

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE AKLI MOAND OULHADJE-BOUIRA



Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées
Département Génie Civil

Mémoire de fin d'étude

Présenté par :

ABBAS WISSAM

En vue de l'obtention du diplôme de **Master 02**en:

Filière : Génie Civil

Option : Matériaux en génie civil

Thème :

**Formulation des pates d'un ciment géopolymère léger à base des déchets
d'industrie**

Devant le jury composé de :

SAOUDI NACIRA	MAA	UAMOB	Président
ARIBI Chouaib	MAA	UAMOB	Encadreur
BOUDAOUH Mohamed	MAB	UAMOB	Co-Encadreur
AMRAN Belaid	MCB	UAMOB	Examineur
LAOUCHEDI Dalila	MCB	UAMOB	Examineur

Année Universitaire 2017/2018

Sommaire

	1
1.1. Ciments Portland	3
1.1.1. Définition et historique	3
1.1.2. Principaux constituants	3
1.1.3. Principe de fabrication	4
A. Préparation de cru	4
B. Le séchage et le broyage.....	4
C. Cuisson	4
D. Conditionnement	5
1.1.4. Catégories de ciment portland	5
1.1.4.1. Classification en fonction de leur composition	6
1.1.4.2. Classification en fonction de leur résistance à la compression	6
1.1.5. Pâte de ciment Portland	6
1.6. Hydratation du ciment	7
1.6.1. Réactions et produits d'hydratation	7
1.6.2. Cinétique de l'hydratation	10
1.7. Utilisation du ciment portland	11
2. Le ciment géopolymère	12
2.6. Définition.....	12
2.7. Historique	12
2.8. Terminologie et chimie des géopolymères	13
2.9. Matières premières utilisées pour élaborer les géopolymères	17
2.9.1. Matériaux aluminosilicates	17
a. Le kaolin	18
b. Les scories volcaniques	18
c. Le metakaolin	18
d. Les cendres volantes	18
e. Le laitier granulé de haut fourneau	18
f. L'alumine	18
2.9.2. Solutions alcalines	19
2.10. Méthodes de caractérisation des géopolymères	20
2.10.1. Diffractométrie des rayons X :	20
2.10.2. Spectrométrie Infrarouge a Transformé de Fourier :	21
2.10.3. Microscopie Electronique à Balayage	22
2.10.4. Analyse thermique	23
2.10.4.1. Analyse Thermique Différentielle (ATD)	23
2.10.4.2. Analyse Thermique Gravimétrique (ATG)	23
2.10.5. Distribution granulométrique	24
2.10.6. Surface spécifique	24
2.10.7. La prise	25
2.11. Structure des géopolymères	25
2.12. Mécanisme de la géopolymérisation	26
2.13. Facteurs influençant les propriétés des géopolymères	28
2.14. Retardateur de la géopolymérisation	29
2.15. Utilisation des géopolymères	30
3.1. Introduction	33

3.2.	Définition.....	33
a.	Le Liant	33
b.	Le sable.....	33
c.	L'eau de gâchage	34
3.3.	Rôle d'utilisation de mortier	34
3.4.	Classification des mortiers	35
3.5.	Les matériaux poreux géopolymères	37
3.5.1.	Les matériaux poreux et la porosité	37
3.5.2.	Nomenclatures des pores	37
3.6.	Procédés d'élaboration d'un matériau poreux :	38
3.7.	Les méthodes sacrificielles ou de type inclusion.....	38
3.8.	Les méthodes de formation in situ	38
3.9.	Fabrication de matériaux poreux par consolidation	39
3.10.	Propriétés et applications des matériaux poreux	39
4.	Matériaux utilisés et protocoles expérimentaux	40
4.1.	Introduction	40
4.2.	Matériels utilisés	40
4.3.	Matériaux utilisés	40
4.3.1.	Réactifs	40
A.	Solution d'hydroxyde de sodium	40
B.	Solution silicate de sodium	40
4.3.2.	Matière première	41
A.	Le sable.....	41
B.	Source d'alumine	42
4.3.3.	Préparation de la matière première	42
a.	Séchage	42
b.	Broyage	42
c.	Tamisage	42
4.3.4.	Caractérisation de la matière première	43
4.3.4.1.	Distribution granulométrique	43
4.3.4.2.	Surface spécifique	44
4.3.4.3.	Analyse chimique	44
4.3.4.4.	Analyse de diffractométrie des rayons X	45
4.3.4.5.	Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie	46
4.4.	Protocole de formulation des éprouvettes	46
4.5.	Différentes formulations réalisées	48
4.5.1.	Appellations des différentes formulations	48
4.6.	Caractérisation du matériau géopolymère	50
A.	Etat frais	50
B.	Etat durci	51
i.	La masse volumique	51
ii.	Taux d'humidité	54
iii.	Essai d'absorption d'eau par immersion totale	57
iv.	La porosité	60
		62
	Recommandations	62
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	63

Liste des figures

Figure 1. Schéma du procédé de fabrication du ciment Portland.....	5
Figure 2. Structure du gel de C-S-H (#) et les cristaux de portlandite (x) observés au MEB.	8
Figure 3. Morphologie des cristaux d'ettringite et de portland observés au MEB (Stutzman2003) [8].	9
Figure 4. Evolution du flux thermique et de la conductivité électrique d'un ciment portland, Chanvillard (1999).	10
Figure 5. Formation des produits d'hydratation au cours du temps, Locher, (1976).	11
Figure 6. Structure de base du réseau sialate(tétraèdre AlO_4 et SiO_4).	14
Figure 7. Structure des poly(sialates).	14
Figure 8. structure de base tridimensionnelle de la notation $Q^n(mAl)$ [14].	15
Figure 9. Structure des géopolymères proposée par Barbosa et al (2000) [15].	16
Figure 10. Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires.	21
Figure 11. Structure proposée pour le géopolymère K-Poly(sialate-siloxo) (Davidovits, 1994).	26
Figure 12. Mécanisme générale de la géopolymérisation selon Duxson et al.	27
Figure 13. porosité au sein d'un matériau poreux.	37
Figure 14. Nomenclature relatives au diamètre des pores et le type d'eau contenue en leur sein, IUPAC.	38
Figure 15.: Echantillons de la matière première (a) sable non broyé ; (b) sable broyé et tamisé à 63µm.	41
Figure 16.: Alumine (Al_2O_3) broyé et tamisé à 63 µm.	42
Figure 17.: Distribution granulométrique de l'alumine.	43
Figure 18. Courbes d'analyse DSC de fusion d'alumine	46
Figure 19.: Protocole de formulation des éprouvettes.	47
Figure 20.: éprouvettes durci, a- Durcissement à l'air libre ($20 \pm 1^\circ C$), b-Durcissement à température de $60 \pm 5^\circ C$	50
Figure 21.: Effet de rapports SS/SH sur la masse volumique en fonction de la molarité de NaOH et 5% AL.	52
Figure 22.: Effet de rapports SS/SH et le taux d'Alumine sur la masse volumique pour une molarité de NaOH et 2% AL.	53
Figure 23. Effet de taux d'Alumine sur la masse volumique sans l'addition de NaOH.	53
Figure 24.: Géopolymères traités à $105^\circ C$	54
Figure 25.: Effet de rapport SS/SH et molarité de NaOH sur le Taux d'humidité volumique pour une teneur de 5% da Al.	56
Figure 26.: Effet de rapport SS/SH et taux d'alumine sur d'humidité volumique pour une molarité de 2M.	56
Figure 27.: Variation du taux d'humidité des éprouvettes formulées sans l'addition de NaOH.	57
Figure 28. Taux d'absorption des éprouvettes en (%) en fonction du pourcentage d'Alumine.	59
Figure 29. Morphologie des pores pour les variantes formulées à 2M	60
Figure 30. Morphologie des pores pour les variantes formulées à 2M et 6M.	6

Liste des tableaux

Tableau 1. Composition du clinker.	3
Tableau 2. Application des géopolymères en fonction du ratio Si/Al dans la structure poly(sialate) (Institut géopolymère, 2012).	31
Tableau 3. Caractéristiques physico-chimiques de silicate de sodium.	41
Tableau 4. Caractéristiques granulométriques de l'alumine.	43
Tableau 5. La surface spécifique de l'alumine.	44
Tableau 6. Résultats de l'analyse chimique élémentaire.	44
Tableau 7. Différentes formulations avec une solution alcaline de molarité 2 M.	48
Tableau 8. Différentes formulations avec une solution alcaline de molarité 6 M.	49
Tableau 9. Différentes formulations avec une solution alcaline de molarité 10 M.	49
Tableau 10. Différentes formulations seulement avec solution silicates de sodium (SS)	49
Tableau 11. Les masses volumiques des géopolymères d'étude	51
Tableau 12. Taux d'humidité des variantes à base de SS, HS et NaOH (2M-6m- 10M)	55
Tableau 13. La variation de la masse des éprouvettes formulées sans NaOH	55
Tableau 14. La masse de saturation des éprouvettes d'étude.	58
Tableau 15. La masse de saturation des éprouvettes d'étude formulées seulement avec NaOH de molarité M2.	59

Dédicace

Je dédie ce travail :

A ma mère,

Tu m'as donné la vie le courage pour réussir. Tout ce que je peux t'offrir ne pourra exprimer l'amour et la reconnaissance que je te porte.

