications en raison de leurs propriétés telles que leur résistance au feu et aux températures élevées et aux attaques acides. L'intérêt croissant des chercheurs pour la science des géopolymères, notamment pour les ciments géopolymères est lié aux nombreux avantages qu'offrent ces ciments sur le plan tant environnemental qu'énergétique. D'un point de vue environnemental, le ciment géopolymère, dénommé : « ciment vert », peut être une bonne solution pour le problème relatif à l'émission du gaz à effet de serre. En effet, une réduction considérable de l'ordre de 40 à 80% d'émission de CO₂ peut être atteinte au cours de la fabrication des ciments géopolymères par rapport aux ciments Portland qui émettent environ une tonne de dioxyde de carbone pour chaque tonne fabriquée. De plus, la quantité d'énergie consommée lors de la production du ciment Portland, environ 4700MJ/tonne, est beaucoup plus importante que celle nécessaire pour la fabrication des ciments géopolymères. Ces derniers nécessitent une quantité d'énergie moyenne de l'ordre de 2715MJ/tonne.

Chapitre II

Matériaux et méthodes expérimentales

II-1/Introduction

Ce deuxième chapitre consiste à présenter la démarche expérimentale suivie durant ce travail de mémoire. D'abord, les différents matériaux utilisés pour la formulation des mortiers géopolymères à base de métakaolin sont présentés en détaillant leurs caractéristiques physico-mécaniques. Les méthodes expérimentales et les techniques employées pour la formulation des différents mélanges géopolymères à base de méta- kaolin ainsi que le choix des paramètres de formulation sont ensuite présentés. La dernière partie de ce chapitre est consacrée à la description des essais de caractérisation des mortiers géopolymères à base de métakaolin.

II-2/ Matériaux utilisés et protocole expérimental de caractérisation :

Les matériaux utilisés dans cette étude sont les suivants :

II-2-1/ Un sable calcaire naturel concassé a été utilisé pour la formulation des mortiers géopolymères.

II-2-2/ Le métakaolin : L'analyse par FRX montre qu'il s'agit d'un métakaolin composé essentiellement de SiO_2 et Al_2O_3 (figure II 1).

II-2-3 : Une solution de silicate de sodium commercialisée (SSC) avec un rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (RM) de 2, elle est composée de 13% de Na_2O , 26% de SiO_2 et de 61% de H_2O .

II-2-4/ Un hydroxyde de sodium (NaOH) ajouté à la solution de silicate de sodium afin d'atteindre les rapports molaires choisis.



FigureII 1: Métakaolin 850, sable, NaOH, Na₂SIO₃, eau distillée

II-3/ Les analyses chimiques et physiques

a. La préparation des échantillons a été effectuée au niveau du laboratoire de génie civil de l'université de Laghouat.

b. Les essais de caractérisation par DRX, FRX, ATD-ATG, analyse granulométrique laser, ont été effectués au niveau du Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques « CRAPC » situé à la wilaya de Laghouat. Le centre dispose des appareils appropriés permettant la valorisation et la caractérisation de notre produit.

c. Les essais mécaniques et de caractérisation ont été effectués au niveau du laboratoire de génie civil de l'université de Laghouat.

II-4 /Paramètres étudiés

- a. La Concentration de l'alcalin [NaOH].
- b. Le rapport massique Liquide/Solide.
- c. Le rapport massique $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$.

II-5/Logiciel utilisé

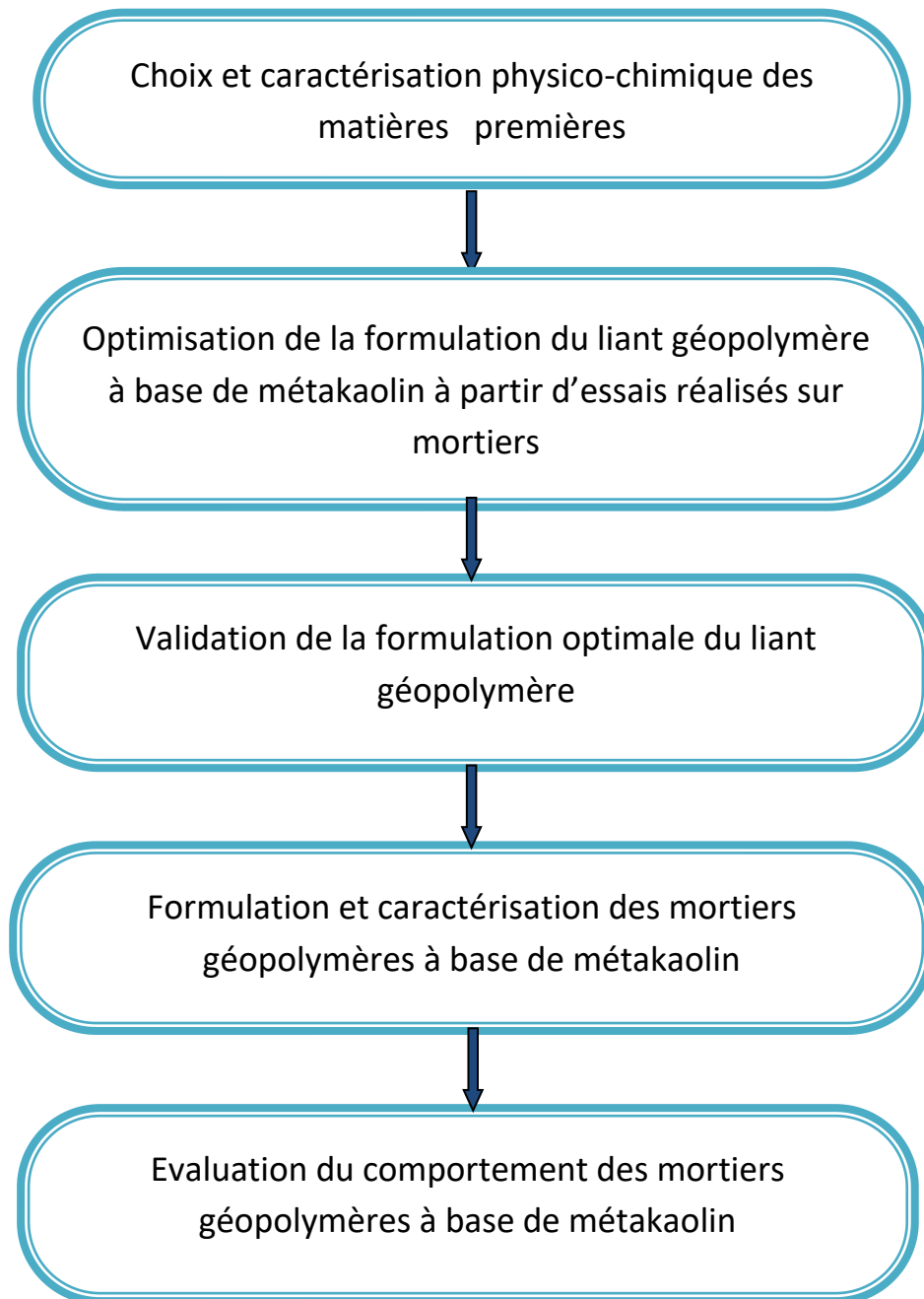
Logiciel de statistique : Expert design (version 14).

II-6/Méthode utilisée

Plan composite centré(CCD).

II-7/ Méthodologie

La méthodologie des expériences effectuées de notre travail est représentée sous forme de l'organigramme suivant la figure II 2.



FigureII 2: Démarche expérimentale des travaux

II-8/ Démarche expérimentale

II-8-1/Caractérisation des matériaux utilisés

II-8-1-1/Métakaolin

A-Origine :

Jusqu'à présent le métakaolin algérien n'est pas encore commercialisé, malgré l'existence de nombreux gisements d'argile à travers le territoire algérien tels que les gisements situés à Béchar (Tabelbala), Gueulma (Djebel Debagh) et Jijel d'El Milia.

La matière première du kaolin utilisé dans cette étude est extraite du gisement de kaolin d'El Milia (Jijel) Figure II 3, ce gisement est formé par processus d'altération hydrothermale, il présente une réserve d'environ 2,5 millions de tonnes avec une production annuelle de 50 000 tonnes, selon Merabet et al. [89]. Ce dépôt est utilisé uniquement dans le domaine de la céramique par la société (SOALKA) spécialisée dans la production et la commercialisation du kaolin d'El Milia (Jijel), ci-dessous le plan de masse de l'unité SOALKA- Source: Google Earth.



FigureII 3: Image satellite : Unité SOALKA d'El-Milia W. de Jijel.

Ce chapitre consiste à caractériser d'abord les matières premières(Kaolin), en détaillant leurspropriétés physico-chimiques et minéralogiques, notamment

les analyses thermiques différentielles ATD, la distribution granulométrique par laser, en suite les méthodes expérimentales (chimiques, mécaniques et physiques) employées permettant d'évaluer l'activité pouzzolanique du métakaolin produit en fonction des différents cycles thermiques [89]. Le kaolin est d'origine hydrothermale, provenant de l'altération de roches feldspathiques et potassiques et subit l'influence des eaux de mer et atmosphériques qui sont engagés dans le processus d'altération. La kaolinite qui est l'un des principaux constituants minéralogiques est produite sans doute par l'intermédiaire d'un processus de silicification hydrothermale de roches ignées neutres et acides de profondeur et superficielles, donnant naissance à deux faciès, le kaolin sableux formant une couche superficielle qui recouvre une seconde couche de gneiss kaolinisé situé en profondeur. Elle se forme généralement avec le quartz d'où l'abondance de ce dernier est constatée dans le gisement [89]. Ce dernier a été découvert en 1925, est l'un des plus importants gisements en Algérie, il est exploité à ciel ouvert depuis 1932 [89]. En 1967-1968, une mission de prospection chinoise, travaillant pour le compte de la BAREM, effectua d'importants travaux de recherche en subsurface (tranchées et puits) et en profondeur (sondage mécanique). La mission chinoise aurait délimité un bloc d'exploitabilité immédiate d'environ 150.000 tonnes dont le kaolin serait destiné à alimenter une usine de vaisselle à Guelma [89].

La taille du gisement est considérable d'environ 2.5 millions de tonnes exploitables annuellement, mais la roche brute très pauvre en kaolinite si bien que certains n'hésitent pas à l'appeler sable de Tamazert, précisément à cause de la concentration très élevée en quartz. La roche primaire essentiellement de feldspath et plus précisément riche en orthose, s'est décomposée en donnant différents minéraux, principalement de la silice libre, du mica, de la kaolinite et des impuretés d'oxydes métalliques, avec une proportion appréciable

d'oxydes de fer, ce qui entraîne des contraintes significatives quant à son utilisation par l'industrie céramique.



Figure II 4: Prélèvement d'un échantillon(kaolin).

B. Transformation thermique du kaolin :

Le kaolin subit une transformation importante et irréversible dans chaque plage de température au cours du processus de traitement thermique TTh, et donne finalement un matériau complètement différent du point de vue des caractéristiques physiques, mécaniques, thermodynamiques ou structurales, l'un des moyens utilisés pour détecter ces transformations est l'Analyse Thermique Différentielle (ATD) et l'analyse thermogravimétrique (ATG) présentées dans la figure II 5, mettent en évidence tous les phénomènes, s'effectuant avec une variation d'énergie.

D'après Les courbes d'ATD/ATG et DTG des essais de kaolin on observe trois phénomènes.

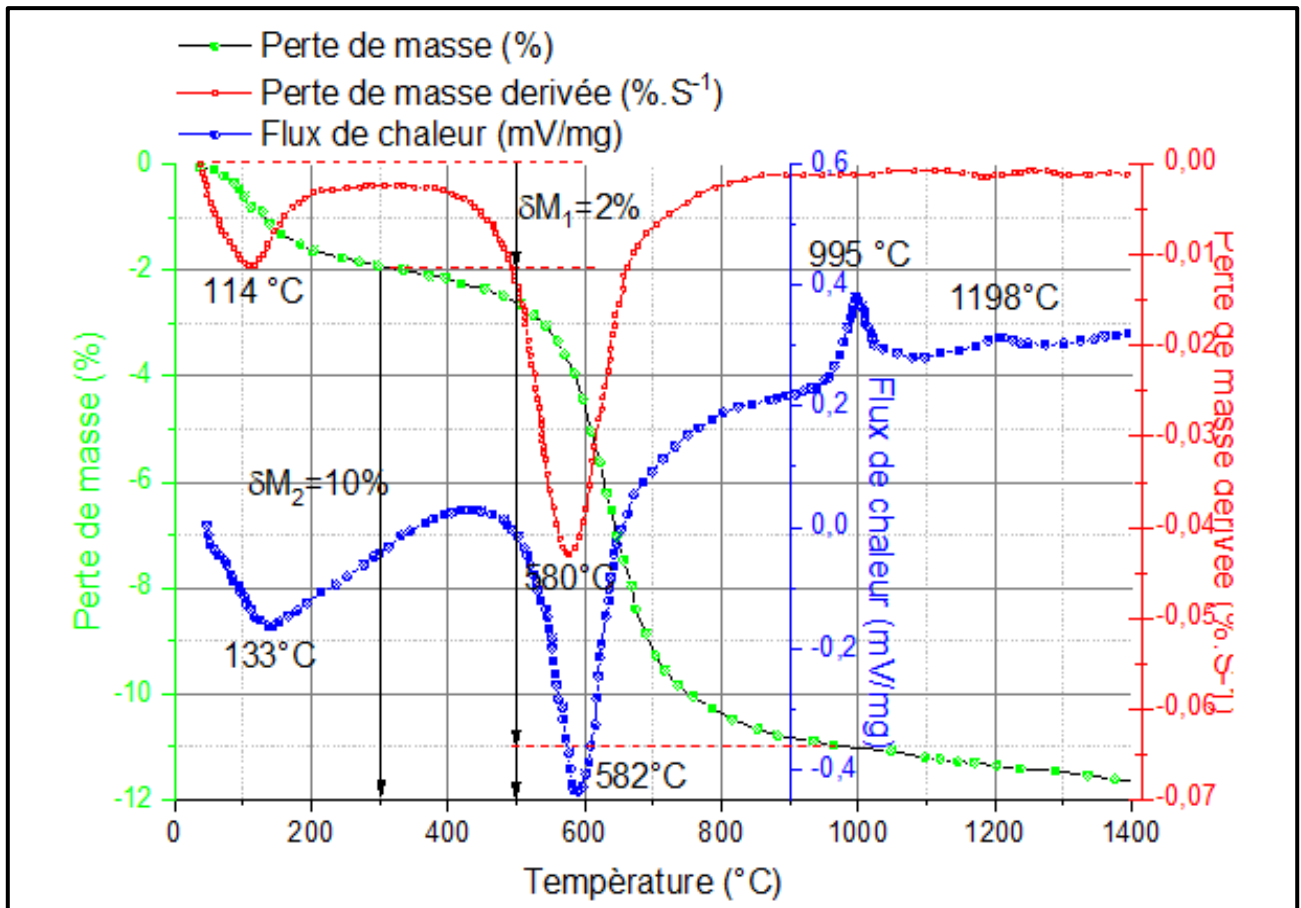


Figure II 5: Courbes ATD/ATG et DTG de la poudre de kaolin d'El Milia de Jijel.

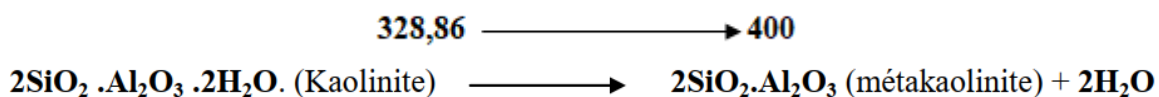
1-La déshydratation

C'est la désorption de l'eau hygroscopique adsorbée à la surface des particules à la pression atmosphérique à une température $\leq 100^\circ\text{C}$. Ce phénomène est marqué par le pic endothermique de la courbe de la DTG, à 114°C sinon à 133°C (premier pic) sur la courbe ATD. Cependant, la courbe ATG montre que l'eau résiduelle, fortement liée, est libérée entre 300°C et 600°C .

2- La déshydroxylation

La dés hydroxylation est la réaction au cours de laquelle les hydroxyles structuraux sont éliminés de la kaolinite. Ce phénomène est caractérisé par un pic

endothermique observé entre 500°C et 800°C ; ce pic est observé à 582°C vu dans la courbe ATD et correspond au deuxième pic sur la courbe DTG à 580°C, en suite à ce départ il résulte alors la formation d'une phase amorphe appelée métakaolinite selon la réaction [69] :



Le mécanisme de déshydroxylation est basé sur deux étapes :

- Formation de la molécule d'eau à partir de 2 ions OH,
- Elimination de l'eau du réseau cristallin, à hautes températures, quand la pression de la vapeur est suffisante pour permettre la diffusion du phénomène [69,70].

Ce mécanisme est homogène s'il existe des OH adjacents d'acidités différentes. Dans ce cas l'hydroxyle le plus acide réagit alors avec le moins acide pour former H₂O avec la même probabilité dans tout le volume de la particule. La formation simultanée d'eau à travers tout le volume du minéral désorganise sa structure et favorise la formation d'une phase faiblement ordonnée. Si les OH ont la même probabilité de se dissocier, il serait hétérogène et les produits néoformés seront relativement bien organisés structurellement et présenteront des désorientations cristallographiques proches de celles de la phase initiale [69,70]. La déshydroxylation ne s'achève qu'à hautes températures, entre 900°C et 1000°C, selon la courbe d'ATG figure II 5, De même elle est influencée par différents facteurs tels que : la taille des particules, le degré de cristallinité de la kaolinite, la pression de la vapeur à hautes températures, la vitesse de chauffe, la teneur en impuretés [69,70].

D'après la courbe de l'ATG, on constate qu'après la déshydroxylation la vitesse de perte en masse est très faible et la perte en masse totale à 1200°C est de 11%.

