

République Algérienne Démocratique Et Populaire

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

Ministère De L'enseignement Supérieur Et De La Recherche Scientifique

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Université Amar Telidji Laghouat

جامعة عمار ثليجي الأغواط

Faculté de génie civil et d'architecture

كلية الهندسة المدنية و المعمارية

Département de génie civil



Mémoire de Master

Présenté par : Hafrat karim

En vue de l'obtention du diplôme de MASTER en :

Filière : Génie civil

Spécialité : Matériaux de génie civil

Thème :

Elaboration et caractérisation des ciments géopolymères à base de Métaokolin

Jury de soutenance :

Nom et Prénom	Grade	Qualité
Mr. BELAIDI Akram Salah Eddine	Pr	Président
Mr. SOUALHI Hamza	Dr	Examineur
Mr. MAKHLOUFI Zoubir	Pr	Encadreur
Mr. CHENAFI Mustapha	Dr	Co-Encadreur

PROMOTION : 2020/2021

Remerciement

Tout d'abord je tiens à remercier ALLAH le tout puissant de m'avoir donné la santé, la volonté, le courage et la patience pour mener à terme ma formation et pourvoir réaliser ce travail de recherche.

En guise de reconnaissance, je tiens à remercier, très sincèrement, mon Professeurs Pr. MAKHLOUFI ZOUBIR et Dr. CHENAFI MUSTAPHA, Avec qui j'ai eu l'honneur et la chance de bénéficier leurs connaissances et compétences, de leurs précieux conseils et de sons suivi tout au long de notre parcours académique. leurs sens élevé du devoir, le fait d'être toujours montré à l'écoute ainsi que sa rigueur scientifique impose l'estime et le respect. Je vous remercie infiniment.

Je tiens à remercier les membres de jury pour leur présence, pour leur lecture attentive de ce mémoire, ainsi que pour les remarques qu'ils m'adresseront lors de cette soutenance afin d'améliorer mon travail. Ainsi mes enseignants, espérant que vous allez voir, dans ce manuscrit, les fruits du dévouement avec lequel vous avez fait preuve durant les enseignements que vous nous avez prodigué.

Dédicace

Je dédie ce travail aux professeurs qui m'ont soutenu tout au long de mon parcours académique.

Et à mes professeurs qui m'ont soutenu dans ce travail et apprécié ma situation. Je remercie mes collègues et amis que j'ai rencontré en chemin.

Je remercie mes humbles professeurs, professeur Makhloufi Zoubir et docteur Chenafi Mustapha

Je dédie également ce travail à ma chère mère, et mes frères.

Et enfin, je remercie le comité de discussion.

Table de Figure

N°	Titre de figure	Page
1	Source d'aluminosilicate en couches non réagisse dans les GP	9
2	Unités de construction des GP de Davidovits	11
3	géopolymérisation proces .	12
4	Représentation schématique de la géopolymérisation .	13
5	XRD pour (a) cristallin et (b) SiO ₂ non cristallin	14
6	XRD pour (Na, K)-PSS (a et b), K-PSS(c et d)	14
7	IR des aluminosilicates et des GP (à gauche), Spectres IR pour Na-poly (sialate-siloxo) (à droite)	15
8	Notations Q _n (mAl)	17
9	Unités de construction AlQ _n dans les réactions géopolymères	18
10	Spectroscopie RMN Al pour le K-PSS	19
11	Module de Young et résistance à la compression maximale des GP	19
12	Microstructure des Na-GPs avec un rapport Si/Al = (a) 1,15, (b) 1,40, (c) 1,65, (d) 1,90, (e) 2,15	20
13	Contours de résistance à la compression pour les Na-GPs	22
14	Résultats du vieillissement 7 jours	22
15	Changements de (a) résistance à la compression, (b) module de Young entre le vieillissement 7 et 28 jours.	23
16	Résultats de la recherche sur Latella	24
17	Indentation Vickers chez les médecins généralistes	25
18	(a) kaolin et (b) métakaolin	26
19	diffractogramme du kaolin	27
20	diffractogramme du métakaolin	28
21	Courbe granulométrique du métakaolin utilisé comme précurseur en géopolymérisation	29
22	(a) KOH en pastilles, (b) silicate de Na et (c) agitateur magnétique utilisé pour	31

	faciliter la dissolution du KOH dans le silicate de sodium	
23	Poudre de quartz	31
24	Courbe granulométrique du sable de quartz utilisé.	32
25	(a) prémélange de métakaolin et de quartz et (b) ajout de la solution d'activateur	35
26	(a) presse SACMI et (b) système utilisé pour le pressage à chaud	36
27	(a) étuve à 50°C et (b) échantillons scellés pendant.	37
28	(a) étuve à 105°C et (b) séchoir.	38
29	Test d'absorption d'eau par saturation.	39
30	Test d'absorption d'eau sous vide.	41
31	Étalonnage du pH-mètre.	43
32	(a) Unité Micropores et (b) Unités Macropores du porosimètre à intrusion de mercure.	44
33	Microscope optique stéréoscopique Olympus SZX10	45
34	(a) Mécanisme de fonctionnement SEM et (b) Microscope électronique Zeiss EVO 40 D	46
35	Microscope chauffant	48
36	GP8-Q12 pressé (a) à température ambiante puis consolidé à l'étuve pendant 24h et (b) à chaud.	49
37	Échantillons (a) GP20 et (b) GP25.	50
38	Échantillons GP20 à la fin du test d'absorption d'eau sous vide.	53
39	Échantillons GP25 après le test AA%.	54
40	Absorption et porosité pour des échantillons identiques de forme différente.	56
41	Porosimétrie par intrusion de mercure pour les différents échantillons GP6	59
42	Porosimétrie pour les échantillons GP8.	59
43	Courbes porosimétriques des échantillons GP6-Q8, GP8-Q12 et GP8-Q12H.	60
44	Photos de la surface d'opération GP6 et GP8	61
45	Coupes transversales des différents échantillons de GP6 et GP8.	62

46	Micrographies SEM à 200x de (a) GP6-Q8, (b) GP8-Q12 et (c) GP8-Q12H	63
47	Micrographies SEM à 5000x de (a) GP6-Q8 et (b) GP8-Q12.	64
48	Comparaison entre les courbes indiquant le % de changement de hauteur	64
49	Coupes des géopolymères lors du test à 25°C, 200°C, 900°C, 1000°C, 1200°C	65
50	(a) base et (b) surface latérale de l'échantillon GP6-Q8 après essai au microscope chauffant	66
51	Échantillons GP6-Q8 (a) avant et (b) après le test au microscope chauffant	66
52	Spécimens de (a) GP8-Q12 et (b) GP8-Q12H après le test au microscope chauffant	67
53	Échantillons GP8-Q12H avant (a) et après (b) le test au microscope chauffant.	68
54	Micrographies SEM de (a) GP6-Q8 et (b) GP6-Q8 MR, (c) GP8-Q12 et (d) GP8-Q12 MR, (e) GP8-Q12H et (f) GP8-Q12H MR.	69
55	Porosimétrie par intrusion de mercure pour l'échantillon 3045 – BIII.	72
56	Porosimétrie par intrusion de mercure pour l'échantillon 3019 – Bia.	72
57	Comparaison entre la porosimétrie réalisée sur les carreaux céramiques du marché et les échantillons de géopolymères produits dans l'activité expérimentale	73

Liste des Tableaux

N°	Titre Tableaux	Page
1	Bandes caractéristiques IR et espèces de GP correspondantes	16
2	Composition chimique et diffractométrie du métakaolin	26
3	Granulométrie du métakaolin 2	29
4	Granulométrie du sable utilisé	32
5	Granulométrie et analyse chimique du sable de quartz utilisé pour cette recherche	33
6	Quatre formulations	34
7	Classification des échantillons utilisés avec indication de la forme, du contenu % d'eau et ajout de quartz au mélange total (g/100g de mélange initial).	47
8	Caractérisation dimensionnelle des échantillons géopolymériques.	48
9	Valeurs de densité géométrique (ρ_g), absorption d'eau (AA% et AA% SV) et pourcentage de porosité ouverte (PA% SV) de tous les échantillons testés.	51
10	Retrait dimensionnel des échantillons	55
11	Mesure du pH de l'eau distillée dans laquelle les échantillons ont été immergés	57
12	PA% mesuré par le test AA% SV, PA% de la porosimétrie à l'intrusion de mercure et mesure du rayon moyen des pores..	58
13	Classification technico-commerciale des carreaux de céramique (en la langue Italien)	70
14	Valeurs récapitulatives de AA% et PA% pour tous les échantillons étudiés	71
15	Valeurs d'absorption d'eau et de porosité ouverte des matériaux céramiques utilisés pour la comparaison.	72

Sommaire

Table de Figure	a
Liste des Tableaux.....	d
Introduction générale	1

Chapitre 1: Revue de littérature

1.1. Une histoire des géopolymères :.....	8
1.2. Synthèse de géopolymères.....	8
1.2.1. Précurseurs	8
1.3. Méthodes de caractérisation des matériaux :.....	14
1.3.1. Diffraction des rayons X	14
1.3.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, FTIR	15
1.3.3. Spectroscopie RMN de rotation à angle magique.....	17
1.4. Micostructure des géopolymères	20
1.5. Propriétés mécaniques des GP.....	21

Chapitre 2: Partie expérimentale

2.1. Matériaux.....	25
2.1.1. Le métakaolin.....	26
2.1.2. Solution alcaline :	30
2.1.3. Quartz.....	31
2.2. Formules	33
2.2.1. Pâtes à presser	35
2.2.2. Mélanges pour la coulée	35
2.3. Formation.....	36
2.3.1. Pressage.....	36
2.3.2. Fonderie	36
2.4. Consolidation.....	36
2.5. Caractérisation physique.....	38
2.5.1. Absorption d'eau par saturation :	39
2.5.2. Absorption d'eau sous vide :	41
2.5.3. Lecture du pH3	43

2.5.4. Porosimétrie par intrusion de mercure	45
2.5.5. Microscopie optique.....	46
2.5.6. Microscopie électronique à balayage – MEB	47
2.5.7. Microscope chauffant.....	48

Chapitre 3: Résultats et discussion

3.1. Préparation d'échantillons géopolymères	47
3.2. Caractérisation physique.....	48
3.2.1. Densité	48
3.2.2. Absorption de l'eau	51
3.2.3. Prosimètre par intrusion de mercure	60
3.2.4. Morphologie et microstructure.....	63
3.2.5. Comportement à haute température :	67
3.3. Comparaisons avec les matériaux céramiques traditionnels	74
Conclusions	73
Bibliographie	79



Introduction générale

Introduction générale

Au niveau mondial, le béton reste un matériau de construction de premier plan en raison de ses propriétés mécaniques très variées, 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 métriques en 2018, selon le rapport de recherche de l'International CementReview, qui nécessite en outre une consommation d'énergie de près de 9,476 10⁷ Joules/tonne dans son processus de production [2].

On estime que le dioxyde de carbone rejeté lors du processus de fabrication du ciment représente environ 5 à 7 % du dioxyde de carbone total rejeté dans l'environnement. Ce qui est considéré comme une raison majeure de l'accélération du réchauffement de la planète.

L'industrialisation croissante est également responsable du rejet de sous-produits tels que les cendres volantes, les cendres d'écorce de riz, les laitiers de haut fourneau broyées et granulées, 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 terre 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.

Des chercheurs du monde entier ont exploré les anciens matériaux de construction et ont découvert que les matériaux géopolymères étaient utilisés dans les pyramides égyptiennes entre 2630 BC et 2611 BC [3]. Dans cette quête, Joseph Dévidoirs, un scientifique français spécialiste 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 indiqué la possibilité de l'utiliser comme liant dans le béton. Les caractéristiques particulières du géopolymère, telles que le développement d'une haute résistance précoce 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 de solutions alcalines d'activation. Les

Introduction générale

propriétés de liaison de ces matériaux sont obtenues par le processus de polymérisation qui les différencie principalement des liants conventionnels à base de ciment portland.

Les matériaux géopolymériques ne nécessitent pas de ciment portland comme liant. Qui émet des gaz à effet de serre, ce qui en fait un matériau écologique. Matériaux respectueux de l'environnement.

Les Geopolymères peuvent résoudre le problème de l'élimination des déchets industriels en utilisant des sous-produits industriels tels que les cendres de la comme les cendres de balle de riz, le laitier de haut fourneau granulé moulu (GGBFS), les cendres volantes et la boue rouge comme matériau de base. L'hydroxyde de sodium (NaOH) ou d'hydroxyde de potassium (KOH) et de silicate de sodium (Na_2SiO_3) ou/et silicate de potassium (K_2SiO_3) peuvent être utilisés pour activer les matériaux de base.

Un autre aspect important des géopolymères est que l'eau ne joue pas un rôle important dans la réaction chimique, mais aide à l'activation des matériaux de base.

L'eau ne joue aucun rôle important dans la réaction chimique mais aide à produire un qui réduit les besoins en eau [4]. Le géopolymère obtenu à partir du processus de polymérisation possède des propriétés cimentaires et agit comme un liant dans les géopolymères [5].

Théoriquement, tout matériau contenant de l'aluminium et du silicium peut être une source solide d'aluminosilicates pour la géopolymérisation, mais les matériaux les plus souvent utilisés sont les laitiers de hauts fourneaux et les cendres provenant de la combustion du charbon et de l'argile calcinée. L'argile la plus couramment utilisée est le kaolin, qui par activation thermique se transforme en métakaolin. Lorsque le métakaolin est utilisé comme source d'aluminosilicate, le géopolymère résultant est plus pur et peut être plus facilement caractérisé comparé aux géopolymères produits à partir de déchets agro-industriels. Les géopolymères produits à partir de métakaolin sont considérés comme un "système modèle" sans les complexités introduites par l'utilisation de par l'utilisation de cendres volantes, de scories et d'autres matières premières alternatives, qui contiennent plusieurs phases amorphes difficiles à caractériser. Les cendres volantes, par exemple, ne sont pas un matériau bien défini, mais elles comprennent plusieurs phases cristallines et vitreuses [6].

Introduction générale

L'activateur nécessite un composé alcalin sous forme aqueuse. Ainsi, les composés traditionnellement utilisés sont les hydroxydes (Na^+ , K^+ et Ca^{2+}), les silicates (Na^+ et K^+) et même les carbonates ou les sulfates [7]. Normalement, un mélange de silicates (liquide ou solide dissous dans l'eau) et d'hydroxydes (Na^+ et K^+) est utilisé dans l'eau et les hydroxydes (solide dissous dans l'eau) est utilisé [8]. Le silicate de la solution produite est une source supplémentaire de SiO_2 tandis que l'hydroxyde assure une alcalinité élevée de la solution [9]. Pendant la géopolymérisation, la solution alcaline joue un rôle important et affecte le développement des propriétés mécaniques des matériaux. Rôle important et affecte le développement de la résistance mécanique. Son choix dépend surtout de sa réactivité et du coût des matériaux employés.

La performance mécanique des géopolymères est fortement influencée par le rapport Si/Al. Par le ratio Si/Al [9,10], la concentration en hydroxyde [H.L. Wang, H.H. Li, F.Y. Yan, 2005], l'efficacité de la réaction de la réaction de géopolymérisation [11], le type de cation utilisé et le durcissement. Utilisé [12], et les conditions de durcissement [13]. Les géopolymères peuvent présenter différents comportements mécaniques, chimiques et thermiques en fonction des matériaux employés ou en fonction de leur rapport molaire.

Par conséquent, le but de cette étude est de comparer l'influence de du type de solution d'activation sur le développement de la microstructure et les propriétés mécaniques et thermiques des mortiers géopolymériques. Géopolymères. Dans ce but, quatre mortiers géopolymères à base de métakaolin à base de métakaolin ont été développés avec différentes solutions d'activation alcaline en combinant différents matériaux, dont le silicate de sodium (Na_2SiO_3), le silicate de potassium (K_2SiO_3), l'hydroxyde de sodium (NaOH), et l'hydroxyde de potassium (KOH).

Pub: Mortiers géopolymères à base de métakaolin avec differentactivators alcalins (Na^+ et K^+)

Problématique

Géopolymère, matériau cimentaire activé par un alcali vert : synthèse, applications et défis

Le ciment Portland ordinaire (OPC), un matériau cimentaire traditionnel, a une longue histoire et est très utilisé dans le domaine de la construction. Cependant, la production de ciment entraîne d'importantes émissions de gaz à effet de serre (GES) et un gaspillage d'énergie. Environ 3,2 GJ d'énergie par tonne sont consommés dans l'ensemble du processus de production du CPO. Le CPO comprend l'extraction des matières premières, le transport [13], la calcination du clinker et le broyage final. En outre, près de 810 kg de dioxyde de carbone (CO_2), 1,0 kg de dioxyde de soufre (SO_2) et 2,0 kg d'oxydes d'azote (NO_x) ont été produits. D'azote (NO_x) ont été produits au cours du processus de fabrication de chaque tonne de ciment. Par conséquent, il est souhaitable de développer de nouveaux matériaux de liant pour remplacer le CPO afin de réduire les GES et d'économiser l'énergie.

Dans cette étude, il s'agit de concevoir une matrice activée pour formuler les bétons fluides à rhéologie adaptée. Cette matrice sera constituée entièrement de géopolymère (remplacement total du ciment). En effet, les premières études sur les géopolymères ont montré des résultats satisfaisants en termes de performances mécaniques et de durabilité. Cependant, d'autres propriétés, notamment celles à l'état frais, restent à explorer et à approfondir scientifiquement afin de répondre à certaines interrogations. On peut citer :

- Quels paramètres de formulation doit-on optimiser pour obtenir des mortiers géopolymères ayant des bonnes performances mécaniques ?
- L'impact environnemental de cette nouvelle matrice serait-il favorable pour une éventuelle application industrielle ?

Le but

Le but de cette étude est :

- Elaborer, par activation alcaline de la metakaolin (MK750), des mortiers géopolymères
- Optimisation d'une combinaison de matériaux pouvant constituer des précurseurs pour la formation de géopolymères. Valoriser du Metakaolin dans les matériaux de construction afin de pallier non seulement au problème d'abandonnement des gisements des kaolins, mais aussi et surtout de contribuer au développement durable par une amélioration significative des propriétés des mortiers, une réduction de l'émission de CO₂ et une préservation des ressources naturelles

Organisation de la thèse

Cette thèse est composée de 3 chapitres présentés comme suit :

- **1^{ère} chapitre:** Ce chapitre présente la méthodologie et les matériaux utilisés. Il comporte une description détaillée des protocoles expérimentaux utilisés dans cette étude.
- **2^{ème} chapitre:** montre la formulation et l'optimisation de mortiers géopolymères à base de méta kaolin.
- **3^{ème} chapitre:** Cette partie présente les résultats à l'état frais et à l'état durci des mortiers à base des matrices optimisées.

Résumé

Le travail de thèse suivant vise à optimiser la conception de mélanges de matériaux géopolymères à base de méta kaolin afin d'optimiser le processus de mise en forme par pressage typique des carreaux de céramique.

Une attention particulière a été portée à l'étude de la porosité des échantillons obtenus et à la caractérisation du comportement des différentes formulations géopolymériques à haute température.

Les géopolymères sont des polymères inorganiques d'origine aluminosilicatée activés par des solutions alcalines et peuvent être considérés comme des matériaux céramiques chimiquement consolidés. Leur étude, encore de nature expérimentale, est relativement récente et est portée par un intérêt toujours croissant, car ils peuvent être considérés comme de possibles substituts plus éco-durables pour le secteur des matériaux. Construction.

En effet, l'un des principaux avantages des matériaux géopolymériques est la basse température à laquelle ils sont consolidés ($T < 100^{\circ}\text{C}$), consolidation qui détermine l'absence de tensions internes dans le matériau en raison d'un refroidissement inégal. Ils sont également plus éco-durables que les matériaux céramiques traditionnels, car ils nécessitent une consommation d'énergie beaucoup plus faible dans leur cycle de production. La réduction des coûts énergétiques par rapport aux matériaux céramiques traditionnels, qui frittent à haute température ($T > 1000^{\circ}\text{C}$), elle est estimée à environ 25-30%.

Les travaux de thèse se sont donc tournés vers la préparation de matériaux géopolymériques formés par pressage et par coulée et vers la caractérisation physico-morphologique des formulations obtenues, ainsi que le comportement de ceux-ci à haute température.

Face à l'attention croissante de la société aux enjeux de durabilité énergétique et environnementale, à atteindre avant tout par l'optimisation des ressources naturelles et la valorisation du recyclage des déchets, l'étude expérimentale menée peut donc être intéressante à plusieurs points de vue.

ملخص

تهدف الأطروحة التالية إلى تحسين تصميم مخاليط مواد ميتا بوليمر المستندة إلى تحسين عملية معالجة الضغط النموذجي للبلاط السيراميك.

تم إيلاء اهتمام خاص لدراسة المسامية للعينات التي تم الحصول عليها وتوصيف سلوك تركيبات درجة الحرارة الجغرافية البوليمرية المختلفة.

الجيوليمار هي البوليمرات غير العضوية من أصل ألومينوس السائل المنشط من قبل حلول القلوية ويمكن اعتبارها مواد السيراميك الموحدة كيميائياً. دراستهم، لا تزال تجريبية، حديثة نسبياً ويتم حملها من قبل مصلحة متزايدة باستمرار لأنها يمكن اعتبارها أكثر إمكانيات بدائل مستدامة للبيئة بالنسبة لقطاع مواد بناء.

في الواقع، واحدة من المزايا الرئيسية للمواد البوليمرية الجغرافية هي درجة الحرارة المنخفضة التي يتم توحيدها (T < 100 درجة مئوية)، والتوحيد الذي يحدد عدم وجود الفولتية الداخلية في المواد بسبب التبريد غير المتكافئ. كما أنها أخرى أكثر دائمة من المواد السيراميك التقليدية لأنها تتطلب انخفاض استهلاك الطاقة في دورة إنتاجها. تقليل تكاليف الطاقة مقارنة بالمواد السيراميك التقليدية، والتي تلبى درجة حرارة عالية (T > 1000 درجة مئوية)، تقدر بنحو 25-30٪.

لذلك تحولت أعمال الأطروحة إلى إعداد المواد الجغرافية البوليمرية التي تشكلها الضغط والتدفق وتحقيق توصيف الفيزيائي المورفولوجي للتركيبات التي تم الحصول عليها، وكذلك السلوك في درجة حرارة عالية.

في مواجهة اهتمام المجتمع المتزايد بقضايا الطاقة والاستدامة البيئية، ستحقق قبل كل شيء من خلال تحسين الموارد الطبيعية وتصوير إعادة تدوير النفايات، وبالتالي يمكن أن تكون الدراسة التجريبية التي أجريت ذلك مثيرة للاهتمام في عدة نقاط من الرأي..

Abstract

The following thesis is intended to optimize the design of meta-based meta polymer material mixtures to optimize the typical pressing processing process of ceramic tiles.

Particular attention has been paid to the study of the porosity of the samples obtained and the characterization of the behavior of the different polymeric geo-high temperature formulations.

Geopolymers are inorganic polymers of aluminos-silicated origin activated by alkaline solutions and can be considered as chemically consolidated ceramic materials. Their study, still experimental, is relatively recent and is carried by an ever-increasing interest because they can be considered as possible more eco-sustainable substitutes for the materials sector. Construction.

Indeed, one of the main advantages of geo polymeric materials is the low temperature at which they are consolidated ($T < 100\text{ }^{\circ}\text{C}$), consolidation that determines the absence of internal voltages in the material due to uneven cooling. They are also more eco-durable than traditional ceramic materials because they require much lower energy consumption in their production cycle. Reducing energy costs compared to traditional ceramic materials, which sintered at high temperature ($T > 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$), it is estimated at about 25-30%.

The thesis work has therefore turned towards the preparation of geo polymeric materials formed by pressing and flowing and towards the morphological physico characterization of the formulations obtained, as well as the behavior thereof at high temperature.

Faced with the increasing attention of society to the issues of energy and environmental sustainability, to be achieved above all by the optimization of natural resources and the valorization of waste recycling, the experimental study conducted can therefore be interesting at several points of view. .



Chapitre 1

Revue de littérature

Chapitre 1: Revue de littérature

1.1. Histoire des géopolymères

Le terme « géopolymère » (GP) a été introduit par Joseph Davidovits pour désigner une nouvelle classe de structure amorphe aux rayons X des liants aluminosilicates. Les géopolymères sont obtenus par synthèse hydro-thermique d'aluminosilicates en silicate alcalin ou alcalin résolution [30]. Le terme « géo » fait référence à la propriété inorganique du matériau, tandis que le terme « polymère » fait référence à la similitude de la structure des géopolymères avec les polymères organiques. Les géopolymères peuvent être traités à partir d'une grande variété de sources d'aluminosilicate et de solutions d'activation alcalines [31].

La recherche sur les GP s'est d'abord concentrée sur leurs applications en tant que ciment alternatif aux ciments Portland ordinaires (OPC) [32]. Bien que la synthèse soit similaire, la liaison chimique dans les OPCs diffère des GPs en ce que les premiers sont formés par des réactions d'oxyde de calcium et de dioxyde de silicium pour former des hydrates de calcium-silicate [33] alors que les GPs sont formés par polycondensation des espèces Al et Si. La synthèse et la structure dans la technologie des géopolymères sont encore mal comprises. Cependant, des concepts théoriques ont été proposés et sont discutés dans les sections suivantes de ce chapitre.

1.2. Synthèse de géopolymères

1.2.1. Précurseurs

Les précurseurs de GPs peuvent être obtenus à partir d'une large gamme de sources d'aluminosilicate, telles que les scories de calcium [34], les cendres volantes [35], les cendres de charbon industriel [36] et les argiles [37], la kaolinite et métakaolin [27, 31, 35, 37]. Le métakaolin a été largement utilisé dans l'industrie de la construction comme liant du ciment en raison de sa réaction avancée, de son activation [38] et de sa plus grande pureté par rapport à d'autres sources d'aluminosilicate.

1.2.1.1. Métakaolin

Le métakaolin est une kaolinite calcinée. La déshydroxylation dans la kaolinite se produit lorsque les liaisons Al-O-H se brisent en libérant des groupes hydroxyle (-OH) et de l'hydrogène qui forment plus tard une molécule d'eau. Les groupes hydroxyles de surface se détachent plus facilement que les groupes hydroxyles dans le matériau en raison de la plus grandelongueur de liaison sur la surface. La calcination n'entraîne pas seulement l'élimination de l'eau de la kaolinite, mais augmente également la réactivité aux activateurs alcalins, notamment le métakaolin [39]. Les températures de calcination varient de 500 à 750 °C pendant 2 à 10 heures [39/40] et entraînent la formation de métakaolin amorphe aux rayons X. Cependant, le processus de calcination peut parfois conduire à la formation de phases cristallines telles que spinelle, cristobalite, mullite qui sont délétères pour le traitement des géopolymères en raison de leur faible réactivité dans les solutions alcalines .

La figure 1 montre la structure d'une source d'aluminosilicate non réagisse qui pourrait être présente dans les GP à la suite d'une réaction incomplète [41].

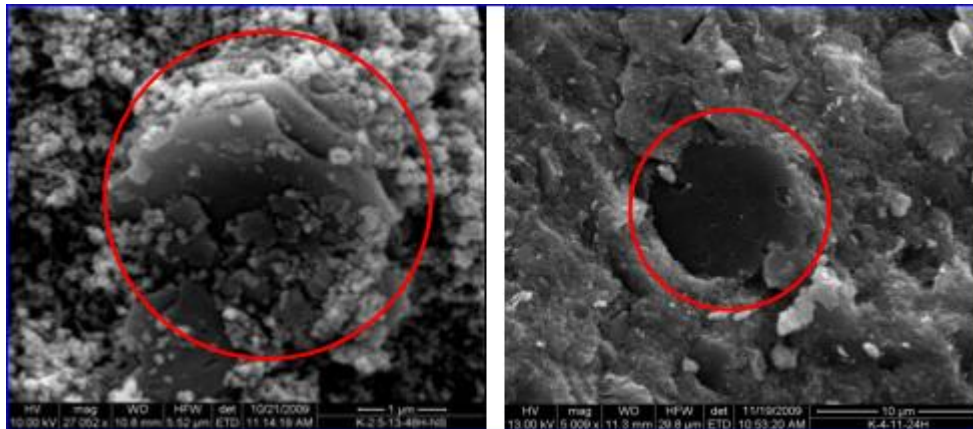


Figure 1 : Source d'aluminosilicate en couches non réagisse dans les GP

1.2.2. Activateurs alcalins et dissolution des espèces Si & Al

Les activateurs alcalins sont responsables de deux processus simultanés ; dissolution en espèces monomères Al et Si et polymérisation. Alors que les groupes OH jouent un rôle principal dans la dissolution des espèces Si et Al, la présence d'ions alcalins est indispensable pour la polycondensation de ces espèces dans le réseau polymère tridimensionnel. Une autre fonction de l'activateur de l'alcalin est de maintenir la neutralité des anions AlO_4^- . Les cations les plus couramment utilisés comme solutions d'activation sont Na et K [27-29, 41, 43-46].