A mon père,

Qui n'a jamais cessé de m'épauler, de me soutenir pour que je puisse atteindre mes objectifs.

A mon fiancé Sofiane,

Merci pour ton grand cœur, pour ton soutien, ma vie ne serait pas aussi belle sans ton amour.

Je t'aime de tout mon cœur.

A mes chers frères et mes chères sœurs et leurs maris,

Pour leurs soutiens et leurs conseils précieux tout au long de mes études.

A mes neveux et nièces,

A toute ma famille,

A ma belle-famille,

Ma belle-mère, mes belles-sœurs et mes beaux-frères.

Remerciements

Je tiens à remercier dans un premier temps, toute personne contribuant de près ou de loin à l'élaboration de ce modeste travail.

Je tiens également mes remerciements à mon encadreur Mr ARIBI Chouaib qui m'a fait l'honneur d'être mon encadreur et pour son sens de former et informer.

Je remercie Mr BOUDAOU D Mohamed pour le suivi, pour sa patience et pour ses conseils tout au long de ce travail.

Mes remerciements s'adressent de même aux respectables membres de jury pour bien vouloir nous accorder de leur temps pour commenter, discuter et juger notre travail.

En fin, je ne peux achever ce mémoire sans exprimer mes gratitude à tous mes enseignants, pour leur dévouement et leur assistance tout au long de mes études.

INTRODUCTION GENERALE

Introduction

L'industrie du ciment est l'un des principaux contributeurs à l'émission de gaz à effet de serre, comme dioxyde de carbone qui est d'environ 1,35 milliard de tonnes par an [1]. En effet, pour produire une tonne de clinker, il faut environs 4200 KJ du fait des températures élevés pour la clinkérisation (1450 – 1500°C). Certains auteurs font valoir que de nouveaux liants sont nécessaires pour remplacer le ciment portland ordinaire (OPC) afin d'améliorer les performances environnementales et de durabilité. Les liants activés par des alcalis sont apparus comme une alternative aux liants OPC, qui semblent avoir une durabilité et impact environnemental supérieur [2].

Depuis quelques décennies, des études sont entreprises dans le but de développer des liants moins consommateurs et plus adaptés à l'environnement [3]. Parmi ces nouveaux liants des composés connus sous l'appellation de géopolymère ont vus le jour. La géopolymérisation est une géosynthèse impliquant des aluminosilicates naturels ou synthétiques dans lesquels les oxydes de silicium et d'aluminium amorphes réagissent en milieu fortement basique pour former des édifices chimiquement et structurellement comparables à ceux de la roche naturelle

[4]: ils constituent une classe de matériaux aluminosilicates amorphes ayant une structure tridimensionnelle. La synthèse des géopolymères consiste en une activation alcaline de matériaux aluminosilicates à la température ambiante ou légèrement élevée. Ils sont aujourd'hui des matériaux intéressants du fait de leur utilisation pour la construction, l'encapsulation de certains déchets toxiques, leurs propriétés mécaniques élevées, leur faible retrait, la faible émission de CO₂ au cours de leur synthèse, la résistance aux acides, etc. [3]. L'homme utilise ces géopolymères dans des domaines divers : génie civil, automobile, aérospatiale, métallurgie, fonderie non-ferreuse, plastique gestion des déchets, architecture, restauration des bâtiments, etc. [4]

Introduit pour la première fois en 1979 par Davidovits [3], le terme géopolymère désigne des polymères inorganiques à structure tridimensionnelle constitués par des tétraèdres de SiO₄ et d'AlO₄ liés entre eux par des atomes d'oxygène [4]. La charge négative portée par le tétraèdre AlO₄ (où Al est en coordination IV) est compensée par un cation, tel que : Na⁺, K⁺, Li⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, NH⁴⁺, H₃O⁺ [4]. Plusieurs auteurs ont synthétisé les géopolymères à partir de diverses sources d'aluminosilicates: les argiles kaolinites, la métakaolinite, les cendres volantes, les scories volcaniques, les laitiers des hauts fourneaux, les pouzzolanes, etc.

INTRODUCTION GENERALE

Des facteurs tels que la composition minérale et chimique des matières premières, les conditions de durcissement et les rapports entre les matériaux de départ affectent fortement la structure et les propriétés des géopolymères. Par conséquent, l'optimisation de la synthèse est obligatoire avant tout développement du matériau géopolymérique.

CHAPITRE I: CIMENTS PORTLAND

1.1. Ciments Portland 1.1.1.

Définition et historique

Le ciment est un liant hydraulique qui se présente sous la forme d'une poudre minérale fine formant avec l'eau une pâte plastique liante il est composé principalement d'un mélange de clinker et d'environ 3 à 5% de gypse et fait prise et durcit en présence de l'eau. Le durcissement est dû à l'hydratation de certains composés minéraux, notamment les silicates et les aluminates de calcium. C'est le constituant fondamental du béton et du mortier puisqu'il permet la transformation d'un mélange sans cohésion en un corps solide.

1.1.2. Principaux constituants

Le composé de base des ciments portland est de mélange de silicates et d'aluminates de calcium résultants de la combinaison de la chaux (CaO) avec la silice (SiO₂), (Al₂O₃) et l'oxyde de fer (Fe₂O₃). La chaux est apportée par les roches calcaires et l'alumine, la silice et l'oxyde de fer par les argiles. Le tableau ci-dessous montre les constituants minéraux du clinker :

Tableau 1.Composition du clinker.

Nom du constituant (appellation)	Formule chimique	Teneur minimale (%)	Teneur maximale (%)
Silicate tricalcique (alite : C ₃ S)	Ca ₃ SiO ₅	45	79
Silicate bicalcique (bélite : C ₂ S)	Ca ₂ SiO ₄	5	29
Aluminate tricalcique (célite: C ₃ A)	Ca ₃ Al ₂ O ₆	1	14
Aluminoferrite tricalcique (C ₃ AF)	Ca ₄ Al ₂ Fe ₂ O ₁₀	2	16

CHAPITRE I: CIMENTS PORTLAND

1.1.3. Principe de fabrication

La fabrication de ciment portland comporte les trois opérations suivantes :

A. Préparation de cru

Les matières premières sont extraites des parois rocheuses d'une carrière à ciel ouvert par abattage à l'explosif ou à la pelle mécanique ou encore par ripage au bulldozer. La composition du cru reste dans les proportions bien définies :

Calcium carbonate (CaCO_3) de 77 à 83 %

Silice (SiO_2) de 13 à 14 %

Alumine (Al_2O_3) de 2 à 4%

Oxyde ferrique (Fe_2O_3) de 1,5 à 3%

B. Le séchage et le broyage

Pour favoriser les réactions d'hydratation qui suivent, les matières premières doivent être séchées et broyées très finement (quelques microns) dans des broyeurs à boulets ou dans des broyeurs à meules verticaux. Il existe quatre méthodes de fabrication du ciment qui dépendent essentiellement du matériau

Fabrication par voie humide (la plus ancienne) ;

Fabrication par voie semi humide (en partant de la voie humide) ;

Fabrication par voie sèche (la plus utilisée) ;

Fabrication par voie semi-sèche (en partant de la voie sèche).

C. Cuisson

La cuisson se fait à une température voisine de 1450°C dans un four rotatif, long cylindrique tournant de 1,5 à 3 tour/minute et légèrement incliné. Tout au long de la cuisson, un ensemble des réactions physico-chimiques conduit à l'obtention du clinker : La décarbonatation du carbonate de calcium (calcaire) donne de la chaux vive



L'argile se scinde en ses différents constituants : silice et alumine qui se combinent à la chaux pour les silicates et les aluminates de chaux. Ce phénomène progressif constitue la clinkérisation.