3- La recristallisation

La transformation de la métakaolinite associée au deux pics exothermiques observés sur la courbe ATD, le premier à 995 °C correspond à la formation de mullite

primaire et de silice amorphe SiO_2 et le second à 1198 °C correspond à la transformation amorphe de SiO_2 en une phase cristalline (cristobalite). Elle est proche de la valeur à 1200 °C rapportée par AZA et al. [69,70]. et PTÁČEK et al. [69,70]. Au voisinage de 950-980°C de beaucoup de recherches ont été réalisés quant à l'identification des mécanismes impliqués qu'à la détermination de la composition chimique de la phase cristalline formée. Dans l'étude avancée [71] ce pic est observé à 1000°C. Dans ce domaine de température, l'état du matériau est quasi-amorphe, d'où la difficulté d'interprétations des résultats.

Cependant les descriptions les plus fréquentes sont les suivantes [71-70]:

$2\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3$ (métakaolinite) = SiAl_2O_4 (spinelle) + SiO_2 (amorphe).

$2\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3$ (métakaolinite) = Al_2O_3 (γ -alumina) + 2 SiO_2 (amorphe)

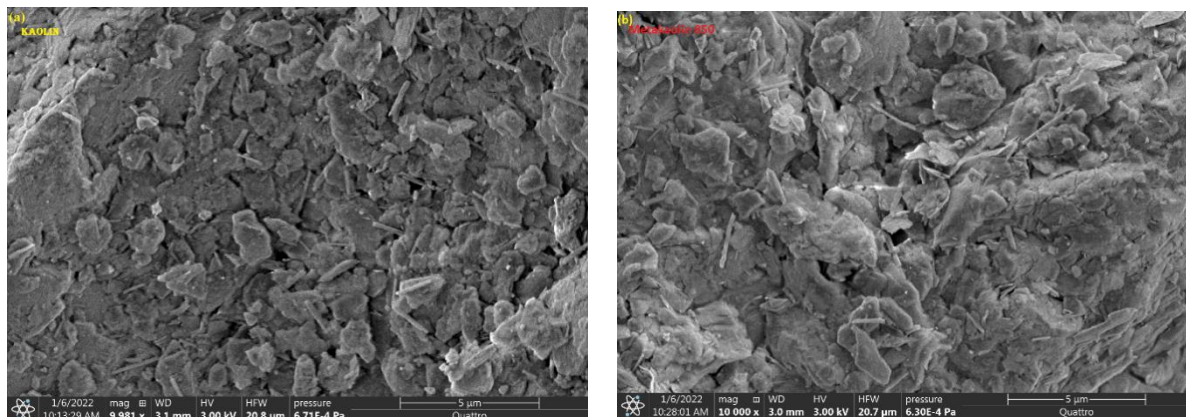
La nucléation de la mullite figure II 5 suivant la réaction [71-69-70] :

SiAl_2O_4 (spinelle) + SiO_2 (amorphe) = $1/3(3\text{Al}_2\text{O}_3. 2\text{SiO}_2)$ (mullite) + $4/3 \text{SiO}_2$ (amorphe).

C. Analyses microstructurales

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'observation

topologique des surfaces des matériaux, capable de fournir des images de haute résolution. Le principe de la méthode est basé sur l'interaction électrons-matière lors d'une émission d'électrons par une cathode vers l'échantillon mis sous vide, et la détection des spectres provenant de cette interaction qui permet, après analyse, de reconstruire une image en 3D figure II 6



FigureII 6: Kaolin MEB / Métakaolin 850 MEB

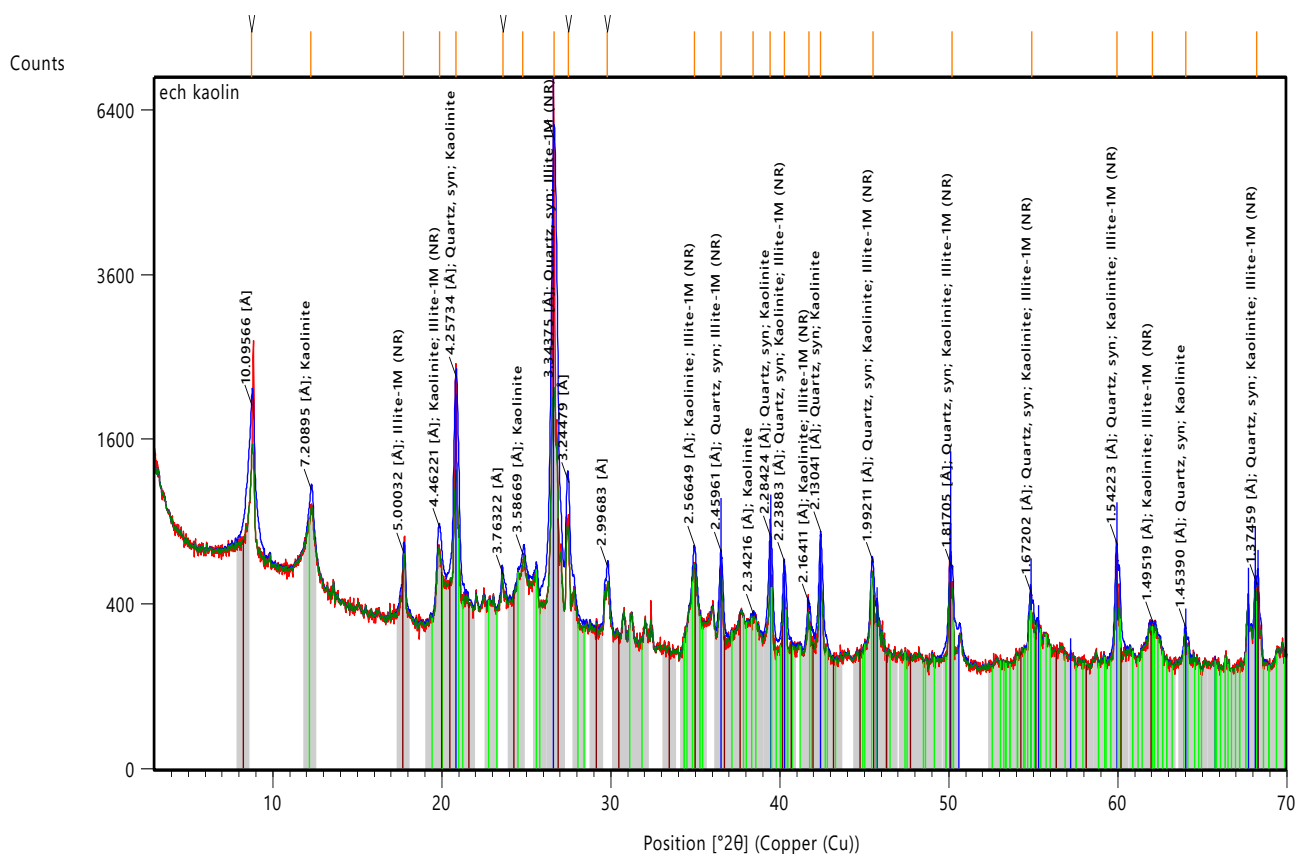
Comme nous pouvons l'observer sur la figure II 6, la morphologie du métakaolin est composée d'un empilement de couches alternées de silicates et d'aluminates, dans lesquelles le silicium a un nombre de coordination de 4 (tétraédrique), alors que les nombres pour l'aluminium sont de 4, 5 et 6. La réactivité du métakaolin dépend de sa finesse, sa pureté et sa cristallinité, caractéristiques pour lesquelles la température de calcination joue un rôle prépondérant. Il est largement accepté que les particules du métakaolin doivent être inférieures à 5 μm , avec une taille de grain d'argile de l'ordre de 20 nm.

D. Diffractométrie des rayons X

Les diffractogrammes de rayons X des matières premières ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre destiné à la détermination des phases dans les échantillons de matériau polycristallin. Sa configuration est dérivée de celle de DebyeScherrer et est équipé d'un détecteur courbe à localisation (INEL CPS 120 Curved Position Sensitive Detector) au centre duquel est placé l'échantillon. Cette géométrie permet la réalisation de diffractogrammes sous incidence fixe. Les diffractogrammes sont obtenus à l'aide d'un Philip PW 3050/60 opérant par réflexion du rayonnement $\text{K}\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,5405 \text{\AA}$). Les phases cristallines présentes dans les matériaux sont identifiées par comparaison avec les standards PDF (Powder Diffraction Files) du ICDD (International Centre for Diffraction Data).

La nature des phases cristallines présentes dans l'argile kaolinitique, et du metakaolin est déterminée par diffractométrie de Rayons X (DRX) sur poudre désorientée.

Les diffractogrammes de rayons X de l'argile kaolinitique, du metakaolin (MK) montrent des phases cristallines, la présence d'un dôme qui s'étend entre 20 et 40° (2 θ). Ce dôme exprime l'existence des phases amorphes, ce qui montre que la phase amorphe serait plus importante dans Ce dôme apparait aussi sur les diffractogrammes de rayons X du métakaolin (Figures II 7 ,II 8).



FigureII 7: Diffraction aux rayons X de kaolin.

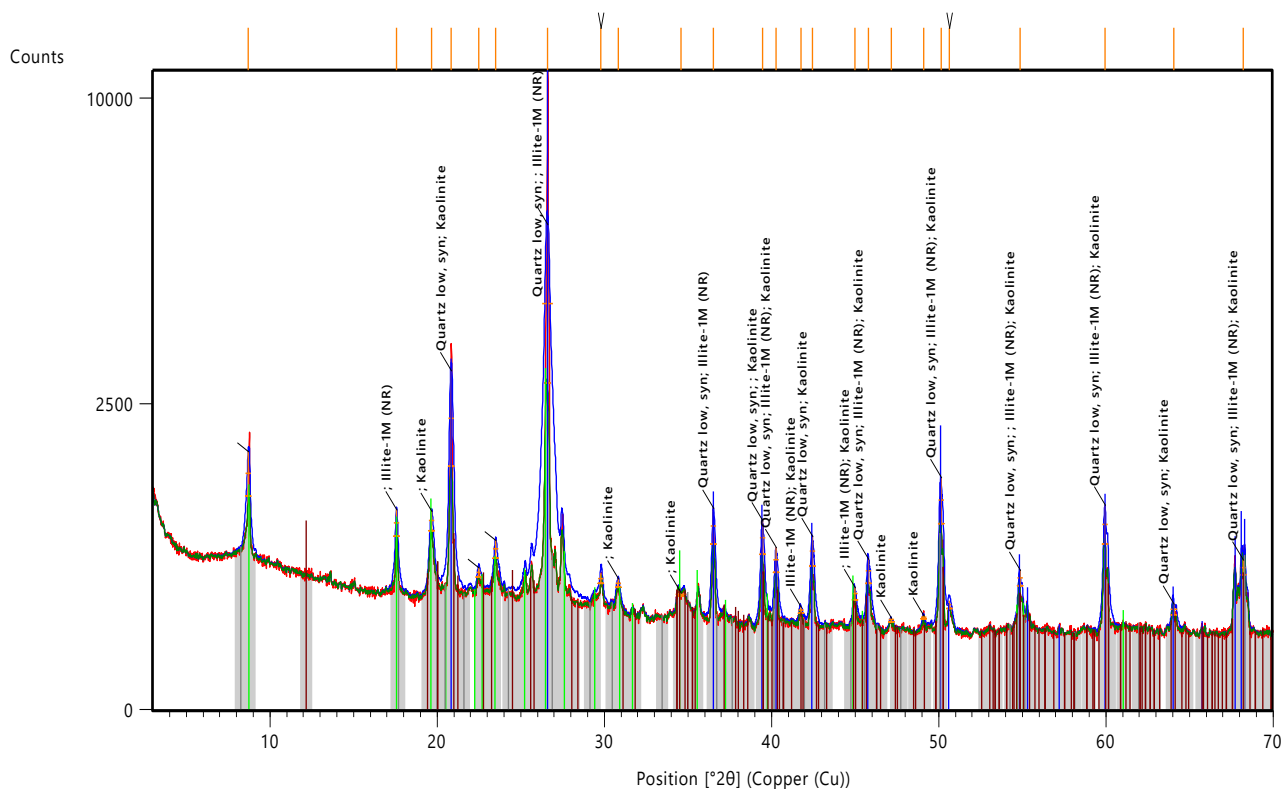


Figure II 8 : Diffraction aux rayons X de Métakaolin.

En résumé, le métakaolin ainsi que le kaolin utilisé contient des phases amorphes. Ces matériaux, du fait de la présence de phases amorphes dans leur sein se prêtent donc bien comme matières premières destinées à la synthèse des géopolymères. La présence de MK, confirme les remarques faites sur les résultats des analyses chimiques (Tableau II 1). La kaolinite est un aluminosilicate de type T-O ou 1:1

Les faces basales sont de deux types, du côté de la couche tétraédrique, cette face est constituée d'ions d'oxygènes organisés en réseau hexagonal alors du côté octaédrique, elle est formée d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ en assemblage compact tétraédrique de silice et d'une couche octaédrique d'hydroxyles d'aluminium

La kaolinite présente un système cristallographique triclinique. Le feuillet élémentaire de la kaolinite est électriquement neutre. Les particules constituant la kaolinite, sont en réseaux de feuillets empilés stabilisés par les liaisons hydrogènes inter feuillets (FigureII 9).

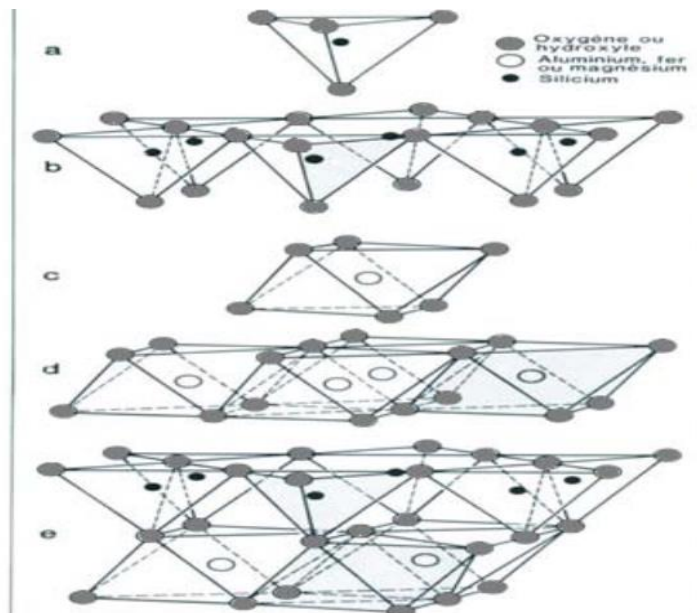


Figure II 9: Structure de la kaolinite, a) tétraèdre de silice, b) couche de tétraèdres de silice.

E. Compositions chimiques du kaolin et du métakaolin

Selon l'analyse par FRX la figure II 9 et le tableau II 1 ; le kaolin et le métakaolin sont composés de :

Tableau II 1 : Analyse par FRX du kaolin et métakaolin utilisés

a. Kaolin

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SrO	TiO ₂	P ₂ O ₅	Cl	SO ₃	PAF	ToT
57.25	23.89	1.66	3.5	0.65	3.95	0.18	0.01	0.50	0.18	0.12	0.12	0.51	99.55

b. Métakaolin

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SrO	TiO ₂	P ₂ O ₅	Cl	SO ₃	PAF	ToT
68.44	19.09	1.76	3.27	0.47	3.86	0.18	0.01	0.42	0.17	0.1	0.51	0.85	99.13

G. Surface spécifique

1- **Kaolin** : $12.4337 \pm 0.0485 \text{ m}^2/\text{g}$.

2- **Métakaolin** : $7.1647 \pm 0.0189 \text{ m}^2/\text{g}$.

H. Distribution granulométrique

Nous avons utilisé le granulomètre Laser pour étudier la distribution de la taille des particules du métakaolin. La poudre à analyser est mise en suspension dans l'eau contenant un défloculant (l'hexamétaphosphate de sodium à raison de 1g/L d'eau). La suspension obtenue est préalablement soumise pendant 5 minutes aux ultrasons (dés agglomération) puis placée dans la cuve d'analyse du granulomètre contenant déjà de l'eau. L'essai consiste à envoyer le rayon laser (He-Ne) à travers les particules de matériau dispersé. Chaque particule va diffracter le rayon selon un angle qui dépend de son propre diamètre (grosseur de la particule). Les grosses particules diffractent la lumière selon un angle faible, tandis que les petites particules diffractent le rayon selon un angle plus grand. Les particules diffusent le

faisceau incident et les lentilles de Fourier permettent la focalisation vers un même point du pan de détection du faisceau diffusé. Les distributions granulométriques des matières premières (Métakaolin) ont été déterminées à l'aide d'un granulomètre du type Sympat et équipé d'un système optique Helos et du logiciel Windox pour le traitement informatique des résultats (figure II 10). Cette analyse a été réalisée dans le Laboratoire « CRAPC » à Laghouat.

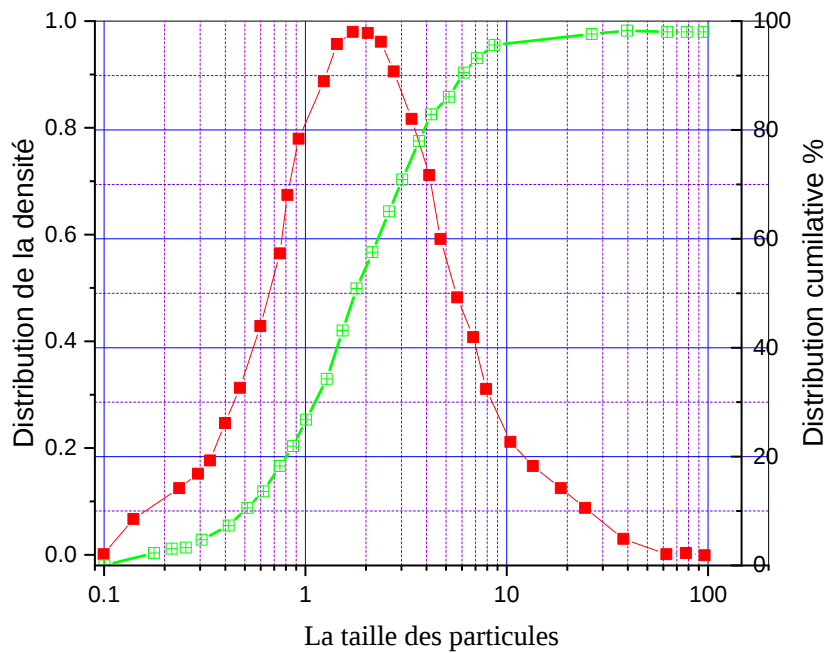


Figure II 10: Analyse granulométrique du Métakaolin 850.