Des solutions aqueuses de NaOH, KOH ainsi que des silicates de sodium ou de potassium peuvent être préparées et utilisées pour synthétiser des GP. Lorsque la solution alcaline à pH élevé (généralement un pH de 13 à 14) est ajoutée au précurseur, les composants Si_4^+ et Al_3^+ sont hydrolysés formant principalement $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$, $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$ et $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ espèces monomères [06]. Les équations suivantes décrivent la dissolution et l'hydrolyse des espèces Si et Al espèces monomères [07].

- $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^- \rightarrow 2[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$
- $\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- \rightarrow [\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$
- $\text{SiO}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow [\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$

Le degré de dissolution de MK dépend de la vitesse de dissolution, de la température lors de la dissolution, de la réactivité de la source de MK et de la concentration en OH [07]. Il a été démontré que MK a un taux de dissolution des espèces Al et Si plus élevé que les autres matériaux, ce qui entraîne un processus de géopolymérisation plus rapide. De plus, il a été montré que l'ajout de NaOH entraîne des taux de dissolution plus rapides par rapport au KOH [47].

2.2.3. Condensation et polymérisation et structure atomique résultante

On pense que le processus de condensation se produit simultanément avec le processus de dissolution. Il a été suggéré que pendant ce processus $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$, $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$ et $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ sont attirés par un groupe hydroxyle au sein de l'espèce monomère. Les deux espèces monomères se lient et partagent un atome d'Oxygène et libèrent une molécule H_2O [06]. Le réseau de silicium-oxygène-aluminate qui en résulte est constitué de SiO_4 et AlO_4 -tétraédriques qui partagent des oxygènes d'angle [48]. Ainsi, les géopolymères peuvent être classés comme poly (sialates) avec la formule chimique suivante [48] :



Où M est le cation, p est le degré de polycondensation, w est les quantités d'eau liée ou le rapport d'hydratation, et z est 1, 2, 3, etc. Les unités de construction poly (sialate) forment des polymères à cycle et à chaîne avec Al^{3+} , Si^{4+} en coordination d'ordre IV connectés dans des réseaux 3-D amorphes à semi-cristallins. Les unités de construction de base des géopolymères sont décrites à **la figure 2** :

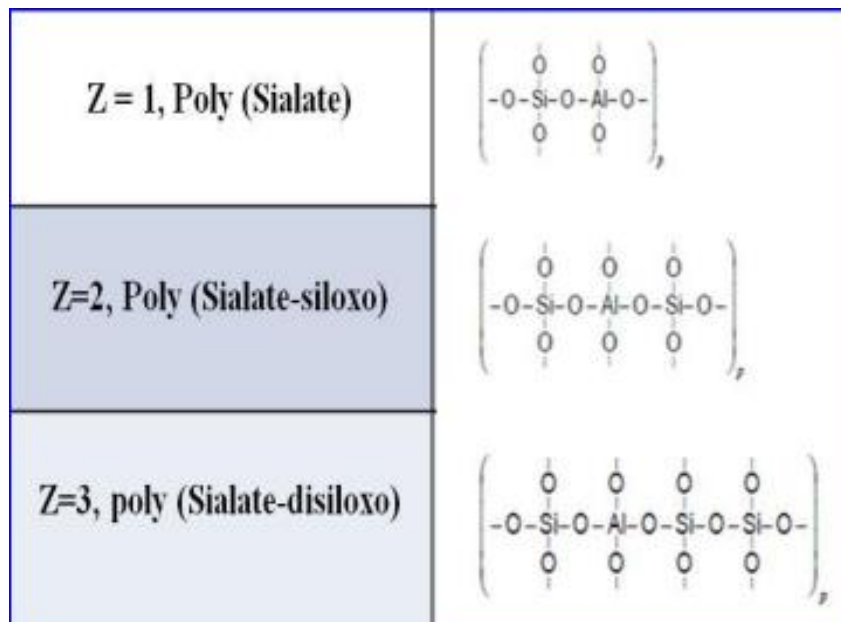


Figure 2 : Unités de construction des GP de Davidovits [48]

Bien que Davidovits [48] ait été le premier à décrire la structure des géopolymères, en utilisant l'analogie structurale entre cette classe de matériaux et les polymères organiques, il n'a pas été en mesure de caractériser et de vérifier complètement leur structure expérimentalement. Cependant, une rupture significative dans la caractérisation expérimentale des géopolymères et la vérification du modèle de Davidovits a été réalisée dans les études publiées par Sauer et al [49], et Provis et al.

Faimon, et al [50] a proposé le processus de géopolymérisation montré dans la Figure 2-3 (a). Selon ce modèle, les matières premières se dissolvent en monomères d'Al et de Si, et se transforment en minéraux secondaires non identifiés par un processus automatique [50]. Cependant, cette étude est limitée à un seul rapport molaire Si/Al de 2.

Provis, et al ont ensuite expliqué le processus de géopolymérisation basé sur le travail de Faimon, comme le montre schématiquement la Figure 2-3 (b). Ils ont proposé que les sources d'aluminosilicate instables dans les solutions alcalines se dissolvent en formant des monomères de Si, des monomères d'Al, et des oligomères de Si polymérisés, les monomères de Si et d'Al se polycondensent en espèces oligomères et pour le gel d'aluminosilicate. Selon les conditions de traitement et les compositions, ces espèces d'aluminosilicates peuvent se polycondenser en réseaux amorphes tridimensionnels (gel II) ou cristalliser en structures zéolitiques

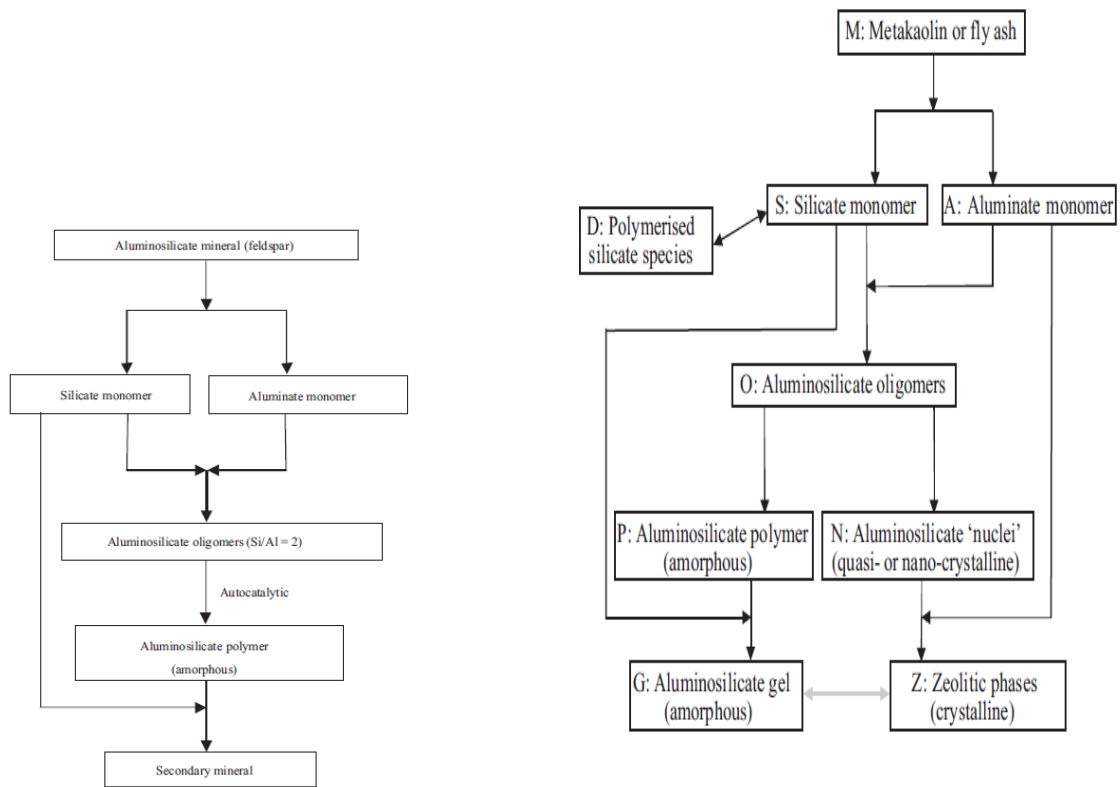


Figure 3 : géopolymérisation proces .

Yao et al [40] ont suggéré que le proces sus de géopolymérisation peut être divisé en trois étapes : (1) la déconstruction, (2) la polymérisation et (3) la stabilisation, comme le montre schématiquement la figure 4. Bien que ces étapes soient présentées séparément, on pense qu'elles se produisent simultanément.

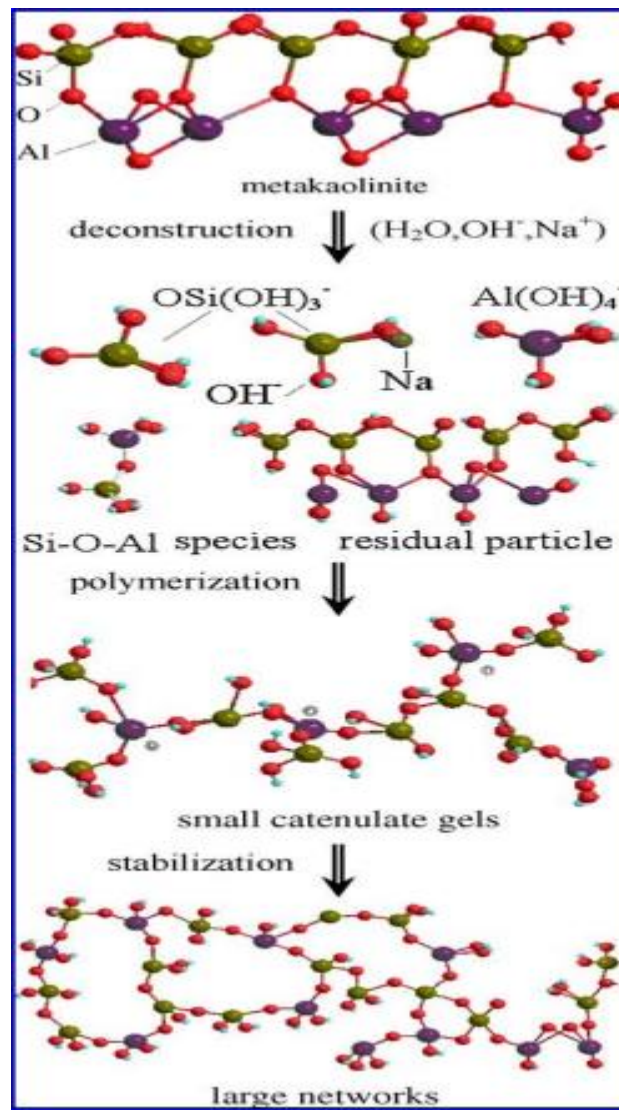


Figure 4: Représentation schématique de la géopolymérisation .

1.3. Méthodes de caractérisation des matériaux

Diverses méthodes de caractérisation peuvent être utilisées pour identifier les caractéristiques amorphes et semi-cristallines dans les matériaux géopolymères. Ils sont décrits dans les sections suivantes.

1.3.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est un outil important pour identifier, caractériser et quantifier les minéraux. Il est largement utilisé pour les analyses 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 [51]. Lorsqu'un rayon X interagit avec des structures atomiques de même magnitude, il est diffracté. Les rayons X diffractés sont représentés sous forme de pics, de halos diffus ou d'une combinaison des deux pour les matériaux cristallins, amorphes et semi-cristallins respectivement [52].

Les géopolymères sont souvent amorphes aux rayons X ; cependant, cela peut simplement signifier que les caractéristiques cristallines n'interagissent pas avec les rayons X et peuvent être nanocristallines avec des arrangements atomiques d'ordre court plutôt que vraiment amorphes. **La figure 4** montre des exemples de diagrammes de diffraction pour le SiO₂ cristallin et non cristallin. A l'état non cristallin, la diffraction des rayons X présente un large halo diffus plutôt que des pics de diffraction nets. Les halos caractéristiques typiques des GP du potassium et du sodium sont illustrés à **la figure 5**. Le halo diffus est souvent observé entre $2\theta = 20^\circ - 40^\circ$ avec un pic à $2\theta_{\max} = 27^\circ - 29^\circ$.

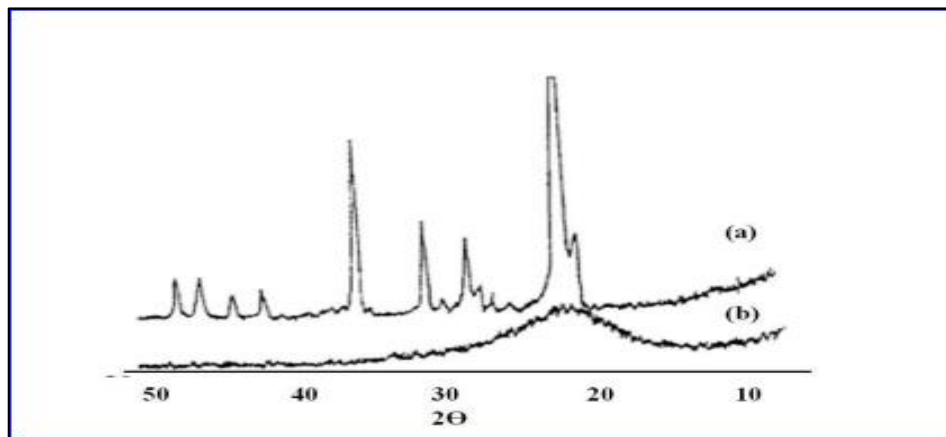


Figure 4 : XRD pour (a) cristallin et (b) SiO₂ non cristallin.

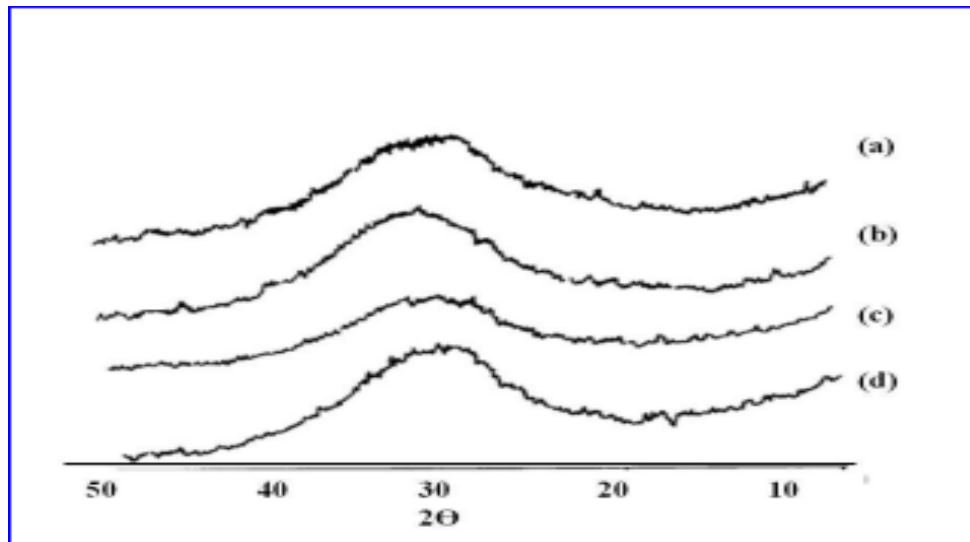


Figure 5 : XRD pour (Na, K)-PSS (a et b), K-PSS(c et d)

La XRD ne peut pas uniquement être utilisée pour caractériser les structures géopolymères en raison de leur nature amorphe inhérente ; cependant, il s'agit d'un outil utile qui indique si un matériau peut être ou non un géopolymère justifiant un examen plus approfondi.

1.3.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, FTIR

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été utilisée pour étudier les matériaux aluminosilicates. C'est une technique pratique pour caractériser la structure des GP en conjonction avec XRD [50]. Le FTIR peut être utilisé pour identifier des groupes chimiques fonctionnels au sein de la matrice GP grâce à l'analyse des spectres d'absorption et de transmission des structures moléculaires dans la gamme de fréquences infrarouge moyen (400 à 4000 cm^{-1}). L'absorption se produit lorsque les fréquences de vibration d'une liaison sont les mêmes que la fréquence infrarouge. Les vibrations des atomes et des molécules sont uniques et constituent par essence une empreinte digitale qui peut être utilisée pour caractériser les matériaux. [60.61]

Les spectres IR pour le poly (sialate), le poly (sialate-silixo) sont attribués aux vibrations internes des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al, comme le montre la figure 6. Les rapports molaires Si/Al affectent principalement les modes d'étirement des liaisons et peuvent se déplacer vers des fréquences plus basses avec l'augmentation de l'aluminium à 4 coordinations.

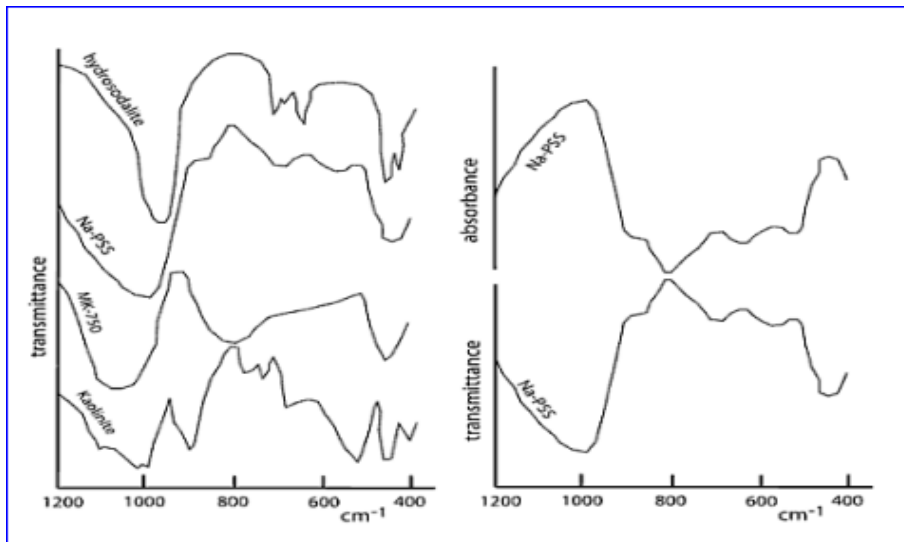


Figure 6 : Spectres IR des aluminosilicates et des GP (à gauche), Spectres IR pour Na-poly (sialate-siloxo) (à droite)

Les bandes de la kaolinite et du métakaolin ou kaolin calciné (MK-750) restent les mêmes à 1080-1100 cm⁻¹. La géopolymérisation activée par le sodium du MK-750 a fait baisser le nombre d'onde d'environ 80 à 90 cm⁻¹. Cela indique des changements dans la microstructure après la polymérisation. Davidovits suggère que le déplacement vers des nombres d'onde plus faibles est dû à des changements environnementaux des liaisons Si-O dans lesquelles les unités SiO₄ ont été remplacées par AlO₄⁻. De plus, la MK-750 calcinée passe à des nombres d'onde plus faibles pour l'Al à 4 coordinations (798 cm⁻¹) par rapport à l'Al à 6 coordinations (914 cm⁻¹) dans la kaolinite. Les principales bandes (Si, Al-O) sont indiquées dans le tableau 2-1, comme étudié par Barbosa, et al.

Tableau 1: Bandes caractéristiques IR et espèces de GP correspondantes [39]

Bandes	Gammes
Si-O	1080- 100 cm^{-1} (vibration symétrique)
Si(Al)-O	1008 cm^{-1} (vibration symétrique)
Al-OH	941 cm^{-1} (6 vibration d'étirement coordonnées Al-OH)
Si-OH	840 cm^{-1} (vibration de flexion)
Al-O	798 cm^{-1} (4 vibration d'étirement coordonnées Al-OH)
Si-O	694 cm^{-1} (vibration d'étirement symétrique)
Si-O-Al	540 cm^{-1} (vibration de flexion)
Si-O	469 cm^{-1} (vibration de flexion dans le plan)

1.3.3. Spectroscopie RMN de rotation à angle magique

La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) est un outil puissant dans la caractérisation des matériaux. Sur la base du spin magnétique des noyaux dans les structures atomiques, les propriétés moléculaires atomiques peuvent être explorées grâce aux spins nucléaires magnétiques [62]. Les noyaux des isotopes entrent en résonance lorsqu'ils seront exposés à un champ magnétique externe et à un champ électromagnétique. La fréquence de résonance est proportionnelle au champ magnétique et caractéristique des noyaux. La résonance des noyaux peut varier en fonction de son emplacement, c'est-à-dire des atomes voisins. Ces variations, appelées déplacements chimiques (δ), sont le résultat de des champs magnétiques plus petits provenant d'électrons de liaison voisins, qui à leur tour

modifient le champ magnétique externe à proximité d'une molécule. Les déplacements chimiques sont mesurés de l'ordre de parties par million (ppm).[63]

La RMN est couramment utilisée dans l'étude des géopolymères. En particulier, la RMN ^{29}Si et la RMN ^{27}Al sont généralement effectuées pour donner un aperçu de la liaison Si-O-Si et Si-O-Al dans les matériaux silico-aluminates. Classiquement, $Q_n(mX)$, est utilisé pour décrire les unités structurales des matériaux aluminosilicates. Dans cette notation, Q représente l'atome central d'investigation soit Si soit Al, n désigne le nombre de liaisons covalentes, m est le nombre d'atomes X (Si ou Al) entourant Q. Un exemple de la notation $Q_n(mX)$ où X= Al et n = 4 est illustré à la Figure 8 pour une structure tétraédrique 3-D couramment observée dans les structures GPs.

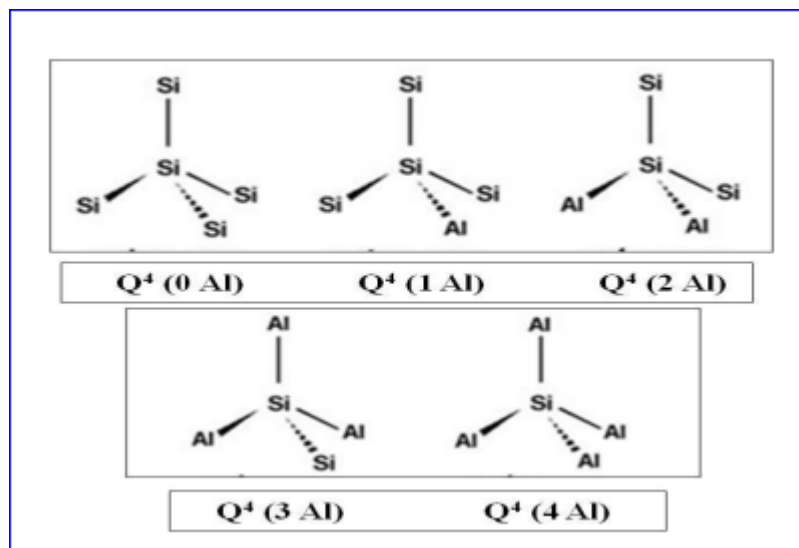


Figure 7: Notations $Q_n(mAl)$

1.3.3.1 Spectroscopie Al MAS-RMN

Il a été démontré que l'aluminium 4-coordonné résonne à environ 50 ± 20 ppm et que l'aluminium 6-coordonné résonne à environ 0 ± 10 ppm à partir de $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. D'autres déplacements chimiques sont donnés dans le Tableau 2-2 pour divers aluminosilicates]. Klinowski (1984) [66] a trouvé que l'aluminium tétravalent résonne à $60 - 80$ ppm à partir de l'Al 6-coordonné dans $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{6+}$. L'évitement de l'aluminium Loewenstein qui déclare que deux tétraèdres Al ne peuvent pas être liés par un pont d'oxygène dans les sites à cadre 3D [67] a été confirmé par certaines études RMN. Plusieurs résonances AlQ ont été identifiées récemment dans les spectres. Les unités géopolymères typiques d'AlQn sont illustrées à la figure 9[05].

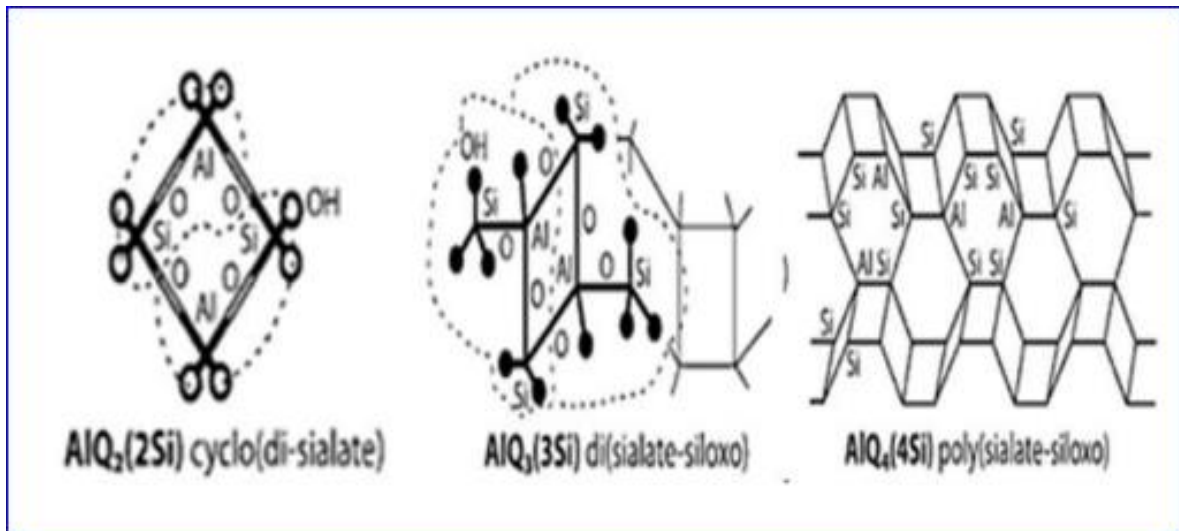


Figure 8 : Unités de construction AIQ_n dans les réactions géopolymères

La figure 10 montre la spectroscopie Al MAS-RMN de K-PSS. Les déplacements chimiques de l'Al sont de l'ordre de 55 ppm à partir de $[Al(H_2O)_6]^{6+}$. Cela indique un type AIQ_4 (4Si) à coordination tétraédrique. L'absence d'autres résonances et la résonance extrêmement étroite à 55 ppm, éliminent toute unité de construction singulière restante telle qu'un dimmer et un trimer

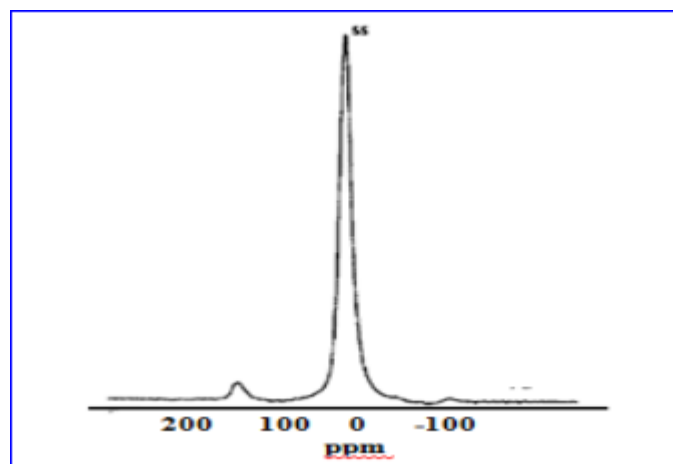


Figure 9 : Spectroscopie RMN Al pour le K-PSS

Al La spectroscopie MAS-RMN n'explique pas les différents cadres des matériaux GPs tels que ceux à base d'unités de construction poly-sialate, poly (sialate-siloxo), poly(sialate-disiloxo). La spectroscopie MAS-RMN Si est ensuite utilisée pour expliquer ces structures que la spectroscopie MAS-RMN Al ne fournit pas. Cependant, Al MASNMR peut fournir une confirmation de la géopolymérisation si 4 Al coordonnés sont observés.