CHAPITRE I: CIMENTS PORTLAND

D. Conditionnement

A la fin de la cuisson, le produit obtenu est brusquement refroidi. Il se présente sous forme de granules. Il s'agit du clinker. Ce dernier est finement broyé avec du gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de 3 à 5%) qui est indispensable à la régulation de prise et l'obtient le ciment portland. D'autres ciments sont obtenus en ajoutant à cette phase de broyage divers constituants : Laitier granulé de haut fourneau, cendres volantes, fillers, schistes calcinés, des scories volcaniques qui sont de matériaux pouzzolaniques.

Le procédé de fabrication est représenté par la figure 1.

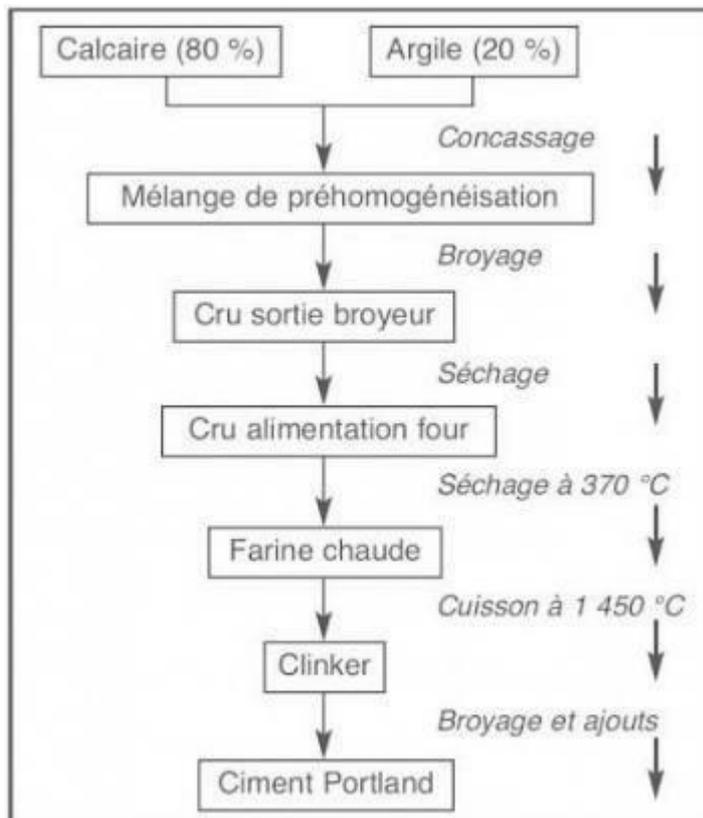


Figure 1.1:

Figure 1. Schéma du procédé de fabrication du ciment Portland.

1.1.4. Catégories de ciment portland

Les ciments peuvent être classés en fonction de leur composition ou en fonction de leur résistance à la compression (NF EN 197 1).

CHAPITRE I: CIMENTS PORTLAND

1.1.4.1. Classification en fonction de leur composition

En fonction de la composition, il existe cinq grands types de ciment portland chacun à des applications bien spécifiques. On distingue principalement :

- **Les ciments CPA : CEMI**

Les ciments portland artificiels, contiennent au moins 95% de clinker et au plus 5% de constituants secondaires (gypse et ajouts) ;

- **Les ciments CPJ : CEMII**

Les ciments portlands, composés contiennent au moins 65%de clinker et au plus 35% d'autres constituants et sont les plus utilisés ;

- **Les ciments CHF : CEMIII**

Les ciments de haut fourneaux, contiennent 60 à75% de laitier de hauts fourneaux ;

- **Les ciments CPZ : CEMIV**

Les ciments pouzzolaniques, ont une teneur en clinker qui varie de 45 à 90%

- **Les ciments CLC : CEM V**

Les ciments au laitier et aux cendres, sont composés de 20 à 64% de clinker, de 18 à 50% de cendres volantes et de 18 à 50% de laitier haut-fourneau.

1.1.4.2. Classification en fonction de leur résistance à la compression

Les ciments sont également classés en fonction de leurs utilisations.il existe quarte classes majeures :

- Les ciments de classe 35 utilisés en maçonnerie légère et ne supporte pas de fortes contraintes;
- Les ciments de classe 45 utilisés dans les constructions en béton armé pour réaliser des structures de bâtiments;
- Les ciments de classe 55 et CHP (ciment de haute performance) qui servent principalement aux gros travaux de génie civil et aux pièces en béton armé devant supporter des fortes contraintes.

1.1.5. Pâte de ciment Portland

La pâte de ciment est composée de ciment anhydre et d'eau. Elle joue un rôle très important car elle permet de consolider les squelettes granulaires du béton. Elle est l'un

CHAPITRE I: CIMENTS PORTLAND

des paramètres qui influencent la qualité, le prix et les propriétés mécaniques du béton. Les caractéristiques principales de la pâte de ciment sont :

- **La consistance**

Qui est sa plus ou moins grande fluidité. Elle évolue au cours du temps. Pour pouvoir étudier la consistance en fonction des différents paramètres, il faut pouvoir partir d'une consistance qui soit la même pour toutes les pâtes étudiées.

- **La stabilité**

Permet d'apprécier l'augmentation de volume.

- **Le temps de prise**

Qui est la propriété qu'ont les liants hydrauliques de passer d'une consistance fluide à une consistance visqueuse quand ils sont associés à de l'eau. Il dépend de plusieurs paramètres et il varie suivant la composition chimique et la finesse de mouture du ciment étudié ; il dépend aussi de la température ambiante. Sa mesure consiste à suivre l'évolution de la consistance normalisée à l'aide de l'appareil de Vicat équipé d'une aiguille de 1,13 mm de diamètre.

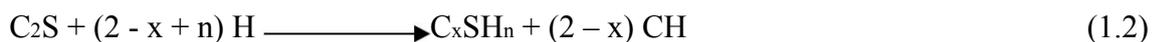
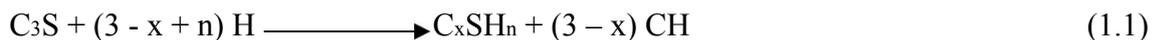
- **Les résistances mécaniques**

Elles doivent être suffisantes en compression, en flexion et peuvent être améliorées grâce à un bon malaxage de la pâte.

1.6. Hydratation du ciment

1.6.1. Réactions et produits d'hydratation

L'hydratation du ciment est un ensemble de réactions chimiques exothermiques et thermoactives. Au contact de l'eau, les silicates s'hydratent (réaction de dissolution) pour produire de silicates de calcium hydratés et plus communément appelé C-S-H ainsi que de la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ notée CH) selon les équations générales (1.1) et (1.2). Les C-S-H sont des hydrates amorphes (d'où le nom du gel) qui donnent sa résistance au béton.



Avec un rapport $x = \text{C/S}$ variant globalement entre 0,8 et 2. En général, on retient un rapport C/S (x) proche de 1,7 pour décrire les C-S-H non dégradés formés dans une solution saturée en hydroxyde de calcium après 24heures, ce qui conduit à des équations simplifiées d'hydratation. Equations (1.3) ET (1.4).



CHAPITRE I: CIMENTS PORTLAND



Mais en réalité, le rapport C/S évolue à mesure de l'hydratation et en fonction de la localisation des C-S-H. Durant les premières secondes du contact entre le ciment et l'eau, la dissolution de l'alite et de la bélite fournit des ions Ca^{2+} , $H_2SiO_4^{2-}$ et OH^- qui précipitent pour former des C-S-H d'un rapport C/S proche de 1,1 en périphérie des anhydres (Regourd et al.1980). Ensuite, deux types de C-S-H se forment avec des rapports

C/S plus élevés à mesure que l'hydratation progresse : les C-S-H externes et les C-S-H internes. La porosité de la première couche de C-S-H conduit à la formation de C-S-H plus denses à l'intérieur de cette première frontière alors que des C-S-H externes, en forme d'aiguilles moins denses se développent. La figure montre la formation du gel C-S-H et les cristaux de portlandite.