II-8-1-2/Solutions alcalines

La solution alcaline consiste en un mélange de solution aqueuse de sodium hydroxyde et de sodium silicate. Les solutions de sodium hydroxyde de molarités 6,11,16 M sont obtenues par dissolution dans l'eau distillée. Le sodium silicate a une composition massique de 26 % SiO_2 , 13 % Na_2O et 61 % H_2O , le rapport massique $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ étant de 2 à 2,2 avec une masse volumique de 1460 Kg/m^3 (Tableau II 2). Les solutions de sodium silicate et de sodium hydroxyde sont mélangées selon les rapports massiques sodium silicate/sodium hydroxyde égaux à 0.5, 0.675, 0.85 (Tableau II 2).

Tableau II 2: Les rapports massiques

N éch	Liquide/solide	Molarité	Na ₂ SiO ₃ /NaOH
01	0.85	6	0.8
02	0.5	6	0.8
03	0.85	6	3
04	0.5	6	3
05	0.675	6	1.9
06	0.675	11	3
07	0.675	11	1.9
08	0.5	11	1.9
09	0.85	11	1.9
10	0.675	11	1.9
11	0.675	11	0.8
12	0.5	16	0.8
13	0.85	16	0.8
14	0.85	16	3
15	0.5	16	3
16	0.675	16	1.9

Tableau II 3 : Caractéristiques physico-chimique de Na₂SiO₃

Composants chimiques	Spécifications
SiO ₂ %	26
Na ₂ O%	13
Densité à 20°C	1.46
Densité en degré Baumé à 20°C	40
R=SiO ₂ /Na ₂ O	2
PH	12
Concentration	40
Formule chimique	(nSiO ₂ , Na ₂ O) avec $n \geq 2$
Aspect physique	Liquide légèrement visqueux
couleur	Légèrement blanche

II-8-2/Le sable calcaire

Dans le cadre de la valorisation des matériaux locaux, le sable utilisé est un sable calcaire concassé de fraction 0/ 5 mm provenant de la carrière Amouri située au nord de la ville de Laghouat (sud de l'Algérie) figure II 11 Sa composition chimique, obtenue par analyse par fluorescence X, est présentée dans le tableau II 4

et ses principales caractéristiques chimiques et physiques sont résumées dans les tableaux II 4 et II 5 (mesurées selon les normes en vigueur [93 - 94]).

L'analyse chimique a montré que le sable utilisé est de nature purement calcaire et ne contient aucune matière nocive pour la fabrication des mortiers. Par ailleurs, l'analyse DRX du sable usagé révèle la présence des minéraux suivants : calcite (CaCO_3) presque exclusivement et quartz et dolomite à l'état de traces comme le montre la figure II 12 Le sable est bien calibré et sa courbe granulométrique se situe dans les plages souhaitées, comme le montre la figure II 14.

II-9/ Caractérisation du sable calcaire concassé

Tableau II 4: Composition chimique du sable calcaire

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	Perte au feu
0.51	0.33	0.31	54.82	0.89	0.053	0.001	0.16	42.92



Figure II 11: Apparence générale du sable utilisé.

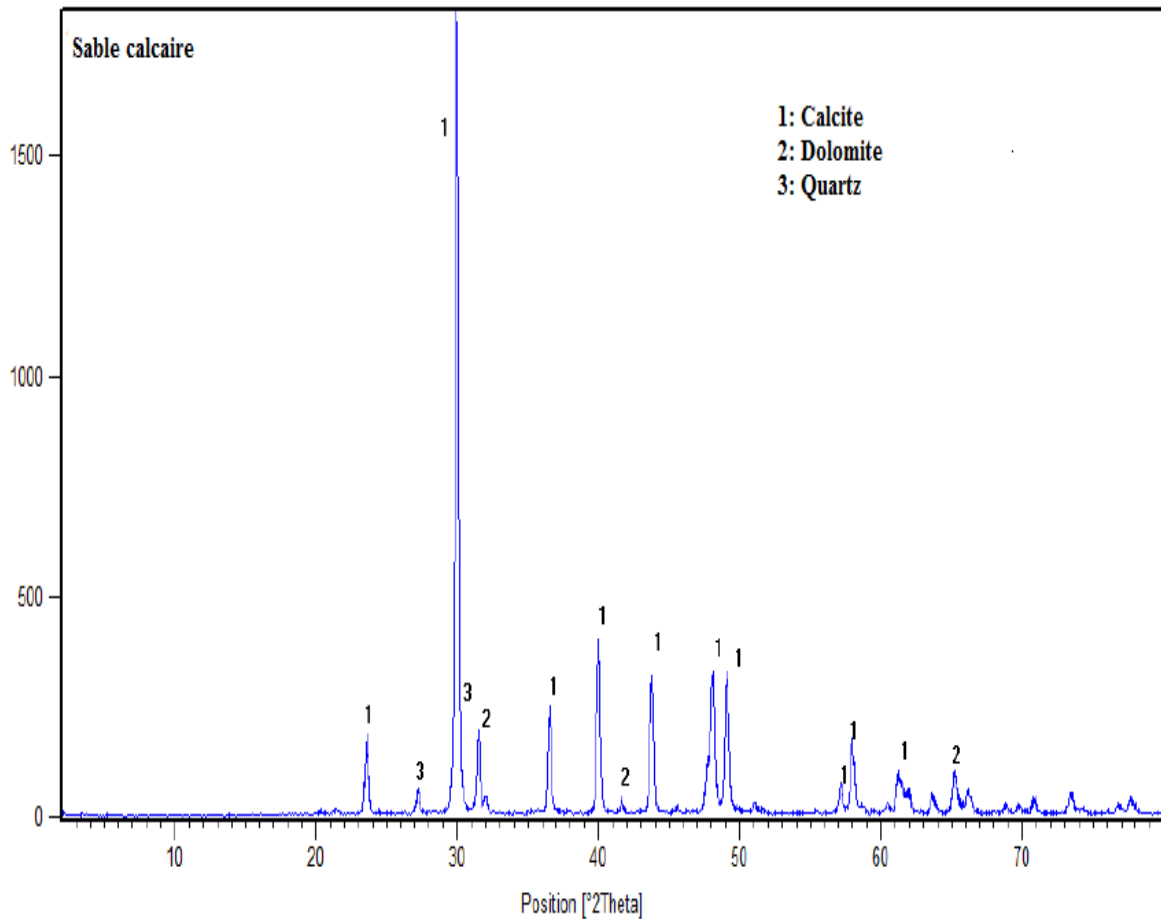


Figure II 12 : Diffractogramme des rayons X du sable utilisé.

Tableau II 5 : Principales caractéristiques du sable calcaire

Caractéristique	Norme	Résultat
Origine	[XP P 18-540, 1997]	Naturel-concassé
Composition minéralogique	/	Calcaire
Morphologie	/	Grains anguleux
Classe granulaire	[NF P 18-560, 1990]	0/5
Densité absolue (g/cm ³)	[NF EN 1097-6, 2014]	2.59
Densité apparente (g/cm ³)		1.49
Compacité (%)	/	74
Valeur de bleu de méthylène (VB)	[NF P 18-592, 1990]	0.3
% des éléments <0.08mm	[NF EN 933-1, 2012]	7.5

Module de finesse (MF)	[NF EN 12620, 2003]	3.21
Coefficient d'absorption d'eau (WA ₂₄) (%)	[NF EN 1097-6, 2014]	4.70

Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique a été réalisée selon la norme NF EN 933-1, à l'aide d'une tamiseuse électrique (figure II 13 et II 14) où le sable passe à travers une série de tamis décroissante des mailles en (mm) 5, 2.5, 1.25, 0.63 , 0.315, 0.16 et 0.08.



Figure II 13: Tamiseuse électrique.

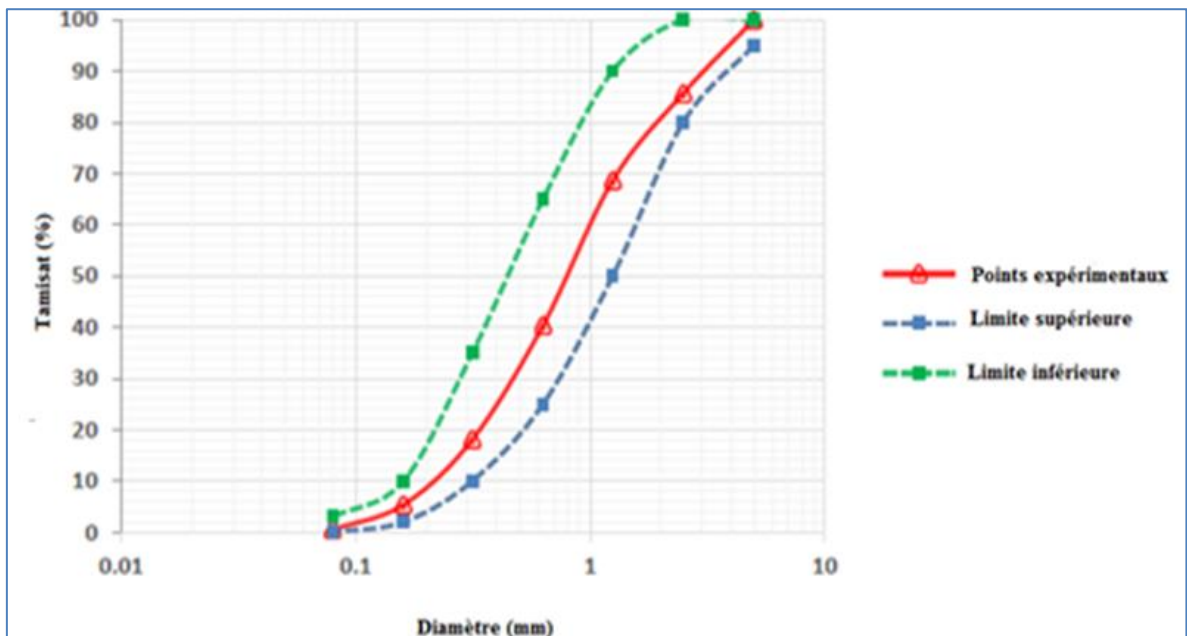


Figure II 14: Distribution granululaire du sable calcaire.

II-10/Méthodes de formulation

Le liant géopolymère a été optimisé à l'échelle du mortier en faisant varier plusieurs paramètres de formulation. Par ailleurs, 16 mortiers géopolymères ont été formulés. Pour cela, le ciment Portland a été remplacé par celui géopolymère qui se compose du métakaolin (Mk), solution alcaline, sable calcaire, eau, eau distillée.

Le malaxage a été effectué à l'aide d'un malaxeur, selon le protocole suivant :

- 1/- Préparation de tous les constituants ;
- 2/- 0 à 1 min : Mélange du (NaOH +Eau) ;
- 3/- 1à 3 min : Introduction du Na_2SiO_2 au mélange du (NaOH+Eau) ;
- 4/- 3 à 5 min : Malaxage de la solution alcaline +MK, jusqu'à l'obtention d'une pâte homogène marron chocolat ;
- 5/- 5 à 6 min : Ajoutons du Sable au mélange ;
- 6/- 6 à 7 min : Introduction du l'eau distillée .
- 7/ - Verser dans les éprouvettes.

Remarque : Le mélange obtenu est très ferme et difficile à le mettre dans les moules, il fallait une dame pour le compacter dans les éprouvettes.

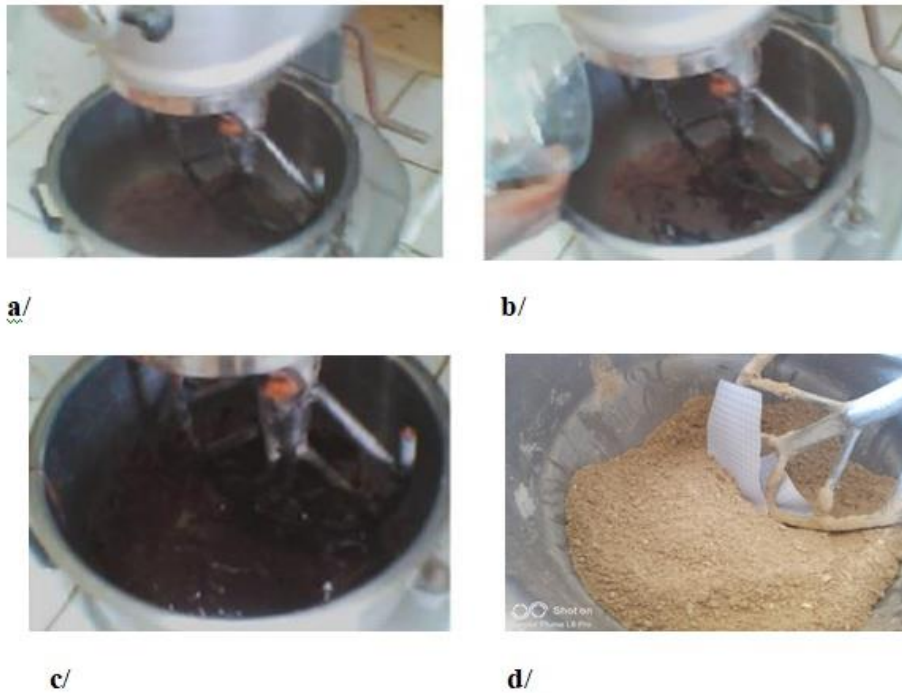


Figure II 15: Les étapes de malaxage du mortier

Les mélanges des pâtes géopolymères préparés ont été introduits dans des moules en acier de $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$ Figure II 16



Figure II 16: Introduction du mortier dans les moules

Mode de durcissement des mortiers géo polymères

Deux modes de durcissement ont été suivis dans notre étude :

A. Durcissement dans l'étuve :

T°E : 60°C et le temps de cure (durée de durcissement) TC : 24 heures.

B. Durcissement naturel « température ambiante à 25 °C au laboratoire »

Après démoulage, les essais mécaniques ont été effectués à 28j de durcissement à une température ambiante Figures II 17 et II 18

Remarque : les échantillons ont été recouverts du papier film pour éviter l'efflorescence.



Figure II 17 : Mode de durcissement



Figure II 18 : Démoulage des éprouvettes

II-11/Essais mécaniques

Les essais mécaniques sont réalisés selon la norme EN 196-1, sur des échantillons de mortier géopolymère (4x4x16)cm³ moyennant un appareil de marque CONTROLS de charge maximale de 100KN figure II 19



Figure II 19 : Appareil utilisé pour la mesure des résistances mécaniques.

Résistance à la traction par flexion

L'essai de flexion est effectué à trois points avec une vitesse de mise en charge de 50N/s. Le résultat pris correspond à la moyenne de trois essais figure II 20.



Figure II 20 : Essai de flexion à 3 points

La contrainte en flexion du mortier étudié est calculée selon la formule suivante :

$$\sigma = 3F_f l / 2b^3$$

Avec :

σ : Contrainte de flexion (MPa) ;

F_f : charge de rupture de l'éprouvette en flexion (N) ;

L : longueur totale de l'éprouvette ($L=160\text{mm}$) ;

l : longueur qui sépare les deux appuis ($l=100\text{mm}$) ;

b : côté de l'éprouvette ($b=40\text{mm}$).

B- Résistance à la Compression

L'essai de compression est effectué sur les demi-prismes issus de l'essai de flexion avec une vitesse de mise en charge de $2400\text{N/s} \pm 200\text{N/s}$. La valeur de la résistance en compression de l'échantillon est la moyenne de trois mesures (Figure II 21).



Figure II 21 : Essai de compression

La contrainte en flexion du mortier étudié est calculée selon la formule suivante :

Avec : $\sigma_c = F / S$

σ_c : contrainte de compression(MPa)

F_c : charge de rupture

S : section transversale de l'éprouvette (mm^2)

II-12/Définition de la méthodologie des surfaces de réponse

La méthodologie des surfaces de réponse, ou MSR, est un ensemble de techniques mathématiques et statistiques dans laquelle une réponse d'intérêt est influencée par plusieurs variables. Les applications les plus étendues de MSR se situent dans les situations particulières où plusieurs variables d'entrée influencent potentiellement une mesure de performance ou une caractéristique de qualité du processus. Ainsi, la mesure de performance ou la caractéristique de qualité s'appelle la réponse. Les variables d'entrée sont parfois appelées variables indépendantes et sont soumises au contrôle du scientifique ou de l'ingénieur. La méthodologie des surfaces de réponse comprend : la stratégie expérimentale d'exploration de l'espace du processus, la modélisation empirique permettant de développer une relation d'approximation appropriée entre le rendement et les variables du processus, ainsi que des méthodes d'optimisation permettant de rechercher les valeurs des variables du processus, qui produisent des valeurs souhaitables de la réponse.