1.4. Microstructure des géopolymères

P. Duxson, et al. [69], Kriven et al. , Zhang et al. Effectué études approfondies sur la microstructure des géopolymères à base de métakaolin. Les caractéristiques microstructurales des GPs sont importantes pour comprendre les propriétés mécaniques des GPs. Par exemple, la figure 11 montre que la résistance à la compression et le module d'Young sont fortement liés aux compositions chimiques des GP. De plus, P. Duxson [69] a suggéré les compositions chimiques des GP liées à leur microstructure.

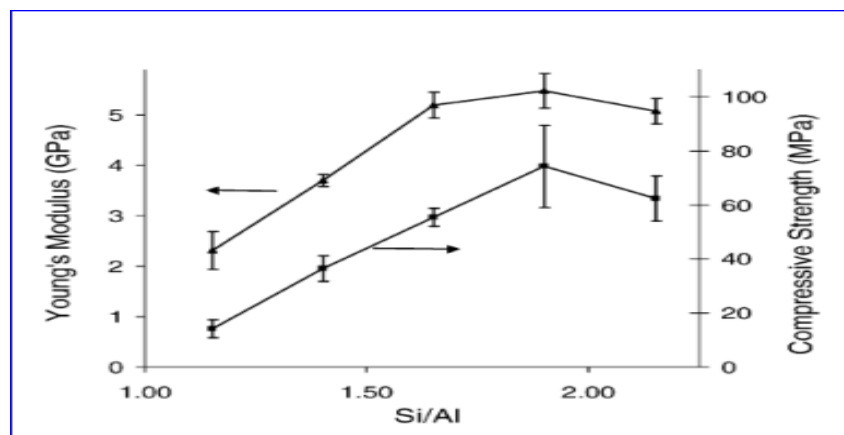


Figure 10 : Module de Young et résistance à la compression maximale des GP

La figure 12 montre des images microstructurales SEM de Na-GP. Un faible rapport Si/Al donne une structure moins compacte et des phases liantes plus séparées que des rapports plus élevés. Un rapport Si/Al plus élevé donne des structures relativement homogènes [69]. La structure moins compactée des GPs avec un faible rapport Si/Al entraîne généralement des fissures lors du polissage, rendant la préparation de ces échantillons pour la microscopie assez difficile [72]. La figure 12 montre également que les GP avec un rapport Si/Al élevé ont un plus petit nombre de pores assez grands par rapport aux échantillons avec un rapport Si/Al plus faible [69]. Cependant, la porosité des GPs est mal comprise en raison des différentes complications liées à la caractérisation expérimentale de la distribution de la taille des pores [12].

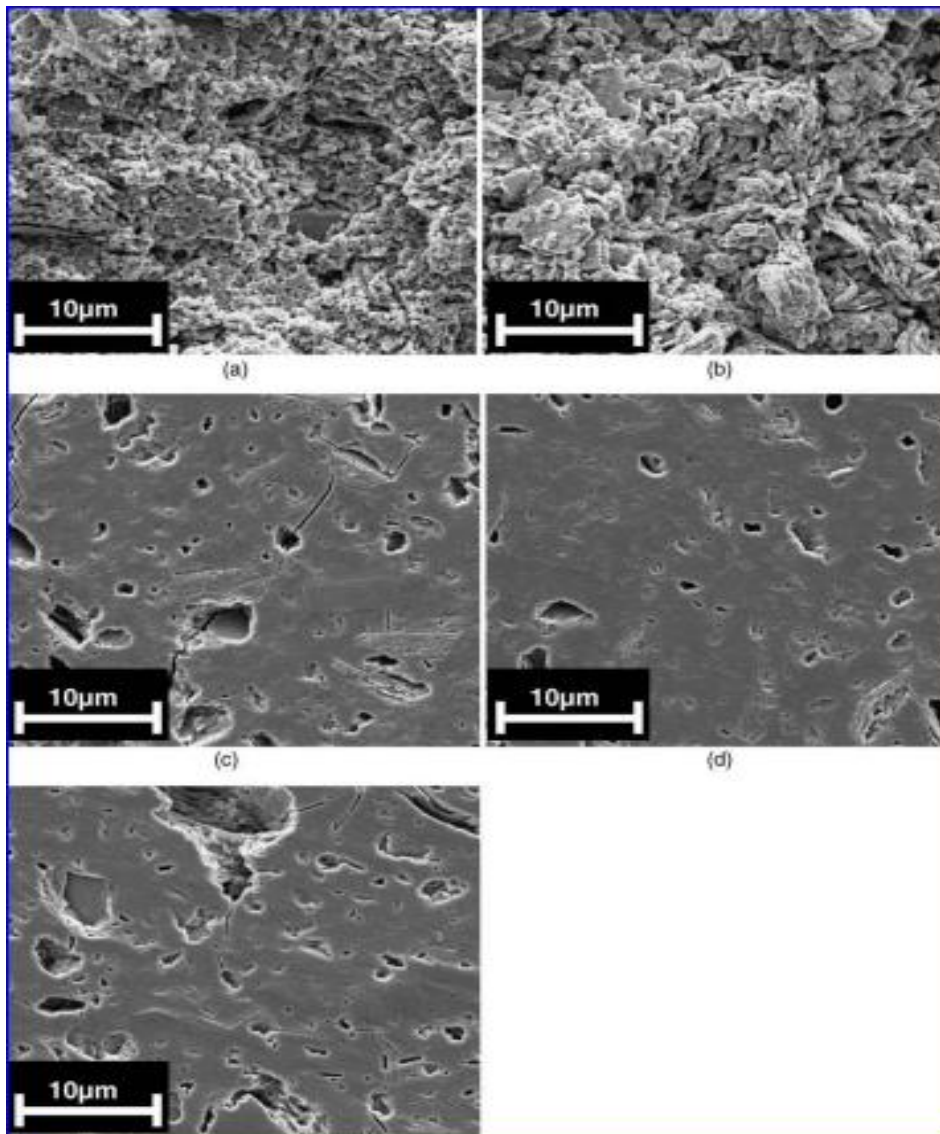


Figure 11 : Microstructure des Na-GPs avec un rapport Si/Al = (a) 1,15, (b) 1,40, (c) 1,65, (d) 1,90, (e) 2,15

1.5. Propriétés mécaniques des GP

Dans le passé, les géopolymères étaient généralement considérés comme une classe de matériaux aux propriétés mécaniques très médiocres, notamment la résistance en compression, en traction et en flexion. Ainsi, les propriétés mécaniques de cette nouvelle classe de polymères inorganiques ont été ignorées dans le passé. Cependant, l'intérêt pour l'utilisation des géopolymères dans de nombreuses applications industrielles est récemment devenu la principale motivation pour des études intensives sur leurs propriétés mécaniques. De nombreuses études ont démontré que les géopolymères, bien qu'étant des matériaux relativement faibles sur le plan mécanique, ont une résistance et une rigidité spécifiques

comparables à celles de nombreux autres matériaux conventionnels en raison de leur faible densité (1,65 - 1,95 g/cm³) [73].

Au cours des cinq dernières années, plusieurs rapports sur les propriétés mécaniques des géopolymères à base de métakaolin ont été publiés. La plupart de ces articles traitent de l'effet de la chimie et des conditions de traitement sur les propriétés mécaniques des géopolymères. Cependant, les résultats publiés dans divers articles ne peuvent pas être facilement comparés en raison du grand nombre de variables de traitement qui sont différentes dans ces études. Malgré les difficultés à comparer les résultats de différentes études, certaines conclusions générales peuvent être tirées des études précédentes et elles sont brièvement discutées dans le rappel de cette section.

Rowles, et al. ont étudié la résistance à la compression de GPs synthétisés à l'aide de solutions de silicate de sodium et de MK. Les Na-GP avec un rapport Si/Al=1~3, Na/Al=0,5~2 ont été durcis à 75 °C pendant 24 heures et vieillis pendant 7 jours [74] et la figure 13 résume les résultats de leurs recherches. Selon ces résultats, la résistance à la compression dépend des quantités de Na, Si et Al. La résistance à la compression la plus élevée de 67 MPa a été mesurée pour les GP avec un rapport Si/Al de 2,5 et Na/Al de 1,3 après un mûrissement de 7 jours.

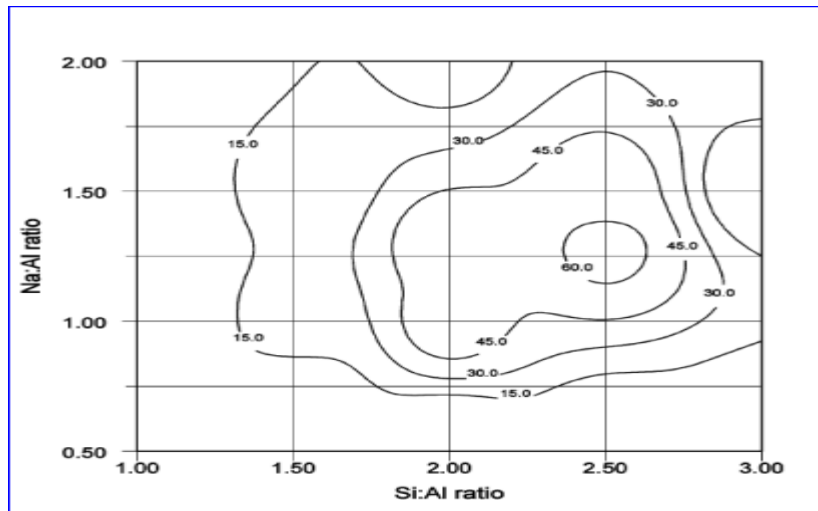


Figure 12 : Contours de résistance à la compression pour les Na-GPs

P. Duxson, et al. Ont rapporté l'effet des types de l'alcalin et du rapport Si/Al sur les propriétés mécaniques des GPs à base de métakaolin. Les GP avec différents types d'alcalin (Na, K) et des rapports Si/Al compris entre 1,15 et 2,15 ont été étudiés après 7 à 28 jours de vieillissement [28]. Ils ont également rendu compte des densités des échantillons examinés. Les résultats de leurs travaux montrent que la densité globale des GP diminue avec l'augmentation des rapports Si/Al. Les résultats les plus importants de cette étude sont résumés dans les figures 14 et 15 qui montrent l'effet du rapport Si/Al et du temps de vieillissement sur la résistance et le module d'Young.

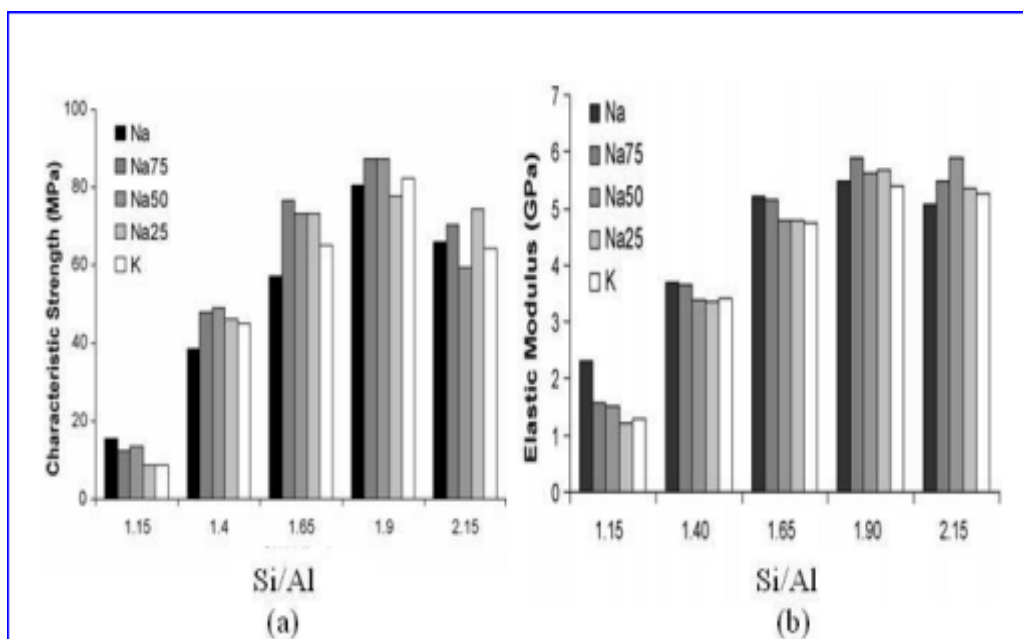


Figure 13 : Résultats du vieillissement 7 jours

(a) résistance à la compression, (b) module d'élasticité en fonction du rapport Si/Al selon P. Duxson et al. Na75, Na 50 et Na25 sont des échantillons alcalins mixtes avec un rapport $\text{Na}/[\text{K}+\text{Na}] = 0,25\sim 0,75$. K, Na signifie géopolymères traités en utilisant respectivement KOH, NaOH comme activateur alcalin.

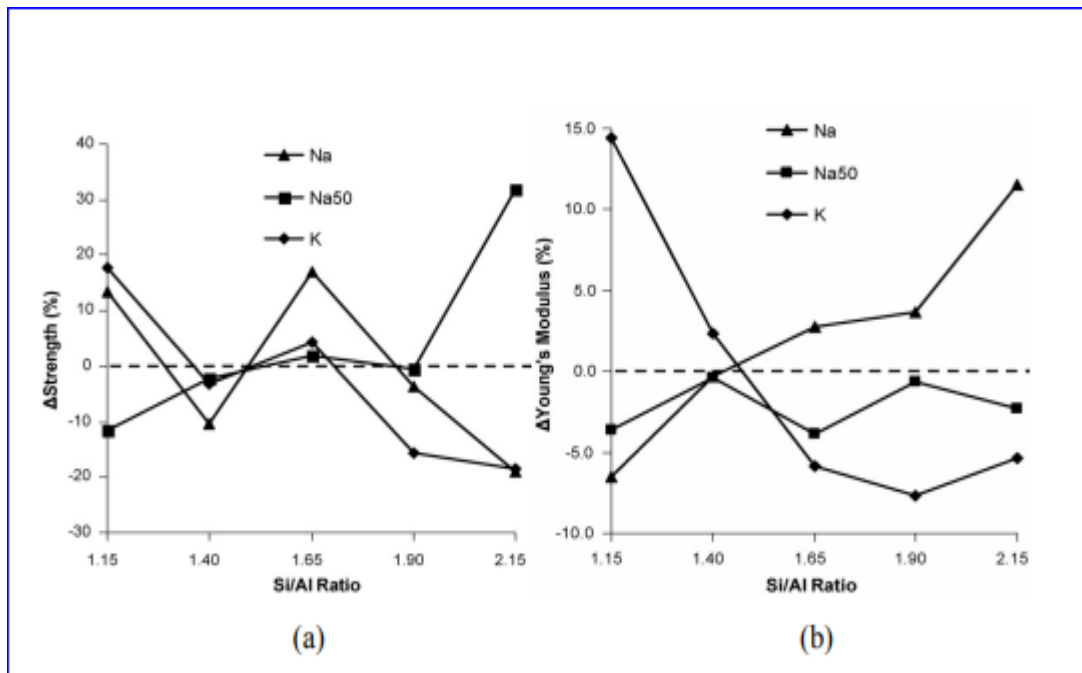


Figure 14: Changements de (a) résistance à la compression, (b) module de Young entre le vieillissement 7 et 28 jours.

Wang et al. ont étudié la synthèse et les propriétés mécaniques du GP à base de métakaolinite traité avec diverses concentrations de solution de NaOH. Ils ont constaté que la résistance à la flexion et à la compression des GP augmente avec l'augmentation de la concentration de la solution de NaOH de 4 à 12 mol/L et de la solution de silicate de sodium avec un rapport $\text{SiO}_2/\text{NaO}_2 = 3,2$. Ils ont également montré que la densité des échantillons augmente avec l'augmentation de la concentration de NaOH et ont conclu que l'augmentation apparente de la résistance à la flexion et à la compression avec l'augmentation de la concentration de NaOH est très probablement causée par l'augmentation de la densité des échantillons. Ils ont également montré que le temps de vieillissement jusqu'à 40 jours a peu d'effet sur la densité et la résistance des échantillons.

B. A. Latella et al ont étudié les propriétés mécaniques des géopolymères à base de métakaolin avec des rapports molaires de $\text{Si}/\text{Al} = 2$ et $\text{Na}/\text{Al} = 1$. La figure 16 résume les résultats des mesures de ténacité pour les géopolymères traités en utilisant plusieurs différents

précurseurs, à savoir : SAGP - aluminat de sodium (NaAlO_2), Ludox (SiO_2) et métakaolin (MK) ; FSGP -NaOH, silice fumée et MK ; LGP : Ludox, NaOH et MK ; et SGP - silicate de sodium et MK. Ils ont mesuré la ténacité à la rupture (K_{Ic}) et le module de Young (E) des GP à l'aide d'un appareil de mesure optique (MicroVu, modèle 9050A) et une technique d'excitation par impulsion non destructive respectivement. Ils ont conclu que la porosité est la variable microstructurale cruciale contrôlant les propriétés mécaniques des GP, en plus de la présence d'impuretés et de phases anhydres.

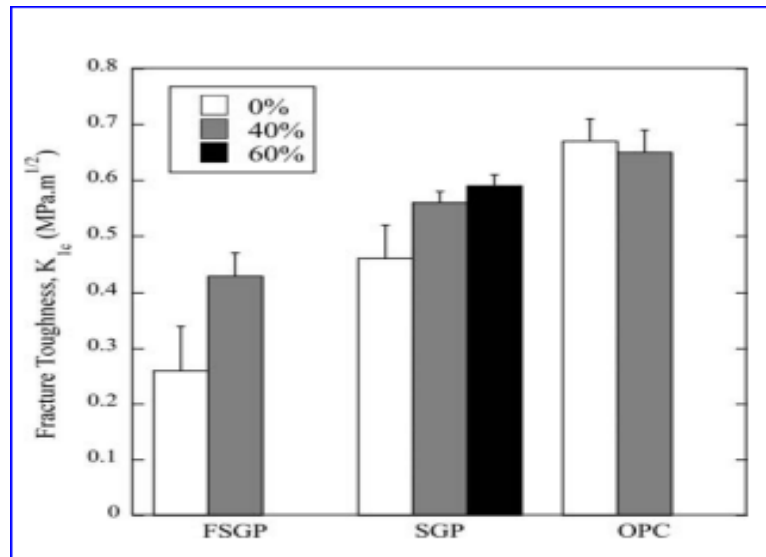


Figure 15 : Résultats de la recherche sur Latella

Lecomte, et al. ont étudié la dureté des GP en utilisant l'indentation Vickers avec des charges de 5 kg. Ils ont signalé que les valeurs de dureté les plus élevées des K-GP étaient de 200 MPa. De plus, ils ont constaté que le rapport Si/Al différent et les différents types de précurseurs n'ont pas d'effet sur les valeurs de dureté des géopolymères [37]. La figure 17 montre un exemple typique d'indentation Vickers des GPs.

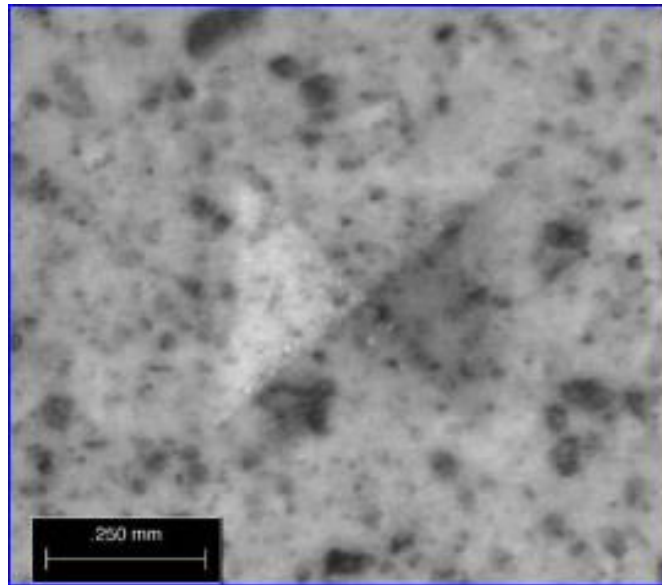


Figure 16 : Indentation Vickers GPs.

Belena, et al. Ont étudié la nanoindentation des Na-GPs. Na-GPs préparés avec un rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,5$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 13$ et $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$. Ils ont rapporté une dureté et un module de Young de 14 GPa et 0,5 GPa, respectivement [76].

Bien que les propriétés des GP traités à partir de cendres volantes ne soient pas un sujet de cette thèse, il convient de mentionner que les GP traités à l'aide de cendres volantes comme sources d'aluminosilicate ont en général de meilleures propriétés mécaniques que celles traitées à partir de métakaolin. Plus de détails sur les propriétés mécaniques des GP traités à partir de cendres volantes peuvent être trouvés dans plusieurs articles récemment publiés.[35.77.79]



Chapitre 2

Partie expérimental

Chapitre 2: Partie expérimentale

Ce chapitre décrit toutes les phases du programme d'expérimentation réalisé au cours de la thèse.

Les matières premières utilisées sont décrites en détail, avec une attention particulière aux origines, aux traitements auxquels elles ont été soumises et à leur caractérisation, en précisant les techniques utilisées ; ceci afin de permettre la répétabilité de la préparation des mélanges de géopolymères et leur caractérisation.

Etant donné la grande variabilité du produit final obtenu, liée à des changements plus petits dans la méthode de préparation et de durcissement, une explication détaillée de l'ensemble du processus de préparation des matériaux et de leur caractérisation est nécessaire.

2.1. Matériaux

Rapporter l'expérience technologique de la production de carreaux de céramique dans le domaine des géopolymères, la préparation de géopolymères formés pour le pressage peut fournir une teneur en eau à l'intérieur du mélange qui varie de 4 à 10 % en poids. Dans la recherche de l'optimisation de la conception des mélanges, il est bon de considérer que, même sans ajout d'eau externe, les réactifs utilisés qui composent la solution d'activation apportent déjà des quantités significatives d'eau dans le mélange. Par conséquent, une grande attention doit être accordée à la recherche de rapports molaires qui optimisent la géopolymérisation et permettent en même temps au mélange d'avoir une teneur en humidité appropriée pour qu'il soit pressable. L'eau ajoutée lors de la préparation a pour fonction d'homogénéiser le mélange, permettant ainsi une meilleure dispersion de la solution d'activation au sein du précurseur utilisé, favorisant les réactions de géopolymérisation. Pour contenir la phase liquide de la pâte, quelques précautions ont été prises qui permettent une bonne homogénéité de la matière fraîche et un succès correct du processus de pressage et de consolidation du produit final.

2.1.1. Le métakaolin

La matière première utilisée pour la préparation des pâtes géopolymériques est le métakaolin, qui a été produit par calcination du kaolin, une roche sédimentaire riche en kaolinite qui, lorsqu'elle est soumise à des traitements thermiques appropriés, perd de l'eau de liaison et se transforme en métakaolin (Figure 17).

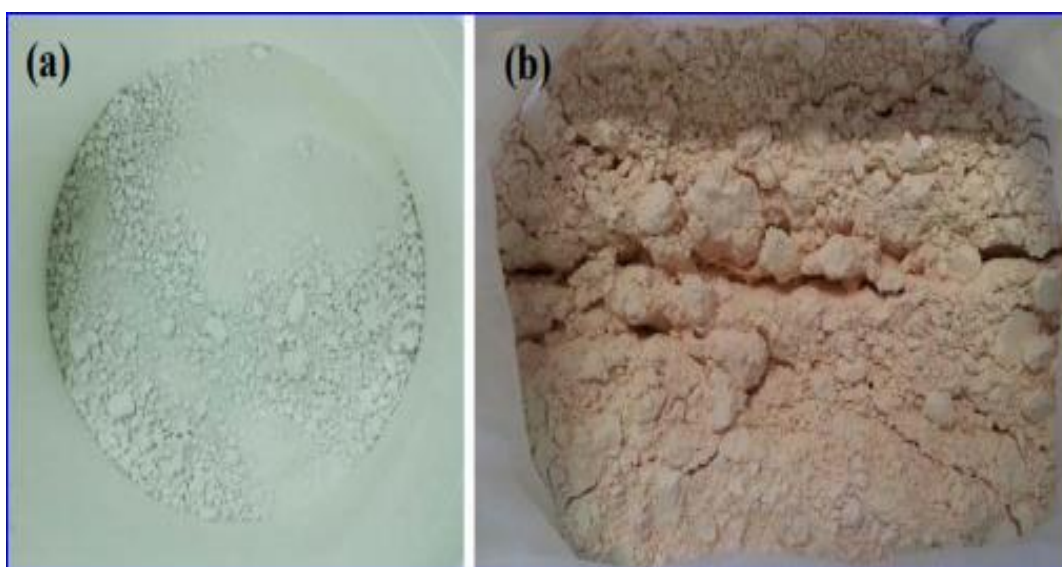


Figure 17 : (a) kaolin et (b) métakaolin

En particulier, le procédé de calcination s'est déroulé à une température de 700°C pendant 5h, avec une vitesse de chauffe de 17,5°C/min. Par calcination, en effet, nous sommes passés d'une structure cristalline, caractéristique du kaolin, à une structure majoritairement amorphe, plus adaptée à la géopolymérisation grâce à sa plus grande réactivité. A la fin du processus de calcination, le kaolin a été broyé dans un bocal en porcelaine à travers un broyeur centrifuge pendant 90 s, temps nécessaire pour que la poudre devienne suffisamment fine pour passer au travers du tamis de 125 µm. Le métakaolin a ensuite été utilisé comme précurseur d'aluminosilicate pour la préparation de géopolymères.

Tableau 1 : Composition chimique et diffractométrie du métakaolin

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	L.O.I	Si/Al
48	37	0.07	0.3	1.65	0.1	0.68	0.02	12.5	1.297

Composition diffractometrique
Kaolinite 84%
Matériaux micacé 13%
Feldspath 1%
autres minéraux 2 % (quartz 1,1 %)

La diffraction des rayons X montre le motif du kaolin et du métakaolin (MK) qui dérive du processus de calcination. En particulier, on constate qu'après calcination, la diffractométrie est celle typique d'un matériau purement amorphe, où il n'y a pas de phases cristallines, à l'exception de quelques impuretés de quartz.

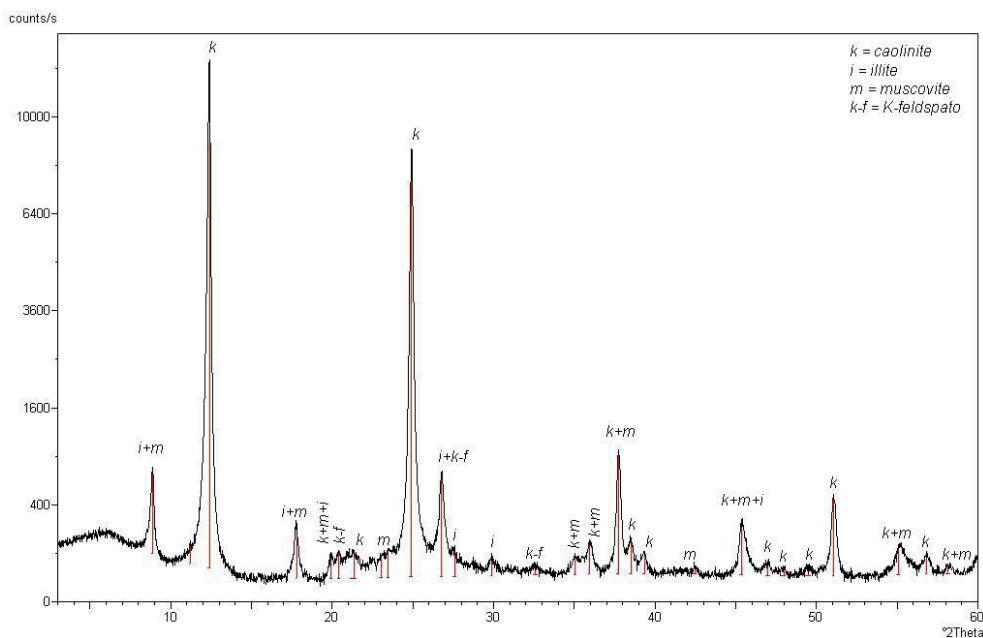


Figure 18 : diffractogramme du kaolin

Dans ce cas, on voit comment les pics présents dans la diffractométrie du kaolin, en particulier ceux d'entité supérieure, dus à la kaolinite, ne sont plus présents dans celle de MK, qui n'a qu'un seul vrai pic, principalement attribuable à la présence d'illite et de quartz. La kaolinite, l'illite, la muscovite et le feldspath font partie de ces impuretés du kaolin qu'avec la calcination nous essayons d'éliminer autant que possible, passant ainsi d'une structure cristalline à celle majoritairement amorphe du métakaolin.