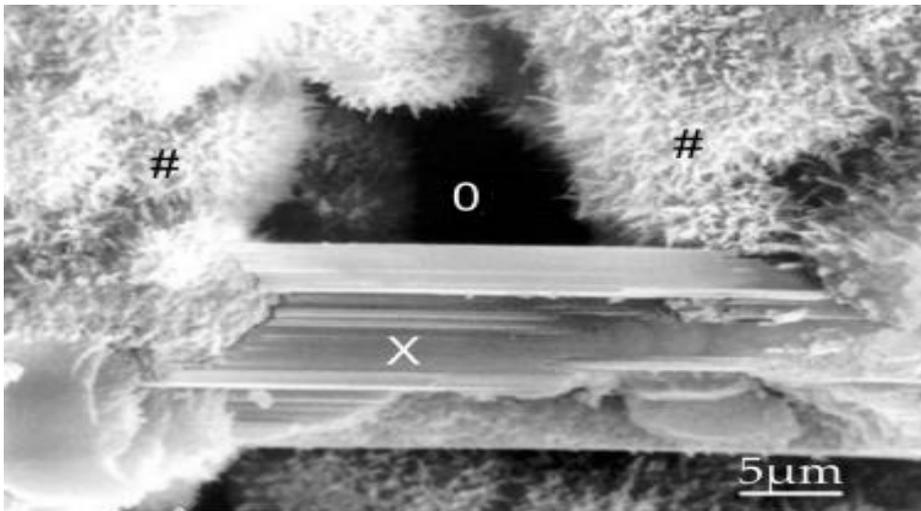


Figure 2. Structure du gel de C-S-H (#) et les cristaux de portlandite (x) observés au MEB.

De la portlandite est aussi créée lors de l'hydratation des silicates. Elle représente 10 à 20 % du volume des hydrates. Elle précipite dans la solution interstitielle et remplit la porosité capillaire en prenant la forme de cristaux hexagonaux pouvant être massifs (jusqu'à plusieurs dizaines de micromètres). Comme elle contient une quantité importante de calcium dans sa structure, elle est plus soluble que les C-S-H et peut être dégradée lors des différentes attaques chimiques que subit le béton. Les réactions des deux autres constituants majeurs sont plus complexes. Dans l'eau pure, l'hydratation des aluminates conduit à la formation rapide de plusieurs hydrates binaires autour des grains de ciment: l'aluminate bicalcique hydraté (C_2AH_8), l'aluminate tricalcique hydraté (C_3AH_6) et

CHAPITRE I: CIMENTS PORTLAND

L'aluminat tétracalcique hydraté (C₄AH₁₃). Ils perturbent alors la précipitation des silicates et provoquent, en plus, une rigidification précoce du béton nuisant à sa mise en œuvre. Avec l'addition de gypse (réalisée pour tous les ciments commerciaux), l'apport en ions sulfate modifie les réactions. Des cristaux d'ettringite (trisulfo-aluminat de calcium hydraté, C₆AS₃H₃₂) sont aussi formés en périphérie des grains de ciment (équation (1.5)). Ils forment des aiguilles sur lesquelles les C-S-H peuvent nucléer (Scrivener, 1984) figure I.3. Une fois la source de sulfate épuisée, l'ettringite notée aussi

AFt se dissout pour former du monosulfo-aluminat de calcium hydraté (C₄ASH₁₂) qui est plus stable et se présente sous forme de plaquette hexagonale selon l'équation (1.6). L'ettringite peut toutefois réapparaître dans le béton et être la cause de sérieuses dégradations lors d'attaques sulfatiques (réactions sulfatiques interne et externe).

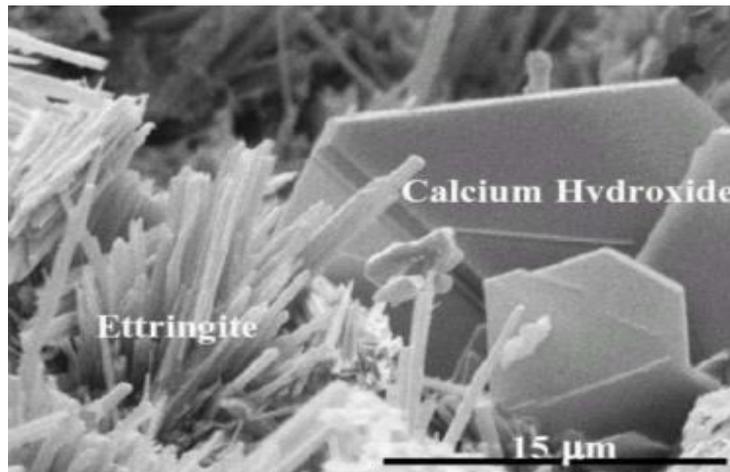
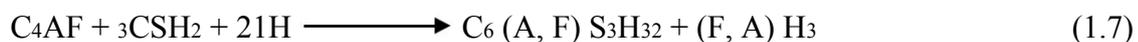


Figure 3. Morphologie des cristaux d'ettringite et de portland observés au MEB (Stutzman2003) [8].

Enfin, l'hydratation de l'alumino-ferrite tétra calcite est similaire bien que plus lente. La différence majeure est que l'alumine peut être remplacée par de l'oxyde ferrique. Les équations (1.7) et (1.8) décrivent le processus d'hydratation de l'alumino-ferrite tétracalcite en présence de gypse donnant respectivement naissance aux phases nommées AFt et AFm ("t" pour trisulfate et "m" pour monosulfate). (A, F) (resp. (F, A)) indique de l'alumine avec une substitution variable par de l'oxyde ferrique (resp. De l'oxyde ferrique avec une substitution variable par de l'alumine).



CHAPITRE I: CIMENTS PORTLAND



Etant donné que les C_3A et les C_4AF sont intimement mélangés, une part d'oxyde ferrique non négligeable est généralement présente dans les produits d'hydratation de l'aluminate tricalcique et l'alumino-ferrite tétracalcique. Ainsi, dénommer ces produits d'hydratation AFt ou AFm plutôt que ettringite ou monosulfo-aluminate est plus approprié. De ce fait, la confusion des termes est généralement faite.

1.6.2. Cinétique de l'hydratation

L'hydratation du ciment est un ensemble de réactions complexes chaque phase minéralogique réagit à sa propre manière cinétique. Du fait de son caractère exothermique, l'hydratation peut être suivie par la courbe d'évolution du flux thermique. De même, la courbe d'évolution de la conductivité thermique permet d'obtenir des renseignements sur l'évolution de la composition de la solution interstitielle. Ces deux courbes sont présentées dans la figure 4

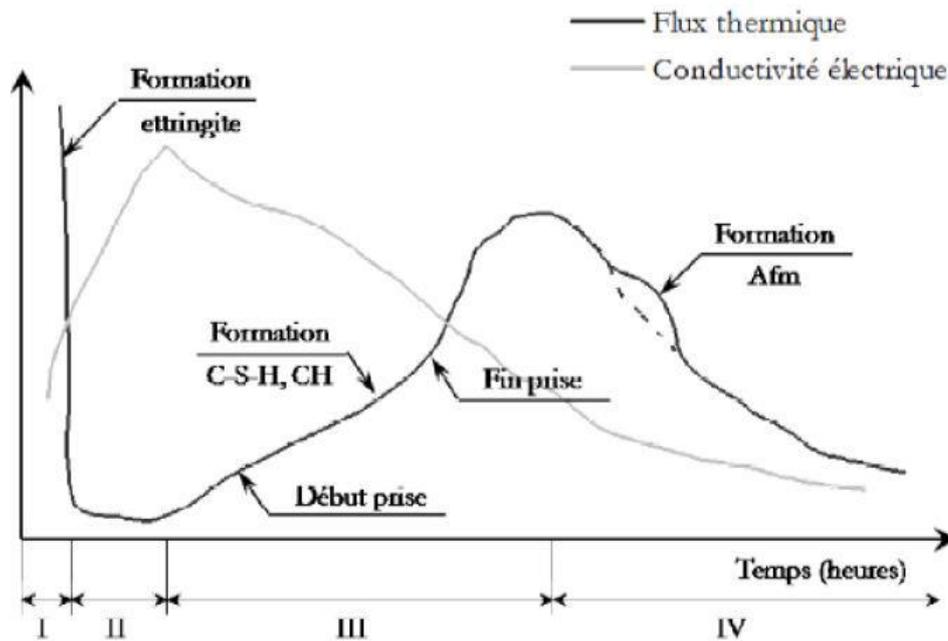


Figure 4. Evolution du flux thermique et de la conductivité électrique d'un ciment portland, Chanvillard (1999).

CHAPITRE I: CIMENTS PORTLAND

La figure 5 résume la cinétique du développement des différentes phases d'hydratées.