Le modèle polynomial du second ordre peut s'écrire par l'équation :

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i < j}^k \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \varepsilon$$

Où Y est la réponse prévue, β_0 est le coefficient constant du modèle, β_i est le ième coefficient linéaire du paramètre d'entrée x_i , β_{ii} est le ième coefficient quadratique

du paramètre d'entrée x_i , β_{ij} est le coefficient d'interaction entre les paramètres d'entrée x_i et x_j , et ε est l'erreur du modèle. Nous notons par $\hat{\beta}$ le vecteur des coefficients estimés du modèle. Les coefficients estimés $\hat{\beta}$ sont obtenus par la régression linéaire multiple :

$$y = a_0 + \sum_{i=1}^k a_i x_i$$

Selon la formule suivante:

$$\hat{\beta} = (X'X)^{-1}X'y$$

Où X' est la transposée de la matrice X , X est la matrice du modèle qui dépend des points expérimentaux choisis pour exécuter le plan du modèle considéré et y est le vecteur des réponses. L'examen d'un modèle tel que (numéro d'équation) à trois objectifs :

- Premièrement : établir une relation, même approximative, entre y et $x_1, x_2, \dots, x_k$ qui peut être utilisée pour prédire les valeurs de réponse pour des valeurs données des variables.
- Deuxièmement : déterminer à l'aide des tests d'hypothèses la signification des facteurs.
- Troisièmement : déterminer les paramètres optimaux de $x_1, x_2, \dots, x_k$ entraînant la réponse maximale (ou minimale) sur une certaine région d'intérêt.

II-12-1/ Plan composite centré

Un plan composite centré de Box-Wilson, couramment appelé Plan Composite Centré, contient un plan factoriel ou fractionnaire incorporé avec des points centraux augmentés d'un groupe de points en étoile permettant d'estimer la courbure. Si la distance entre le centre de l'espace du plan et un point factoriel est de ± 1 unité pour chaque facteur, la distance entre le centre de l'espace de calcul et un point en étoile est $|\alpha| > 1$. La valeur précise de α et le nombre de points centraux

que le plan doit contenir dépendent de certaines propriétés souhaitées pour le plan et du nombre de facteurs en cause. La figure II 22 représente un plan composite centré pour trois facteurs. Les points 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 et 8 sont les points expérimentaux d'un plan 2³. Le point 15 est le point central. Ce point peut être répliqué plusieurs fois. Les points 9, 10, 11, 12, 13 et 14 sont les points axiaux. Ces six derniers points forment le plan en étoile.

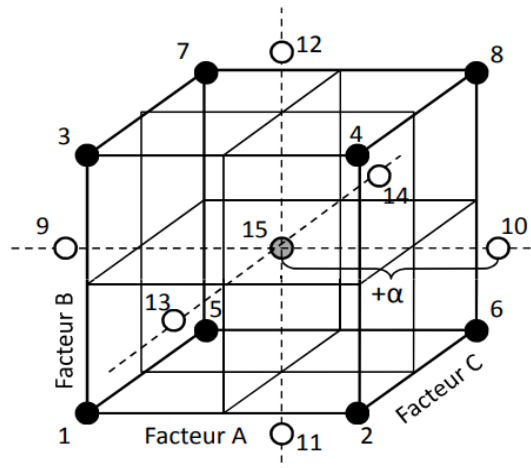


Figure II 22; Plan composite centré pour trois facteurs.

Un plan composite centré contient toujours deux fois plus de points en étoiles que le nombre de facteurs du plan.

Le Plan Composite Centré Circonsrit (CCC) est la forme originale du plan composite centré. Les points en étoiles sont à une certaine distance α du centre en fonction des propriétés souhaitées pour le plan et du nombre de facteurs de la conception. Ces modèles ont une symétrie circulaire, sphérique ou hyper-sphérique et nécessitent 5 niveaux pour chaque facteur. L'augmentation d'un plan factoriel ou fractionnaire de résolution V existant avec des points en étoile peut produire ce plan. Pour maintenir la rotabilité, la valeur de α dépend du nombre d'essais expérimentaux dans la partie factorielle (complète ou fractionnaire) du plan composite centré :

$$\alpha = (2^{k-p})^{1/4}$$

Où k est le nombre de facteurs à étudier et p la taille de la fraction ($0 \Rightarrow$ pas de fraction, $1 \Rightarrow 1/2$, $2 \Rightarrow 1/4$, $3 \Rightarrow 1/8$, etc.).

Le tableau 2 6 montre une matrice d'expériences pour un plan composite centré (factoriel complet augmenté) pour 3 facteurs A, B et C avec trois répétitions du point central. On remarque que :

$$\alpha = (2^{k-p})^{1/4} = (2^{3-0})^{1/4} = 1.6818 .$$

Tableau II 6: Plan composite centré pour trois facteurs

Exp	A	B	C
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	-1,6818	0	0
10	1,6818	0	0
11	0	-1,6818	0
12	0	1,6818	0
13	0	0	-1,6818
14	0	0	1,6818
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0

Il existe une autre forme du plan composite centré appelée Plan Composite Face Centrée, Dans ce type de plans, le domaine expérimental est un domaine cubique, chaque facteur nécessite 3 niveaux qui sont -1, 0, et 1 figure II 23. Ces plans sont utilisés dans le cas où l'on ne connaît aucun point de fonctionnement du dispositif, le domaine expérimental est limité par un carré, ce qui donne la possibilité de trouver les optimums qui se situent à côté des valeurs extrêmes des facteurs (ce qui n'est pas possible dans un domaine sphérique). La valeur de α est égale à 1, les sommets du domaine sont des combinaisons avec les valeurs -1 et 1 des facteurs d'entrée, ce qui explique le nombre de niveaux de chaque facteur qui est limité à 3.

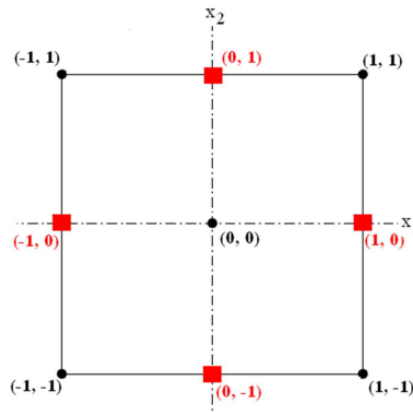


Figure II 23: points expérimentaux d'un plan CCF pour $k = 2$ facteurs.

La matrice d'expériences pour un plan CCF est constituée aussi de 3 parties comme le montre le tableau II 7.

Tableau II 7 : Matrice d'expérience

Plan CCF	N° d'expériences	X_1	X_2
Plan factoriel complet	1	-1	-1
	2	1	-1
	3	-1	1
	4	1	1
Points en étoile	5	1	0
	6	-1	0
	7	0	1
	8	0	-1
Point au centre du domaine	9	0	0

L'utilisation d'un plan dans un domaine sphérique est recommandée puisque chaque facteur nécessite 5 niveaux, ce qui donne une haute précision pour le modèle mathématique. Un domaine sphérique est utilisable en général dans le cas où l'on connaît un point de fonctionnement du dispositif, c'est-à-dire là où l'optimum cherché peut-être trouvé, ce point est en général le centre du domaine sphérique. Dans le cas où l'on n'a aucune idée sur la localisation des optimums cherchés, un plan dans un domaine cubique est recommandé. Les optimums peuvent alors se

trouver pour des niveaux extrêmes des facteurs d'entrée. L'idée est donc d'appliquer la méthode des plans d'expériences dans un domaine sphérique ; si l'optimum ne se situe pas dans ce domaine, un passage à un domaine cubique sera effectué avec un minimum d'expériences, ce qui est le sujet du paragraphe suivant.

II-12-2/ Étapes essentielles de la méthodologie de la surface de réponse

- a. Après avoir effectué le tri nécessaire, les différents facteurs et les interactions subséquentes de l'expérience ont été identifiés.
- b. La priorité a été donnée aux différents niveaux de caractéristiques établis.
- c. Après optimisation, le modèle le mieux adapté a été sélectionné.
- d. Le modèle approprié, qui est idéal pour la conception expérimentale, peut également être choisi.
- e. Pour réaliser des études expérimentales, il est nécessaire d'identifier les facteurs et les valeurs tangibles qui doivent être analysés systématiquement.
- f. Le modèle choisi peut être validé.
- g. Il existe une disposition selon laquelle, si les données ne sont pas satisfaisantes, un autre modèle de l'équation expérimentale et de la conception expérimentale est préféré. Tout en l'étude, les points c, d et f susmentionnés doivent être répétés jusqu'à ce que l'on obtienne un modèle approprié, qui soit une représentation acceptable des données.
- h. Si nécessaire, une représentation graphique de la surface est générée.

II-12-3/ Avantages du plan composite centré

- Il s'avère être l'extension du plan factoriel à 2 niveaux ou du plan factoriel fractionné.

- Il permet d'estimer la non-linéarité des réponses dans un ensemble de données donné.
- Aide à estimer la courbure des réponses continues obtenues.
- Un maximum d'informations dans un minimum d'essai expérimental.
- Réduction du nombre d'essais nécessaires pour estimer les termes au carré dans le modèle du second ordre.
- Ils ont été largement utilisés dans la modélisation et l'optimisation des réponses aux surfaces.

II-12-4/ Limitation du plan composite centré

- On a observé que les points d'étoile sont en dehors de l'hyper-cube, donc le nombre de niveaux qui doivent être ajustés pour chaque facteur est de cinq au lieu de trois, et parfois il n'est pas facile d'obtenir les valeurs ajustées des facteurs.
- Selon la conception, les termes carrés du modèle ne seront pas orthogonaux entre eux.
- Impossibilité d'estimer les termes d'interaction individuels, c'est-à-dire linéaire par quadratique ou quadratique par quadratique.

Conclusion

La synthèse, la caractérisation et le matériel choisi permettront une meilleure analyse des échantillons préparés par nos soins ; la composition chimique, la minéralogie et la structure moléculaire sont les principaux essais de l'analyse physico-chimique réalisés pour les différents échantillons géopolymères, tandis que les essais mécaniques permettront d'évaluer les résistances des matériaux préparés.

Chapitre III

Résultats et discussion

III-1/Introduction

Suite à la caractérisation des matériaux : précurseur géopolymère (métakaolin MK), activateur alcalin (NaOH, SS silicates de sodium), et la présentation des méthodes expérimentales dans le chapitre précédent, nous allons étudier les propriétés des liants géopolymères formulés à base de ce matériau , En examinant l'influence de trois paramètres la concentration [NaOH], $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$, Liquide/Solide sur les propriétés mécaniques et la microstructure des mortiers géopolymères. L'objectif principal est de mettre en place une formulation optimale d'un mortier géopolymère à base de MK à partir d'une modélisation par plan composite centré des résistances mécaniques et la masse volumique géopolymères en utilisant le logiciel statistique Expert design 14, qui sera validée pour la confection des mortiers géopolymères étudiés dans la dernière partie de ce chapitre.

III-2/ Partie expérimentale détaillée :

III-2-1/ Formulation proposée :

Selon Rangan 2010 : (MK850 + Solution alcaline = 33% et sable = 66%).

La masse volumique de mortier de géopolymère à base de métakaolin est de 1800 kg/m³.

Eau/GPM = 0.4.

GPM : masse de géopolymere

Tableau III 1: Formulation proposée

N°	Sable (g)	MK850 (g)	NaOH _(solide)	Na ₂ SiO ₃ _(solide)	NaOH _(liquide)	Na ₂ SiO ₃ _(liquide)	Extra-H ₂ O
01	1199.8	324.38	28.99	79.66	66.08	100.98	6.15
02	1199.8	400.08	19.50	66.15	30.50	83.86	79.92
03	1199.8	358.28	23.57	79.98	36.88	101.39	46.46
04	1199.8	324.38	26.88	91.19	42.04	115.6	19.33
05	1199.8	358.28	18.44	79.98	66.08	100.98	6.15
06	1199.8	400.08	21.55	39.20	89.57	49.67	42.45
07	1199.8	324.38	13.37	91.19	55.55	115.60	-
08	1199.8	400.08	9.70	66.16	40.30	83.86	66.20
09	1199.8	400.08	21.03	57.79	47.94	73.26	70.36
10	1199.8	400.08	43.34	39.2	89.57	49.69	75.56
11	1199.8	358.28	25.43	69.87	57.95	88.57	34.9
12	1199.8	358.28	25.43	69.87	57.95	88.57	34.9
13	1199.8	324.38	29.71	54.04	93.44	68.50	-
14	1199.8	358.28	16.17	69.87	67.21	88.57	21.94
15	1199.8	358.28	40.97	47.40	93.37	60.08	25.20
16	1199.8	324.38	59.74	54.04	93.44	68.50	13.32

La méthodologie d'étude de l'activation alcaline (Alkalinisation) du métakaolin avec un mélange d'hydroxyde de sodium et de silicate de sodium par un plan composite centré a été divisée en trois parties : réalisation du plan expérimental et analyse statistique, préparation des géopolymères et caractérisation physico-chimique des matériaux obtenus par plusieurs méthodes analytiques (tableau III 1).

III-2-2/ Préparation et caractérisation des spécimens

a- Préparation des solutions alcalines

Des perles d'hydroxyde de sodium ont été dissoutes dans de l'eau distillée pour produire des solutions alcalines aux concentrations requises, c'est-à-dire que la quantité de NaOH nécessaire pour préparer la solution de NaOH varie en fonction de la valeur souhaitée de la concentration du liquide alcalin, exprimée en termes de concentration molaire (**M**), et laissée dans un endroit isolé pendant au moins 3 h pour stimuler les réactions exothermiques.

Les solutions alcalines ont été obtenues en mélangeant les solutions d'hydroxyde de sodium préparées avec la solution commerciale de Na_2SiO_3 dans les rapports $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ appropriés et en agitant vigoureusement pendant 15 minutes. Les solutions alcalines ont ensuite été fermées et conservées à température ambiante pendant 24 h pour réfrigérer et stabiliser les espèces chimiques réactives.

b- Synthèse des échantillons géopolymères :

Les échantillons des mortiers géopolymères ont été formulés à température ambiante par mélange mécanique continu de la solution alcaline avec le métakaolin, selon les différents rapports de masse liquide/solide proposés, jusqu'à homogénéisation totale du mélange. Ensuite, les pâtes ont été versées dans des moules rectangulaires $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ en métallique. Tous les échantillons sont vibrés pendant 2 minutes. Pour empêcher l'évaporation d'eau, les spécimens sont couverts de films plastiques pendant le processus de durcissement. Les spécimens finaux ont été placés dans un four pour un traitement thermique à une température de 60°C pendant 24 h, afin d'accélérer le processus de solidification et d'améliorer les propriétés physiques et mécaniques des mortiers géopolymères. Les spécimens démoulés après 24 h, sont curés à 20°C et 95 % R.H pendant 28 jours.

Tableau III 2 : Facteurs et leurs niveaux appliqués dans de CCD

Facteurs	Unité	Symbol	Niveau des facteurs		
			-1	0	1
Na ₂ SiO ₃ /NaOH masse molaire	-	X1	0.8	1.9	3
Liquide/Solide masse molaire	-	X2	0.5	0.675	0.85
[NaOH] concentration molaire	Mol/L	X3	6	11	16

Tableau III 3: Matrice expérimentale déterminée par CCD et valeurs expérimentales correspondantes de la réponse du spécimen

N° Ech.	Echantillons					
	Na ₂ SiO ₃ /NaOH masse molaire	Liquide/Solide masse molaire	[NaOH] concentration molaire	R _{c28} MPa	R _{t28} MPa	La masse volumique g/cm ³
01	1.9	0.85	11	13.94	9.98	2.235
02	3	0.5	16	12.01	9.09	2.249
03	1.9	0.675	16	15.54	12.89	2.555
04	3	0.85	16	14.74	13.08	2.236
05	3	0.675	11	12.01	9.61	2.209
06	0.8	0.5	6	4.41	4.03	1.923
07	3	0.85	6	13.91	11.02	2.221
08	3	0.5	6	15.91	8.81	2.259
09	1.9	0.5	11	1.48	1.83	1.850
10	0.8	0.5	16	4.32	3.42	1.744
11	1.9	0.675	11	13.89	9.83	2.224
12	1.9	0.675	11	13.8	9.55	2.222
13	0.8	0.85	6	10.98	8.2	2.129
14	1.9	0.675	6	<u>23.17</u>	11.91	2.389
15	0.8	0.675	11	11.56	9.84	2.150
16	0.8	0.85	16	16.53	12.84	2.261

III-3/Plan d'expériences et analyse statistique**a- Plan d'expériences**

Un plan composite centré (CCD) avec 16 expériences (trois facteurs avec deux répétitions au centre du domaine) a été réalisé dans cette étude en utilisant le logiciel statistique expert design (version 13). Le principal avantage du CCD est la quantité d'informations fournies et le nombre d'expériences requises par rapport au plan factoriel complet utilisé pour le modèle quadratique. Il s'agit donc d'un moyen efficace de représenter l'essentiel des réponses des opérations en condition stable. Les facteurs et les niveaux utilisés dans le CCD sont indiqués dans le tableau III 2, Les expériences ont été menées par séquence aléatoire pour calculer l'erreur expérimentale conformément à la matrice expérimentale (tableau III 1). Les principaux facteurs de synthèse des géopolymères comme la molarité de l'hydroxyde de sodium (6 M, 11 M et 16 M), le rapport massique $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ (0,8 ; 1,9 et 3) et le rapport massique liquide/solide (0,5 ; 0,675 et 0,85) et les impacts des interactions entre ces facteurs ont été étudiés.