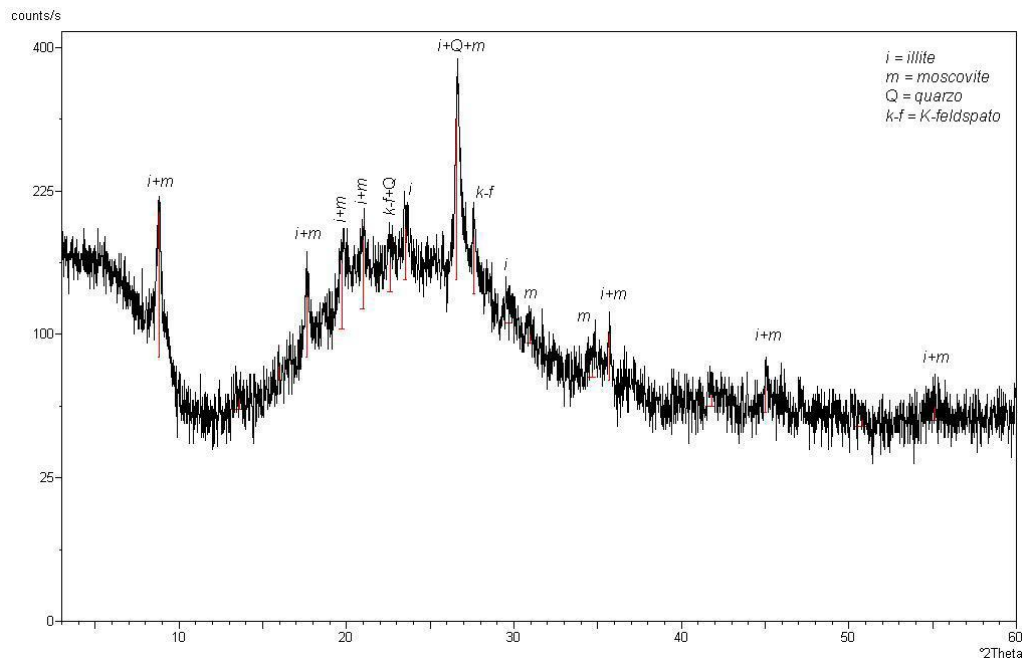


Figure III.3 : diffractogramme du métakaolin

Quant à la taille des grains. On peut noter que le métakaolin se caractérise par une certaine uniformité quant à la taille des grains du matériau.

En ce qui concerne la granulométrie représentée sur la figure 8, on peut noter que le métakaolin se caractérise par une certaine uniformité en ce qui concerne la taille des grains du matériau.

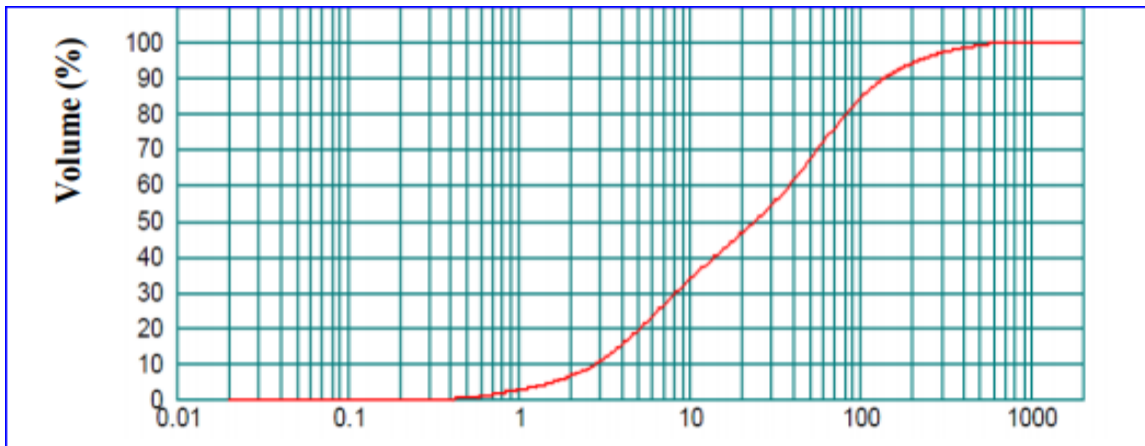


Figure 19: Courbe granulométrique du métakaolin utilisé comme précurseur en géopolymérisation

Tableau 2 : Granulométrie du métakaolin 2

Diamètre (mm)	Volume (%)
0.01	0.24
0.50	2.22
1.00	3.82
2.00	13.12
5.00	9.54
8.00	13.49
16.00	4.95
20.00	9.18
32.00	11.07
50.00	6.41
63.00	6.36
80.00	9.44
28.00	6.399
256.00	3.33
512.00	

2.1.2. Solution alcaline

Une solution de silicate de sodium ($\text{Na}_2\text{O}_3\text{Si}$) et d'hydroxyde de potassium (KOH) a été utilisée comme solution alcaline activant le processus de géopolymérisation, car avec cela, des molarités plus élevées sont atteintes, en utilisant une concentration en eau plus faible, que celles qui seraient obtenues en utilisant de l'hydroxyde desodium; en effet, le poids molaire du KOH est d'environ 56 g/mol alors que celui du NaOH est de 40 g/mol. Cette solution a été préparée avec de la potasse en pastilles dissoutes dans du silicate de sodium sous forme liquide. Le KOH a été fourni par SIGMA-ALDRICH S.r.l (Milan), tandis que le silicate de sodium SS REOFLUX B est distribué en phase liquide par INGESSIL S.r.l et caractérisé par la composition suivante :

$$29.01\% \text{ SiO}_2 \quad 14.71\% \text{ Na}_2\text{O} \quad 56,28\% \text{ H}_2\text{O}.$$

L'hydroxyde de potassium a été dissous directement dans du silicate de sodium (figure 9) à différentes concentrations, afin d'obtenir des molarités différentes selon les différentes formulations utilisées, formulations décrites plus précisément au paragraphe 3.2. Par exemple, la mention KOH 12M indique une solution dans laquelle il y a 12 moles de KOH pour chaque litre de H_2O .

En effet, la molarité est définie comme le rapport entre le nombre de moles de soluté et le volume en litres de la solution dans laquelle ils sont dissous.

Pour obtenir une dissolution complète de l'hydroxyde de potassium dans le silicate de sodium, un agitateur magnétique a été utilisé. Selon les formulations, un supplément d'eau a été ajouté à cette solution, afin d'obtenir une teneur en eau au sein du mélange variant entre 6 % et 8 % en poids. Pour les mélanges formés par coulée, en revanche, il est fait référence à une teneur en eau totale dans l'échantillon de 20 % ou 25 % en poids. Dans ce cas, la solution d'activateur a été préparée en dissolvant le KOH dans de l'eau, puis du silicate de sodium y a été ajouté.



Figure 20 : (a) KOH en pastilles, (b) silicate de Na et (c) agitateur magnétique utilisé pour faciliter la dissolution du KOH dans le silicate de sodium.

2.1.3. Sable

Dans les mélanges réalisés, du sable à diverses concentrations a toujours été ajouté et remplit la fonction d'inerte. Il est ensuite utilisé pour sécher le mélange, l'empêchant de devenir trop humide pour être pressé. En effet, pour le pressage, il est nécessaire d'obtenir un mélange aussi sec et granuleux que possible, en essayant de faire en sorte que même les grains de matière soient aussi petits que possible, par analogie avec le mélange atomisé du mélange céramique traditionnel. La raison réside dans la capacité des grains à se redistribuer dans les interstices de la matière une fois celle-ci pressée. En effet, plus les grains sont petits, plus la forme qui sortira de la presse sera compacte ; dans le cas contraire, on obtiendra un produit pouvant également présenter de vides en surface, déterminées par le fait qu'au moment du pressage, la granulométrie du matériau ne permettait pas une bonne répartition de la partie solide du géopolymère à l'intérieur du moule.



Figure 21 : Poudre de quartz

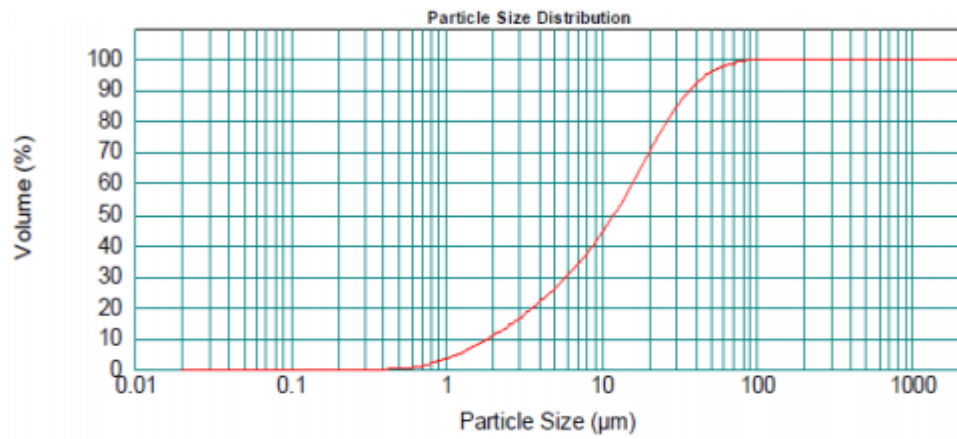


Figure 22: Courbe granulométrique et granulométrie du sable de quartz utilisé.

Tableau 3 : Granulométrie du sable utilisé

taille(m)	Volume (%)
0.010	0.07
0.500	3.19
1.000	7.27
2.000	11.11
4.000	15.18
8.000	23.74
16.000	25.74
32.000	212.02
64.000	1.93
128.000	0.00
256.000	

Tableau 2.3 : Granulométrie et analyse chimique du sable de quartz utilisé pour cette recherche

Analyse chimique	
% SiO ₂	99% Max
% Al ₂ O ₃	0.3 % Min
% Fe ₂ O ₃	0.03 % Min
% TiO ₂	0.03% Min
% K ₂ O	0.05% Min

2.2. Formules

Quatre formulations ont été développées dans lesquelles la teneur en eau à l'intérieur du mélange est la variable de processus que nous avons essayé d'optimiser. Les formulations sont nommées selon le critère suivant : l'abréviation GP indique qu'il s'agit de géopolymères, tandis que le nombre sur le côté indique la concentration d'eau présente à l'intérieur du mélange par rapport au poids total du mélange produit (% en poids).

GP6	
Composant	g/100g mix
MK	55.01
Na ₂ SiO ₃	32.63
KOH 11M	12.36
H ₂ O extra	0.00
Quartz	6/8/10/12
ToT H ₂ O	6%
Rapports molaires	
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2.90
Al ₂ O ₃ /M ₂ O*	1.30
M ₂ O* / SiO ₂	0.27

GP8	
Composant	g/100g mix
MK	53.67
Na ₂ SiO ₃	31.84
KOH 11M	12.06
H ₂ O extra	2.42
Quartz	6/8/10/12
ToT H ₂ O	8%
Rapports molaires	
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2.90
Al ₂ O ₃ /M ₂ O*	1.37
M ₂ O* / SiO ₂	0.25

GP20	
Composant	g/100g mix
MK	48.05
Na ₂ SiO ₃	28.50
KOH 11M	10.79
H ₂ O extra	12.66
Quartz	6/8/10/12
ToT H ₂ O	19%
Rapports molaires	
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2.90
Al ₂ O ₃ /M ₂ O*	1.70
M ₂ O* / SiO ₂	0.20

GP25	
Composant	g/100g mix
MK	43.15
Na ₂ SiO ₃	25.20
KOH 11M	9.70
H ₂ O extra	21.95
Quartz	6/8/10/12
ToT H ₂ O	26%
Rapports molaires	
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2.90
Al ₂ O ₃ /M ₂ O*	1.91
M ₂ O* / SiO ₂	0.18

*M₂O = Na₂O + K₂O

Deux procédures différentes ont été utilisées pour la préparation des échantillons, selon que le mélange était par pressage ou coulée. Tous comportent trois phases distinctes :

- mélanger la pâte
- méthode de moulage: pressage ou coulée
- consolidation des échantillons.

2.2.1. Pâtes à presser

La poudre de métakaolin a d'abord été mélangée avec du quartz pendant environ 1 min, après quoi la solution d'activation a été ajoutée à l'aide d'une pipette Pasteur, car, compte tenu de la viscosité de la solution alcaline, elle permet un dosage contrôlé. Le temps de malaxage total est d'environ 5 min pour la préparation de trois disques (40 mm de diamètre). En particulier, dans cette phase, il a été décidé de préparer une dose de 25 g pour chaque pâte, car, lors de la phase d'étude, il a été mis en évidence comment une fois un mélange de plus de 7 min conduirait à un mélange impropre au pressage, car les réactions de géopolymérisation débutaient et impliquaient la formation d'un mélange trop plastique.

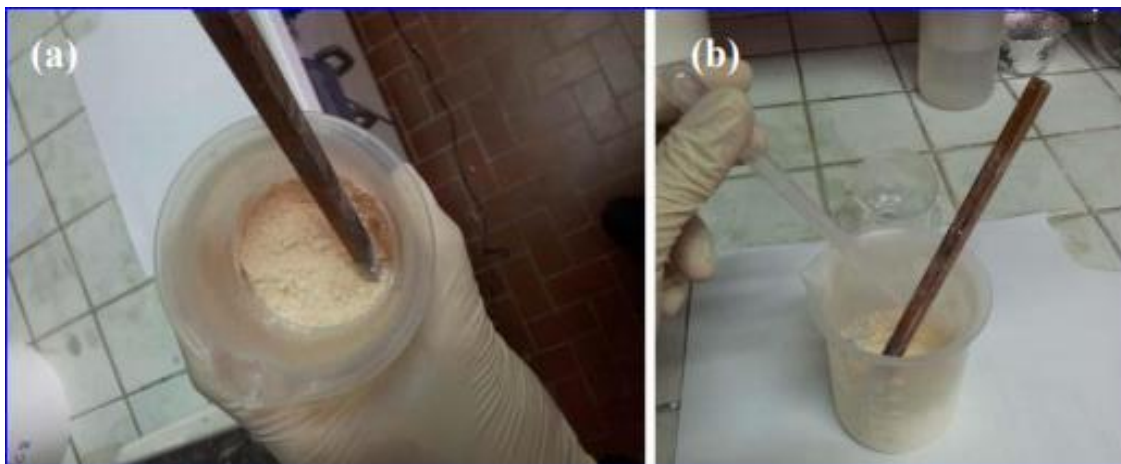


Figure 23 : (a) pré-mélange de métakaolin et de quartz et (b) ajout de la solution d'activateur

2.2.2. Mélanges pour la coulée

La poudre de métakaolin a été mélangée manuellement avec la solution d'activateur pendant un temps de mélange d'environ 8 min.

2.3. Formation

2.3.1. Pressage

Une fois homogénéisé, le mélange a été inséré, avant le début de la consolidation, à l'intérieur du moule circulaire de la presse SACMI, d'un diamètre de 40 mm, et pressé avec une pression de 30 bars. Pour le pressage à chaud, par contre, on a utilisé un moule manuel d'un diamètre de 20 mm, dans lequel on coule 4 g de pâte et celle-ci est placée dans un four à 50°C pendant 24 heures avec un poids de 10 kg sur haut (figure 25).

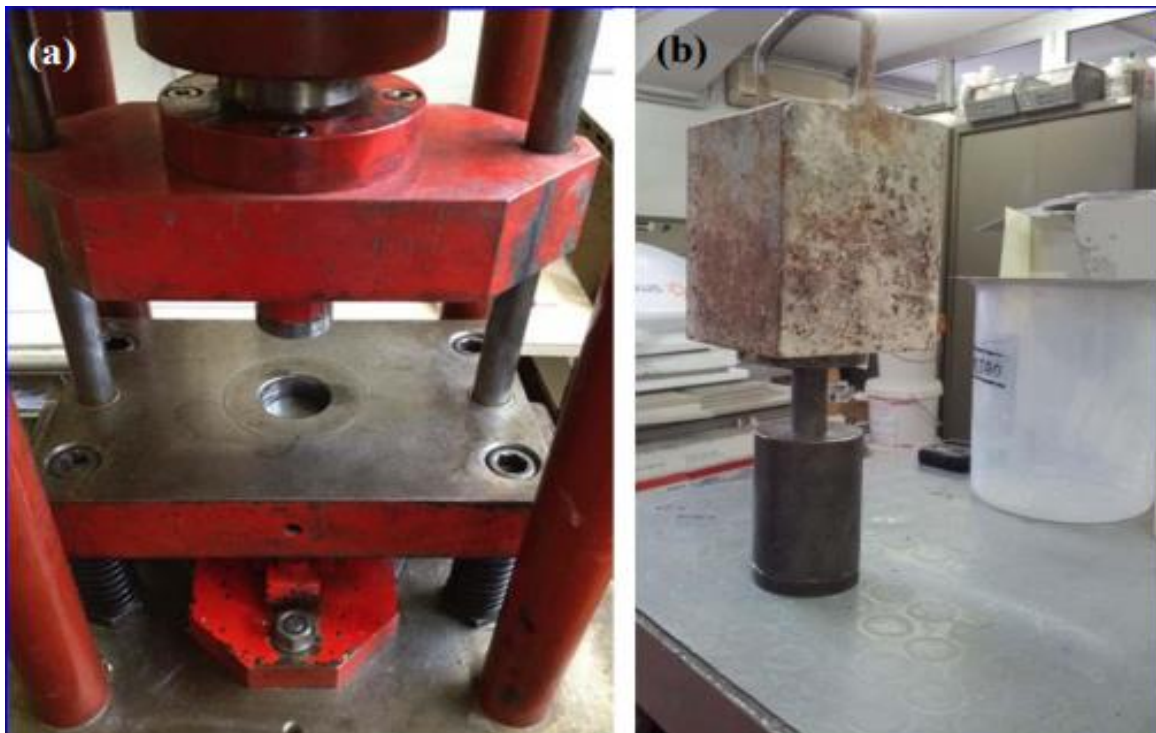


Figure 24 : (a) presse SACMI et (b) système utilisé pour le pressage à chaud.

2.3.2. Fonderie

Une fois la pâte géopolymère homogénéisée, elle a été coulée dans des moules circulaires en silicone spécialement préparés et, une fois scellés, ils ont été placés dans une étuve à 50°C pendant 24 h.

2.4. Consolidation

Une fois les disques sortis de la presse, ils sont scellés, en les enveloppant dans un film, pour s'assurer que l'eau de gâchage ne s'évapore pas, et ils sont placés dans une étuve à 50°C pendant 24 heures. À la sortie, les échantillons ont d'abord été placés à l'intérieur d'un séchoir,

pour s'assurer que le refroidissement a lieu sans absorber l'humidité de l'air. Ensuite, les échantillons ont été scellés dans des sacs en plastique et laissés à maturation pendant sept jours avant de réaliser les tests de caractérisation (Figure 26).

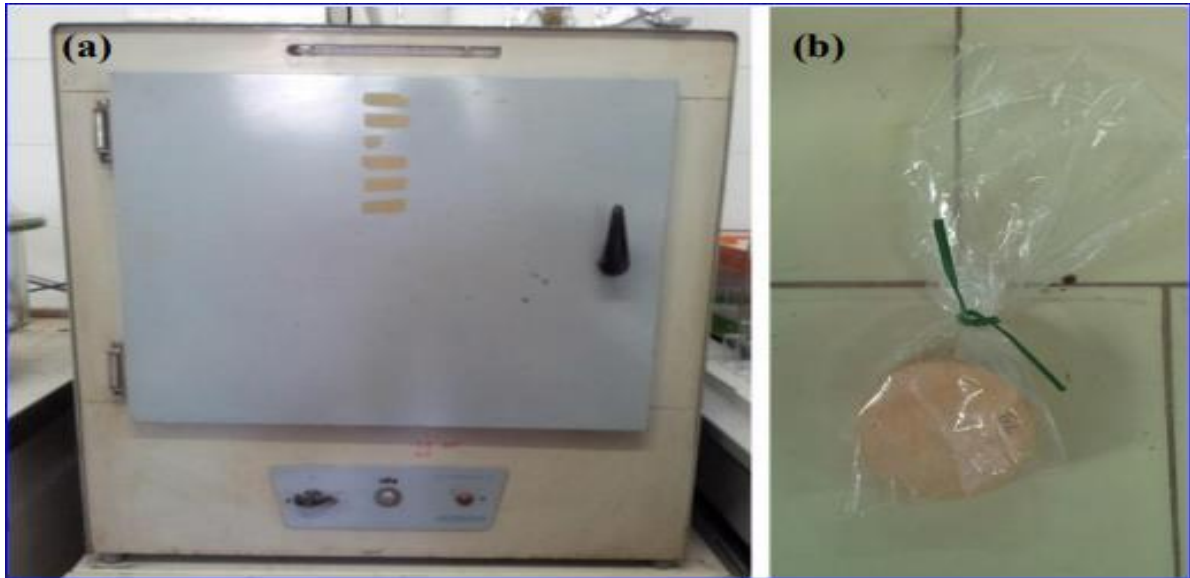


Figure 25 : (a) étuve à 50°C et (b) échantillons scellés pendant.

Les échantillons sont nommés selon la logique suivante :

- Identification du pourcentage de teneur en eau en poids de l'échantillon par le numéro après les initiales GP ;
- Identification de la teneur en quartz (g de quartz ajouté à 100 g de mélange) au sein de l'échantillon avec le numéro placé après les initiales Q.

Par exemple, l'échantillon GP8-Q6 a une teneur totale en eau de 8% (en poids) et 6 g de quartz pour un mélange total de 100 g.

Les échantillons pressés à chaud sont une exception, car ils sont tous GP8-Q12 en tant que type de pâte et donc leur dénomination est GP8-Q12H, où H indique le type particulier de moulage que cet échantillon a subi.

2.5. Caractérisation physique

Après 7 jours de consolidation à l'étuve, tous les échantillons ont été signés, pesés et mesurés. Disposant d'éprouvettes cylindriques, l'échantillonnage des dimensions a été effectué à travers trois mesures de diamètre et d'épaisseur, pour calculer les valeurs moyennes pour chaque échantillon, et ainsi déterminer le volume, selon l'équation [55].

$$V = (\pi * d_{\text{med}}^2 / 4) * s_{\text{med}} \text{ (cm}^3\text{)}$$

A partir de ceux-ci, il est possible de dériver le volume géométrique et donc la densité qui lui est associée, selon l'équation [55]

$$mv = m / V \text{ (g / cm}^3\text{)}$$

Préalablement aux essais d'absorption dans l'eau, les échantillons ont été séchés en les plaçant dans une étuve à 105° pendant 24 h, et en sortie, après avoir été refroidis en les plaçant dans un séchoir adapté (Figure 27), ils ont été mesuré la masse, qui est appelée masse sèche (ms).



Figure 26 : (a) étuve à 105°C et (b) séchoir.

Ce paramètre nous permet de dériver la densité réelle de l'échantillon, qui est le rapport entre la masse sèche et le volume, selon l'équation [70] :

$$\rho_G = m_s / V \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

Préalablement au test sous vide, nous avons voulu analyser le retrait volumique que les échantillons ont subi après le premier séchage en étuve à 105°C, afin d'obtenir également des données sur le retrait volumique des échantillons. Nous avons ensuite refait les mesures de diamètre et d'épaisseur à l'aide de la jauge et évalué le retrait ΔV avec l'équation [71] :

$$\Delta V = 100 - \text{Final} / \text{Initial} V (\%)$$

Les données de densité, densité, absorption d'eau sont le résultat d'une moyenne de 3 valeurs, sur des échantillons pour chaque formulation (des spécimens coulés, GP20 et GP25, les 3 meilleurs ont été pris), puisqu'il a été décidé d'éliminer la valeur la plus faible, et l'échantillon correspondant a été désigné pour des tests de microscopie optique et électronique, ainsi que pour des tests d'analyse thermique sous microscope chauffant et porosimétrie à intrusion de mercure.

2.5.1. Absorption d'eau par saturation :

L'absorption d'eau jusqu'à saturation est définie comme la quantité d'eau absorbée par unité de masse initiale.

Les échantillons géopolymériques ont été placés dans une étuve à 105°C pendant 24 h pour sécher ; les échantillons ont ensuite été placés dans un dessiccateur pour éviter qu'ils n'absorbent l'humidité pendant le refroidissement. On a ainsi obtenu la masse sèche (m_s), c'est-à-dire la masse de l'échantillon sans humidité ; pour être tel, la masse doit être constante, nette d'une variation maximale égale à 0,1% de la masse de l'échantillon. Une fois les disques pesés sur une échelle à deux chiffres décimaux, les échantillons ont été placés dans le récipient d'essai et recouverts d'eau mono-distillée. Pour s'assurer que les échantillons n'avaient pas une face reposant entièrement sur le fond, des entretoises ont été utilisées, avec des échantillons circulaires il y en a trois pour chaque disque et ils ont été placés dans une manière à fournir un support mais à couvrir le moins de surface possible, pour la laisser la plus exposée possible (Figure 28).



Figure 27 : Test d'absorption d'eau par saturation.

Après 24 h à partir du moment où les disques ont été immergés, la masse est mesurée à l'état saturé avec une surface sèche : en humidifiant un chiffon en papier, les échantillons sont retirés et leur surface est tamponnée avec du papier humide, pour éliminer l'excès d'eau, puis ils sont pesés, à la balance à deux décimales près, et immédiatement remis à l'eau. Après une heure supplémentaire, la procédure est répétée; la masse en condition saturée avec surface sèche (m_{ssa}) a été enregistrée lorsque la variation de masse était inférieure à 0 : 1% par rapport au poids précédent.

L'absorption d'eau, exprimée en pourcentage, est calculée selon l'équation :

$$AA\% = (m_{ssa} - m_s) / m_s$$

Après le test, l'eau dans laquelle les échantillons ont été immergés pour mesurer le pH a été conservée.

2.5.2. Absorption d'eau sous vide

Le test d'absorption d'eau sous vide a été réalisé conformément à la procédure de la norme UNI EN ISO 10545.3 [72].

Une fois les échantillons séchés dans une étuve à 105°C pendant 24 h et pesés la masse sèche, les échantillons ont été placés les échantillons dans un bécher pour permettre aux échantillons de se tenir sur le même plan, mais suffisamment étroit pour rentrer dans le séchoir spécialement modifié pour ce genre de preuve. Pour que les échantillons n'aient pas une face reposant entièrement sur le fond, ils ont été trois entretoises ont été utilisées pour un disque, tandis que les deux autres ont été placées sur le fond avec un bord au-dessus du premier, pour maximiser la surface de l'échantillon exposé à l'eau, qui sera introduite plus tard. En plaçant le bécher contenant les échantillons dans l'instrument, on s'est assuré que le tube à l'intérieur du séchoir, à partir duquel l'eau entrera ensuite, tombe à l'intérieur du conteneur. Il referma alors le couvercle, s'assurant que le un joint d'étanchéité assurant une fermeture hermétique était en place ; par la suite, la vanne du manomètre a été fermée, de sorte que l'air ne peut plus entrer et le système est isolé de l'extérieur, et la pompe a été mise en marche pour créer un vide. Au fur et à mesure que l'eau s'écoule, elle évacue l'air de l'intérieur du séchoir et crée ainsi un vide. En réalité le test est valable pour des pressions supérieures à 70 cmHg.

Après environ 5 min d'attente, le manomètre franchit le seuil des 70 cmHg (il s'arrête alors dans une plante stable à environ 72 cmHg), et à partir de ce moment il attend 30 min (Figure 29).

En attendant, un bécher est préparé avec de l'eau distillée unique, qui sera ensuite introduite dans le système ; dans notre cas, un volume de 200 ml est suffisant. Au bout de 30 minutes, l'eau est introduite dans le séchoir par un tube en plastique dont l'autre extrémité se trouve à l'intérieur de l'instrument, grâce à l'action d'aspiration exercée par la pompe ; une fois que tout a été transféré à l'intérieur, le système continue à être maintenu fermé pendant environ 15 s, pour recréer les conditions de vide qui ont pu être perdues lors du transfert d'eau, puis l'air peut être réintroduit dans le système qui était précédemment fermé et le test est officiellement terminé. À ce stade, vous pouvez retirer le bécher avec les échantillons du séchoir et les laisser tremper pendant 120 min.