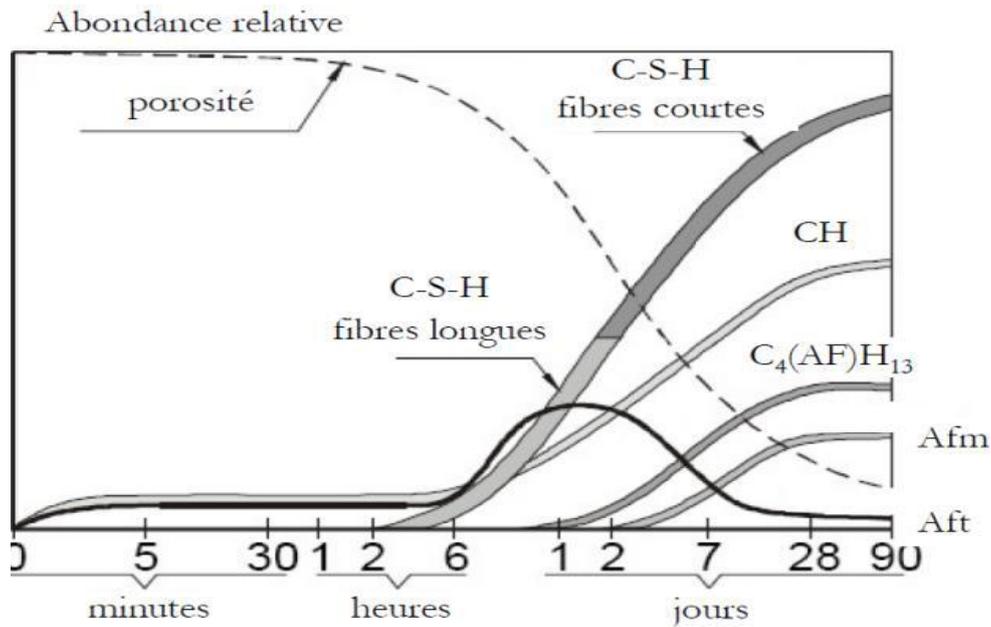


Figure 5. Formation des produits d'hydratation au cours du temps, Locher, (1976).

1.7. Utilisation du ciment portland

En générale la pâte pure de ciment est peu utilisée. On peut cependant l'utiliser :

- ✓ Pour les travaux souterrains pour le remplissage de grosses cavités ;
- ✓ En injection dans les failles et les grosses fissures dans les roches ;
- ✓ Pour le calage des voussoirs préfabriqués (dans la réalisation des tunnels) ;
- ✓ Pour les voiles d'étanchéités dans le sol (cas des barrages) par injection dans un squelette de granulats mis en place au préalable ;
- ✓ Pour le scellement de tirants d'ancrage, scellement et calage de machines ;
- ✓ Pour la consolidation des dalles ;
- ✓ Pour la réalisation des sols semi-rigides en injection dans les cas des puits de pétrole, etc. [5].

CHAPITRE II : GEOPOLYMERS

2. Le ciment géopolymère

2.6. Définition

Les géopolymères sont une classe de matériaux aluminosilicates semi-cristallins, généralement synthétisés à la température ambiante ou légèrement élevée par une réaction chimique entre une poudre d'aluminosilicate amorphe et une solution alcaline très concentrée [10].

2.7. Historique

Joseph Davidovits, chimiste Français, responsable d'un laboratoire de recherche textile à Saint-Quentin a été confronté dans ses activités au danger d'inflammabilité lié au port des blouses et des bas en nylon. L'horrible incendie du collège Edouard- Pailleron à Paris entre 1970 et 1973 est la preuve cruellement administrée que les matériaux de type polyester représentent un danger invraisemblable. Il était impératif d'installer sur le marché, des matériaux ininflammables. Dans l'industrie chimique, il était connu que cela est possible grâce à l'introduction de phosphines au sein du matériau. Cependant, les phosphines constituent des produits toxiques qu'il n'est pas convenable d'utiliser, sachant que leur emploi reviendrait à remplacer un mal par un autre [21].

Pour pallier ce danger, Davidovits décide de se lancer activement dans cette réflexion et crée sa propre société en 1972. Tout le problème est de parvenir à réaliser des matières plastiques qui ne brûlent pas et qui ne fassent pas appel à des produits carbonés. La solution est d'utiliser des éléments minéraux, telle la silice, mais à basse température.

C'est ainsi que Davidovits découvre qu'il existe des réactions minérales tout à fait similaires à certaines réactions en chimie organique appelées polymères minéraux [21]. Cette découverte conduit à la transformation à basse température des argiles pour la fabrication de panneaux de particules ininflammables. Mais le choc pétrolier issu des événements de 1973 remet tout en question. L'idée impose donc à Davidovits de s'orienter vers des applications plus pointues. Dans ses travaux, il met au point des matériaux formés de résine minérale ayant des propriétés liantes et pouvant résister aux températures allant de 1000 à 2000°C [10]. C'est ainsi qu'en 1979, il utilise le terme géopolymère pour qualifier ces polymères minéraux [9].

En 1980, cette propriété de stabilité thermique est utilisée pour la transformation des thermoplastiques. L'extension est alors opérée en vue de réaliser le formage superplastique d'aluminium pour lequel la gamme des températures est comprise entre

CHAPITRE II : GEOPOLYMERS

500 et 550 °C. Cette stabilité thermique oriente la recherche vers le secteur aéronautique [10].

En 1988, les travaux de Davidovits montrent que les recherches peuvent être orientées vers de nouvelles gammes de liants appelés ciments géopolymères, ce qui constitue une réelle alternative au ciment Portland. Les premiers géopolymères ont été synthétisés à partir d'un mélange d'argile kaolinique, de quartz et de sodium hydroxyde ou de potassium à basse température (150°C), et ont conduit aux matériaux solides ayant des propriétés mécaniques élevées. Cependant ces propriétés deviennent améliorées lorsque le kaolin est converti en metakaolin par calcination à 650-750°C pendant quelques heures. Les produits obtenus présentent des résistances au feu, des propriétés de dureté et de longévité exceptionnelle comme une roche naturelle. Pour leur synthèse, [11] suggèrent que les polymères inorganiques peuvent être synthétisés selon la réaction chimique :

$w\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{SiO}_2 \xrightarrow{<100^\circ\text{C}} w\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2+x)\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ Où w , x et y dépendent de la composition de la solution alcaline et z est le degré d'hydratation. Cependant le mécanisme de cette réaction n'est pas connu, ce qui conduit Davidovits (1991) à proposer un processus qui fait intervenir les réactions de polycondensation des monomères (ions orthosialates).

2.8. Terminologie et chimie des géopolymères

Les géopolymères résultent d'une réaction chimique entre les matériaux aluminosilicates et les solutions alcalines concentrées, encore appelées solutions activante. Pour désigner les géopolymères on utilise le nom chimique poly(sialate) qui est une abréviation de silice-oxo-aluminate et le réseau sialate est constitué des tétraèdres Si_4 et AlO_4 liés alternativement par la mise en commun de tous les atomes d'oxygène [4]. La figure présente la structure de base du réseau sialate.

CHAPITRE II : GEOPOLYMERS

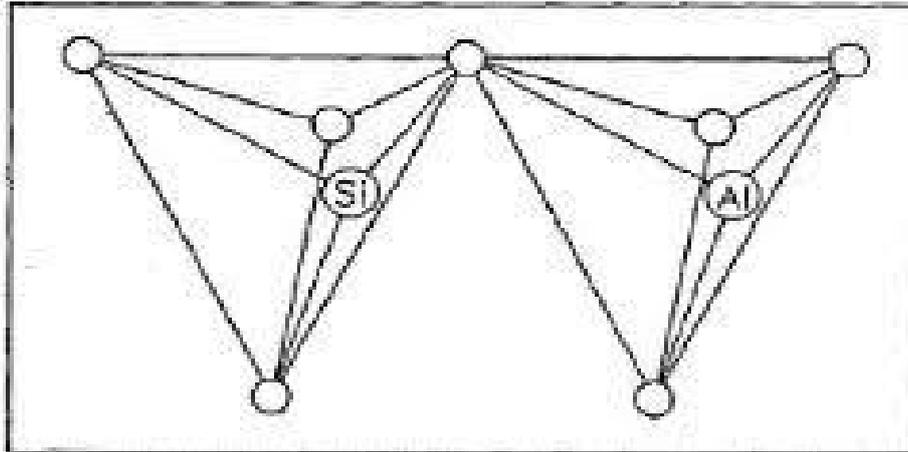


Figure 6. Structure de base du réseau sialate(tétraèdre AlO_4 et SiO_4).

Les poly (sialates) ont pour formule empirique : $M_P\{(SiO_2)_z AlO_2\}_P \cdot W$
 H_2O . Où : M désigne un cation,

P est le degré de polymérisation,

W décrit l'hydratation du composé,

Z est le rapport molaire Si/Al et peut être 1 ; 2 ou 3.

La figure suivante présente quelques séquences d'occupation des sites tétraédriques et la nomenclature basée sur le rapport molaire Si/Al correspondant. La valeur de ce rapport influence à la fois la structure des géopolymères et leurs propriétés physico-chimiques.