Le modèle postulé reliant la réponse aux facteurs est un polynôme quadratique représenté par l'équation (1) :

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + \varepsilon$$

Avec : Y est la réponse étudiée (résistance à la compression de GPM exprimée en MPa).

b_0 représente la moyenne théorique des réponses ;

b_1 , b_2 et b_3 sont les coefficients des termes linéaires ;

b_{11} , b_{22} et b_{33} sont les coefficients des termes quadratiques ;

b_{12} , b_{23} et b_{13} sont les coefficients des termes d'interaction ;

ε : Le terme d'erreur.

b- Analyse statistique et outils d'optimisation

Nous avons utilisé le test ANOVA pour vérifier la significativité du modèle ajusté. Ainsi, le calcul du Fvaleur (CMR/CMr) a été effectué avec : (MSR) est le carré moyen dû à la régression et (MSr) est le carré moyen dû aux résidus. De même, le calcul du Fratio (Lof/Pe), qui est le rapport entre le carré moyen dû au défaut d'ajustement (Lof) et le carré moyen dû à l'erreur pure (Pe), a été utilisé pour évaluer si le modèle était bien ajusté aux observations [95]. La fonction "Desirability" a été utilisée pour trouver le réglage optimal exact avec un pourcentage de compromis [95]. Cette fonction, qui varie entre 0 et 100%, permet de donner un réglage optimal exact [96]. La valeur 0 est attribuée lorsque les facteurs conduisent à une réponse inacceptable, alors qu'une valeur de 100 % représente la réponse maximale souhaitée. Le logiciel expert design (version 14) a été utilisé pour la conception du plan expérimental, l'analyse statistique et graphique.

III-4/ Données, valeur et validation

III-4-1/ Plan d'expérience et analyse statistique

III-4-1-1/ Plan d'expérience

Les réponses enregistrées pour la combinaison différente entre les trois facteurs étudiés sur la résistance à la compression de GPM sont présentées dans le tableau III 5 et la figure III 3, sur la base des 16 expériences présentées dans la figure III 11l convient de noter que les valeurs de la résistance à la compression varient sur une large plage allant de 1,48 à 23,17 MPa ainsi que la résistance à la traction varie de 1,83 à 13,08 MPa. Douze conditions différentes ont été identifiées pour une résistance à la compression supérieure à 10 MPa. La résistance à la compression la plus élevée (23,17 MPa) a été obtenue pour l'expérience numéro 14 tableau III 2 avec $[\text{NaOH}] = 6$, un rapport massique $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ de 1,9 et un rapport massique liquide/solide de 0,675.

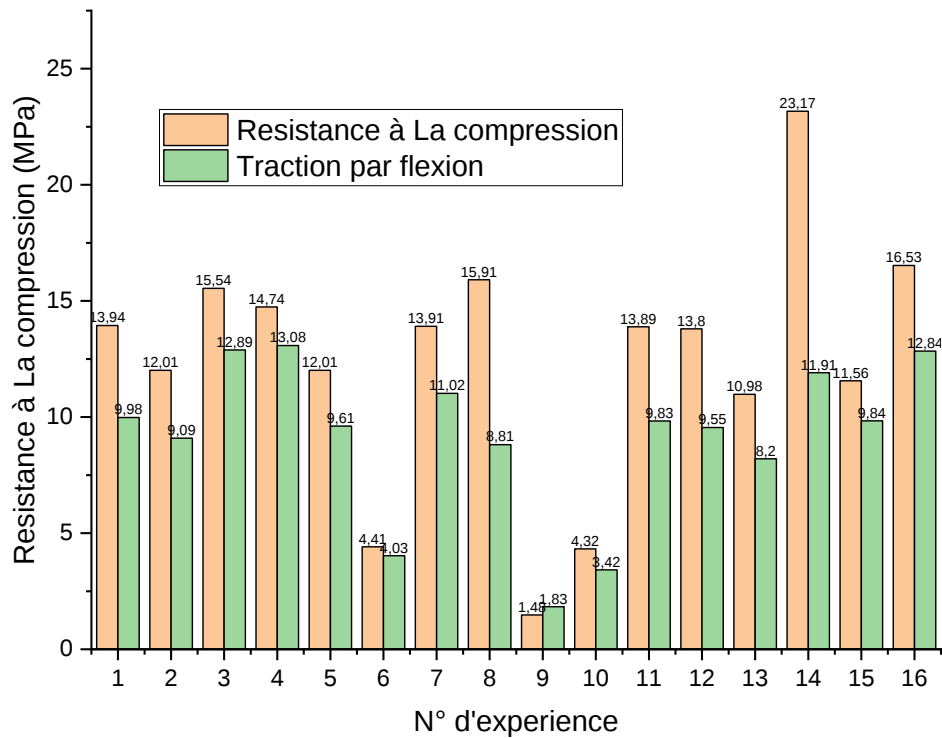


Figure III 1: Effet des facteurs sur la résistance à la compression et à la traction des mortiers géopolymères.

Cette étude des facteurs ne révèle que les influences des variables sur la résistance à la compression, la résistance à la traction et la masse volumique. Pour étudier cet impact, les valeurs minimum et maximum d'un facteur spécifique sont utilisées. L'effet des facteurs est présenté en termes statistiquement significatifs.

a. Rapport massique $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$: Facteur X1

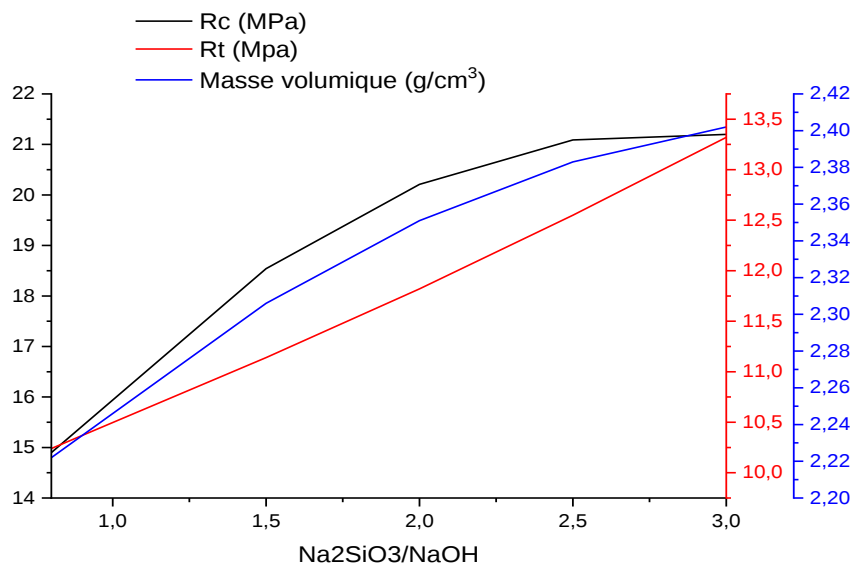


Figure III 2 : Evolution de R_c , R_t et MV en fonction du $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$.

La figure III 2 montre l'évolution de la résistance à la compression, à la traction et la masse volumique des ciments géopolymères en fonction du rapport massique $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$. Le diagramme obtenu (figure III 2), montre l'augmentation de toutes réponses de façon prédictive (des résistances à la compression, à la traction et la masse volumique) avec l'augmentation du rapport massique $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$. Ce fait peut être expliqué par l'augmentation de la teneur en espèces de silicium qui favorise la réaction de géopolymérisation et la formation du gel d'aluminosilicate N-A-S-H qui est responsable de la consolidation de la matrice géopolymère (matrice dense) et du développement de la résistance mécanique [97]. Plus clairement, l'augmentation de la quantité de Na_2SiO_3 améliore la résistance et diminue la porosité, par conséquent on obtient une structure compacte car l'utilisation de silicates améliore le processus de géopolymérisation en accélérant la dissolution de la silice et de l'alumine du métakaolin et aussi en augmentant le taux de sodium dans le mélange, qui joue un rôle important pour la formation des géopolymères puisqu'il sert d'ions égalisateurs de charge [99,98]. Selon Hardjito et Rangan, il a été remarqué que l'augmentation du rapport $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ augmente la vitesse de géopolymérisation [100].

Au contraire, lorsque le rapport $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ était supérieur à 3,0, la résistance mécanique avait tendance à diminuer pour tous les rapports L/S et toutes les concentrations de NaOH. Cela pourrait être lié à la teneur alcaline excessivement élevée qui retarde le temps de réaction de la géopolymérisation. Cela se produit lorsque la formation de la phase Al-Si inhibe la réaction entre la substance réactive et l'activateur alcalin, diminuant ainsi la concentration de l'activateur [101]. Le facteur du rapport

massique $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ a un **impact significatif et positif** sur les **résistances mécaniques** et la masse volumique.

b. Rapport de masse liquide/ solide : Facteur X2

Le rapport de masse liquide/solide est un des paramètres de composition qui joue un rôle central dans les performances mécaniques des géopolymères. La résistance mécanique et la masse volumique en fonction du rapport de masse liquide/solide pour $\text{Na}_2\text{SiO}_3 = 2,5$ et $[\text{NaOH}] = 6$, illustrée dans la figure III 3 montre une augmentation des résistances mécaniques (R_c , R_t) et la masse volumique avec l'augmentation du rapport de masse liquide/solide jusqu'à $L/S = 0,69$, après cette valeur on remarque **une diminution significative en termes de résistance mécanique ainsi que de masse volumique**.

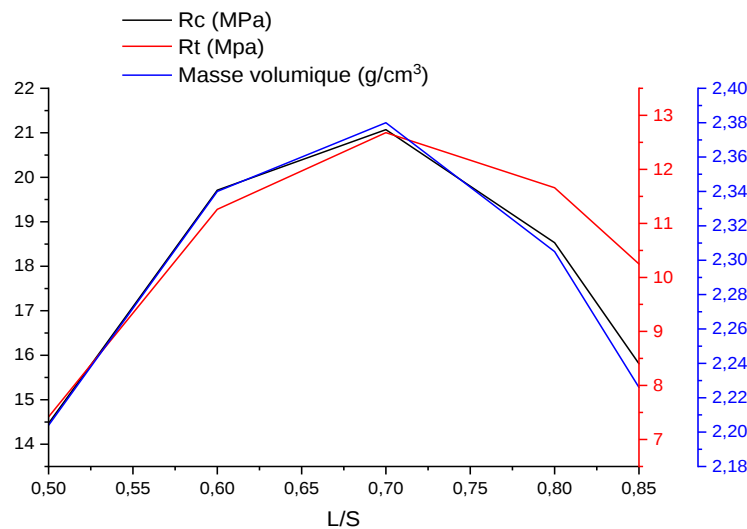


Figure III 3 : Effet du rapport L/S sur Rc,Rt et MV.

L'augmentation de la résistance mécanique est due à la modification du contenu de l'activateur alcalin qui affecte le contenu des espèces de Si et des ions Na^+ [102]. Plus précisément, l'augmentation observée de la résistance des géopolymères de métakaolin pourrait être attribuée à deux raisons, lorsque le rapport L/S augmente de 0,50 à 0,69.

Premièrement, ceci est due à la disponibilité de quantités équilibrées de liant et de contenu de matériaux alcalins qui conduisent à un taux de dissolution important du matériau source et par conséquent à la génération de composants ayant réagi avec moins de porosité et une structure géopolymérique homogène et dense [103]. Deuxièmement, le mélange conduit à une décantation imparfaite des particules. Pour des rapports $L/S < 0.5$, le volume du contenu solide est plus élevé que le contenu liquide, ce qui diminue la maniabilité car le mélange devient sec et limite le contact entre le liquide d'activation et les substances réactives, ce qui entraîne une solidification rapide des pâtes [104]. Par conséquent, le taux de dégradation du métakaolin était lent. Par conséquent, la création d'une structure solide et cohésive est peu probable, ce qui diminue la résistance à la compression. Typiquement, l'augmentation du rapport L/S réduit la porosité et augmente la compressibilité du matériau tout en générant une résistance mécanique importante [105]. Dans le présent travail, le rapport de masse liquide/solide est un facteur statistique significatif ayant un impact à double tranchant sur la résistance mécanique et la masse volumique.

c. Concentration de l'activateur [NaOH] : Facteur X3

La concentration de la solution NaOH joue un rôle important dans la production des matériaux géopolymères. La solubilité des aluminosilicates dans les solutions alcalines dépend des charges d'aluminium et de silicium ainsi que de la concentration en hydroxyde [106]. La résistance à la compression ainsi que la masse volumique en fonction de la concentration en NaOH pour $L/S = 0,675$ et $Na_2SiO_3/NaOH = 2,5$, illustrée dans la figure III 4 montre que la résistance mécanique et la masse volumique optimales

pour une concentration $[\text{NaOH}]$ égale à 6 et 16, au contraire reste minimale pour un intervalle de $[10-12]$ mol/l.

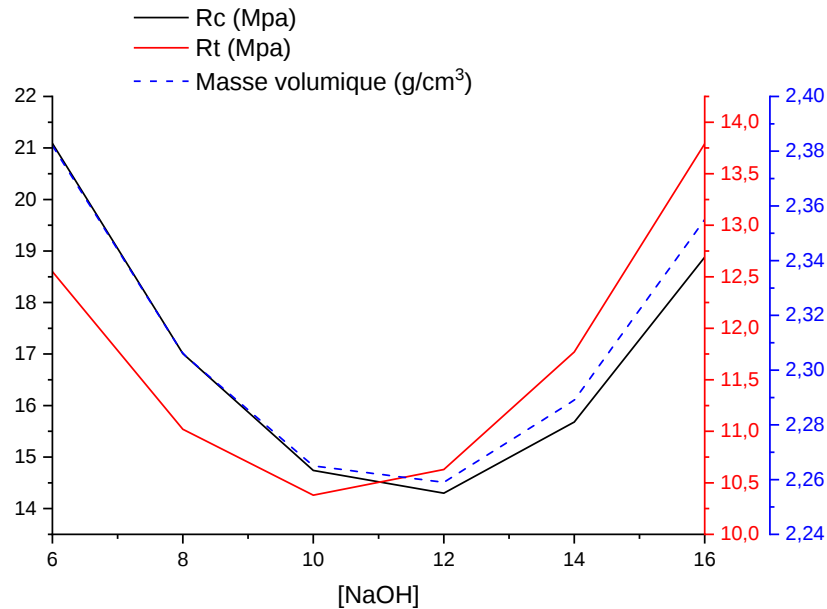


Figure III 4 : Evolution de Rc, Rt et MV en fonction de concentration de NaOH.

La figure III 4 montre l'évolution de la résistance mécanique et la masse volumique des ciments géopolymères en fonction de la concentration en hydroxyde de sodium. Les ciments géopolymères préparés avec une concentration en NaOH égale à 6 et 16 augmentent la résistance mécanique optimale après 28 jours de durcissement. Lorsque la concentration en NaOH est supérieure à 6 M, autrement dit pour des concentrations de 7 à 12 M, les résistance à la compression, à la traction et la masse volumique des matériaux géopolymères ont diminué. Cette tendance est surprenante, car normalement la résistance à la compression devrait augmenter avec l'augmentation des concentrations en NaOH. Les raisons de cette attitude peuvent être expliquées par l'excès des ions hydroxyde nécessaire pour l'activation de MK dans le cas de l'utilisation des concentrations de

NaOH élevées. En effet, cet excès a causé la précipitation du gel d'aluminosilicate à un stade très précoce. En conséquence, la géopolymérisation a été bloquée, ce qui a conduit à des géopolymères à faible propriétés mécaniques. À partir de ces résultats, les échantillons de géopolymère activés avec solution sodique de concentration égale à 16M présentaient un environnement alcalin optimal et les meilleures valeurs de résistance à la compression, traction et masse volumique. Par conséquent, la nature de la solution alcaline a également un impact important sur le processus de géopolymérisation et les performances mécaniques.

III-4-1-2/ Validation statistique du modèle proposé

Analyse de la variance : Les résultats notés dans le tableau d'analyse de la variance Tableau III 5 indiquent que l'effet principal de la régression (Modélisation) est significatif puisque la probabilité de signification de la Valeur-P risque est inférieure à 0,05 (0,0499 ; 0,0061 ; 0,0238). Par ailleurs, la somme des carrés due aux résidus se décompose en la somme de deux variabilités : la première est causée par le manque d'ajustement ; la seconde est due à l'erreur pure. Ainsi, le même tableau d'analyse de la variance a prouvé que le modèle présente des défauts d'ajustement pour R_c et ρ puisque la probabilité de la signification du risque (Valeur-P = 0,0141 ; 0,0111) est inférieure à 0,05 ; par contre R_t et ρ_{que} ne présentent aucun défaut d'ajustement Valeur-P = 0,1011 > 0,05. Selon le tableau III 6, le coefficient de détermination $R^2 = 86\%$, 92% et 92% est significatif. Cette valeur affirme la bonne concordance entre les valeurs expérimentales et calculées. Le graphique de la figure III 7 confirme que la courbe des valeurs observées en fonction des valeurs prédites a l'aspect parfait d'une ligne droite.