Figure 28 : Test d'absorption d'eau sous vide.

Préparez un chiffon humide, généralement de la peau de chamois humidifiée, vous pouvez Procéder à l'analyse des données d'essai : on prélève un bécher contenant de l'eau mono distillée à une température d'environ 20°C et un fil, dans notre cas en cuivre, dans lequel seront ensuite placés les échantillons à tester, un à la fois. On recherche la masse hydrostatique du fil (il est accroché à un crochet présent sous la balance, qui est relié au capteur : au début du test le crochet doit être présent lors de la tare, car il a une masse détectée par l'instrument et pour nous est un obstacle) et nous utiliserons ces données pour tous les échantillons analysés - généralement trois disques de la même formulation. Un échantillon à la fois est extrait du bécher d'essai, et tout d'abord il est suspendu au fil, suspendu dans l'eau, et la masse est marquée, qui est la masse hydrostatique de l'échantillon, qui dans la phase de données sera purifié de la masse par rapport au fil. Une fois cela fait, l'échantillon est extrait du fil, la surface est tamponnée avec le chiffon humide préalablement préparé et placée sur le plateau de pesée : on retrouve ainsi la masse avec une surface saturée sèche.

La masse hydrostatique fait référence au principe d'Archimède selon lequel un corps immergé dans un liquide reçoit une poussée égale au poids du volume de liquide déplacé, donc avec ces données nous extrayons le volume de l'échantillon. La masse à surface saturée sèche, par contre, est toujours celle déjà mentionnée au point ci-dessus.

La formule avec laquelle l'absorption d'eau est trouvée (AA%) dans ce test est la même que celle mentionnée. Dans ce cas également, l'eau dans laquelle les échantillons ont été immergés pour la mesure du pH a été conservée.

2.5.3. Lecture du pH

Pour ce type de test, la valeur du pH de la solution utilisée pour l'absorption d'eau par les tests de saturation et de vide mentionnés ci-dessus a été déterminée, grâce à l'utilisation d'un pH-mètre, un instrument qui détermine l'acidité ou la basicité de la solution examinée (Figure 30).

Le capteur de pH de l'instrument est une électrode et dans la phase de repos, il est immergé dans une solution spécialement préparée. La première étape pour démarrer le test est de retirer l'électrode de sa solution, de la mouiller et de la sécher. A la mise sous tension, suit la phase de définition possible, c'est-à-dire la précision du calcul (on n'a besoin que d'un chiffre décimal) ; on passe ensuite à l'étalonnage, en utilisant en général deux solutions spéciales : la première neutre à $\text{pH} = 7$, tandis que la seconde peut varier selon le résultat attendu, dans notre cas l'instrument va lire le pH basique, pour lequel on utilise une solution $\text{pH} = 10$. Après avoir lu le pH des deux solutions et fourni les données de pH réel des deux échantillons à l'instrument, cela fournit une pente, qui est le degré de précision de la lecture qui sera prise, en pourcentage. À ce stade, vous pouvez commencer à mesurer le pH des différentes solutions.



Figure 29: Étalonnage du pH-mètre.

Chaque fois que l'électrode est immergée dans une solution, lors de l'extraction, elle doit être lavée avec de l'eau distillée unique et tamponnée avec un chiffon en papier, pour éviter que des traces du test précédent n'affectent le suivant et ne modifient le résultat.

A la fin des tests de pH, l'électrode lavée et séchée est remplacée dans la solution de repos dans laquelle elle se trouvait au début du test.

2.5.4. Porosimétrie par intrusion de mercure

Une méthode pour évaluer la porosité ouverte d'un matériau est la porosimétrie par intrusion de mercure (MIP).

La porosité ouverte totale (PA) et la distribution de la taille des pores ont été évaluées à l'aide de cette technique, en utilisant les deux unités, macropores et micropores de la Figure 31. L'instrument utilisé est un Porosimètre 2000 Carlo Erba et Unit Macropori 120.



Figure 30 : (a) Unité Micropores et (b) Unités Macropores du porosimètre à intrusion de mercure.

Les mesures ont été réalisées en considérant la tension superficielle du mercure de 0,48 N/m et l'angle de contact de 141,3°.

Le fonctionnement du porosimètre est basé sur le principe qu'un liquide non réactif et non mouillant ne pénètre pas dans les pores tant qu'une pression suffisante n'est pas appliquée. La relation entre la pression appliquée et la taille des pores dans lesquels le mercure est forcé est donnée par l'équation de Washburn [73].

$$r = (-2 \gamma \cos\theta)/P$$

- Où r est le rayon des pores (supposé être de forme cylindrique) ;
- γ Est la tension superficielle du mercure;
- θ Est l'angle de contact entre le mercure et la surface du solide.

L'angle de contact a une valeur supérieure à 140° , très supérieure à 90° et c'est pourquoi le mercure est défini comme un liquide non mouillant. Il ressort clairement de l'équation que la pression appliquée et le rayon des pores sont inversement proportionnels ; cela signifie que la pression requise pour saturer les pores les plus gros est bien inférieure à celle requise pour permettre au mercure de pénétrer dans les micropores. Sur la base de la consommation de mercure et de la pression appliquée, une évaluation du type et de la quantité de pores présents dans l'échantillon est donc obtenue.

2.5.5. Microscopie optique

La microscopie optique est une technique d'observation qui vous permet de produire des images agrandies d'objets ou de détails trop petits pour être observés à l'œil nu. Globalement, le microscope optique (figure 32) est constitué d'un système de lentilles insérées dans un tube porte-lentilles, enfermé entre une lentille oculaire, celle sur laquelle repose l'œil, et une autre, qui est l'objectif réel, proche de l'objet à observer. Souvent, un microscope possède au moins trois objectifs avec des grossissements différents, placés à l'extrémité du tube et interchangeables avec un système rotatif. En plus du système optique, le microscope dispose également d'un système d'éclairage et d'une structure de support. Sa résolution maximale est de $0,275 \mu\text{m}$, donc pour distinguer des détails encore plus petits, vous devez recourir au microscope électronique à balayage, dans lequel la lumière est remplacée par des électrons.



Figure 31 : Microscope optique stéréoscopique Olympus SZX10

2.5.6. Microscopie électronique à balayage – MEB

Un microscope électronique à balayage (SEM Zeiss EVO 40, D) a été utilisé pour observer la morphologie et le degré de géopolymérisation des géopolymères, illustrés à la figure 33. Le microscope électronique à balayage exploite la génération d'un faisceau d'électrons à haute énergie dans le vide, qui vient focalisé par un système de lentilles et dévié pour observer une zone de l'échantillon. L'interaction faisceau/échantillon génère divers signaux, acquis par des détecteurs appropriés et ensuite traités pour créer une image en niveaux de gris. Pour obtenir l'émission d'électrons, on utilise un filament métallique traversé par du courant qui, grâce à l'effet thermoïonique, libère des électrons qui sont dirigés dans un faisceau orienté vers l'échantillon.

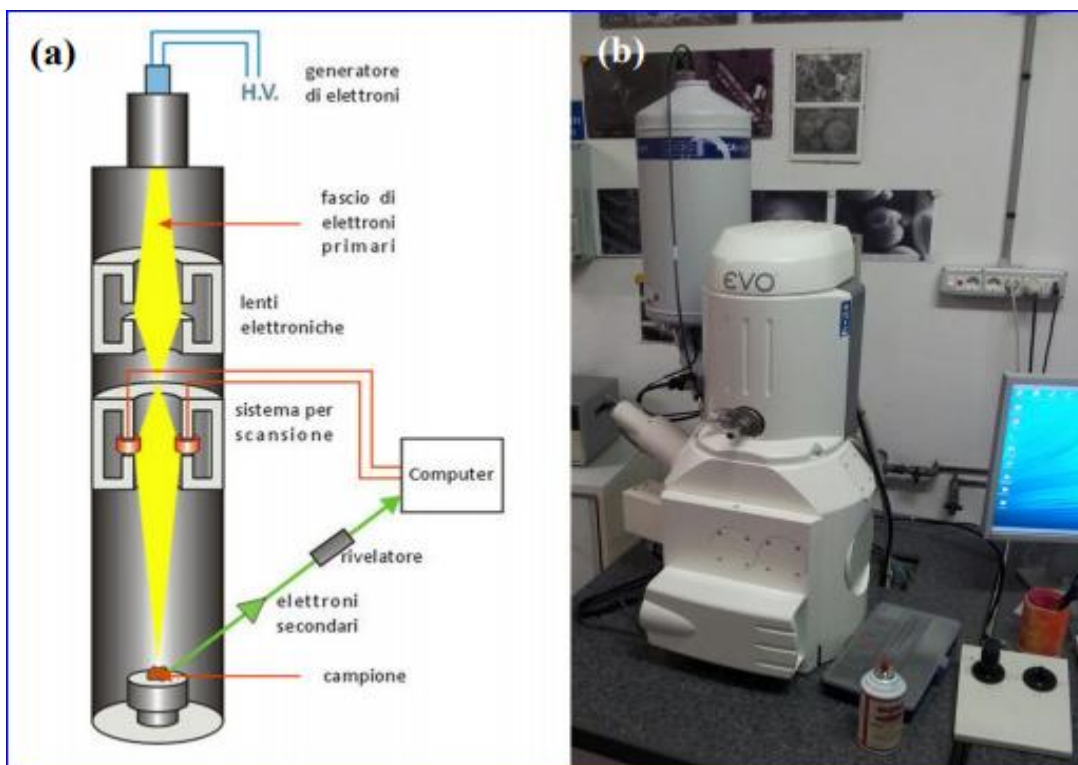


Figure 32 : (a) Mécanisme de fonctionnement SEM et (b) Microscope électronique Zeiss EVO 40 D

Au contact de l'échantillon sont émis différents signaux, reçus par différents capteurs, porteurs d'informations différentes :

- Les électrons secondaires : sont ceux qui sont émis depuis la surface du matériau et grâce auxquels l'image est affichée ;
- Les électrons rétrodiffusés : sont ceux qui sont diffractés par le matériau et grâce auxquels il est possible d'avoir une indication de la taille des atomes. Il est possible

de noter que, là où l'image est plus claire, il y a un regroupement plus important, ainsi que des atomes plus lourds qui réfractent les électrons ; dans les zones plus sombres, les atomes ont un numéro atomique inférieur et, par conséquent, la réfraction des électrons est plus faible ;

- Les rayons X qui, générés par le faisceau d'électrons incident sur l'échantillon, fournissent une spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS Spectrométrie) de l'échantillon analysé.

2.5.7. Microscope chauffant

Le comportement à haute température des échantillons de géopolymères a été étudié avec le microscope chauffant Misura® HSM, dans une plage de température de 25 à 1200°C.

La norme qui nous a inspiré pour ce test est ASTM D 1857 et ISO 540, qui établissent la forme et la taille des échantillons et le cycle thermique à appliquer [74].

En effet, dans le secteur de la céramique les tests au microscope chauffant n'ont jamais été réglementés par des normes spécifiques, mais seule une pratique courante est suivie pour effectuer le test en utilisant un cycle thermique de 50°C/min sur des échantillons cylindriques d'une hauteur de 3 mm et diamètre 2. mm. Dans notre cas, compte tenu de la difficulté de réaliser une éprouvette cylindrique, il a été décidé d'utiliser à la place un échantillon coudé de côté égal à 3 mm.

Le microscope chauffant est un instrument optique composé de trois unités principales montées sur un même socle : une lampe halogène comme source lumineuse, un four électrique (100 mm de longueur et 20 mm de diamètre) équipé de tiges porte-échantillons et un système optique avec Grossissement 5X et caméra qui permet d'acquérir des images de l'échantillon pendant les tests (Figure 34).

Cet instrument est capable d'acquérir et de sauvegarder des images d'un échantillon soumis à un cycle thermique, à des intervalles de température (ou de temps) prédéterminés. Tous les paramètres dimensionnels de l'éprouvette (hauteur, longueur et épaisseur) sont automatiquement mesurés lors de l'essai, afin d'identifier certains points caractéristiques du matériau. Les caractéristiques les plus importantes de cette technique sont la capacité de suivre le comportement d'un matériau au même gradient de température que les fours industriels sans entrer en contact avec l'échantillon. L'utilisation de petits échantillons permet

d'appliquer des gradients de vitesse très élevés et assure un chauffage homogène de l'échantillon. Les données acquises lors du test peuvent être utilisées pour obtenir différents paramètres, tels que :

- La courbe de ramollissement du matériau ;
- La courbe d'angle de contact ;
- La courbe de variation de l'aire de l'échantillon ;
- La courbe correspondant au rapport entre la base et la hauteur de l'échantillon ;
- La courbe de viscosité (combinant les résultats du microscope chauffant avec les données obtenues avec le dilatomètre optique).
- Valeurs de la tension superficielle à haute température (combinaison des résultats du microscope chauffant avec les données obtenues avec le dilatomètre optique).

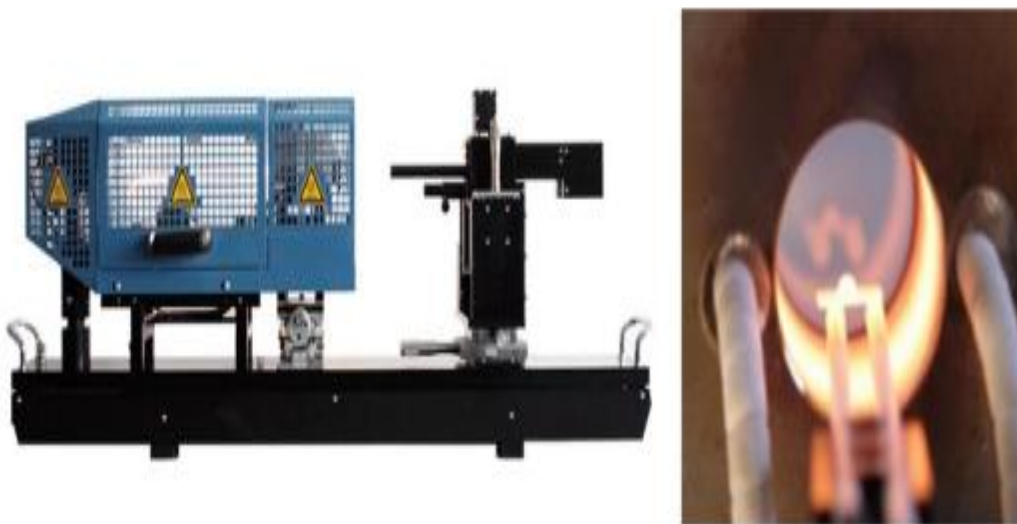
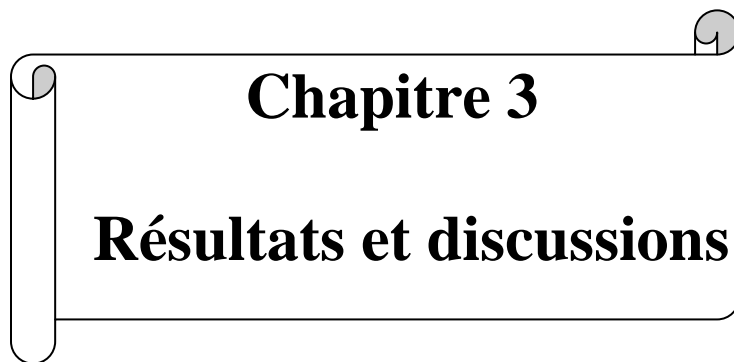


Figure 33 : Microscope chauffant



Chapitre 3
Résultats et discussions

Chapitre 3: Résultats et discussions

Après les avoir préparés selon le mode opératoire décrit au chapitre précédent, les échantillons ont été soumis à diverses analyses afin d'obtenir leur caractérisation physique, selon les méthodes qui y sont décrites. Grâce aux valeurs d'absorption d'eau, il a été possible de faire une comparaison avec les matériaux céramiques traditionnels, classés précisément par ces paramètres, ainsi que la méthode de formation, selon UNI EN 14411 [75].

La connaissance de ces caractéristiques permet d'évaluer les propriétés physiques des échantillons, car la quantité d'eau absorbée et le rapport ρ_g / mV sont directement liés à la porosité ouverte, qui à son tour affecte les caractéristiques du matériau.

D'autres analyses ont été effectuées par d'autres méthodes :

- Porosimétrie par intrusion de mercure, pour évaluer le pourcentage de porosité ouverte, la nature et la répartition des pores;
- Analyse microstructurale à l'aide d'un microscope optique et électronique, pour étudier la morphologie des échantillons et la répartition des particules en évaluant les différences existant au fur et à mesure que la quantité d'eau et de quartz présente dans le mélange varient;
- Analyse thermique au moyen du microscope chauffant, pour évaluer le comportement du matériau à haute température.

Ce chapitre rapporte les résultats non pas dans l'ordre chronologique dans lequel les tests ont été effectués, mais pour leur représentativité et leur clarté. Pour les essais d'absorption d'eau, il a été préféré d'effectuer le test sous vide en premier, car il est moins invasif pour les échantillons, puis le test à saturation complète.

3.1. Préparation d'échantillons géopolymères

Pour faciliter la présentation des données, les échantillons produits ont été classés selon leur teneur en eau en pourcentage du mélange total et leur teneur en quartz, ainsi que les différents types de moulage utilisés.

Tableau 1 : Classification des échantillons utilisés avec indication de la forme, du contenu % d'eau et ajout de quartz au mélange total (g/100g de mélange initial).

Prénom	MK (g)	Silicate de Sodium (g)	KOH (M)	L'eau (%)	Quartz ajouté(%)	
Échantillons pressés						
GP6	Q6	55.01	32.63	12	6.00	6
	Q8	55.01	32.63	12	6.00	8
	Q10	55.01	32.63	12	6.00	10
	Q12	55.01	32.63	12	6.00	12
GP8	Q6	53.67	31.85	11	8.28	6
	Q8	53.67	31.85	11	8.28	8
	Q10	53.67	31.85	11	8.28	10
	Q12	53.67	31.85	11	8.28	12
Échantillons pressés à chaud						
GP8-Q12H	53.67	31.85	11	8.28	12	
Échantillons collées						
GP20	48.05	28.50	6.70	17.91	0	
GP25	43.15	25.20	4.80	26.43	0	

Par exemple, le GP6-Q6 est un échantillon pressé qui a un pourcentage d'eau égal à 6% en poids sur le mélange initial (100 g). On y a ajouté 6 % en poids de quartz (égal à 6 g sur 100 g de mélange initial)

3.2. Caractérisation physique

3.2.1. Densité

Le tableau1 montre les valeurs de densité et de tous les échantillons géopolymériques préparés dans l'activité expérimentale.

Tableau2: Caractérisation dimensionnelle des échantillons géopolymériques.

Echantillons		mV (g/cm ³)	pg (g/cm ³)
Échantillons presses a temperature ambiante			
GP 6	Q6	1.68±0.02	1.58±0.05
	Q8	1.75±0.01	1.55±0.02
	Q10	1.70±0.02	1.59±0.02
	Q12	1.72±0.06	1.54±0.02
GP 8	Q6	1.66±0.05	1.59±0.04
	Q8	1.63±0.02	1.56±0.02
	Q10	1.67±0.01	1.51±0.01
	Q12	1.72±0.01	1.57±0.01
Pâte pressée à chaud			
GP8-Q12H		1.87±0.09	1.72±0.04
Pâte coulée			
GP20		1.62±0.05	1.37±0.05
GP25		1.55±0.08	1.27±0.12

Comme on peut s'y attendre, les valeurs de densité sont toujours supérieures aux données de densité géométrique ; ceci est dû au poids de l'eau retenue par les échantillons lors de l'affinage. Les résultats montrent à quel point les valeurs de densité géométrique sont uniformes entre elles pour les échantillons pressés, et il n'y a pas de différence substantielle entre GP6 et GP8.

Le comportement des échantillons coulés est également attendu, qui présentent des densités plus faibles en raison d'une concentration plus élevée d'eau à l'intérieur des mélanges.

La raison pour laquelle les échantillons pressés à chaud sont plus denses réside dans la méthode de pressage, qui empêche le développement de porosité lors de la consolidation en raison de la pression exercée sur les échantillons.

Ce type de pressage signifie que les échantillons, par rapport à tous les autres pressés, sont beaucoup plus compacts également visuellement, comme le montre la figure 1 et cela se reflète également dans les valeurs de densité géométrique, qui sont en fait les plus élevées trouvées parmi les spécimens en cours d'étude.

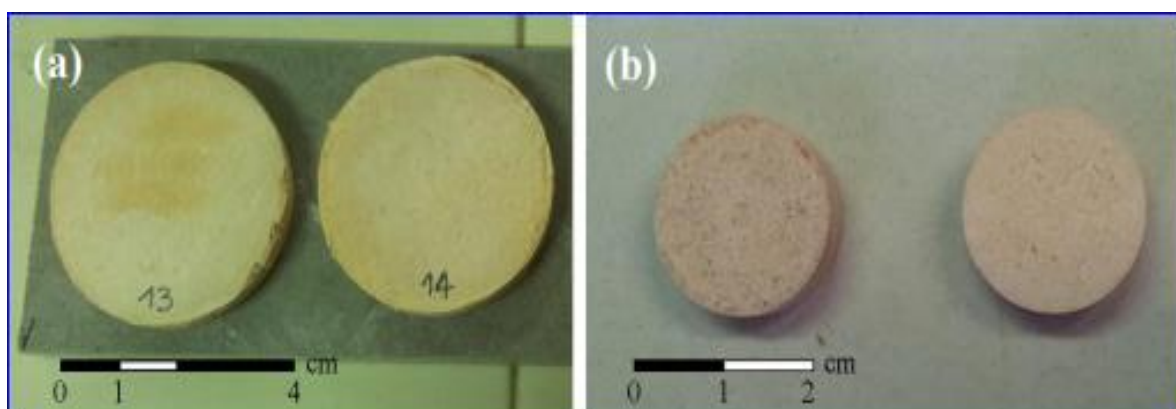


Figure1 : GP8-Q12 pressé (a) à température ambiante puis consolidé à l'étuve pendant 24h et (b) à chaud.

Il est également possible de faire une comparaison entre la densité et la densité géométrique des GP8-Q12 pressés à température ambiante avec ceux pressés à chaud.

Les valeurs de densité et de densité réelle ont une tendance comparable, avec un rapport ρ_g/mV constant, qui est tout à fait normal : ce qui change dans chaque formulation, c'est en fait la concentration de quartz, qui est inerte dans le mélange géopolymère., il est donc clair que les mélanges pressés à température ambiante seront comparables les uns aux

autres également du point de vue de la porosité et de l'absorption d'eau. Au fur et à mesure que le quartz dans la conception du mélange augmente.

La densité géométrique des échantillons semble plus élevée, cependant il n'est pas possible d'observer une tendance univoque pour les deux formulations. Par exemple, les GP6-Q12 sont les mélanges les moins denses parmi les GP6, cependant une explication pourrait résider dans le fait que ce mélange a la plus forte concentration de quartz, ce qui peut nuire à l'homogénéité du mélange.

Quant aux mélanges coulés, il est à noter que les échantillons avaient souvent une épaisseur irrégulière, ce qui a pu conduire à une estimation erronée de la densité réelle et de la densité des échantillons. Par ailleurs, la présence, dans ce cas, de pores ouverts bien visibles sur les deux faces des éprouvettes a été observée (Figure2), certainement générées en phase de consolidation lorsqu'une partie de l'eau du mélange s'est évaporée à 50°C ; cela peut également expliquer ces résultats inférieurs par rapport aux échantillons pressés, et conduit immédiatement à croire que l'absorption d'eau de ces échantillons sera élevée.

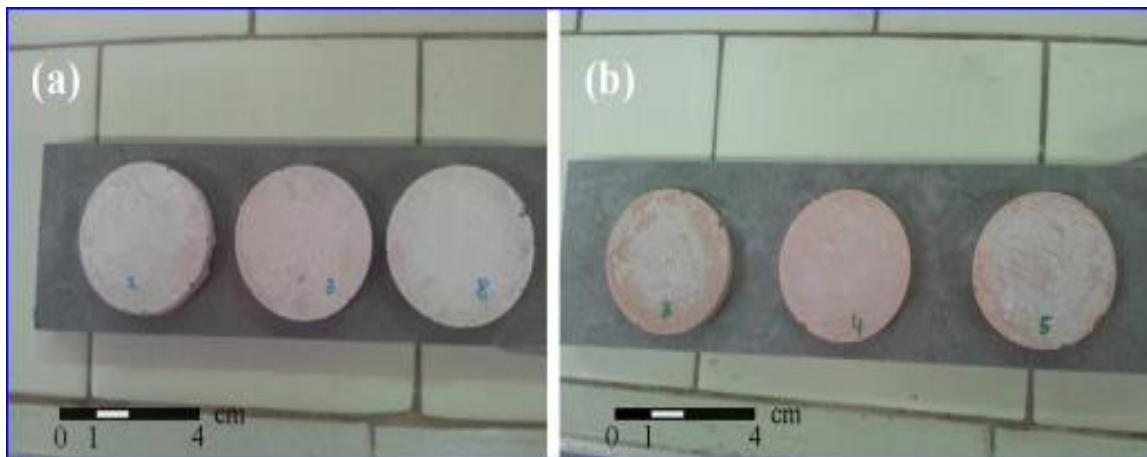


Figure2 : Échantillons (a) GP20 et (b) GP25.

3.2.2. Absorption de l'eau

Les valeurs d'absorption d'eau (AA% SV et AA%), indiquées dans le tableau2, sont une moyenne de deux valeurs, car il a été constaté lors de la phase d'essai que parfois l'un des trois échantillons avait des résultats d'absorption différents des deux autres, les deux valeurs les plus proches ont donc été prises en compte, en écartant la dernière. La même chose a été faite pour les valeurs de pourcentage de porosité ouverte (PA%), comme toujours mesurée par le test AA% SV.

Concernant les GP20, aucune valeur n'a pu être enregistrée car tous les échantillons se sont cassés après avoir été immergés dans l'eau pendant deux heures, au moment de leur extraction pour mesurer les données d'absorption sous vide. Ce comportement indique que la formulation GP20 s'est avérée ne pas être optimisée pour la production de boues de géopolymères à base de métakaolin.

Chapitre 3 Résultats et discussion

Tableau3 : Valeurs de densité géométrique (ρ_g), absorption d'eau (AA% et AA% SV) et pourcentage de porosité ouverte (PA% SV) de tous les échantillons testés

Echantillons		P_g (g/m ³)	AA% SV	AA%	PA %SV
Pâte pressée					
GP6	Q6	1.58 ± 0.05	14.4 ± 0.04	14.9 ± 0.1	23.1 ± 1.8
	Q8	1.55 ± 0.02	8.2 ± 0.1	11.2 ± 0.2	14.4 ± 0.2
	Q10	1.59 ± 0.02	13.5 ± 1.1	1.5 ± 0.4	23.2 ± 2.1
	Q12	1.54 ± 0.02	11.6 ± 0.5	3.3 ± 0.4	20.3 ± 0.8
GP8	Q6	1.59 ± 0.04	10.06 ± 0.4	13.8 ± 0.5	17.9 ± 0.7
	Q8	1.56 ± 0.02	11.2 ± 0.1	13.9 ± 0.1	26.5 ± 0.1
	Q10	1.51 ± 0.01	12.4 ± 0.3	15.2 ± 0.1	21.2 ± 0.4
	Q12	1.57 ± 0.01	12.0 ± 0.2	13.9 ± 0.1	20.9 ± 0.9
Pâte pressée à chaud					
GP8- Q12H		1.69 ± 0.01	11.9 ± 0.7	13.4 ± 0.7	21.2 ± 1.9
PATE CULEE					
GP25		1.27 ± 0.12	18.0 ± 0.8	24.2 ± 3.7	22.2 ± 0.9

* r.d. = non déterminé

Les données recueillies montrent que, pour tous les échantillons pressés avec la procédure conventionnelle, la valeur d'absorption d'eau sous vide diminue à mesure que la densité géométrique de l'échantillon augmente. La tendance trouvée dans les valeurs AA% SV est également observable pour les valeurs AA% jusqu'à saturation, validant les deux méthodes d'essai pour la caractérisation des matériaux géopolymériques.