Selon certains auteurs [12], la consolidation résulterait soit de la formation d'un gel géopolymérique homogène soit de l'existence d'un hydrogel (gel colloïdal dans un milieu aqueux) jouant le rôle de liant. En fonction de z un géopolymère peut prendre l'une des trois formes de base :

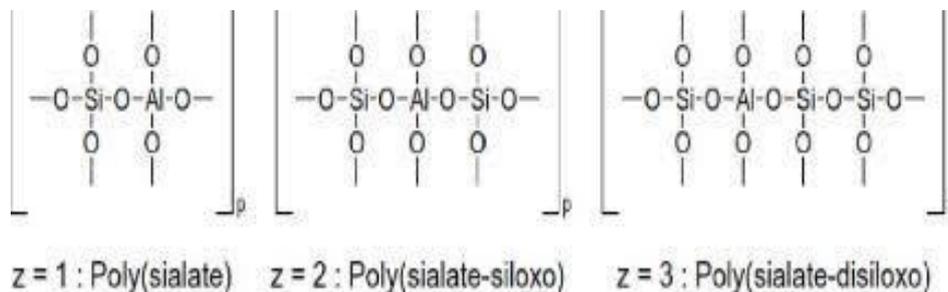


Figure 7. Structure des poly(sialates).

Poly(sialate) Si/Al=1: Ils sont des polymères en chaîne et en cycle qui résultent de lapolycondensation des monomères : ortho-sialate $(OH)_3-Si-O-Al-(OH)_3$.

Poly(sialate-siloxo) Si/Al=2: Ils sont considérés comme étant le résultat de lacondensation de l'ortho-sialate avec l'acide ortho-silicique $Si(OH)_4$.

CHAPITRE II : GEOPOLYMERS

Poly(sialate-disiloxo) Si/Al=3: Ils sont considérés comme étant le résultat de la condensation de l'ortho-sialate avec deux molécules acides ortho-silicique $\text{Si}(\text{OH})_4$.

Les poly(sialates) et les poly(sialate-siloxo) sont synthétisées selon le procédé sol-gel. Ils sont utilisés pour immobiliser les déchets toxiques, et pour la construction des infrastructures. Les poly(sialate-disiloxo) sont utilisés comme réfractaires de revêtement des matériaux composites [4].

La structure sialate comporte une charge négative qui est compensée par un cation, tels que: Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , NH_4^+ ou H_3O^+ [4]. Les poly (sialates) n'autorisent pas la formation des liaisons Al-O-Al. Bien qu'elles soient thermodynamiquement défavorables; elles ne sont pas impossibles [14]. Quelque temps après que Davidovits ait utilisé la nomenclature poly (sialate) pour décrire la structure des géopolymères, de nombreuses études sur les zéolites et les minéraux aluminosilicates ont été menées. Une nouvelle notation a été introduite par Engelhardt, pour décrire les squelettes des aluminosilicates alcalins: la notation $Q^n(m\text{Al})$, où n est le nombre de coordination de l'atome central de silicium (Si) avec des atomes de Si ou d'aluminium (Al) comme seconds voisins, m étant le nombre de Al second voisin, avec $0 \leq m \leq n \leq 4$. [14]. La figure 3 présente la structure de base tridimensionnelle de la notation $Q^n(m\text{Al})$.

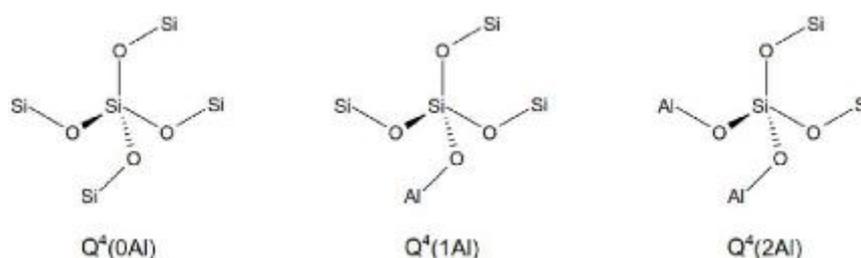


Figure 8. Structure de base tridimensionnelle de la notation $Q^n(m\text{Al})$ [14].

Les géopolymères ont une structure amorphe ou cristalline selon la température de condensation du matériau. Ainsi, les matériaux amorphes sont obtenus aux températures variant de 20 à 90°C alors que les polymères cristallins s'obtiennent pour les températures variant de 150 à 200°C; ces derniers ont une structure semblable à celle des zéolites A. Un modèle de structure proposé par Barbosa [15] est donné par la figure suivante :

CHAPITRE II : GEOPOLYMERS

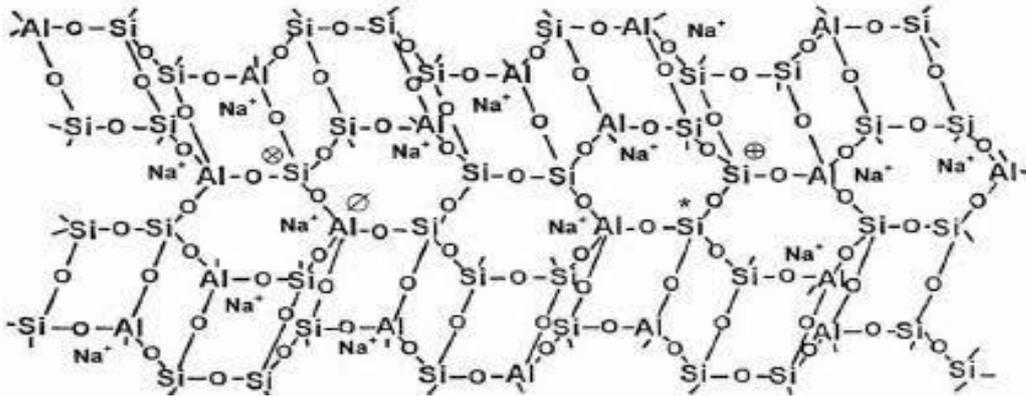
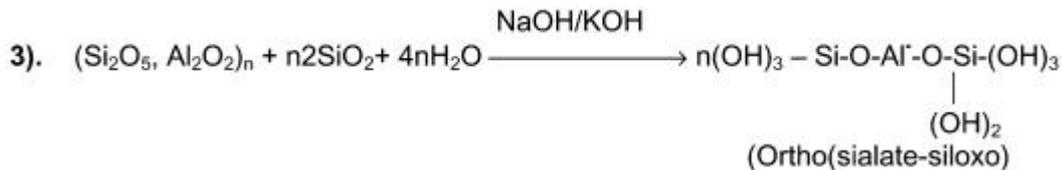
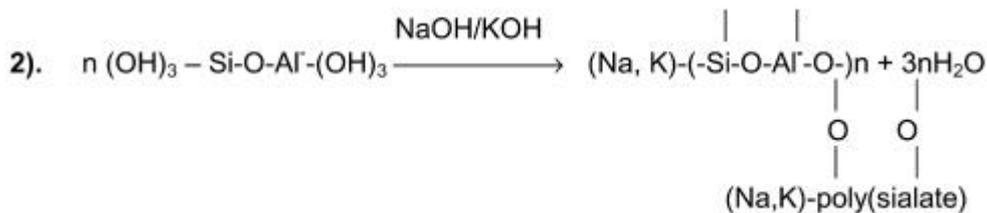
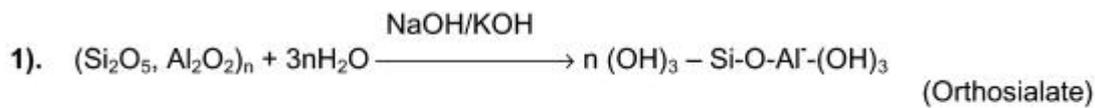


Figure 9..Structure des géopolymères proposée par Barbosa et al (2000) [15].



Cette réaction peut être sectionnée selon trois principales étapes : la dissolution/ hydrolyse ; le transport, l'orientation ou encore la condensation des ions précurseurs en monomères (la diffusion, la polymérisation, la formation du gel) et la polymérisation/polycondensation des monomères en structure polymérique. La cinétique de chaque étape dépend du type d'aluminosilicate, du type de solution alcaline, de la concentration en silicate, en alcali et de la quantité d'eau utilisée lors de la préparation de la liqueur liante (Xu et van Deventer, 2000 ; Xu, 2002). Ces trois étapes peuvent être décrites ainsi qu'il suit :

La dissolution du matériau aluminosilicate par action des ions hydroxyle: La géopolymérisation commence avec hydratation du matériau aluminosilicate. S'ensuit la phase de dissolution, c'est-à-dire la rupture des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al pour former des précurseurs réactifs $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$ et $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ dans la solution, ce qui se traduit par l'équation suivante (Xu et van Deventer (2000) ; Xu (2002)) :

CHAPITRE II : GEOPOLYMERS



Cette dissolution est concomitante à la gélification de l'aluminosilicate.