Chapitre III Résultats et discussion

Tableau III 5 : Analyse de la variance pour le modèle appliqué

Source de variance	Degré de liberté			Somme de carrés			Carré moyen			Rapport F			Valeur-P		
	Rc	Rt	ρ	Rc	Rt	ρ	Rc	Rt	ρ	Rc	Rt	ρ	Rc	Rt	ρ
Modèle	9	9	9	369.11	158.79	0.39	40.23	17.64	0.044	4.10	9.62	5.63	0.0499*	0.0061*	0.0238*
Résidus	6	6	6	58.81	14.00	0.03	9.8	2.33	0.005						
Totale	15	15	15	420.93	169.79	0.44									
Défaut d'ajustement	5	5	5	58.81	13.96	0.035	11.76	2.79	0.007	2904.47	55.97	4669.48	0.0141*	0.1011*	0.0111*
Erreur pure	1	1	1	0.004	0.039	$2 \cdot 10^{-6}$	0.004	0.039	$2 \cdot 10^{-6}$						
R²	86.0	92%	92%												

Chapitre III Résultats et discussion

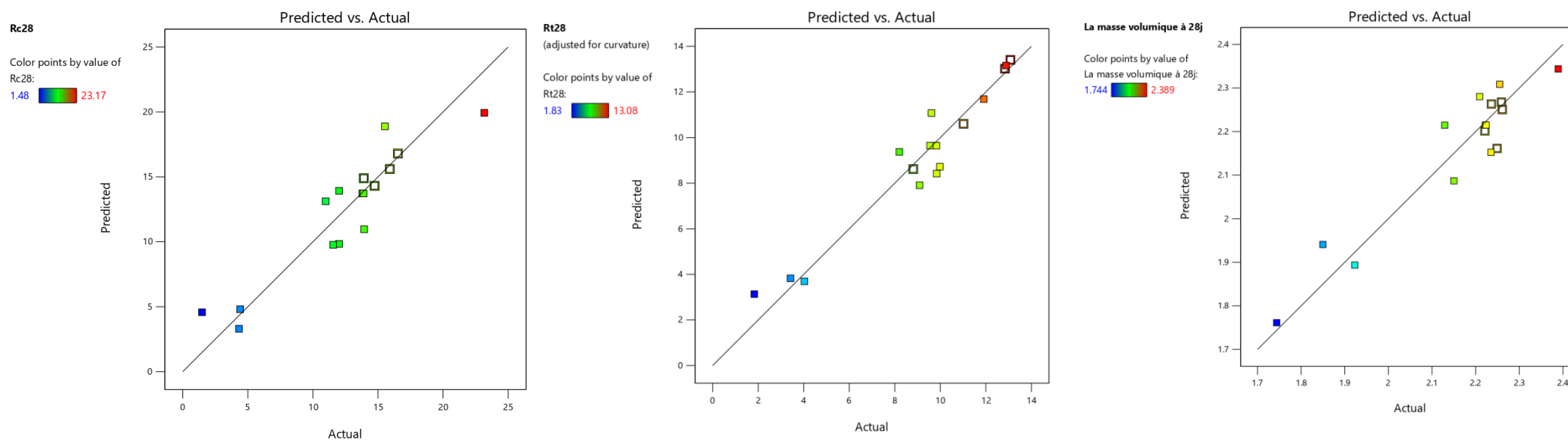


Figure III 5: Courbe des valeurs observées en fonction des valeurs prédites.

Chapitre III Résultats et discussion

Tableau III 6 : Effets des coefficients du modèle associant la réponse aux facteurs

Terme	Coeff icient	Estimation			Erreur standard			Rapport t			Prob> t		
		Rc	Rt	ρ	Rc	Rt	ρ	Rc	Rt	ρ	Rc	Rt	ρ
Constant	b0	13.72	9.65	2.21	1.48	0.641	0.0418	9.26	13.21	61.06	<.0001*	<.0001*	<.0001*
Na ₂ SiO ₃ /NaOH rapport massique	b1	2.08	1.33	0.0967	0.99	0.428	0.0279	2.1	2.75	3.98	0.0806	0.0211*	0.0134*
Liquide/Solide rapport massique	b2	3.2	2.79	0.1057	0.99	0.428	0.0279	3.23	5.67	4.51	0.0179*	0.0006*	0.0091*
[NaOH]	b3	-0.524	0.735	-0.0176	0.99	0.428	0.0279	-0.53	1.63	-0.89	0.6156	0.1370	0.5514
Na ₂ SiO ₃ /NaOH *Liquide/Solide	b12	-2.26	-0.923	-0.0967	1.11	0.478	0.0312	-2.04	-1.83	-3.38	0.0877	0.1020	0.0211*
Na ₂ SiO ₃ /NaOH *[NaOH]	b13	-1.07	-0.211	0.0065	1.11	0.478	0.0312	-0.96	-0.27	0.06	0.3726	0.6746	0.8418
Liquide/Solide *[NaOH]	b23	1.3	0.878	0.042	1.11	0.478	0.0312	1.17	1.51	1.73	0.286	0.1162	0.2268
Na ₂ SiO ₃ /NaOH * Na ₂ SiO ₃ /NaOH	b11	-1.88	0.101	-0.0312	1.93	0.834	0.0543	-0.97	0.03	-0.45	0.3679	0.9069	0.5868
Liquide/Solide * Liquide/Solide	b22	-5.95	-3.72	-0.1682	1.93	0.834	0.0543	-3.09	-3.81	-3.77	0.0215*	0.0043*	0.0212*
[NaOH]*[NaOH]	b33	5.69	2.78	0.1113	1.93	0.834	0.0543	2.95	3.09	2.13	0.0255*	0.0158*	0.0864

III-4-1-3/ Etude de l'effet des facteurs

L'effet de tous les facteurs étudiés ainsi que les valeurs statistiques de t-student et la probabilité observée (valeur P) sont regroupés dans le tableau III 7. Suite à ce tableau, les coefficients statistiquement significatifs sont :

Tableau III 7 :Les facteurs et les coefficients étudiés

Rc	Rt	La masse volumique
Constante b0	Constante b0	Constante b0
b2	Termes linéaires b1 et b2	Termes linéaires b1 et b2
Termes quadratiques b22, b33	Termes quadratiques b22, b33	Terme d'interaction b13
		Terme quadratique b22

Le modèle mathématique représentant les données des résultats statistiques est décrit par l'équation suivante (2) :

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + \varepsilon$$

Tableau III 8 : Les coefficients en fonction des facteurs codés

Rc28	=	Rt28	=	Masse volumique à 28j	=
+13.72		+9.65		+2.21	
+2.08	A	+1.33	A	+0.0967	A
+3.20	B	+2.79	B	+0.1057	B
-0.5240	C	+0.7350	C	-0.0176	C
-2.26	AB	-0.9238	AB	-0.0967	AB
-1.07	AC	-0.2112	AC	+0.0065	AC
+1.30	BC	+0.8788	BC	+0.0420	BC

-1.88	A^2	+0.1017	A^2	-0.0312	A^2
-5.95	B^2	-3.72	B^2	-0.1682	B^2
+5.69	C^2	+2.78	C^2	+0.1113	C^2

Tableau III 9 : Équation finale en termes de facteurs réels

Rc28	=	Rt28	=	Masse volumique à 28j	=
-75.73496		-46.11842		-0.641257	
+17.82913	Na ₂ SiO ₃ /NaOH	+4.54943	Na ₂ SiO ₃ /NaOH	+0.512113	Na ₂ SiO ₃ /NaOH
+286.63446	Liquid/Solid	+177.94377	Liquid/Solid	+8.44501	Liquid/Solid
-5.74590	[NaOH]	-2.90143	[NaOH]	-0.136119	[NaOH]
-11.72078	Na ₂ SiO ₃ /NaOH * Liquid/Solid	-4.79870	Na ₂ SiO ₃ /NaOH * Liquid/Solid	-0.502597	Na ₂ SiO ₃ /NaOH * Liquid/Solid
-0.193864	Na ₂ SiO ₃ /NaOH * [NaOH]	-0.038409	Na ₂ SiO ₃ /NaOH * [NaOH]	+0.001182	Na ₂ SiO ₃ /NaOH * [NaOH]
+1.48143	Liquid/Solid * [NaOH]	+1.00429	Liquid/Solid * [NaOH]	+0.048000	Liquid/Solid * [NaOH]
-1.55158	Na ₂ SiO ₃ /NaOH ²	+0.084070	Na ₂ SiO ₃ /NaOH ²	-0.025777	Na ₂ SiO ₃ /NaOH ²
-194.36453	Liquid/Solid ²	-121.41309	Liquid/Solid ²	-5.49191	Liquid/Solid ²
+0.227703	[NaOH] ²	+0.111069	[NaOH] ²	+0.004452	[NaOH] ²

Optimisation des paramètres : L'optimisation à l'aide de la méthodologie du plan d'expérience consiste à rechercher l'ajustement optimal des facteurs qui peut conduire à la meilleure valeur de la réponse. De plus, cette valeur doit être accessible dans le domaine expérimental. Pour avoir une idée de la meilleure valeur que l'on peut obtenir, nous sommes partis de la meilleure valeur que nous avons obtenue lors de la réalisation des expériences (expérience numéro 5 avec une valeur de 23,17MPa). Ainsi, un ajustement permettant l'obtention d'une valeur proche à cette valeur sera adopté. Pour compléter l'étape d'optimisation, nous avons utilisé le

puissant outil d'optimisation " la fonction de désirabilité ". Outil d'optimisation "la fonction de désirabilité" qui est à notre disposition dans le logiciel utilisé Design expert.

III-4-2/ Optimisation numérique

a. La résistance à la compression

Tableau III 10 : Résistance à la compression

N°	Na2SiO3/NaOH	Liquid/Solid	[NaOH]	Rc28	StdErr (Rc28)	Rt28	StdErr (Rt28)	Masse volumique à 28j	StdErr (Masse volumique à 28j)
1	2.623	0.685	6.000	21.200	2.257	12.803	0.976	2.389	0.064

Tableau III 11 : Conditions d'optimisation

Nom	Cible	limite Min	limite Max
A:Na2SiO3/NaOH	intervalle	0.8	3
B:Liquid/Solid	intervalle	0.5	0.85
C : [NaOH]	intervalle	6	16
Rc28	maximisé	1.48	23.17
StdErr (Rc28)	-	1.48233	2.79291
Rt28	intervalle	1.83	13.08
StdErr (Rt28)	-	0.641309	1.20832
Masse volumique à 28j	intervalle	1.744	2.389
StdErr (masse volumique à 28j)	-	0.0417662	0.0786936

Factor Coding: Actual

All Responses

● Design Points

0.000 1.000

X1 = A

X2 = B

Actual Factor

C = 6.00001

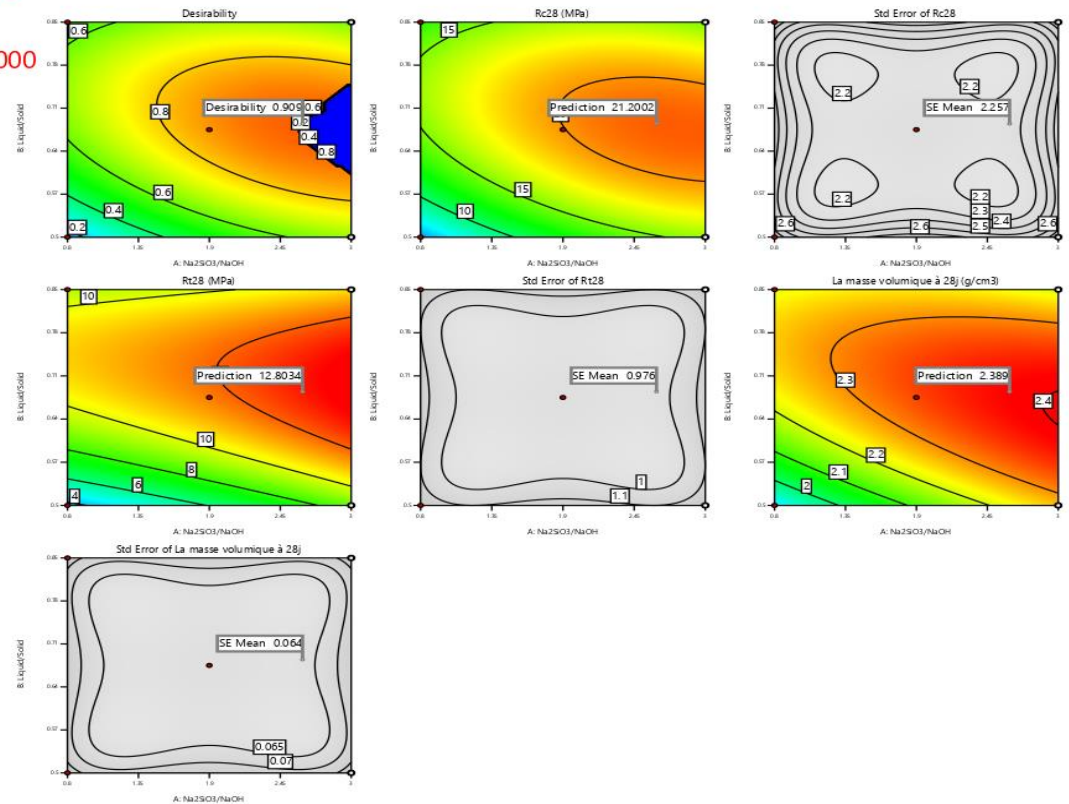


Figure III 6: Graphe de désirabilité

Dans la figure III 6, le graphe de désirabilité nous a permis de confirmer précisément les conditions optimales de fonctionnement, conduisant à la réponse souhaitée avec un degré défini de compromis (désirabilité). De plus, la figure III 6 montre que pour Rc soit maximale, il faut prendre Rc selon le tableau. La résistance maximale à la compression qui peut être atteinte est égale à 21,2 MPa. Cette valeur peut être obtenue avec une désirabilité de 91% en fixant les facteurs aux valeurs suivantes : 2,623 pour le rapport massique $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH} = 0.685$ et une concentration de 6 mol/L pour le NaOH. Ces résultats sont confirmés dans la figure III 6, qui montre le tracé de surface de la résistance à la compression en fonction de deux facteurs : le rapport massique $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ et le rapport massique liquide/solide en fixant le deuxième facteur (concentration de NaOH) à sa valeur optimale (6 mol). Ces résultats peuvent être comparés à un certain nombre d'études qui ont utilisé les mêmes facteurs pour optimiser la résistance à la

compression du géopolymère, dont certaines se sont appuyées sur l'argile calcinée comme source d'aluminosilicate et d'autres ont utilisé d'autres sources telles que les cendres volantes ou le laitier de haut fourneau ... etc. Concernant les recherches axées leur travaux sur des matières premières autres que le métakaolin dans la formulation des géopolymères, l'une d'entre elles a utilisé de la terre et des cendres volantes comme substance riche en silice et en alumine, obtenant ainsi une résistance optimale à la compression d'environ 24,54 MPa pour une concentration d'hydroxyde de sodium de 6 mol/L, un rapport massique $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ égal à 2,5 et un rapport massique liquide/solide de 0,5 [73]. Cette différence, par rapport à la résistance optimale à la compression obtenue dans cette étude, est due d'une part à la différence entre les matières premières, c'est-à-dire que le rapport entre la silice et l'alumine n'est pas le même, et d'autre part à l'utilisation de plan expérimental et des niveaux de facteurs différents de ceux utilisés dans notre projet.

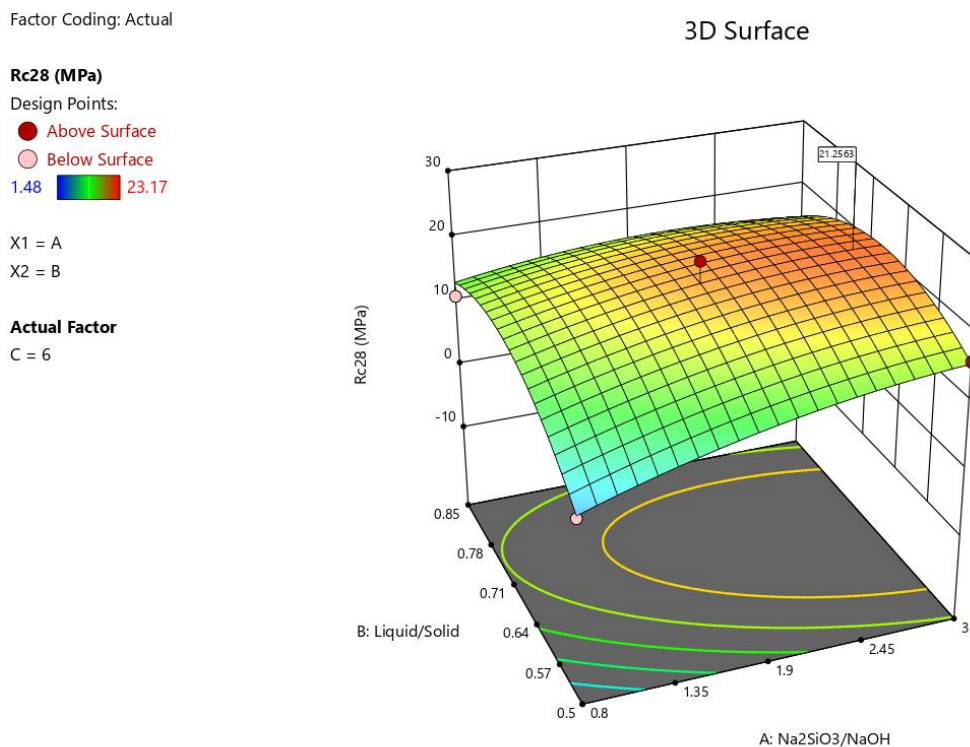


Figure III 7: Courbe de surface montrant la zone optimale de la résistance à la compression obtenue en maximisant les facteurs X_1 et X_2 (rapport massique $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ et rapport massique L/S, respectivement) et en fixant le facteur X_3 à son niveau le plus b.

En ce qui concerne les études qui ont également adopté le kaolin calciné comme ressource pour les géopolymères d'aluminosilicates, où elle a atteint une résistance optimale à la compression d'environ 34,81 MPa pour une concentration de NaOH de 14 mol/L, un rapport massique $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ de 2,5 et un rapport de masse liquide/solide de 0,667 . Peut-on expliquer cette divergence par la différence de qualité de l'argile calcinée utilisée et le choix du procédé de fabrication. L'argile calcinée utilisée et le choix de faibles niveaux de facteurs (intervalle choisie), en plus nous avons utilisé le sable calcaire, qu'il n'était utilisé dans d'autres travaux que sous forme de poudre.