Le fait que les valeurs de AA% soient supérieures à celles du test sous vide n'est pas surprenant, car dans ce cas le temps d'immersion dans l'eau est beaucoup plus long et la saturation des pores de l'échantillon est affectée, ce qui met plus de temps à pénétrer à l'intérieur les pores. De plus, chaque fois que l'échantillon a été séché à l'étuve à 105°C, pour préparer l'échantillon d'essai, il a été possible d'observer la formation de minuscules fissures superficielles, dues à l'évaporation de l'eau à l'intérieur de l'échantillon. Ceux-ci ont également contribué en partie au résultat expérimental, et en augmentant le nombre de fissures lors du deuxième séchage, cela aurait pu facilement avoir un poids dans la détermination des valeurs obtenues.

On peut également dire qu'en ce qui concerne les valeurs d'absorption d'eau (AA%), il n'est pas possible d'identifier une tendance claire dans les résultats, car les valeurs sont assez comparables. Bien qu'elles soient toujours supérieures à celles du test AA% SV, l'augmentation n'est en fait pas constante, mais ce qui peut être mis en évidence c'est qu'en ce qui concerne la formulation GP6, la concentration de quartz (parmi ceux investigués) qui optimise les valeurs d'absorption qu'elle soit 8 g de quartz pour 100 g de mélange géopolymérique (Q8), alors que pour la formulation GP8 c'est 6 g de quartz pour 100 g de mélange (Q6). Ceci peut être dû à l'optimisation de la consistance du mélange frais avec ces pourcentages de quartz qui ont déterminé les meilleures conditions de mise en forme des échantillons par pressage.

Il est possible de trouver une confirmation dans le fait que les absorptions pour les essais sous vide sont maintenues inférieures à celles enregistrées lors des essais de saturation. En outre, le rapport entre les absorptions (AA% SV / AA%) est constant, donc des résultats similaires entre ces deux sont également attendus pour le test de détermination de la porosité ouverte au moyen d'un porosimètre à intrusion de mercure.

Il a également été observé que le procédé de mise en forme des échantillons par pressage à chaud a montré combien il est difficile de reproduire le résultat ; les spécimens s'avèrent différents les uns des autres, déjà sur le plan esthétique. Le résultat des tests dans l'eau de ces éprouvettes a en effet parfois montré que certaines d'entre elles présentaient des défauts de fabrication, du fait qu'il n'était pas possible de produire un protocole de pressage à chaud qui est vraiment reproductible.

Parmi les spécimens retenus, l'un a été soumis à des tests de porosimétrie par intrusion de mercure, observation au microscope optique et électronique à balayage, au microscope chauffant, tandis que les deux autres ont été utilisés pour l'absorption d'eau ; par souci de cohérence, le résultat d'un troisième spécimen, également défectueux, a été rejeté et les valeurs ainsi obtenues représentent les vraies valeurs.

Des considérations à elles seules méritent les échantillons coulés : lors du séchage à l'étuve, les fissures qui se sont formées à la surface recouvrent presque entièrement les échantillons, traversant complètement leur section transversale, entraînant des fissures superficielles qui sont dues à la présence d'une concentration de solution d'activateur qui, ne réagissant pas totalement avec le métakaolin, s'évapore rapidement lors du séchage des échantillons, provoquant la formation de défauts de surface. Tous les efforts ont été faits pour procéder à l'essai d'absorption d'eau sous vide. À la fin du test, les échantillons ont été extraits de l'eau dans laquelle ils étaient immergés et tous les échantillons produits avec la formulation GP20 se sont cassés, rendant impossible à obtenir des conclusions concernant l'essai, comme le montre la figure 3. Il a ainsi été démontré que la formulation n'est pas adaptée.

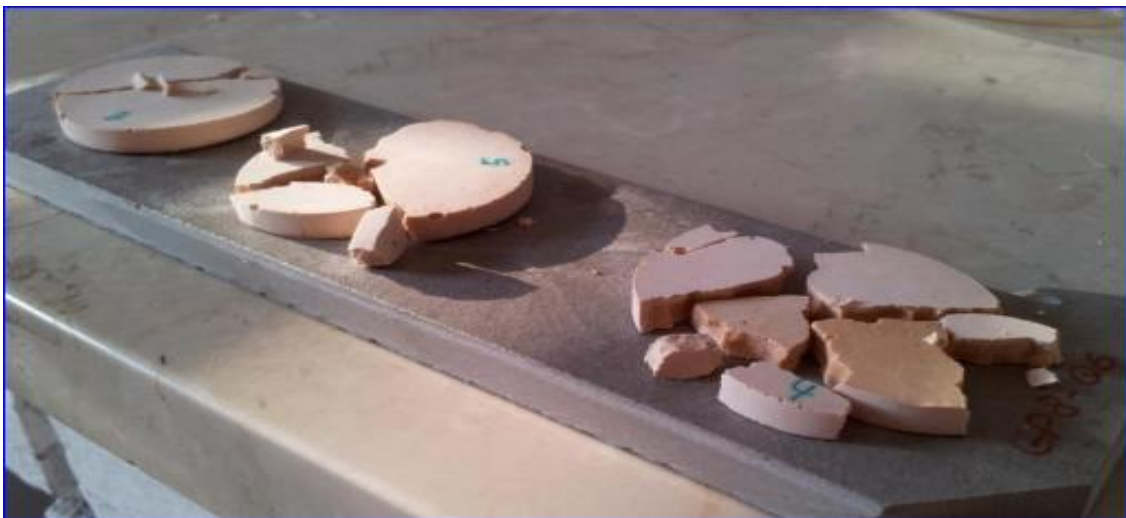


Figure3: Échantillons GP20 à la fin du test d'absorption d'eau sous vide.

Les échantillons ayant été cassés lors de ce test, il n'a pas été possible de réaliser le test d'absorption d'eau pour la saturation et la porosité ouverte concernant cette formulation.

En revanche, les échantillons GP25 ont conservé leur intégrité au cours du test sous vide et ont ensuite été à nouveau séchés pour être soumis au test AA%. A l'issue de ce

deuxième test, les GP25 ont également cassé de manière similaire, comme le montre la figure4.



Figure4 : Échantillons GP25 après le test AA%.

Chapitre 3 Résultats et discussion

Il est possible d'observer les fissures qui se sont formées en surface et qui ont contribué à casser l'échantillon une fois que l'eau a pu pénétrer à l'intérieur de la section de l'éprouvette.

Préalablement au test d'absorption d'eau sous vide, le retrait volumique subi par les échantillons après le premier séchage en étuve à 105°C a été mesuré, et le tableau 3 présente les résultats.

Tableau 3 : Retrait dimensionnel des échantillons

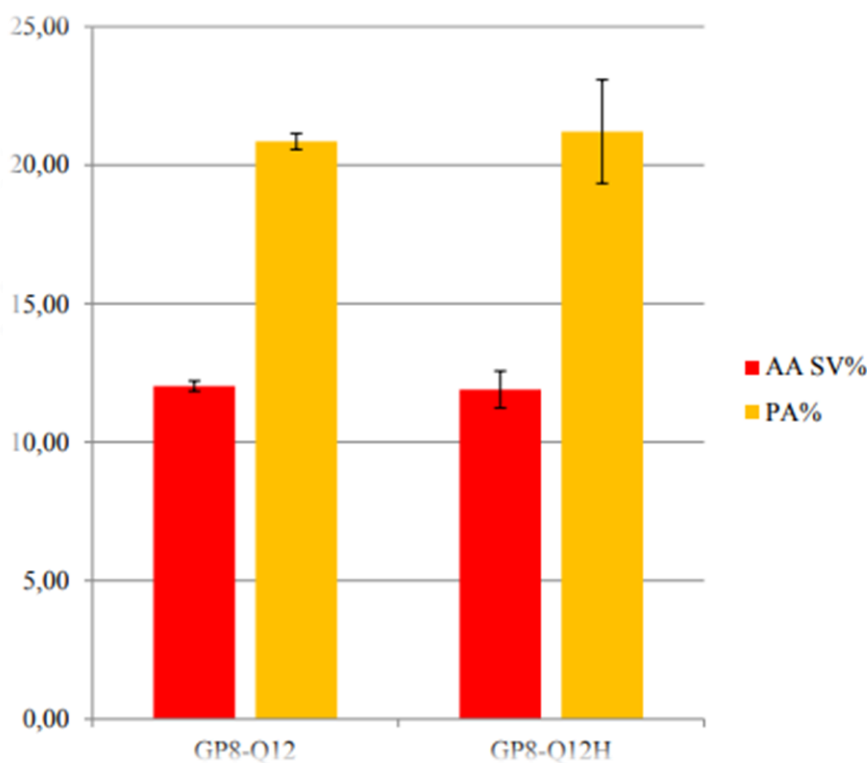
Champions		ρ_R (g/cm ³)	Δv %
Pâte pressée			
GP 6	Q6	1.58 ± 0.05	4 ± 1
	Q8	1.55 ± 0.02	4 ± 1
	Q10	1.59 ± 0.02	5 ± 1
	Q12	1.54 ± 0.02	5 ± 1
GP 8	Q6	1.59 ± 0.04	7 ± 2
	Q8	1.56 ± 0.02	4 ± 1
	Q10	1.51 ± 0.01	4 ± 1
	Q12	1.57 ± 0.01	6 ± 1
Pâte pressée à chaud			
GP8-S12H		1.69 ± 0.01	3 ± 1
Pâte coulée			
GP20		1.37 ± 0.05	6 ± 2
GP25		1.27 ± 0.12	7 ± 4

En ce qui concerne les éprouvettes pressées à froid, le retrait volumétrique est presque toujours limité à des valeurs inférieures à 5% et en tout cas inférieures à celles trouvées dans le cas des éprouvettes coulées. Ces derniers, ayant plus d'eau à l'intérieur, sont aussi ceux une fois séchés. Le comportement des échantillons concernant le retrait semble confirmer

une tendance qui a été observée lors des tests dans l'eau : les formulations qui ont un retrait supérieur à 6% sont aussi celles qui s'avèrent plus fragiles lorsqu'elles sont au test sous vide. En fait, même l'échantillon GP8-Q6 a montré une certaine fragilité après avoir été immergé dans l'eau pendant 120 min ; en effet, deux échantillons sur trois, des microfissures, déjà présentes, dues au séchage avant l'essai, se sont élargies.

Il existe une relation directe évidente entre l'absorption d'eau mesurée lors du test sous vide et le pourcentage de porosité ouverte des différentes formulations, car les deux ont une tendance comparable, en particulier en ce qui concerne les échantillons pressés à froid.

La relation est à nouveau évidente lorsque l'on compare deux mélanges du même type tels que le GP8-Q12 et le GP8-Q12H, qui n'ont subi qu'une procédure de mise en forme différente (Figure 5).



(Figure5) Absorption et porosité pour des échantillons identiques de forme différente

Chapitre 3 Résultats et discussion

A la fin des deux tests d'absorption d'eau, le pH de l'eau distillée dans laquelle les échantillons ont été immergés a été mesuré, indiqué dans le tableau4. Les valeurs des tests sous vide sont constamment inférieures à celles des tests d'absorption d'eau, car le temps d'immersion est beaucoup plus court, 2 h pour les essais sous vide 24 h pour ceux d'AA%. Cependant, toutes les valeurs mesurées montrent une forte basicité d'eau, en raison du fait qu'un pourcentage des composants alcalins de la solution d'activation n'a pas complètement réagi avec le métakaolin pour former le gel géopolymère et que ceux-ci se sont dissous dans l'eau. Dans le cas d'éprouvettes pressées à chaud, les essais ont été effectués sur des éprouvettes individuelles, celles-ci sont donc rapportées séparément. Quant aux coulées, il a été décidé de relever le pH des GP25 en négligeant les GP20, compte tenu des problèmes de fissuration mis en évidence lors du test sous vide.

Tableau4 :Mesure du pH de l'eau distillée dans laquelle les échantillons ont été immergés

Essai	GP6 – Q6	GP6 –Q8	GP6 –Q10	GP6- Q12
AA% SV	7.8	8.4	7.8	7.8
AA%	10.1	10.1	10.3	9.9
Essai	GP8- Q6	GP8-Q8	GP8-Q10	GP8-Q12
AA% SV	8.5	8.3	8.2	7.8
AA%	9.5	8.8	9.8	9.8
Essai	GP8 – Q12H-1	GP8 – Q12H-2	GP8 – Q12H-3	GP25
AA% SV	9.8	10	8.2	10
AA%	9	9	9.8	10.1

L'eau avec un pH plus élevé s'est avérée être celle dans laquelle les échantillons de GP6 ont été immergés, cependant les résultats sont également comparables. En raison de la dissolution possible des hydroxydes dans l'eau, les valeurs résultantes de AA% et de pourcentage de porosité ouverte peuvent être supérieures aux valeurs réelles, car la masse sèche est plus petite en raison de la dissolution des sels. En fait, l'absorption d'eau est basée sur la différence de poids entre l'échantillon saturé en eau et le poids de l'échantillon séché. Dans notre cas, le poids des échantillons après séchage était inférieur à leur poids avant immersion dans l'eau ; cela conduit évidemment à des valeurs plus élevées d'absorption d'eau et de porosité ouverte. Il est donc nécessaire de comparer avec les résultats obtenus à partir de la porosimétrie et de la mesure de densité des échantillons. Les résultats des échantillons pressés à chaud et coulés sont plutôt contrastés par rapport aux valeurs trouvées pour les mélanges pressés : en général les absorptions d'eau sous vide conduisent à un pH plus basique que celui des essais par saturation.

3.2.3. Prosimètre par intrusion de mercure

Dans le cas de l'échantillon GP6, des échantillons avec des valeurs de diamètre moyen des pores de l'ordre du μm sont observés, contrairement aux données du GP8, où nous sommes de l'ordre du nm

Tableau5: PA% mesuré par le test AA% SV, PA% de la porosimétrie à l'intrusion de mercure et mesure du rayon moyen des pores.

Echantillons		PA% AA%SV	PA% da Hg	Moyen r (μm)
GP6	Q6	17.9 \pm 0.7	40.0	5.9
	Q8	26.5 \pm 0.1	9.4	n.d.*
	Q10	21.2 \pm 0.4	15.2	7.5
	Q12	20.9 \pm 0.9	17.1	5.9
GP8	Q6	17.9 \pm 0.7	39.0	0.006
	Q8	26.5 \pm 0.1	16.0	0.005
	Q10	21.2 \pm 0.4	11.7	0.005
	Q12	20.9 \pm 0.9	17.0	0.006
GP8 – Q12H		21.2 \pm 1.9	7.2	0.005

* r.d. = non déterminé

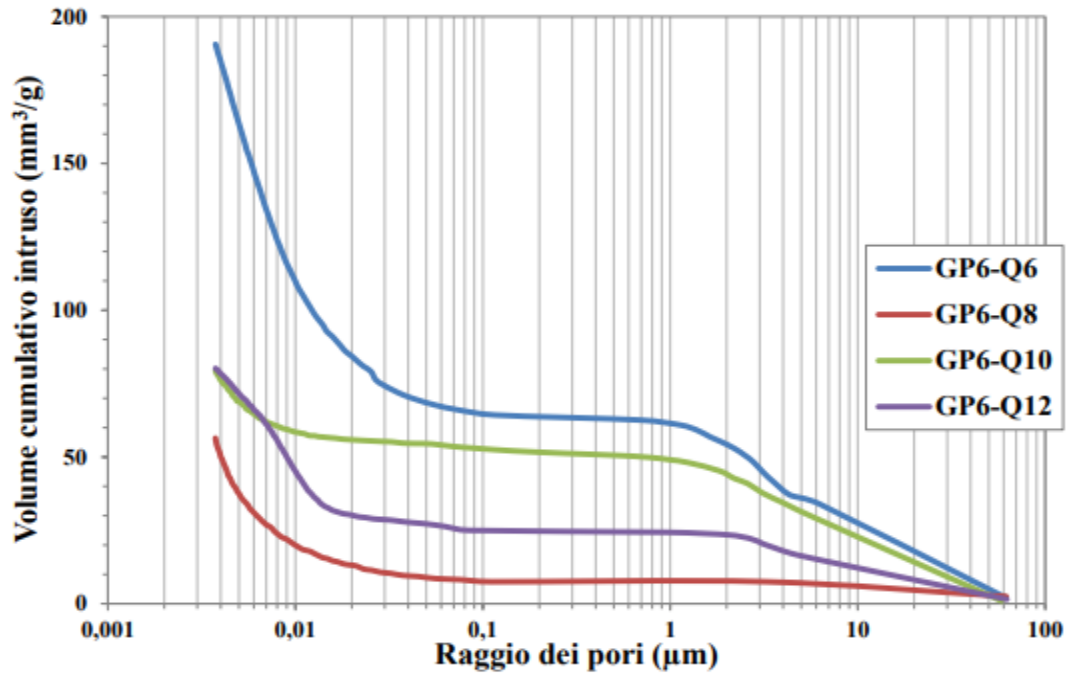


Figure7 : Porosimétrie par intrusion de mercure pour les différents échantillons GP6

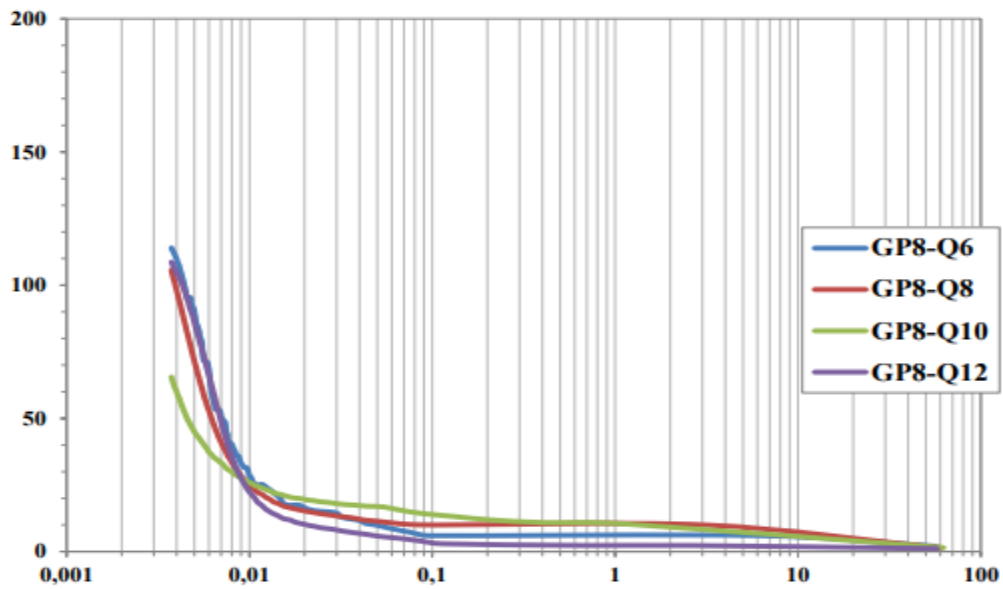


Figure 8 :Porosimétrie pour les échantillons GP8.

En revanche, le graphique de la figure9, concerne les 3 mélanges qui ont fourni les résultats les plus intéressants en termes de densité et d'absorption d'eau, à savoir le GP6-Q8 et les échantillons GP8-Q12 et GP8-Q12H, ils ont été utilisés pour l'essai au microscope chauffant.

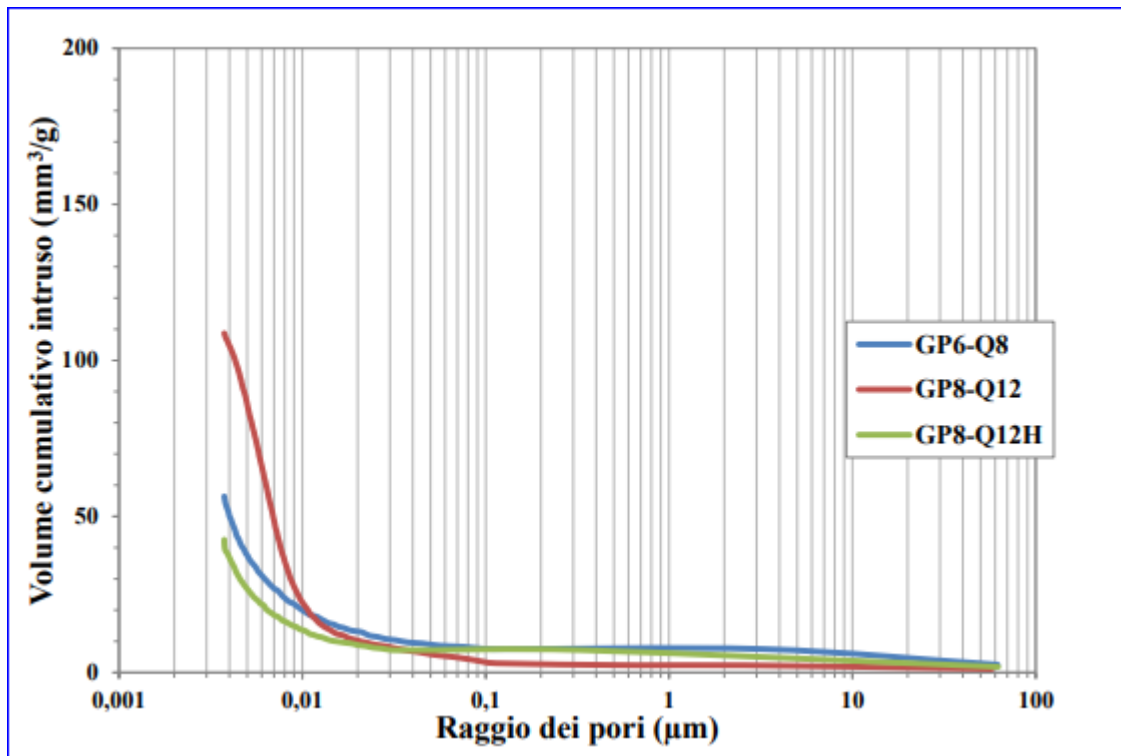


Figure 9 Courbes porosimétriques des échantillons GP6-Q8, GP8-Q12 et GP8-Q12H.

3.2.4. Morphologie et microstructure

La microstructure a été étudiée à l'aide de microscopes optique et électronique à balayage. des échantillons et la section transversale respectives ont été observées, là où ils avaient été préalablement découpés avec une scie rotative, afin d'avoir une section régulière. A partir des images de la surface (Figure10), on peut voir comment la surface de l'échantillon GP6 diffère de celui du GP8 : alors que les premiers se caractérisent par une certaine régularité, avec seulement quelques microcavités diffuses, dans le cas de GP8, on retrouve des macropores superficiels visibles à l'œil nu. Le reste de la surface est plus compact. La différence est probablement due à l'humidité différente des échantillons : les GP8 contiennent plus d'eau à l'intérieur, donc ils sont plus homogènes, et pendant la phase de pressage la présence de la phase liquide, même à une basse pression, garantit une meilleure répartition de la phase solide. Les GP6 sont des pâtes plus sèches, donc ces imperfections de surface sont probablement dues à une homogénéisation non optimisée lors du pressage de la pâte, ce qui a conduit à la formation de petits agglomérats en raison de la phase liquide limitée des échantillons.

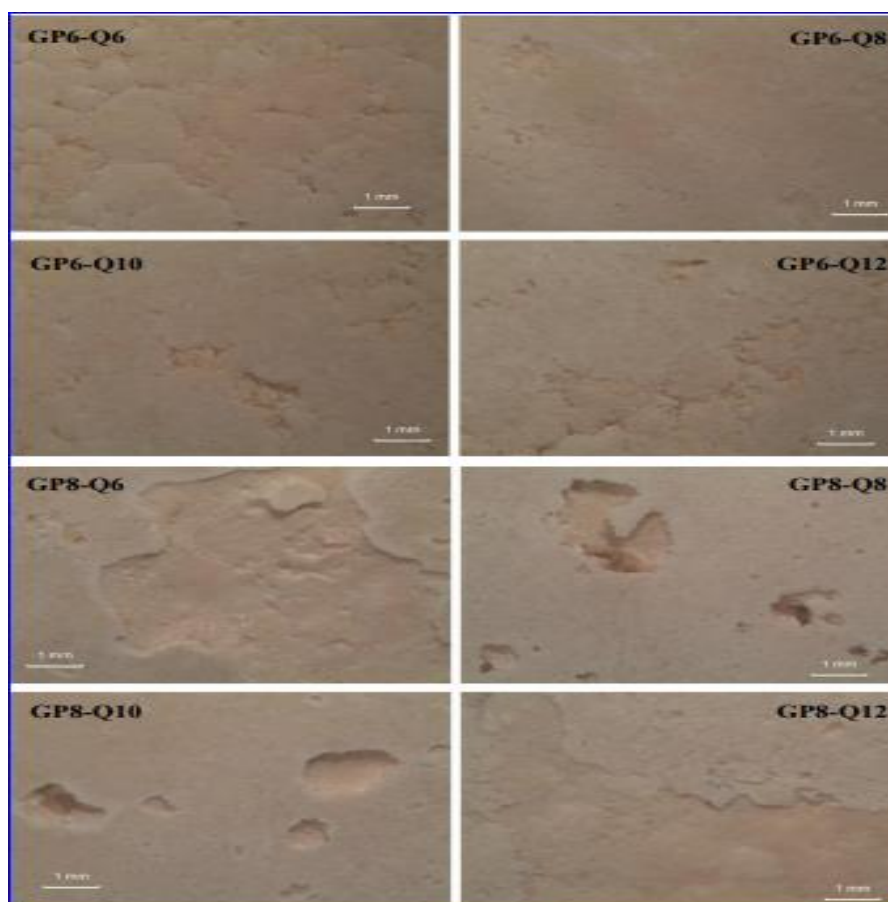


Figure 10 Photos de la surface d'opération GP6 et GP8

En ce qui concerne les sections transversales, que l'on peut observer sur la figure 11 un défaut morphologique dans l'échantillon de GP8-Q6 peut être immédiatement noté, c'est-à-dire la présence de grandes cavités et pores, certainement dû à un manque d'homogénéisation du mélange, pendant la phase de mélange et/ou de pressage.

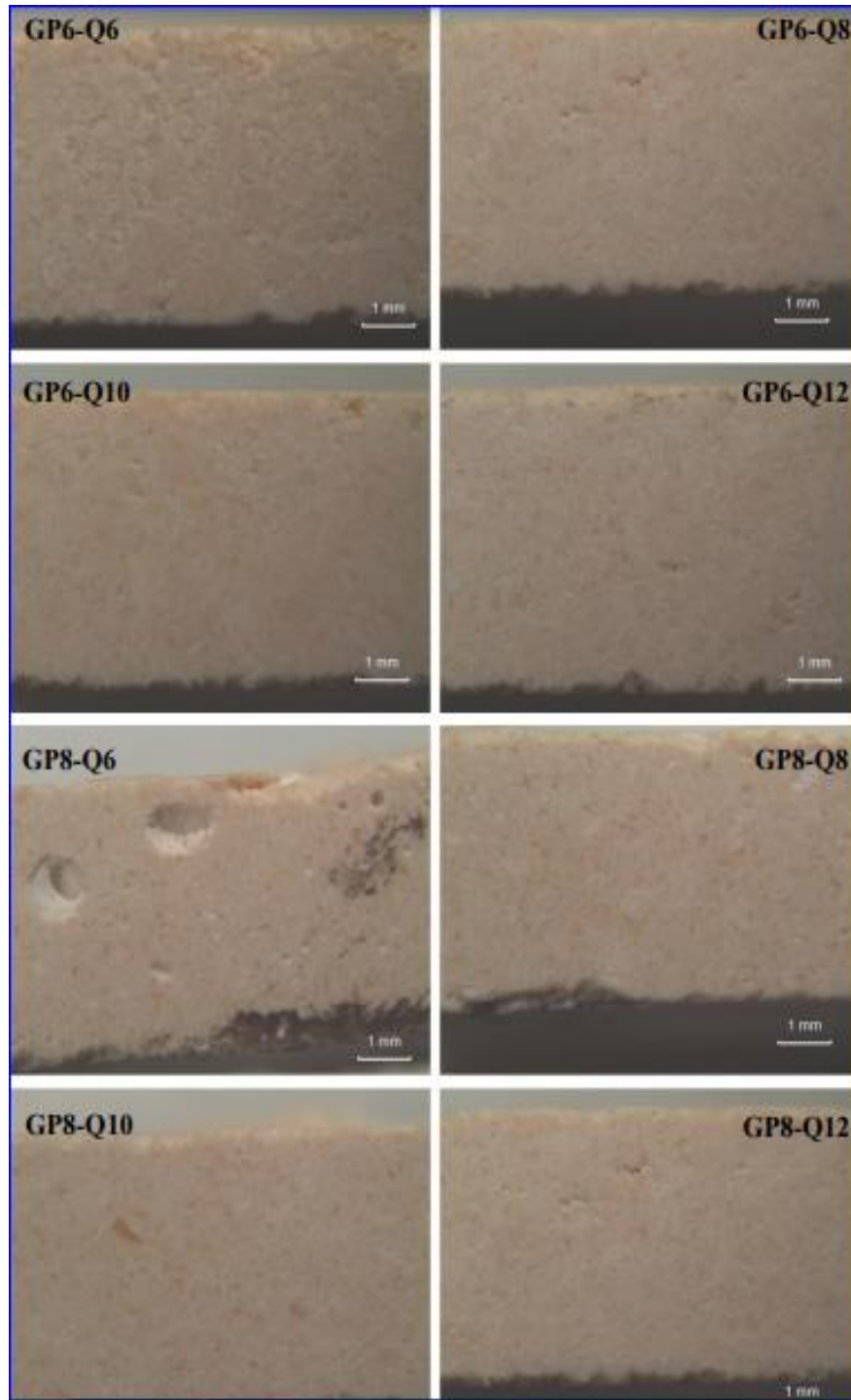


Figure 11 Coupes transversales des différents échantillons de GP6 et GP8.