Le transport, l'orientation ou encore la condensation des ions précurseurs en monomères : Les précurseurs aluminosilicates dans la solution alcaline sont mobiles et se comportent de manière thermodynamiquement stable, avant d'être gélifiés. La condensation se produit entre les ions aluminates et les espèces silicatées formées et dépend de la concentration du silicium dans le milieu. Si le mélange est fait avec un rapport faible de Si /Al = 1, la condensation se produit entre l'ion aluminate et les espèces silicatées ; on obtient un polymère appelé poly(sialate) ; pour un rapport Si/Al >1, les espèces silicatées formées par réaction avec la silice ont tendance à former les oligomères silicatés et ces derniers se condensent à leur tour avec l'ion aluminate pour former un réseau 3D rigide de poly(sialate-siloxo) ou poly(sialate-disiloxo).

La polymérisation /polycondensation des monomères en structure polymérique : Lors de la réaction de polycondensation, les oligomères formés se condensent pour donner un réseau tridimensionnelle (3D) de poly (sialate-siloxo) et poly (sialate-disiloxo). Lorsque la concentration en précurseur devient supérieure à la concentration de saturation, la polymérisation des Al^{3+} et Si^{4+} est immédiate.

2.9. Matières premières utilisées pour élaborer les géopolymères

Pour la synthèse des géopolymères, l'on utilise essentiellement deux types de matière première : les matériaux aluminosilicates et les solutions alcalines.

2.9.1. Matériaux aluminosilicates

Les matériaux aluminosilicates utilisés pour l'élaboration des géopolymères doivent être riches à la fois en silice (SiO_2) et en alumine (Al_2O_3). Leur choix dépend de plusieurs facteurs parmi lesquels la disponibilité, le coût et le type d'application. Ces matériaux peuvent être naturels ou synthétiques ou résidus d'exploitation industrielle).

L'amorphisation de certains matériaux conduit aux produits présentant une forte résistance à la compression comparée à celle des produits obtenus à partir des matériaux non amorphisés (argile kaolinitique et certains minéraux naturels). Parmi les matériaux aluminosilicates les plus utilisés nous avons :

CHAPITRE II : GEOPOLYMERS

a. Le kaolin

Les kaolins sont des roches composées en grande partie des minéraux du groupe du kaolin, qui sont la Kaolinite, l'Halloysite, la Dickite et la Nacrite ($d=7\text{\AA}$). Le minéral le plus commun des kaolins est la kaolinite. Sa formule moléculaire théorique est $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_5$.

b. Les scories volcaniques

La structure morphologique de type vacuolaire des scories volcaniques, ainsi que leur forme déchiquetée

c. Le metakaolin

Obtenu par amorphisation des argiles kaoliniques entre 500 et 800°C. Le traitement au-delà de 950°C conduit à la formation d'un matériau qui a une structure cristalline de type spinelle Al ou celle de la mullite. La metakaolinite est une bonne source d'alumine et de silice. Elle a une grande réactivité au contact des solutions alcalines et peut être utilisée pour mieux comprendre le mécanisme de la géopolymérisation [15], cette réactivité est liée à l'état de désorganisation de son réseau cristallin.

d. Les cendres volantes

Elles sont recueillies dans les centrales thermiques fonctionnant au charbon et sont généralement utilisées pour la finesse de leurs particules, ce qui accroît leur activité. La teneur en aluminosilicate doit être comprise entre 40-90% de particules d'un diamètre équivalent inférieur à 45 μm [19].

e. Le laitier granulé de haut fourneau

C'est un sous-produit de l'industrie métallurgique ayant des propriétés hydrauliques, il est obtenu par refroidissement rapide de certaines scories fondues provenant de la fusion du minéral de fer dans le haut fourneau, il est composé principalement de silicates, aluminosilicates et de silicate de sodium. Le laitier granulé de haut fourneau est généralement utilisé pour produire du ciment géopolymère.

f. L'alumine

CHAPITRE II : GEOPOLYMERS

L'alumine se trouve dans la nature sous forme de minéral comme la bauxite, la bayérite, le corindon, la diaspore et la gibbsite. Elle a principalement deux types d'états cristallins et existe sous plusieurs formes :

α - Al_2O_3 ou corindon est la forme pure obtenue par calcination de γ - Al_2O_3 à température élevée (au-dessous de 1500°C) ; est très cristallisée thermodynamiquement stable et faiblement soluble dans une solution alcaline concentrée ;

β - Al_2O_3 est un produit à base d'alumine contenant 3 à 5% d'oxyde de sodium (Na_2O . Al_2O_3) avec de très faible quantité de silice et d'oxyde de fer qui favorise le frittage. γ - Al_2O_3 est un mélange de Boehmite et Bayérite, elle est obtenue à des températures inférieures à 1400°C . γ - Al_2O_3 est beaucoup plus réactive vis-à-vis de l'eau, de l'acide et des bases fortes. Elle peut être incorporée dans certaines matières premières pour modifier le rapport Si/Al dans le matériau aluminosilicate et compense ainsi le déficit en oxyde d'aluminium.

2.9.2. Solutions alcalines

La solution alcaline la plus utilisée pour l'élaboration des matériaux géopolymères est le mélange d'une solution aqueuse de sodium ou de potassium hydroxyde, le sodium silicate ou le potassium silicate. Le type de solution alcaline joue un rôle très important dans la synthèse des géopolymères. La réaction est rapide lorsque la solution alcaline contient à la fois le sodium et/ou potassium silicate et la solution d'hydroxyde alcalin comparée à celle ne contenant que de l'hydroxyde alcalin [4]. En outre, les études faites sur plusieurs matériaux montrent que la solution aqueuse de sodium hydroxyde produit une meilleure dissolution de l'aluminosilicate que celle de potassium hydroxyde.

En chimie de synthèse géopolymère, les cations N^+ en milieu basique sont connus pour accroître la dissolution de la phase amorphe en association avec des monomères de silicate alors que les cations K^+ augmentent la croissance du gel par association avec de plus gros anions aluminosilicates. Ce comportement a été montré par van Deventer [10] pour les géopolymères. La dissolution des précurseurs d'aluminium et de silicium est plus importante en présence de cations Na^+ qu'en présence de cations K^+ . Par contre, le degré de formation de gel dans les géopolymères à base de potassium est plus important que dans ceux obtenus à partir de sodium. Duxson suggère que les alcalis utilisés jouent un rôle très important car ils équilibrent la charge négative des ions précurseurs $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$ et $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ après dissolution du matériau aluminosilicate. Par ailleurs, les matériaux aluminosilicates qui ont un pourcentage élevé en CaO tendent à réagir plus rapidement

CHAPITRE II : GEOPOLYMERS

car la vitesse de dissolution de l'oxyde de calcium est plus grande que celle des oxydes de silicium et d'alumine. Ainsi, lors de la dissolution, le précipité Ca(OH)_2 se forme, ce qui conduit à la formation du CSH (silicate de calcium hydraté) dans la matrice du géopolymère. Un matériau aluminosilicate contenant un taux élevé en CaO est dissout dans une solution alcaline et conduit à la formation d'un mélange de CSH et de gel géopolymère [14]. Cependant, la formation et la contribution du gel est différente suivant la concentration de la solution alcaline. Si la concentration de la solution alcaline est faible, le CaO se dissout facilement pour former le CSH. Au contraire, une concentration élevée de la solution alcaline retarde la dissolution du CaO.

2.10. Méthodes de caractérisation des géopolymères

2.10.1. Diffraction des rayons X :

C'est une technique de base pour la caractérisation des matériaux. La diffraction des rayons X permet la détermination des phases cristallines des matériaux. Cette méthode n'est applicable qu'à des matériaux composés d'un nombre relativement important de cristaux aux orientations non préférentielles (céramiques, roches et monocristaux). L'état cristallin est caractérisé par la répartition tri périodique dans l'espace d'un motif atomique.