Factor Coding: Actual

All Responses

X1 = A

X2 = B

X3 = C

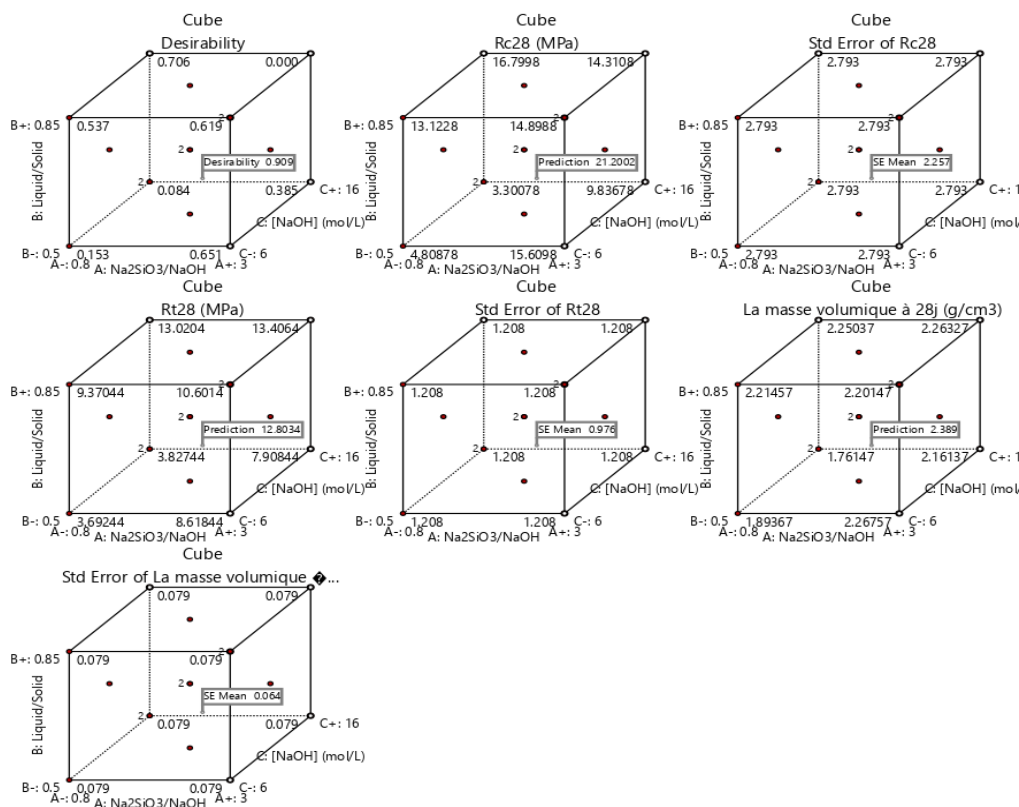


Figure III 8 : Résultats obtenus.

b- Caractéristiques structurales

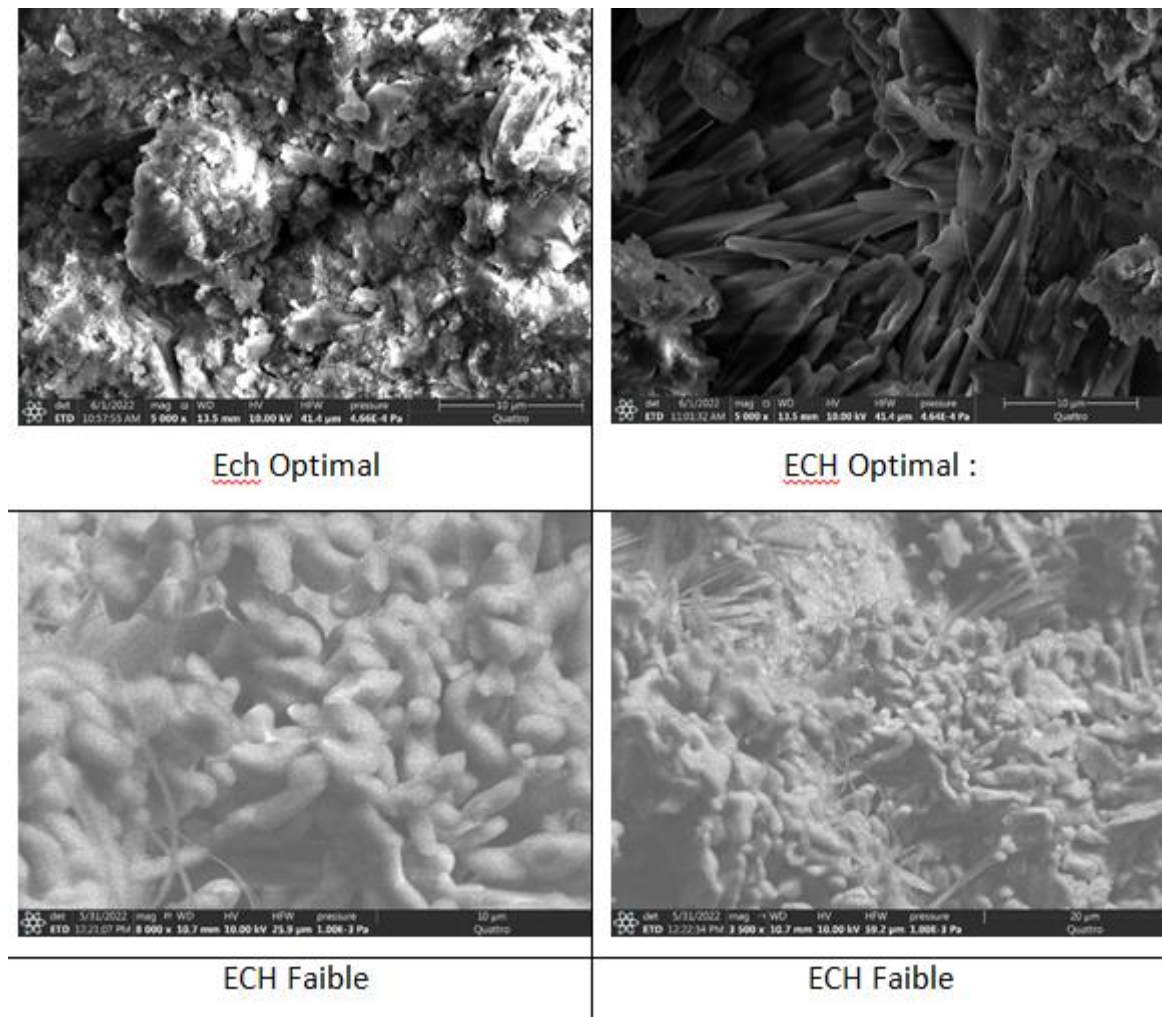


Figure III 9: Morphologie du ciment géopolymère.

Le MEB pour les géopolymères optimaux et faibles comprenaient une phase de liaison géopolymère, et des particules de métakaolin ayant partiellement réagi, entourées par la phase de liaison géopolymère. Les particules de métakaolin n'ayant pas réagi servent de charge inactive et ne contribuent pas à la réaction de géopolymérisation. Les deux géopolymères contiennent également des vides laissés par des bulles d'air. Cependant, la microstructure de l'échantillon optimal semble plus dense et plus homogène, avec moins de particules de métakaolin non réagies et moins de vide que la microstructure de l'échantillon faible. Ce fait peut élucider la différence de résistance à la compression entre les deux géopolymères, qui est attribuée à la différence de teneur en NaOH et en silicate SiO_2 dans la formulation des deux géopolymères. En fait, cette augmentation de la résistance à la

compression est associée à la formation d'une structure tridimensionnelle avec un environnement de liaison plus fort avec l'augmentation de l'incorporation de SiO_2 dans la matrice géopolymère [108]. De même, l'augmentation de la teneur en NaOH conduit à une plus grande dissolution de la silice et de l'alumine dans le processus de géopolymérisation qui forme plus de gel d'aluminosilicate résultant ainsi en une plus grande résistance à la compression du géopolymère [109, 107], par contre l'échantillon faible représente des carbonate de sodium Na_2CO_3 en abondance, Son existence est liée au NaOH n'ayant pas réagi, qui a été carbonaté par le CO_2 atmosphérique Ce fait peut expliquer la faible résistance à la compression de l'échantillon le plus faible car la carbonatation diminue la résistance à la compression en raison de la formation de carbonates solubles [95].

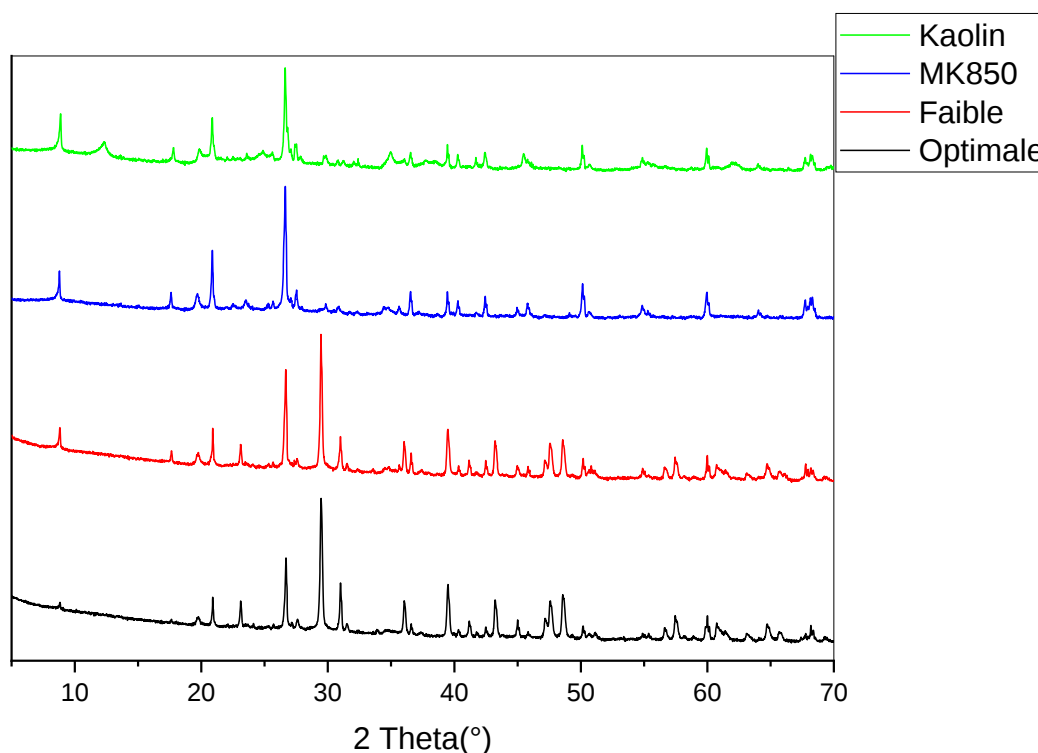


Figure III 10: Spectre de diffraction X du kaolin, métakaolin et d'un (géopolymère).

La figure III 10 montre que les caractéristiques structurales de la calcination à 850 °C du kaolin impliquent une transformation de la kaolinite déshydratée, mais quelques sommets cristallisés sont détectés sur le diagramme DRX, en raison des

phases d'illite ou de quartz comme phases secondaires (figure 3 10) qui n'ont pas été transformées à cette température. Les chaînes tétraédriques du métakaolin peuvent être considérées comme de la silice amorphe, dont la dissolution est accélérée à pH basique. Le diagramme DRX (figure III 10) des géopolymères montre un halo caractéristique d'un matériau amorphe allant de 20 à 40° (2 θ). Le déplacement de la position centrale 2 θ du halo (centré à 30°2 θ) observé par DRX en comparaison avec celui métakaolin déshydroxylé (centré à 28° (2 θ)) est la preuve dissolution des espèces SiO₄ et AlO₄, provenant du métakaolin, dans le milieu alcalin pendant la réaction géopolymérisation, .

Conclusion

Les propriétés des géopolymères à base de métakaolin, synthétisés en utilisant du kaolin calciné à 850 °C comme matière première, et selon la méthode de la conception composite centrée, sont notamment influencées par Na₂SiO₃/NaOH, les rapports de masse liquide/solide et la concentration molaire de NaOH. La résistance à la compression (Rc) selon le modèle mathématique appliqué est validée en fonction le termes linéaire b₂, des termes quadratiques b₂₂ et b₃₃, en plus la résistance à la traction (Rt) est validée en fonction des termes linéaires b₁, b₂, des termes quadratiques b₂₂ et b₃₃, en fin pour la masse volumique le modèle est validée en fonction des termes linéaires b₁, b₂, le terme quadratique b₂₂, et le terme des itérations b₁₃. La résistance à la compression des seize (16) échantillons avec la différence des trois facteurs a été étudiée. Il a été constaté qu'une bande entre 1,48 et 23,17 MPa a été atteinte et que la plus grande résistance à la compression était de 23,17 MPa. De plus, il a été trouvé pour ces échantillons géopolymères élaborés que les facteurs expérimentaux optimaux pour maximiser la résistance à la compression vers une valeur de 23,17 MPa sont les suivants : une concentration de NaOH de 6 M, un rapport de masse Na₂SiO₃ /NaOH de 1,9, et un rapport de masse liquide/solide de 0,675. Les techniques analytiques appliquées (DRX/MEB) ont conduit à la caractérisation approfondie des seize (16) mortiers géopolymères. Comme il a été montré, la formation d'un gel de silicate d'alumine

fortement amorphe apparaît dans l'échantillon optimal, ce qui augmente la résistance à la compression de l'échantillon. La phase de gel amorphe est la raison la plus importante des caractéristiques mécaniques des géopolymères à base d'activateur alcalin et de métakaolin. Ces résultats peuvent être une base pour l'extrapolation de l'optimisation des facteurs expérimentaux dans la formulation d'échantillons de géopolymères par des processus pilotes ou industriels. Ils peuvent donc représenter un grand intérêt économique, surtout après confirmation de l'effet de la concentration en NaOH et du rapport de masse solide/liquide sur la maximisation de la résistance à la compression.

Les résultats obtenus sont très encourageants car le nouveau matériau a des meilleures résistances à la traction et à la compression. Ce qui permet l'utilisation du produit géopolymère à base du Métakaolin au niveau des différents projets de génie civil et de travaux publics.

Conclusion générale

Conclusion générale

La méthodologie de surface de réponse et le plan composite centré ont été utilisées pour étudier les effets de trois paramètres (la concentration en NaOH, le rapport massique $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ et le rapport massique liquide/solide) et leurs interactions sur les résistances mécaniques (R_c , R_t) et la masse volumique (ρ) des mortiers géopolymères à base de métakaolin.

Les réponses ont ensuite été modélisées au moyen de tableaux statistiques ANOVA et de représentation graphique de surface 3D, permettant d'obtenir les conditions optimales pour la formation de mortiers géopolymères, comme suit :

1) Les points optimaux prédits par le logiciel Expert Design comme étant les plus souhaitables pour la résistance à la compression, la résistance à la traction et la densité apparente obtenues étaient de 21,257 MPa, 12,803 MPa et 2,389 g/cm³ respectivement, avec NaOH = 6 M, le rapport massique $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ = 2,628 et le rapport massique liquide/solide = 0,685 comme conditions optimales de formulation.

3) Une augmentation du rapport $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ a augmenté les résistances mécaniques et la masse volumique jusqu'à un certain seuil, mais des augmentations supplémentaires de ce rapport ont causé une diminution de ces propriétés. Il est important de noter que l'interaction entre le rapport massique $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ et la concentration [NaOH] a influencé la masse volumique ; pour optimiser cette propriété dans ce mortier géopolymère, ces deux facteurs doivent donc être prises en compte ensemble, car une diminution ou une augmentation excessive de l'un ou l'autre peut avoir un effet négatif sur les résistances mécaniques et la masse volumique.

4) Par rapport aux autres paramètres, la concentration [NaOH] a eu le plus grand impact sur les résistances mécaniques et la masse volumique, de sorte qu'une molarité de 6 ou 16 donne de bonnes caractéristiques physico-mécaniques, c.-à-d. un effet double tranchant. En outre le rapport liquide/solide affecte directement la

dissolution, la réaction de géopolymérisation et finalement la résistance mécanique du produit final.

5) Cette étude s'est concentrée sur les résultats numériques et expérimentaux afin de mieux comprendre les effets des paramètres de formulation et leurs interactions.

Des études microstructurales et d'autres analyses sont nécessaires ; elles dépassent le cadre de ce projet mais sont en cours et feront l'objet d'un rapport dans un avenir proche.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Mehta P.K. Development, High-performance, high-volume fly ash concrete: materials, mixture proportioning, properties, construction practice, and case histories, Supplementary Cementing Materials for Sustainable Development (2002).
- [2] Davidovits J., High-alkali cements for 21st century concretes, Special Publication 144 (1994) 383–398.
- [3] Sreevidya V., Investigations on the flexural behaviour of ferro-géopolymère composite slabs, (2014).
- [4] Hameed AM1, Rawdhan RR2* and Al-Mishhadani SA2. Effect of various factors on the manufacturing of geopolymer mortar, Arch Sci 2017, Vol 1(3): 111
- [5] Londoño M., Pinto A. Profil logistique du secteur du ciment en Colombie. Bogotá : Université du Rosario.
- [6] Karen L.Scrivener. JamesKirkpatrick.Innovation in use and research on cementitious material.Cem.Concr. Res. 38 (2015)128-136.
- [7] Caijun Shi P. (2006). Alkali-activated cements and concretes. London, UK: Taylor & Francis
- [8] Neville A. (1995). Properties of concrete (Vol. 4). London: Longman
- [9] Davidovits J. (2002a). 30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications .Market Trends and Potential Breakthroughs. DansGeopolymer 2002 Conference, October 28-29, 2002, Melbourne, Australia,
- [10] Purdol O. (1940). The action of alkalis on blast-furnace slag. J. Soc. Chem. Ind. Trans. Commun., volume 59, p. 191-202.
- [11]Duxson P., Fernández-Jiménez, A., Provis J.L., Lukey G. C., Palomo A., Deventer J.S. J., 2007.Geopolymer technology: the current state of the art. Journal of Materials Science, 42(9): 2917-2933.
- [12] Provis J.L., Duxson P., Lukey G.C., Separovic F., Kriven W.M., Van Deventer J.S.J., 2005a. Modeling Speciation in Highly Concentrated Alkaline Silicate Solutions.Industrial & Engineering Chemistry Research, 44(23): 8899-8908.
- [13] Fernandez-Jimenez A., Macphée D.E., Lachowski E.E. and Palomo A.,Immobilization of cesium in alkaline activated fly ash matrix. Journal of Nuclear Materials, 346(2–3) (2005) 185-193.
- [14] Provis J.L., Lukey G.C. and van Deventer J.S.J.,. Do Geopolymers Actually Contain Nanocrystalline Zeolites? A Reexamination of Existing Results. Chemistry of Materials, 17(12) (2005b) 3075-3085.
- [15] Davidovits J. Geopolymers and geopolymeric new materials. J. Therm. Anal 35(2) (1989) 429–41.
- [16] Davidovits J. 30 years of successes and failures in geopolymer applications.Market trends and potential breakthroughs. In: Geopolymer 2002 conference. Saint-Quentin, France: Melbourne, Australia: Geopolymer Institute; (2002à.