L'observation au microscope électronique à balayage des géopolymères sélectionnés pour l'essai au microscope chauffant a montré une microstructure compacte très similaire à la teneur variable en eau et en quartz présents dans le mélange, et aucune zone particulière d'inhomogénéité n'est notée.

Les rayures visibles sur la figure 12. sont liées à la préparation des éprouvettes pour le MEB : en effet, il était nécessaire de préparer des échantillons d'une taille maximale d'un cube de 10 mm de côté pour analyse au microscope chauffant, on a décidé d'utiliser la même préparation des échantillons, c'est-à-dire qu'ils ont été extraits en coupant un morceau des plus gros disques et limés progressivement avec du papier de verre plus fin : d'abord le grain 400 a été utilisé pour amener les échantillons à la bonne taille, puis le grain 800 a été utilisé pour rendre les échantillons aussi lisses que possible (Figure 12).

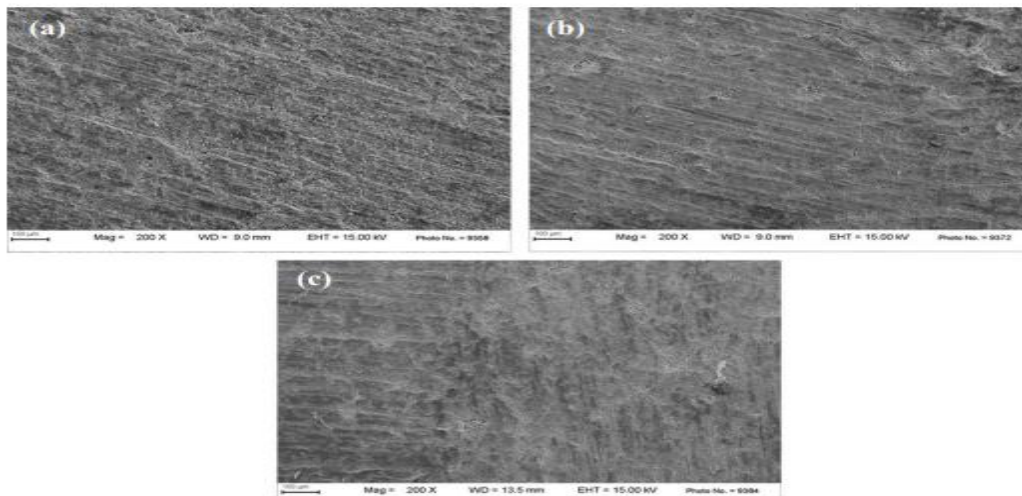


Figure 12 Micrographies SEM à 200x de (a) GP6-Q8, (b) GP8-Q12 et (c) GP8-Q12H

À des grossissements plus élevés, il est cependant possible de remarquer des cristaux en forme d'aiguille, qui sont probablement dus à la solution d'activation qui n'a pas réagi avec le métakaolin. Ils sont principalement présents dans les pâtes pressées à froid, comme le montre la figure 13 et dans une moindre mesure également dans les échantillons pressés à chaud (a) (b) (c). L'observation au MEB était donc une confirmation du fait que ces zones de non-homogénéité du matériau sont probablement dues au faible pourcentage d'eau à l'intérieur du mélange, qui ne permet pas une répartition uniforme de la solution alcaline, laissant ainsi une variabilité conséquente. Dans le degré de géopolymérisation dans les différentes parties de l'échantillon.

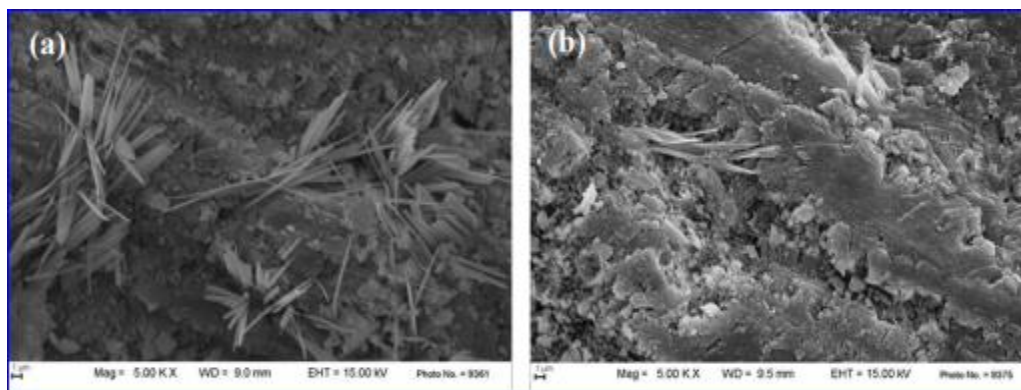


Figure 13 Micrographies SEM à 5000x de (a) GP6-Q8 et (b) GP8-Q12.

3.2.5. Comportement à haute température

Le comportement des échantillons à haute température a été évalué au moyen de l'essai au microscope chauffant, réalisé conformément aux normes ASTM D 1857 et ISO 540 [59]. Il a été décidé d'analyser les échantillons qui avaient donné les meilleurs résultats aux tests d'absorption d'eau sous vide et au porosimètre à intrusion de mercure, à savoir les GP6-Q8, GP8-Q12 et GP8-Q12H : ceci pour pouvoir faire une comparaison entre les phases d'expansion des différents géopolymères exposés à des températures élevées. Le diagramme de la figure 14 montre la comparaison entre les pourcentages de variation de hauteur, c'est-à-dire les dilatations, d'une portion cubique de l'échantillon avec un coin égal à 3 mm, tandis que la figure 15 illustre visuellement le pourcentage de variation de hauteur que le chauffage produit dans les éprouvettes. Pendant la durée de l'essai, aux cinq températures les plus significatives.

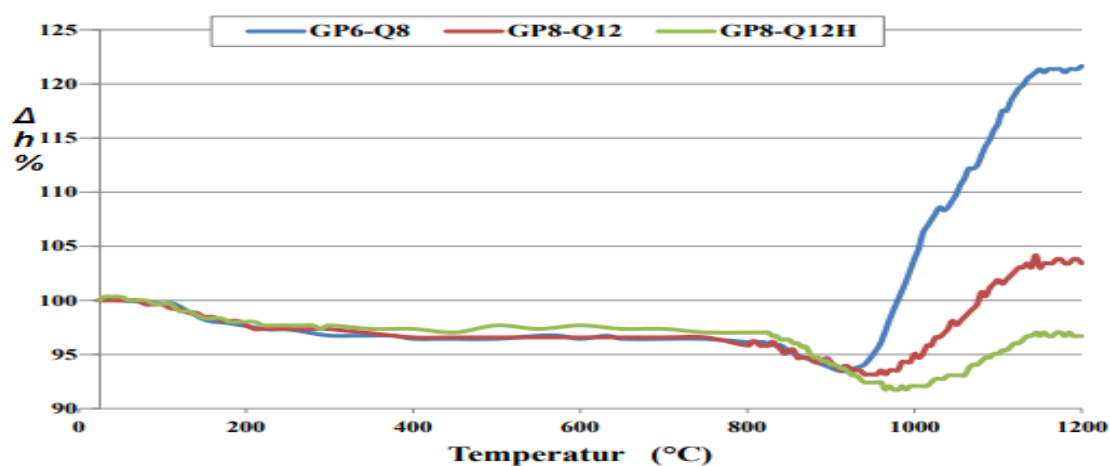


Figure14 : Comparaison entre les courbes indiquant le % de changement de hauteur.

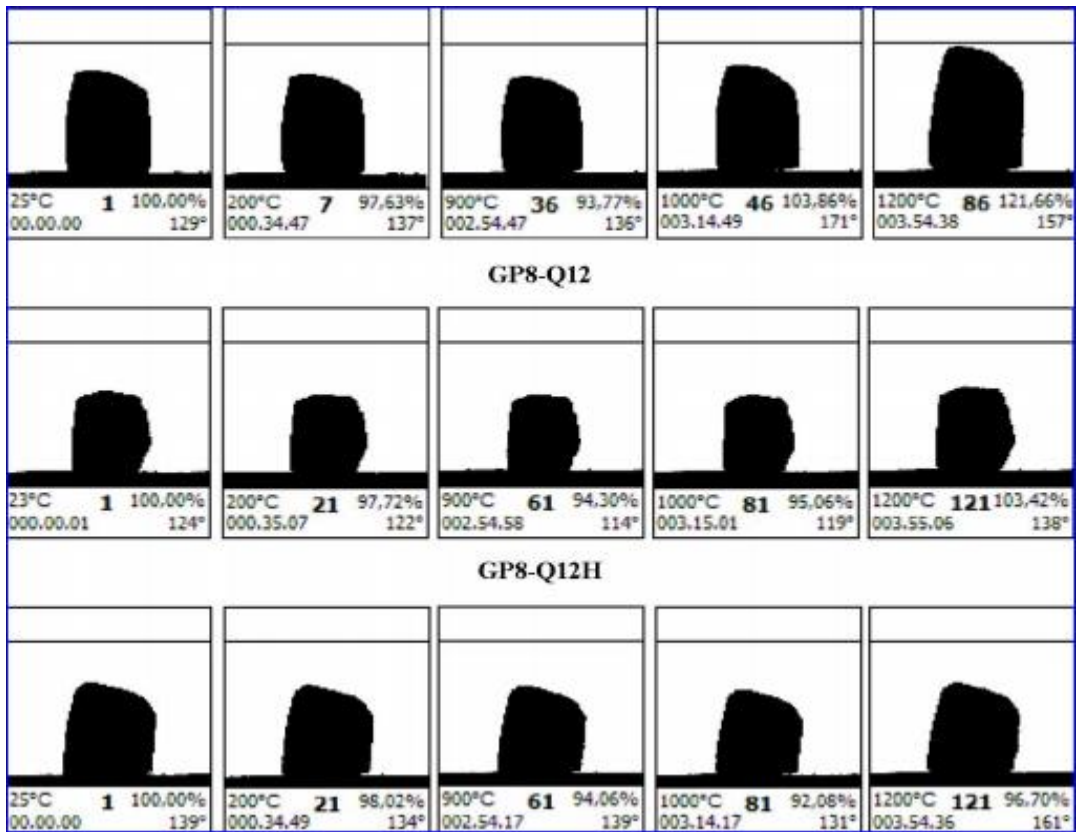


Figure15 : Coupes des géopolymères lors du test à 25°C, 200°C, 900°C, 1000°C, 1200°C

A partir des courbes on peut voir comment la variation de hauteur est presque identique pour les pâtes pressées à froid, c'est-à-dire les GP6 et GP8 : il y a un retrait d'environ 3% entre 100 et 200°C, puis une stabilisation à une température d'environ 300 °C. Une fois atteint 830°C, il y a un nouveau retrait de l'ordre de 6%, et le comportement des deux mélanges commence à se diversifier : le GP6 continue à se rétrécir jusqu'à 930°C, puis subit une expansion brutale jusqu'à 1130°C, température à laquelle l'échantillon se stabilise à nouveau, atteignant une hauteur de 121% par rapport à la hauteur initiale. Le GP8 a plutôt montré un retrait plus lent après 830°C, dans lequel la variation de hauteur qu'il subit est la même que le GP6, mais atteint un minimum à 980°C. À partir de cette valeur, l'échantillon commence à se dilater jusqu'à 1130°C, se stabilisant la température de 1200°C atteignant 103% de la hauteur initiale. Le GP8-Q12H pressé à chaud montre la même baisse de température que les autres échantillons jusqu'à 300°C, mais se stabilise plus tôt, 830°C. A cette température ce mélange subit également un retrait assez similaire aux deux autres échantillons, retrait qui se poursuit jusqu'à atteindre le minimum de température à 980°C, puis revient se dilater plus lentement que les mélanges pressés à froid et se stabilise à une hauteur de 97% de celle initiale autour de 1130°C. Cet échantillon est donc le seul qui, en fin d'essai, n'a subi que des phénomènes de retrait. Le graphique montre le comportement comparable des différents échantillons jusqu'à une température d'environ 830°C : cette similitude peut probablement être attribuée à une réaction du métakaolin. La différence entre les différents mélanges réside à la fois dans l'humidité différente de la pâte et surtout pour de la quantité de quartz à l'intérieur du mélange. Evaluer le poids de cette contribution pour commenter la différence de comportement entre le GP6 et le GP8 est compliqué, cependant quelques réflexions peuvent être faites. Le GP6 contient non seulement moins de quartz que les deux autres mélanges testés, mais il est aussi plus sec, donc moins homogène, comme observé précédemment. Cela pourrait poser un problème, puisque, comme on le voit sur la figure16, c'est celle qui présente le plus grand nombre de craquelures et de fissures à la sortie du microscope, provoquées par la dilatation subie à partir de 900°C (figure17) la différence entre les éprouvettes de GP6-Q8 avant et après.

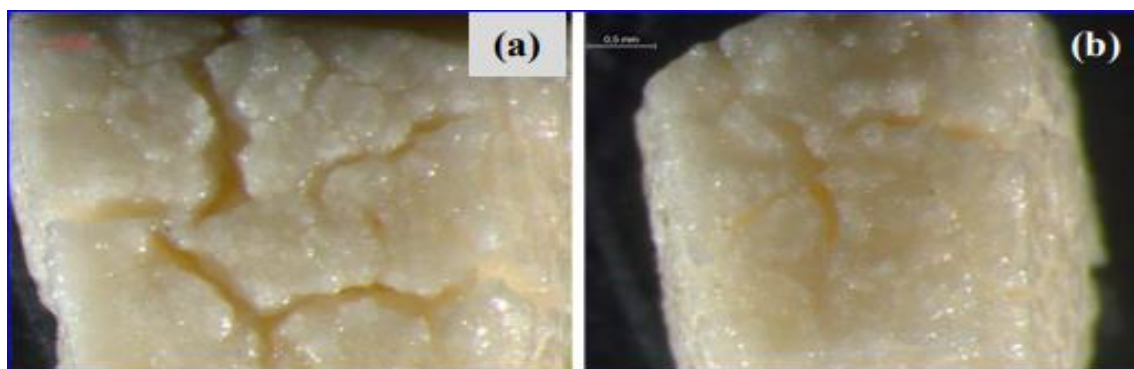


Figure 16 : (a) base et (b) surface latérale de l'échantillon GP6-Q8 après essai au microscope chauffant

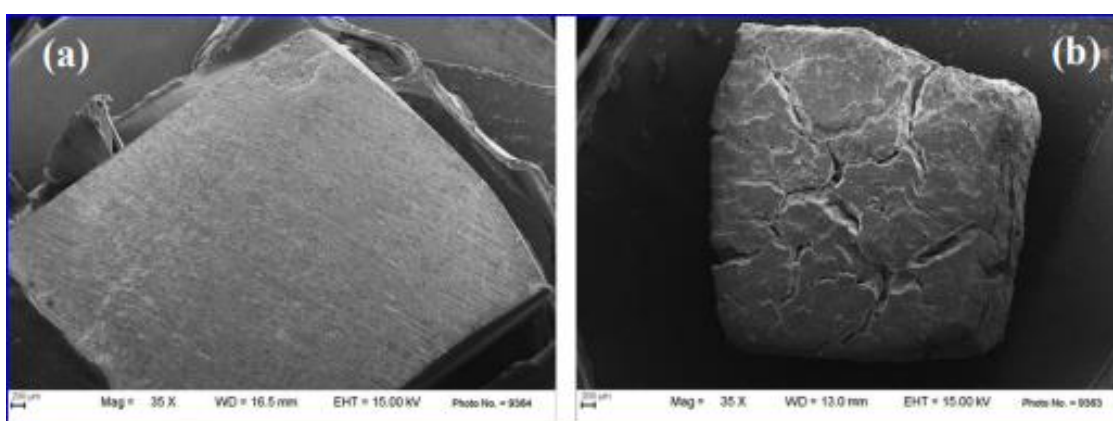


Figure17 : Échantillons GP6-Q8 (a) avant et (b) après le test au microscope chauffant.

Il est également possible d'affirmer, en comparant les performances du GP6 à celles du GP8-Q12, que la quantité de quartz présente dans le mélange pourrait avoir une certaine importance, car agissant comme un filler inerte, il tend à stabiliser la réaction du métakaolin, donc limitant l'expansion de l'essai à la fois en termes de vitesse et de quantité. Ceci est suggéré par le fait qu'à une température similaire à celle de la calcination du kaolin, les échantillons ont un comportement comparable ; par la suite, la combinaison d'une plus grande homogénéité de base due à une plus grande quantité d'eau dans le mélange, en plus de l'augmentation de la teneur en quartz, semble donner au mélange une meilleure stabilité à haute température. L'expansion limitée qu'il subit signifie que l'échantillon est presque intact, avec des fissures beaucoup plus limitées à la fois en nombre et en extension, comme le montre la figure 18.

Le comportement de l'éprouvette pressée à chaud, c'est-à-dire du GP8-Q12H, également représenté sur la figure 18, semble également montrer que le pressage prolongé effectué à la température de consolidation (50°C) détermine une stabilité dimensionnelle encore plus marquée, avec l'augmentation de la température. La raison en est plus difficile à expliquer, car le nombre de variables impliquées est trop important pour tirer des conclusions objectives.

Les figures 18 et 19 montrent plutôt les différences des spécimens de GP8-Q12 et GP8-Q12H avant et après l'essai réalisé au microscope chauffant.

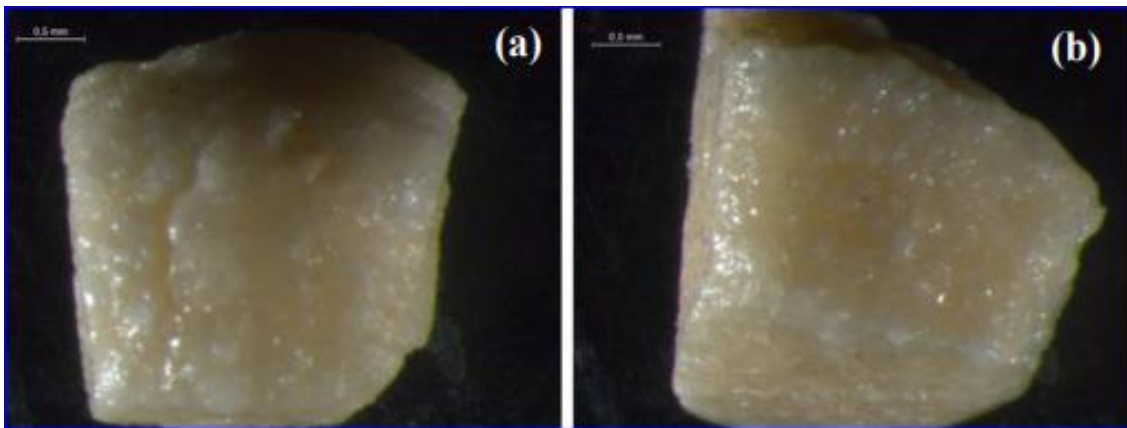


Figure18 : Spécimens de (a) GP8-Q12 et (b) GP8-Q12H après le test au microscope chauffant.

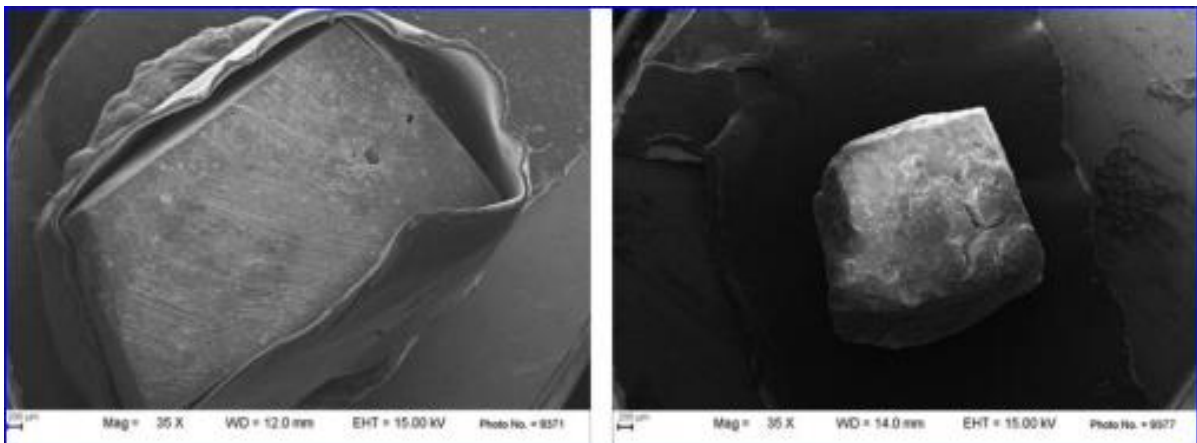


Figure19: Échantillons GP8-Q12H avant (a) et après (b) le test au microscope chauffant.

Ce test, mené pour étudier le comportement des géopolymères à haute température, a été particulièrement utile pour évaluer la possibilité de les soumettre à un glaçage, comme dans le cas des matériaux céramiques, opération qui se fait à des températures beaucoup plus élevées que celles auxquelles habituellement sont soumis les géopolymères, c'est à dire aux alentours de 1100 - 1200°C.

Sur cette base, nous pouvons donc affirmer que, pour ce procédé, le GP6-Q8 n'a pas pu être utilisé, car il présente des fissures profondes dans le matériau à la sortie du four, donc son homogénéité dimensionnelle et ses performances esthétiques seraient à la fois être compromises de manière significative. De la même manière, on peut dire que le GP8-Q12, bien qu'il se rapproche d'un comportement adapté à une utilisation à haute température, n'est pas entièrement satisfaisant, car cette seule fissure présente, même minime, est un symptôme de contrainte thermique et d'un faible point.

Par contre, le GP8-Q12H reste intact. Le pressage à chaud est donc celui qui détermine une amélioration technologique évidente, la définition des raisons physiques de ce phénomène demandera encore du temps et des recherches, étant donné que ce type de mise en forme n'a pas été étudié. Suite aux résultats de l'essai au microscope chauffant, il a été décidé d'observer la microstructure des échantillons utilisés. Pendant l'essai, on a essayé d'évaluer les différences entre un mélange et un autre ainsi que celles présentes dans un même mélange avant et après l'essai ; pour les analyser, nous avons utilisé les observations effectuées au moyen d'un microscope électronique.

En ce qui concerne les différences entre les échantillons avant et après l'essai, il est possible de les observer sur la figure 20, où les échantillons soumis à l'essai thermique ont été définis avec le nom de l'échantillon et l'abréviation MR suivante (par exemple : GP6 -Q8 MR, etc....).

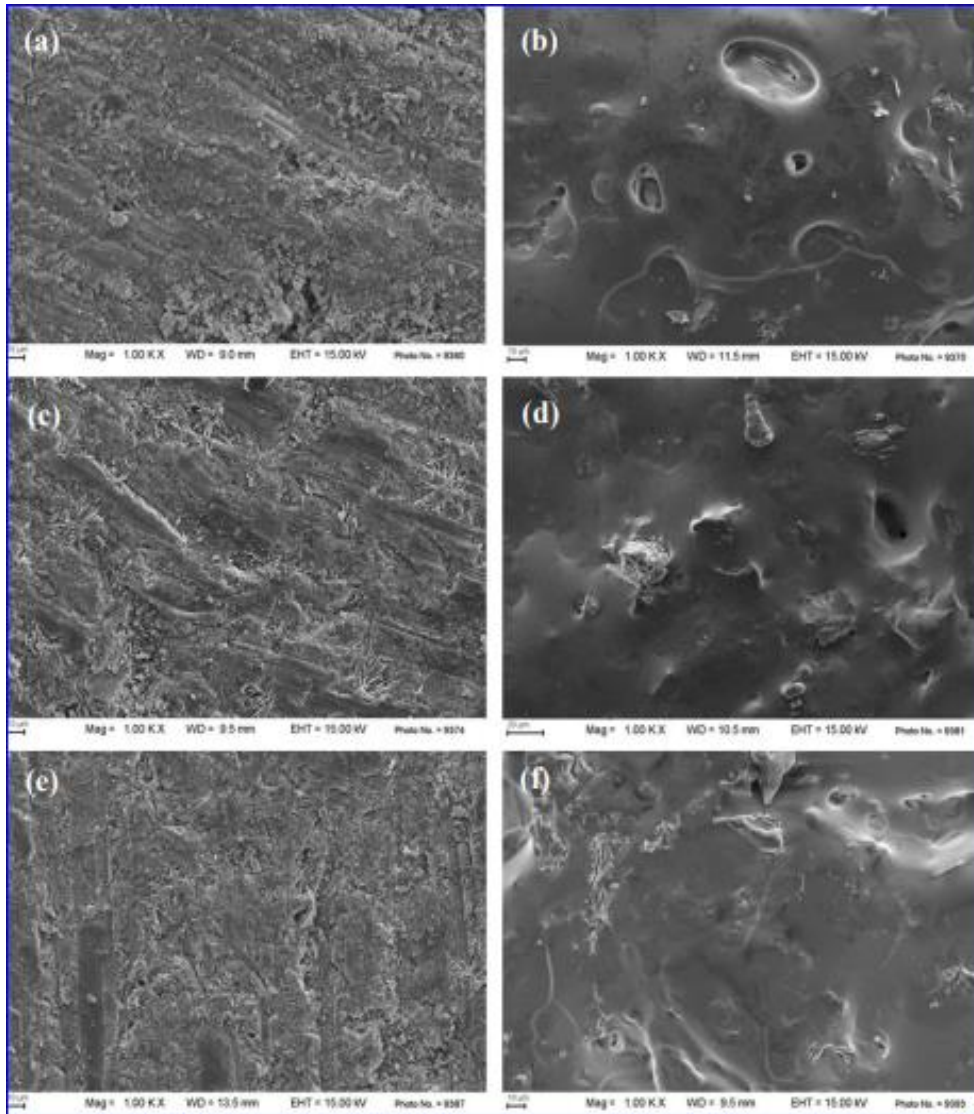


Figure 20 : Micrographies SEM de (a) GP6-Q8 et (b) GP6-Q8 MR, (c) GP8-Q12 et (d) GP8-Q12 MR, (e) GP8-Q12H et (f) GP8-Q12H MR.

Dans les échantillons dont le comportement à haute température a été étudié, l'effet des papiers abrasifs sur la surface n'est plus visible, probablement en raison du frittage du géopolymère généré par la haute température. La différence immédiatement visible se traduit par la microstructure des éprouvettes : toutes les MR se caractérisent par une structure plus compacte due au frittage de la pâte géopolymère à partir de températures supérieures à 800°C, beaucoup plus homogène que la surface des éprouvettes avant l'essai. Les zones où l'échantillon est inhomogène sont probablement dues à des particules de métakaolin qui n'ont pas complètement réagi avec la solution d'activateur.

3.3. Comparaisons avec les matériaux céramiques traditionnels

Les matériaux céramiques traditionnels sont classés selon la norme UNI EN sur la base d

es valeurs d'absorption d'eau et de la méthode de formage. Le tableau6 montre le classement des matériaux céramiques selon le % AA et un autre résumé des valeurs d'absorption et de porosité obtenues pour les différents groupes d'échantillons de géopolymères.

Tableau6: Classification technico-commerciale des carreaux de céramique (en la langue Italien)

Nom ventes techniques	Surface	Structure support				Méthode format		Groupe EN ISO
	GL	UGL	Poroso	Greif	AA%	Press	Ester	
Majolique	❖		❖		15+ 25	❖		
Cottafart	❖		❖		7+15	❖		
Corps en faïence blanche	❖		❖		10+20	❖		
Cuisson simple	❖			❖	2+7	❖		
Mono poreux	❖		❖		>10	❖		
Clinker	❖	❖		❖	0+6		❖	
Cuit	❖	❖	❖		3+15		❖	
Grée cérame	❖	❖		❖	0+0.5	❖		

Tableau7 : Valeurs récapitulatives de AA% et PA% pour tous les échantillons étudiés

Echantillons		AA%	PA% AA%SV	PA% da Hg
GP6	Q6	14.9 ± 0.1	17.9 ± 0.7	40.0
	Q8	11.2 ± 0.2	26.5 ± 0.1	9.4
	Q10	14.5 ± 0.4	21.2 ± 0.4	15.2
	Q12	13.3 ± 0.4	20.9 ± 0.9	17.1
GP8	Q6	13.8 ± 0.5	17.9 ± 0.7	39.0
	Q8	13.9 ± 0.1	26.5 ± 0.1	16.0
	Q10	15.2 ± 0.1	21.2 ± 0.4	11.7
	Q12	13.9 ± 0.1	20.9 ± 0.9	17.00
GP8 – S12H		13.4 ± 0.7	21.2 ± 1.9	7.2

Les carreaux de céramique qui ont des valeurs d'absorption d'eau égales à celles obtenues pour les échantillons couverts par la thèse sont la majolique et la faïence à pâte blanche, appartenant au groupe BIII(Tableau7).

Il a alors été décidé de comparer les échantillons de géopolymères avec les matériaux appartenant à ce groupe et, par la suite, également avec les matériaux appartenant au groupe BI, car c'est la cible que nous souhaitons atteindre pour les mélanges de géopolymères. Le but de cette étude était en effet d'optimiser la méthode de pressage pour former les géopolymères et la comparaison avec des tuiles qui ont des propriétés comparables aux matériaux synthétisés est aussi importante que la comparaison avec des matériaux plus performants (tuiles du groupe BI, c'est à dire grès cérame), afin de comprendre quelle direction prendre pour optimiser le processus de préparation.

La comparaison a ensuite été faite entre les géopolymères étudiés ici et deux matériaux céramiques du marché, l'un appartenant au groupe BIII et l'autre au groupe BIa. Les données sous-jacentes à la comparaison sont les valeurs obtenues à partir des porosimètres à intrusion de mercure, à partir de l'absorption d'eau, présentées dans le tableau8.

Tableau8: Valeurs d'absorption d'eau et de porosité ouverte des matériaux céramiques utilisés pour la comparaison.

Echantillons	Groupe UNIEN	AA%	PAM da Hg
3045	BII	19.7	37.3
3019	Bla	0.8	8.1

Les graphiques des figures 21 et 22 montrent respectivement pour ces deux échantillons, celui de la majolique (échantillon 3045 - BIII) et celui du grès cérame (échantillon 3045 - BIa), les courbes qui représentent leur porosimétrie obtenue par intrusion de mercure.

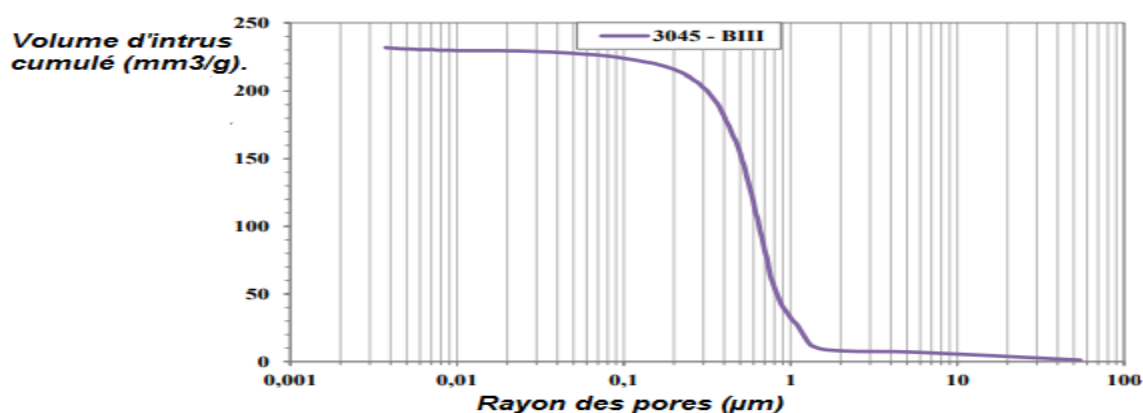


Figure 21 : Porosimétrie par intrusion de mercure pour l'échantillon 3045 – BIII.

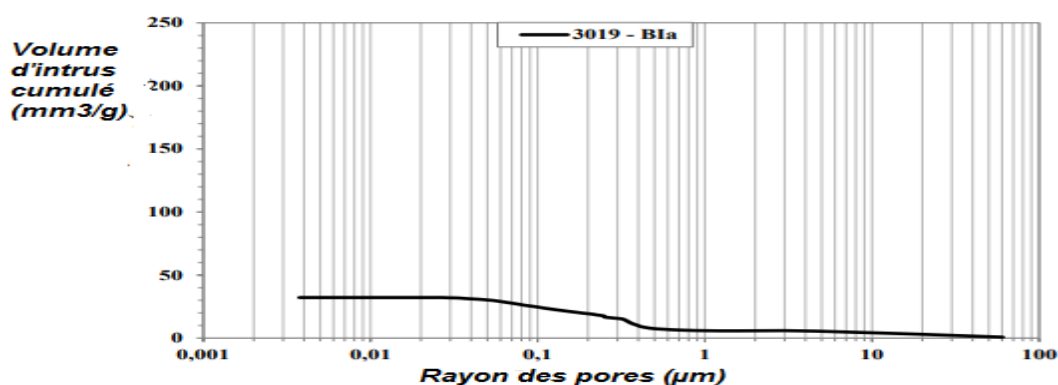


Figure 22: Porosimétrie par intrusion de mercure pour l'échantillon 3019 – BIa.

A partir de la comparaison des courbes représentant la distribution volumétrique des porosités à l'intérieur des échantillons, représentées sur la figure, on peut observer que les matériaux géopolymériques comparés sont beaucoup moins poreux que les matériaux appartenant au groupe BIII, alors qu'ils ont des valeurs plus élevées que l'échantillon appartenant au groupe BIa, notamment en ce qui concerne les micropores, et en particulier pour le GP8-Q12. Si l'on regarde les valeurs des macropores, cependant, on se rend compte que les géopolymères peuvent être tout aussi performants ; le grès montre également une distribution de porosité assez différente, à partir d'une taille d'environ 1 μm : l'échantillon BIa démontre en effet avoir des micropores plus uniformément répartis, au niveau dimensionnel, que les géopolymères, ce qui signifie qu'ils sont plus gros. Les échantillons GP, par contre ont une porosité concentrée sur des dimensions du nm, et il est en fait vérifié, à partir des tableaux 8 et 9, que deux échantillons sur trois des géopolymères comparés, à savoir GP6-Q8 et GP8-Q12H, ils ont un pourcentage de porosité inférieur à celui de l'échantillon BIa testé.

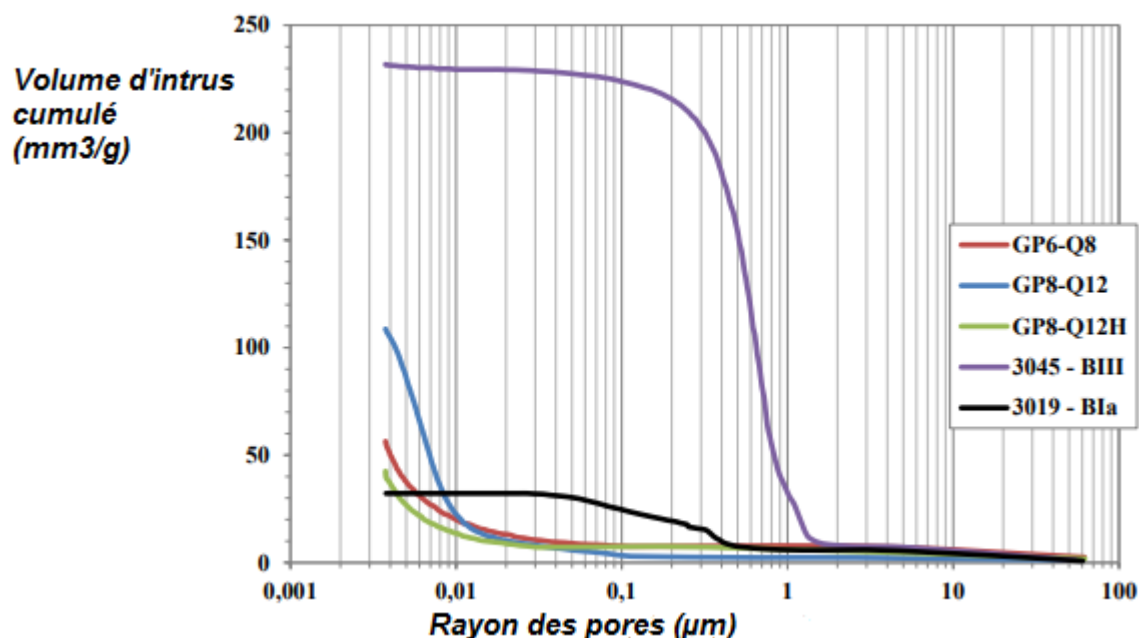


Figure 23 : Comparaison entre la porosimétrie réalisée sur les carreaux céramiques du marché et les échantillons de géopolymères produits dans l'activité expérimentale.

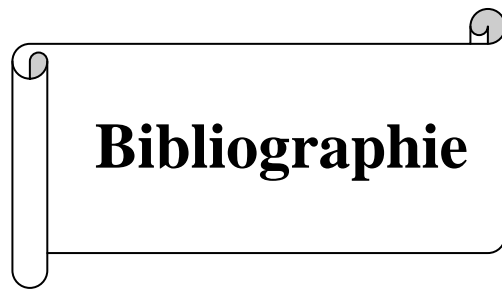


Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail de thèse représente une étude concernant la possibilité de produire des artefacts à base de géopolymères par pressage et moulage.

En effet, dans la littérature, peu d'études ont été faites sur le pressage comme méthode de mise en forme des géopolymères. Pour cette raison, ne disposant pas d'une littérature abondante sur le sujet, de nombreux choix concernant les matières premières, les formulations, les procédures de préparation des mélanges de géopolymères et les méthodes d'assaisonnement des échantillons ont été décidés sur une base expérimentale. Considérant également les nombreuses variables qui influencent le processus de géopolymérisation et la nouveauté de la méthode de mise en forme des échantillons, les résultats obtenus représentent une analyse préliminaire du comportement des matériaux géopolymères pouvant être obtenus par pressage. Quant aux géopolymères coulés, les résultats des tests de caractérisation physique ont montré qu'il n'était pas possible d'optimiser leur formulation, leur intégrité étant sévèrement testée par les essais d'absorption d'eau sous vide. Les résultats des mélanges de géopolymères formés par pressage ont plutôt indiqué que leurs propriétés physiques, telles que l'absorption d'eau et le pourcentage de pores ouverts, sont comparables aux propriétés des carreaux de céramique, présentes déjà sur le marché. Quant au pressage, deux formulations différentes ont été optimisées, avec des teneurs en eau différentes et une certaine quantité de quartz a ensuite été ajoutée à chacune d'elles, en phase de préparation, pour rendre le mélange plus sec et ainsi pouvoir le presser plus en douceur. La meilleure combinaison des différentes formulations a ensuite été utilisée pour être mise en forme par pressage à chaud (50°C pendant 24h), afin d'étudier les différences de comportement entre les deux modes de mise en forme.

A decorative scroll-like frame with a black outline and rounded corners. The frame is oriented horizontally and has a small circular detail at the top-left and top-right corners, suggesting it is a scroll. The word "Bibliographie" is centered within the frame in a bold, black, serif font.

Bibliographie

Bibliographie

[1] P.K. Mehta, Développement, Béton de cendres volantes à haute performance et à haut volume : matériaux, dosage du mélange, propriétés, pratiques de construction et cas d'expérience, Matériaux cimentaires supplémentaires pour le développement durable, 2002.p22

[2] P.K. Mehta, Development, High-performance, high-volume fly cendres: matériaux, dosage du mélange, propriétés, pratiques de construction et cas d'expérience, SupplementaryCementingMaterials for SustainableDevelopment, 2002.

[3] J. Davidovits, High-alkali ciments for 21st centuryconcretes, Special Publication 144 (1994) p383–398

[4] V. Sreevidya, Investigations sur le comportement en flexion des dalles composites ferrogéopolymères, 2014.

[5] J.E. Oh, J. Moon, S.-G. Oh, S.M. Clark, P.J. Monteiro, Changement microstructural et compositionnel des cendres volantes à haute teneur en calcium activées par NaOH en incorporant du Na-aluminate et la coexistence de gel géopolymérique et de C-S–H (I), Cem. Concr. Rés. 42 (5) (2012) p673-685.

[6] F. Puertas, A. Fernández-Jiménez, Caractérisation minéralogique et microstructurale des pâtes de cendres volantes/scories activées par les alcalis, Cem. Concr.Compos.25 (3) (2003) p287-292.

[7] j.L. Provis, S.A. Bernal, Géopolymères et matériaux à activation alcaline apparentés, Annu. Révérend Mater. Rés. 44 (2014)

[8] M. Criado, A. Palomo, A. Fernandez-Jimenez, Activation alcaline des cendres volantes. Partie 1 : Effet des conditions de durcissement sur la carbonatation des produits de réaction, Fuel 84 (2005) 2048-2054.

[9] I. Ozer, S. Soyer-Uzun, Relations entre les caractéristiques structurales et la compression compressive dans les géopolymères à base de métakaolin avec différents rapports molaires Si/Al, Ceram. Int. 41 (2015)

- [10] H.L. Wang, H.H. Li, F.Y. Yan, Synthèse et propriétés mécaniques du géopolymère à base de métakaolinite, *Colloids Surface A* 268 (2005).et
- [11] J.L. Provis, S.A. Bernal, Géopolymères et matériaux à activation alcaline apparentés, *Annu. Révérend Mater. Rés.* (2014) p45
- [12] M. Criado, A. Palomo, A. Fernandez-Jimenez, Activation alcaline des cendres volantes. Partie 1 : Effet des conditions de durcissement sur la carbonatation des produits de réaction, *Fuel* 84 (2005) 2048-2054.
- [13] J. Yuan, P. He, D. Jia, C. Yang, Y. Zhang, Z. Yang, X. Duan, S. Wang, Y. Zhou, 2016, J.G.S. van Jaarsveld, J.S.J. van Deventer, 2016. p80
- [14] F. Pacheco-Torgal, J. Castro-Goines et S. Jalali, « Liants activés par les alcalis : un examen de la partie 1. Contexte historique, terminologie, mécanismes de réaction et produits d'hydratation », *Matériaux de construction et de liaison*, vol. 22, p. 1305-1314, 2008.
- [15] P. Duxson, La structure et l'évolution thermique des géopolymères métakaolin, Ph.D. thèse, Université de Melbourne, Australie, 2006.
- [16] J. Davidovits, "Géopolymères - nouveaux matériaux polymères inorganiques," *Journal of Thermal Analysis*, vol. 37, pp. 1633-1656, août 1991.
- [17] F. Pacheco-Torgal, J. Castro-Goines et S. Jalali, « Liants activés par les alcalis : une revue de la partie 1. Contexte historique, terminologie, mécanismes de réaction et produits d'hydratation », *Matériaux de construction et de liaison*, vol. 22, p. 1305-1314, 2008.
- [18] J. Davidovits, "Géopolymères - nouveaux matériaux polymères inorganiques," *Journal of Thermal Analysis*, vol. 37, pp. 1633-1656, août 1991.
- [19] V. F. F. Barbosa, K. J. D. Mackenzie et C. Thaumaturgo, "Synthèse et caractérisation de matériaux à base de polymères inorganiques d'alumine et de silice : polymères de polysialate de sodium," *International Journal of Inorganic Materials*, vol. 2, p. 309-317, septembre 2000.
- [20] P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey et J. S. J. Van Deventer, "Le rôle de la technologie des polymères inorganiques dans le développement du " béton vert " ", *Cement and Concrete Research*, vol. 37, pages 1590-1597, décembre 2007.

Bibliographie

- [21] J. L. Provis, P. Duxson et J. S. J. Van Deventer, "Le rôle de la technologie des particules dans le développement de matériaux de construction durables," *Advanced Powder Technology*, vol. 21, p. 2-7, janvier 2010.
- [22] K. Komnitsas, D. Zaharaki et V. Perdikatsis, "Géopolymérisation des scories de ferronickel à faible teneur en calcium," *Journal of Materials Science*, vol. 42, pages 3073-3082, mai 2007.
- [23] J. G. S. van Jaarsveld et J. S. J. van Deventer, "Effet de l'activateur de métal alcalin sur les propriétés des géopolymères à base de cendres volantes," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 38, pages 3932-3941, octobre 1999.
- [24] J. G. S. van Jaarsveld et J. S. J. van Deventer, "Effet de l'activateur de métal alcalin sur les propriétés des géopolymères à base de cendres volantes," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 38, pages 3932-3941, octobre 1999.
- [25] R.D. Hart, J.L. Lowe, D.C. Southam, D.S. Perera et P. Wal, « Polymères inorganiques d'aluminosilicate à partir de déchets », *Green Processing* 2006, vol. 2006, p. 93-103, 198, 2006.
- [26] E. Rodriguez, R. Mejia De Gutierrez et S. Bernal, "Effet des rapports $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ sur les propriétés des géopolymères basés sur MK," *Revista Facultad De Ingenieria-Universidad De Antioquia*, pp 30-41, sept. 2009.
- [27] J. G. S. van Jaarsveld et J. S. J. van Deventer, "Effet de l'activateur de métal alcalin sur les propriétés des géopolymères à base de cendres volantes," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 38, pages 3932-3941, octobre 1999.
- [28] S. Alonso et A. Palomo, « Activation alcaline de mélanges de métakaolin et d'hydroxyde de calcium : Influence de la température, de la concentration de l'activateur et du rapport des solides », *Materials Letters*, vol. 47, p. 55-62, janvier 2001.
- [29] J. L. Provis, Modélisation de la formation de géopolymères, Ph.D. thèse, Université de Melbourne, Australie, 2006.
- [30] J. L. Provis, Modélisation de la formation de géopolymères, Ph.D. thèse, Université de Melbourne, Australie, 2006.

- [31] Z. H. Zhang, X. Yao, H. Zhu, S. Hua et Y. Chen, "Activating process of geopolymer source material: Kaolinite," *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition*, vol. 24, p. 132-136, février 2009.
- [32] F. Zibouche, H. Kerdjoudj, J. D. Lacaillerie, et H. V. Damme, "Géopolymères du métakaolin algérien. Influence des minéraux secondaires", *Applied Clay Science*, vol. 43, p. 453-458, mars 2009.
- [33] H. Xu et J. S. J. van Deventer, "Effet des matériaux sources sur la géopolymérisation," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 42, pages 1698-1706, 2003.
- [34] V. F. F. Barbosa, K. J. D. Mackenzie, et C. Thaumaturgo, "Synthèse et caractérisation de matériaux à base de polymères inorganiques d'alumine et de silice : polymères de polysialate de sodium," *International Journal of Inorganic Materials*, vol. 2, p. 309-317, septembre 2000.
- [35] E. Rodriguez, R. Mejia De Gutierrez, et S. Bernal, "Effect of the SiO₂/Al₂O₃ and Na₂O/SiO₂ ratios on the properties of geopolymers based on MK," *Revista Facultad De Ingenieria-Universidad De Antioquia*, pp 30-41, sept. 2009.
- [36] E. Kamseu, A. Rizzuti, C. Leonelli et D. Perera, « Stabilité thermique améliorée dans les bétons géopolymères à base de K₂O-métakaolin par l'ajout de charges Al₂O₃ et SiO₂ », *Journal of Materials Science*, vol. 45, p. 1715-1724, avril 2006.
- [37] D. L. Y. Kong, J. G. Sanjayan et K. S. Crentsil, « Facteurs affectant les performances des géopolymères métakaolin exposés à des températures élevées », *Journal of Materials Science*, vol. 43, p. 824-831, février 2008.
- [38] K. Sagoe-Crentsil et L. Weng, « Processus de dissolution, réactions d'hydrolyse et de condensation pendant la synthèse des géopolymères : partie II. Systèmes à rapport Si/Al élevé », *Journal of Materials Science*, vol. 42, pages 3007-3014, 2007.
- [39] C. Panagiotopoulou, E. Kontori, T. Perraki et G. Kakali, "Dissolution de minéraux aluminosilicatés et de sous-produits en milieu alcalin," *Journal of Materials Science*, vol. 42, p. 2967-2973, mai 2007.

- [40] X. Yao, Z. Zhang, H. Zhu et Y. Chen, "Procédé de géopolymérisation de l'alcalimétakaolinite caractérisé par calorimétrie isotherme," *Thermochimica Acta*, vol. 493, p. 49-54, 10 septembre 2009.
- [41] L. Weng et K. Sagoe-Crentsil, « Processus de dissolution, réactions d'hydrolyse et de condensation lors de la synthèse de géopolymères : Systèmes à faible rapport Si/Al de la partie I », *Journal of Materials Science*, vol. 42, pages 2997-3006, 2007. [42] J. Davidovits, "Structural characterization of geopolymeric materials with X-Ray diffractometry and MAS-NMR spectroscopy," in *Proc. Geopolymer '88*, pp. 149- 166, 1988.
- [43] J. Davidovits, "Caractérisation structurale des matériaux goepolymeric avec diffractométrie des rayons X et spectroscopie MAS-RMN", dans *Proc. Géopolymère '88*, pages 149-167, 1988.
- [44] J. Davidovits, "Caractérisation structurale des matériaux goepolymeric avec diffractométrie des rayons X et spectroscopie MAS-RMN", dans *Proc. Géopolymère '88*, pages 149-166, 1988.
- [45] J. Sauer et G. Engelhardt, "Stabilité relative des liaisons (Al-O-Al) dans les zéolites - une étude orbitale moléculaire non empirique," *Zeitschrift Fur Naturforschung Section a-a Journal of Physical Sciences*, vol. 37, pages 277-279, 1982.
- [46] J. L. Provis, *Modélisation de la formation de géopolymères*, Ph.D. thèse, Université de Melbourne, Australie, 2006.
- [47] C. Panagiotopoulou, E. Kontori, T. Perraki et G. Kakali, "Dissolution de minéraux aluminosilicatés et de sous-produits en milieu alcalin," *Journal of Materials Science*, vol. 42, p. 2967-2973, mai 2007.
- [48] N. Kasai et M. Kakudo. *Springer Series in Chemical Physics [Electronique livre]*. p. 80, avril 2005.
- [49] H. Stanjek et W. Hausler, « Basics of X-ray diffraction », *Hyperfine Interactions*, vol. 154, pages 107-119, 2004.
- [50] N. Jaggi et D. R. Vij, « Chapter 9 Fourier transform infrarouge spectroscopy », dans *Handbook of Applied Solid State Spectroscopy*, D. R. Vij, Ed., ed New York : Springer, 2006.

- [51] J. Davidovits, *Geopolymer Chemistry et Applications*, 2e éd. Saint-Quentin, France : Institut Géopolymère, 2008.
- [52] J. Davidovits, *Geopolymer Chemistry and Applications*, 2e éd. Saint-Quentin, France : Institut Géopolymère, 2008.
- [53] V. F. F. Barbosa, K. J. D. Mackenzie et C. Thaumaturgo, "Synthèse et caractérisation de matériaux à base de polymères inorganiques d'alumine et de silice : polymères de polysialate de sodium," *International Journal of Inorganic Materials*, vol. 2, p. 309-317, septembre 2000.
- [54] P. J. Hore et C. L. John, « Principes RMN », dans *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, Oxford, England : Elsevier, 1999, pp. 1545-1553.
- [55] N. E. Jacobsen, *Explication de la spectroscopie RMN*. Hoboken, New Jersey : Wiley, 2007.
- [56] J. Davidovits, *Geopolymer Chemistry and Applications*, 2e éd. Saint-Quentin, France : Institut Géopolymère, 2008.
- [57] W. Loewenstein, « La distribution de l'aluminium dans les tétraèdres des silicates et des aluminates », *American Mineralogist*, vol. 39, p. 92-96, 1954.
- [58] J. Davidovits, *Geopolymer Chemistry and Applications*, 2e éd. Saint-Quentin, France : Institut Géopolymère, 2008.
- [59] P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey, S. W. Mallicoat et W. M. Kriven et al., "Comprendre la relation entre la composition des géopolymères, la microstructure et les propriétés mécaniques," *Colloids and Surfaces a Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 269, p. 47-58, novembre 2005.
- [60] P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey, S. W. Mallicoat, and W. M. Kriven et al., "Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties," *Colloids and Surfaces a Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 269, pp. 47-58, Nov 2005.
- [61] R. R. Lloyd, J. L. Provis et J. S. J. Van Deventer, "Microscopy and microanalysis of inorganic polymer cements. 2: The gel binder," *Journal of Materials Science*, vol. 44, p. 620-631, janvier 2009.

Bibliographie

[62] P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey, S. W. Mallicoat, et W. M. Kriven et al., "Comprendre la relation entre la composition des géopolymères, la microstructure et les propriétés mécaniques," *Colloids and Surfaces aPhysicochemical and Engineering Aspects*, vol. 269, p. 47-58, novembre 2005.

[63] J. L. Provis, Modélisation de la formation de géopolymères, Ph.D. thèse, Université de Melbourne, Australie, 2006.

[64] H. L. Wang, H. Li et F. Yan "Synthèse et propriétés mécaniques du géopolymère à base de métakaolinite," *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 268, p. 1-6, 31 octobre 2005.

[65] M. Rowles et B. O'Connor, "Optimisation chimique de la résistance à la compression des géopolymères d'aluminosilicate synthétisés par activation au silicate de sodium de la métakaolinite," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 13, pages 1161-1165, 2003.

[66] P. Duxson, SW Mallicoat, GC Lukey, WM Kriven et JSJ Van Deventer, "L'effet du rapport alcali et Si/Al sur le développement des propriétés mécaniques des géopolymères à base de métakaolin," *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Aspects techniques*, vol. 292, p. 8-20, janvier 2007.

[67] I. Lecomte, M. Liegeois, A. Rulmont, R. Cloots et F. Maseri, "Synthèse et caractérisation de nouveaux composites polymères inorganiques à base de kaolin ou d'argile blanche et de laitier de haut fourneau granulé broyé", *Journal de la recherche sur les matériaux*, vol. 18, pages 2571-2579, novembre 2003.

[68] I. Belena et W. Zhu, « Étude de nanoindentation de géopolymères de Na exposés à des températures élevées », dans *Proc. Nanotechnologie dans la construction 3*, pp. 169-174, 437, 2009.

[69] O. Burciaga-Diaz, J. I. E. Gatica, R. A. Aguilar et A. Gorokhovskiy, "Analyse statistique du développement de la résistance en fonction de divers paramètres sur les ciments métakaolin/slag activés," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 93, pages 541-547, février 2010.

[70] A. D. Hounsia, G. Lecomte-Nana, G. Djétéli, P. Blanchart, D. Alowanou, P. Kpelou, K. Napo, G. Tchangbédji, M. Praisler. "Comment la concentration de métaux alcalins Na, K modifie-t-elle la caractéristique structurelle du jeune âge par l'activation du silicate de sodium de la métakaolinite". *Ceramics International* (2014), volume 40, p. 8953-8962

[71] R. Cioffi, L. Maffucci b, L. Santoro, « Optimisation de la synthèse de géopolymères par calcination et polycondensation d'un résidu kaolinique ». *Ressources, conservation et recyclage* (2003), volume 40, pp. 27-38.

Bibliographie

- [72] C. Palmonari, G. Carani. « Les carreaux de céramique sous contrôle ». LITHOSES (2005).
- [73] P. Benito, C. Leonelli, V. Medri, A. Vaccari. "Les géopolymères : une voie nouvelle et intelligente pour un développement durable". Applied Clay Science (2013), volume 73, pp 1
- [74]. <http://www.expertsystemsolutions.com> Consulté le 10-09-2021 à 17:00
- [75] C. Palmonari, G. Carani. « Les carreaux de céramique sous contrôle ». LITHOSES (2005).