-
- [17] Davidovits J. Geopolymers: inorganic polymeric new materials. *J. Therm. Anal.* 37(1991)1633–56.
- [18] Provis J.L., Lukey G.C., van Deventer J.S.J. Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? A reexamination of existing results. *Chem. Mater.* 2005, 17, 3075–3085.
- [19] Khale D, Chaudhary R. Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review. *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 729–46.
- [20] Saidi N, Samet B, Baklouti S. Effect of composition on structure and mechanical properties of metakaolin based PSS-geopolymer. *Int J Mater Sci*;3(4) (2013) 145–51.
- [21] Davidovits J., *Geopolymer Chemistry and Applications*, Geopolymer Institute (2008).
- [22] Duxson P., Fernández-Jiménez A., Provis J.L., Lukey G.C., Palomo A., van Deventer J.S.J., *Geopolymer technology: the current state of the art*, *J. Mater. Sci.* 42 (9) (2007) 2917–2933.
- [23] Provis J.L., *Modelling the formation of geopolymers* PhD, University of Melbourne, 2006.
- [24] Provis J.L., Harrex R.M., Bernal S.A., Duxson P., Van Deventer J.S.J., *Dilatometry of geopolymers as a means of selecting desirable fly ash sources*, *ACI Mater. J.* 358 (16) (2012) 1930–1937.
- [25] M. Zhang, *Geopolymer, next generation sustainable cementitious material synthesis, characterization and modeling* (Doctoral Dissertations), (2015). Available from: <https://digitalcommons.wpi.edu/etd-dissertations/455>.
- [26] Lyu S.J., Wang T.T., Cheng T.W., Ueng T.H. Main factors affecting mechanical characteristics of geopolymer revealed by experimental design and associated statistical analysis, *Constr. Build. Mater.* 43 (2013) 589–597.
- [27] G.M. Nasab, F. Golestanifard, K.J.D. MacKenzie, The effect of the SiO₂/Na₂O ratio in the structural modification of metakaolin-based geopolymers studied by XRD, FTIR and MAS-NMR, *J. Ceram. Sci. Technol.* 5 (3) (2014) 185–192.
- [28] Provis J., van Deventer J.J., Direct measurement of the kinetics of geopolymerisation by in-situ energy dispersive X-ray diffractometry, *J. Mater. Sci.* 42 (9) (2007) 2974–2981.
- [29] Provis J.L., van Deventer J.S.J., *Geopolymerisation kinetics. 2. Reaction kinetic modelling*, *Chem. Eng. Sci.* 62 (9) (2007) 2318–2329.
- [30] Zhang Z.H., Wang H., Provis J.L., Bullen F., Reid A., Zhu Y.C., Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 1. The activation of metakaolin with sodium hydroxide, *Thermochim. Acta* 539 (2012) 23–33.
- [31] Z.H. Zhang, J.L. Provis, H. Wang, F. Bullen, A. Reid, Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 2. Thermodynamics of sodium silicate activation of metakaolin, *Thermochim. Acta* 565 (2013) 163–171.
- [32] Hajimohammadi A., Provis J.L., van Deventer J.S.J. Effect of alumina release rate on the mechanism of geopolymer gel formation, *Chem. Mater.* 22 (18) (2010) 5199–5208.

-
- [33] Caijun Shi, Della Roy, Pavel Krivenko. Alkali Activated Cements and Concretes. Taylor&Francis, Abingdon, Oxon, (2006), 392 p.
- [34] Duxson P., Provis J.L., Lukey G.C., van Deventer, J.S.J. The role of inorganic polymer technology in the development of 'green concrete'. *Cem.Concr.Res.* 37 (2007b) 1590-1597.
- [35] Turner, L.K. et Collins, F.G.. Carbon dioxide equivalent (CO₂-e) emissions: A comparison between geopolymer and OPC cement concrete. *Cem.Concr. Res.* 43 (2013) 125-130.
- [36] McLellan B.C., Williams R.P., Lay J., van Riessen A., Corder G.D.. Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary portland cement. *Journal of Cleaner Production*, volume 19 (2011) 1080-1090.
- [37] Kasai N., Kakudo M. Springer Series in Chemical Physics [Electronic Book]. (2005) pp. 80.
- [38] H. Stanjek and W. Hausler, "Basics of X-ray diffraction," *Hyperfine Interactions*, 154 (2004) 107-119).
- [39] Khale D., Chaudhary R. Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: A review, *Journal of Materials Science.* 42 (2007) 729-746.
- [40] Davidovits J. Geopolymers: Inorganic polymeric new materials, *Journal of Thermal Analysis*, 37, (1991) 1633-1656.
- [41] Hemmings E. The role of non-crystalline phases in the activation of metallurgical slags, in *International Workshop on Granulated Blast-Furnace Slag in Concrete*, Toronto, Canada, (1987) 441-458.
- [42] Lee W.K.W., van Deventer J.S.J. "Use of infrared spectroscopy to study geopolymerization of heterogeneous amorphous aluminosilicates," *Langmuir*, 19 (2003) 8726-8734.
- [43] Davidovits J., *Geopolymer Chemistry and Applications*, 2nd ed. Saint-Quentin, France: Insitut Geopolymere, (2008).
- [44] Rees C.A., Provis J.L., Lukey G.C., Van Deventer J.S.J., "The mechanism of geopolymer gel formation investigated through seeded nucleation," *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects.* 318 (2008) 97-105.
- [45] Duxson P., Lukey G.C., Van Deventer J. S. J. The thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part 2 - Phase stability and structural development, *Journal of Non-Crystalline Solids.* 353 (2007) 2186-2200.
- [46] Griffiths P.R., de Haseth J.A., *Fourier Transform Infrared Spectrometry* Hoboken, NJ: Wiley, (2007).
- [47] Jaggi N., Vij D. R., Chapter 9 Fourier transform infrared spectroscopy, in *Handbook of Applied Solid State Spectroscopy*, D. R. Vij, Ed., ed New York: Springer, (2006).
- [48] Duxson P. Geopolymer technology: The current state of the art, *Journal of Materials Science*, 42 (2007) 2917-2933.

-
- [49] Barbosa V.F.F., Mackenzie K.J.D., Thaumaturgo C., Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers," *International Journal of Inorganic Materials*, 2 (2000) 309-317.
- [50] Davidovits J., Structural characterization of geopolymeric materials with X-Ray diffractometry and MAS-NMR spectroscopy, in *Proc. Geopolymer 88* (1988) 149-166,.
- [51] Heah C.Y. et al. Study on solids-to-liquid and alkaline activator ratios on kaolin-based geopolymers. *Constr. Build. Mater.* 5 (2012) 912–92.
- [52] Van Jaarsveld J.G.S., van Deventer J.S.J., Lukey G.C. The effect of composition and temperature on the properties of fly-ash and kaolinite-based geopolymers. *Chem. Eng. J.* 89 (2002) 63–73.
- [53] Pacheco-Torgal F., Castro-Gomes J.P., Jalali S. Alkali-activated binders: a review. Part 2. About materials and binders manufacture. *J. Constr. Build. Mater.* 22 (2008) 1315–22.
- [54] Kong D.L.Y., Sanjayan J.G., Sagoe-Crentsil K. Factors affecting the performance of metakaolin geopolymers exposed to elevated temperatures. *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 824–31.
- [55] Xiao Yao*, Zuhua Zhanga, Huajun Zhua, Yue Chena. Geopolymerization process of alkali-metakaolinite characterized by isothermal calorimetry. *Thermochim. Acta.*; 493 (2009) 49–54.
- [56] Rowles M., O'Connor B. Chemical optimisation of the compressive strength of aluminosilicate geopolymers synthesized by sodium silicate activation of metakaolinite. *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 1161–5.
- [57] Alonso S., Palomo A. Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio. *Mater. Lett.* 47(1–2) (2001) 55–62.
- [58] Pangdaeng S. et al. Apatite forming on calcined kaolin-white Portland cement geopolymer. *Mater Sci. Eng. C* 51 (2015) 1–6.
- [59] Davidovits J. Chemistry of geopolymeric systems. Terminology. In: *Second international conference geopolymers*, Saint-Quentin. (1999).
- [60] Steveson M., Sagoe-Crentsil K. Relationships between composition, structure and strength of inorganic polymers. Part 1: metakaolin-derived inorganic polymers. *J. Mater. Sci.* 40 (2005) 2023–36.
- [61] Rahier H. et al. Reaction mechanism, kinetics and high temperature transformations of geopolymers. *J Mater Sci* (2007) 42:2982–2996.
- [62] Komnitsas K., Zaharaki D. Geopolymerisation: a review and prospects for the minerals industry. *Miner. Eng.* 20 (2007) 1261–77.
- [63] Qhatani Mohsen N.Y.M. Investigating the possibility of utilizing low kaolinitic clays in production of geopolymer bricks. *Ceram. Silik.* 54 (2010) 160–8.
- [64] Pinto A.T. University of Minho. (2004).
- [65] Singh P.S., Bastow T, Trigg M. Structural studies of geopolymers by ^{29}Si and ^{27}Al MAS-NMR. *J. Mater. Sci.* 40 (2005) 3951–61.

-
- [66] Z. Zuhua, Y. Xiao, Z. Huajun, C. Yue. Role of water in the synthesis of calcined kaolin-based geopolymer. *Appl. Clay. Sci.* 43 (2009) 218–223.
- [67] Wang H., Li H., Yan F. Synthesis and mechanical properties of metakaolinite-based geopolymer. *Colloids Surf, A: Physicochem Eng Aspects* 268 (1–3) (2005) 1–6.
- [68] Rovnanik P. Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer. *Constr Build Mater* 24 (2010) 1176–83.
- [69] Kani E.N., Allahverdi A. Effects of curing time and temperature on strength development of inorganic polymeric binder based on natural pozzolan. *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 3088–97.
- [70] Duxson P. et al. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. *Colloids Surf, A: Physicochem.* 269 (2005) 47–58.
- [71] Jian He. et al. Synthesis and characterization of red mud and rice husk ash-based geopolymer composites. *Cem. Concr. Compos.* 37 (2013) 108–18.
- [72] Sathonsaowaphak A., Chindaprasirt P., Pimaraksa K. Workability and strength of lignite bottom ash geopolymer mortar. *J. Hazard. Mater.* 168 (2009) 44–50.
- [73] Chindaprasirt P., Chareerat T., Sirivivatnanon V. Workability and strength of coarse high calcium fly ash geopolymer. *Cem. Concr. Compos.* 29 (3) (2007) 224–9.
- [74] E. Álvarez-Ayuso et al. Environmental, physical and structural characterisation of geopolymer matrixes synthesised from coal (Co-) combustion fly ashes. *J. Hazard. Mater.* 154 (2008) 175–83.
- [75] Barbosa V.F.F., MacKenzie K.J.D. Thaumaturgo C. Synthesis and characterization of sodium polysialate inorganic polymer based on alumina and silica. In: Davidovits J, Davidovits R, James C, editors. *Proceedings of the 2nd international conference on geopolymer*. Saint Quentin, France. (1999) 65–78.
- [76] Kae-Long Lin et al. Effect of composition on characteristics of thin film transistor liquid crystal display (TFT-LCD) waste glass-metakaolin-based geopolymers. *Constr. Build. Mater.* 36 (2012) 501–7.
- [77] Fernandez-Jimenez A., Palomo A. Factor affecting early compressive strength of alkali activated fly ash (OPC-free) concrete. *Mater. Constr.* 57 (2007) 7–22.
- [78] Shi C., Fernandez-Jimenez A., Palomo A. New cements for the 21st century: the pursuit of an alternative to Portland cement. *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 750–63.
- [79] Pelisser F. et al. Micromechanical characterization of metakaolin-based geopolymers. *Constr Build Mater* 49 (2013) 547–53.
- [80] Poowancum A., Horpibulsuk S. Development of low cost geopolymers from calcined sedimentary clay. In: Karen Scrivener AF, editor. *Calcined clays for sustainable concrete: proceedings of the 1st international conference on calcined clays for sustainable concrete*. Springer; (2015).
- [81] Hardjito D., Rangan B.V. Development and properties of low-calcium fly ash-based geopolymer concrete. Research report GC1. Perth, Australia: Faculty of Engineering, Curtin University of Technology; (2005).

-
- [82] Hardjito D. et al. Properties of geopolymer concrete with fly ash source material: effect of mixture composition. In: Seventh CANMET/ACI international conference on recent advances in concrete technology. Las Vegas, USA. 2004
- [83] Li G., Wu X. Influence of fly ash and its mean particle size on certain engineering properties of cement composite mortars. *Cem.Concr. Res.* 35 (6) 2005 1128–34.
- [84] Ferraris C.F. Measurement of the rheological properties of high performance concrete: state of the art report. *J. Res Nat Inst Stand Technol* 104 (5) (1999) 461.
- [85] Perera DS et al. Influence of curing schedule on the integrity of geopolymers. *J Mater Sci* (2007) 42:3099–3106
- [86] Khalil M.Y., Merz E. Immobilization of intermediate-level wastes in geopolymers. *J. Nucl. Mater.* 211 (1994) 141–8.
- [87] Tashima M.M. et al. Effect of curing time on microstructure and mechanical strength development of alkali activated binders based on vitreous calciumaluminosilicate (VCAS). *Bull. Mater.Sci.* 36 (2013) 245–9.
- [88] Lee W.E., Souza G.P., McConville C.J., Tarvornpanich T., Iqbal Y., Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics, *Journal of the European Ceramic Society* 28 (2008) 465–471
- [89] Hasnaoui A. Optimisation d'un géopolymère à base de Laitier et de Métakaolin pour la réalisation d'un béton de structure.(2019).
- [90] Chen C.Y., Lan G.S., Tuan, W.H. Evolution of mullite during the sintering of kaolin powder compacts, *Ceram. Int.* 26 (2000) 715-720.
- [91] Chen C.Y., Tuan W.H. The processing of kaolin powder compact, *Ceram. Int.* 27 (2001) 795-800.
- [92] Imai T., Yamamoto T., Urabe K., Nakano H., Ohyanagi M., Structural Change of Fired Halloysite of the Democratic and People's Republic of Algeria, *Journal the Ceramic Society of Japon*, 113 (9) (2005) 620-625.
- [93] NF EN 1097 - 6, Tests for Determining the Mechanical and Physical Properties of Aggregates - Part 6: Determination of True Density and Water Absorption Coefficient (2014).
- [94] NF EN 12620, Aggregates for Concrete (2003).
- [95] Pouhet R. Formulation and durability of metakaolin-based géopolymères, 2015 page 264.
- [96] Castillo E.D., Montgomery D., McCarville D.R. Modified desirability functions for multiple response optimization, *J. Qual. Technol.* 28 (1996) 337–345.
- [97] Hanjitsuwan S., Hunpratub S., Thongbai P., Maensiri S., Sata V., Chindaprasirt P., Effects of NaOH concentrations on physical and electrical properties of high calcium fly ash geopolymer paste, *Cem. Concr.Compos.* 45 (2014) 9–14.
- [98] H. Xu, J.S.J. Van Deventer, The geopolymerisation of alumino-silicate minerals, *Int. J. Miner. Process.* 59 (20 0 0) 247–266.
- [99] Hameed AM, Rawdhan RR, and Al-Mishhadani SA, Effect of various factors on the manufacturing of geopolymer mortar, *Arch. Sci.* 1 (2017) 8 .

-
- [100] Hardjito D., Wallah S.E., Sumajouw D.M.J., Rangan B.V. Fly ash-based geopolymer concrete, *Aust. J. Struct. Eng.* 6 (2005) 77–86. .
- [101] Villa C., Pecina E.T., Torres R., Gómez L., Geopolymer synthesis using alkaline activation of natural zeolite, *Constr. Build. Mater.* 24 (2010) 2084–2090.
- [102] Mustafa Al Bakri A.M., Abdulkareem O.A., Kamarudin H., Khairul Nizar I., Rafiza A.R., Zarina Y., Alida A. Microstructure studies on the effect of the alkaline activators of fly ash-based geopolymer at elevated heat treatment temperature, *Appl. Mech. Mater.* 421 (2013) 342–348.
- [103] Ibrahim M., Megat Johari M.A., Rahman M.K., Maslehuiddin M. Effect of alkaline activators and binder content on the properties of natural pozzolan- based alkali activated concrete, *Constr. Build. Mater.* 147 (2017) 648–660.
- [104] Jaya N.A., Liew Y.M., Heah C.Y., Abdullah M.M.A.B. Effect of solid-to-liquid ratios on metakaolin geopolymers, in: Bandung, Indonesia, AIP Conference Proceedings 2045, 020099 (2018)
- [105] Ye N., Yang J., Liang S., Hu Y., Hu J., Xiao B., Huang Q. Synthesis and strength optimization of one-part geopolymer based on red mud, *Constr. Build. Mater.* 111 (2016) 317–325,
- [106] Gasteiger H.A., Frederick W.J., Streisel R.C. Solubility of aluminosilicates in alkaline solutions and a thermodynamic equilibrium model, *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (1992) 1183–1190.
- [107] Dimitrios P., Ioanna P.Giannopoulou. Theodora P. Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 301 (2007) 246–254.
- [108] Duxson P., Provis J.L., Lukey G.C., Mallicoat S.W., Kriven W.M., van Deventer J.S.J., Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties, *Colloids Surf. Physicochem.Eng. Asp.* 269 (2005) 47–58.
- [109] Alonso S., Palomo A. Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio, *Mater. Lett.* 47 (2001) 55–62.
- .