Cette répartition ordonnée constitue des plans parallèles et équidistants que l'on nomme plans réticulaires (h k l). Les distances interréticulaires sont de l'ordre de 0.15 à 15 Å et dépendent de la disposition et du diamètre des atomes dans le réseau cristallin. Elles sont constantes, caractéristiques du cristal et peuvent être calculées grâce à la diffraction de rayons X. Un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle qui frappe un cristal est diffracté dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires chaque fois que la condition ou loi de Bragg est réalisée :

$$n\lambda = 2d \sin\theta \text{ où}$$

n : ordre de diffraction ;

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X ;

d : la distance entre deux plans réticulaires ;

θ : angle d'incidence des rayons X.

Pour que la diffraction se produise, il faut que les ondes diffractées par les différents plans soient en phase, c'est à dire que la différence de marche des rayons rencontrant ces plans

CHAPITRE II : GEOPOLYMERS

soit égale à un nombre entier. Dans ce cas, l'angle suivant lequel le faisceau de rayons X est dévié est égal à l'angle d'incidence θ et est caractéristique de la distance interplanaire ou inter réticulaire d . Si l'on connaît la longueur d'onde λ du faisceau de rayons X, on peut mesurer à partir de l'angle θ l'équidistance d et ainsi identifier la nature du cristal

[20]. La position en 2θ est convertie en distance inter réticulaire « d » par la loi de Bragg, afin d'avoir une valeur indépendante de la longueur d'onde des rayons X. L'intensité relative de chaque pic est exprimée en pourcentage, l'intensité relative la plus grande étant la hauteur du pic le plus intense. On constitue ainsi des bases de données, et le diagramme obtenu sur le produit inconnu est comparé à toutes les fiches des bases de données. La base de données la plus complète est la Powder Diffraction File (PDF) de l'ICDD (ex-JCPDS : Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

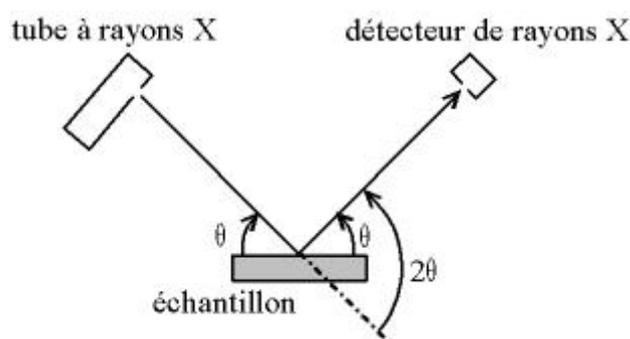


Figure 10.. Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires.

2.10.2. Spectrométrie Infrarouge a Transformé de Fourier :

L'absorption du rayonnement infrarouge (IR) résulte du changement des états vibrationnels et rotationnels de liaisons moléculaires. Elle permet de révéler la présence de groupements atomiques spécifiques dans une phase donnée. C'est donc un excellent moyen de détection des composés organiques et des structures minérales (Dean, 1995). Pour effectuer une analyse de spectrométrie infrarouge, on peut utiliser le mode ATR (Attenuated Total Reflectance) ou le mode transmittance. Le mode ATR est utilisé pour le suivi de la consolidation des matériaux. Cette expérience consiste à poser l'échantillon à analyser sur le cristal en diamant du module ATR. L'intérêt de cette technique est que

CHAPITRE II : GEOPOLYMERS

l'échantillon peut se trouver sous forme liquide ou solide. Dans le cas du mode de transmission, une masse de 1 à 4 mg de produit préalablement étuvé à 110 °C est mélangée à 100 mg de KBr déshydraté. Après broyage, le mélange est pressé à l'aide d'une presse jusqu'à 7 tonnes pour obtenir une pastille.

2.10.3. Microscopie Electronique à Balayage

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) permet d'étudier la morphologie de la surface des échantillons. Elle permet d'observer des surfaces jusqu'à une échelle nanométrique. Le fonctionnement du microscope électronique à balayage est basé sur l'interaction forte entre les électrons secondaires émis et rétro diffusés qui permettent de reconstituer l'image de la surface de l'objet en haute résolution. Pour réaliser cette analyse, l'échantillon doit être métallisé avant son introduction dans la chambre d'analyse pour éviter une accumulation de charge importante à la surface du matériau et de réduire la profondeur de pénétration du faisceau, améliorant ainsi la qualité de l'image. Le microscope électronique à balayage est équipé d'un système complet de microanalyse (détecteur EDS ou WDS) et utilisé pour l'analyse chimique et la cartographie de certains échantillons. Cette analyse consiste à étudier les rayonnements X des atomes constituant l'échantillon. Le faisceau électronique traversant l'échantillon provoque l'ionisation d'atomes et ce dernier émet des rayons X lors de sa désexcitation. L'énergie du rayonnement émis est caractéristique de la nature chimique de l'échantillon et permet de faire une analyse élémentaire, c'est-à-dire de savoir quels sont les atomes présents dans l'échantillon. Cette analyse peut être quantifiée à l'aide de modèles qui prennent en compte l'absorption, la fluorescence, les caractéristiques matérielles, etc. et qui permettent de connaître la proportion de chaque élément dans la zone observée. Cette analyse n'est cependant pas dépourvue d'artefacts, les détecteurs ne mesurant pas seulement les rayons X venant de la zone irradiée mais aussi des alentours. La résolution spatiale est de quelques nanomètres ce qui permet alors d'effectuer des cartes de la composition. Cependant la résolution spectrale n'est pas aussi bonne qu'une analyse en perte d'énergie ou qu'une analyse dispersive en longueur d'onde (WDS), ceci est dû au principe de fonctionnement du détecteur.

CHAPITRE II : GEOPOLYMERS

2.10.4. Analyse thermique

Une substance soumise à un traitement thermique peut subir des transformations de phase, une modification de structure, une décomposition, une variation de volume, etc. L'analyse thermique permet d'observer ces modifications en fonction de la température. Parmi les techniques mises en œuvre, on peut citer l'analyse thermique différentielle (ATD), l'analyse thermogravimétrique (ATG), calorimétrie différentielle à balayage et l'analyse dilatométrique.

2.10.4.1. Analyse Thermique Différentielle (ATD)

Consiste à suivre l'évolution de la différence de température (ΔT) entre l'échantillon étudié et un corps témoin inerte, c'est-à-dire dépourvu d'effets thermiques dans le domaine de température étudié. Cette technique est sensible aux réactions endothermiques ou exothermiques, à la cinétique rapide, aux minéraux et autres constituants des matériaux argileux. Les résultats des analyses ici ne dépendent que de la seule nature minéralogique des constituants. Ils sont aussi influencés par l'atmosphère de chauffage, la conductivité thermique de l'échantillon et celle de la référence, la nature du thermocouple, la vitesse de chauffe, la taille des particules et bien d'autres facteurs.

L'analyse thermique est la première méthode physique qui fut utilisée pour la recherche et la détection des changements de phases au cours de l'évolution d'un système chimique par variation de température. C'est une méthode calorimétrique, puisqu'elle met à profit les effets thermiques qui accompagnent ces changements. L'ATD s'appuie sur la mesure de la chaleur libérée ou absorbée par la matière au cours des transformations physico-chimiques. En dehors de l'aspect identification des espèces, l'ATD rend des services dans l'étude des comportements des minéraux vis-à-vis de la chaleur.

2.10.4.2. Analyse Thermique Gravimétrique (ATG)

Est une technique d'analyse qui consiste à enregistrer les variations de masse au cours d'un cycle thermique, liées à des réactions chimiques ou à des départs d'eau de constituants volatils adsorbés ou combinés dans un matériau. Les températures où interviennent ces pertes de masses constituent des informations complémentaires à celles obtenues par ATD pour l'identification des phénomènes physico-chimiques impliqués.

CHAPITRE II : GEOPOLYMERS

Ces deux types d'analyses thermiques sont souvent effectués simultanément dans le même appareil.

2.10.5. Distribution granulométrique

La granulométrie est l'étude de la distribution de la taille des particules d'un matériau. Cette technique repose sur un modèle où les particules sont supposées être sphériques. Effet, c'est la seule géométrie caractérisable à partir d'une seule grandeur dans les trois dimensions. La granulométrie permet de définir la taille moyenne des particules élémentaires d'une poudre et de présenter sa distribution statistique. Les résultats donnés par une telle analyse apportent de nombreuses informations : la taille des particules, leur répartition en nombre, appelée distribution granulaire, l'étalement de cette distribution, la présence d'une ou plusieurs populations de grains qui souvent nécessite une déconvolution de la courbe obtenue. La détermination de la granulométrie par diffraction laser consiste à faire traverser l'échantillon par un faisceau de lumière monochromatique émis par un laser. La connaissance de la répartition de la lumière diffractée permet de déterminer la courbe granulométrique. Les granulomètres laser classiques autorisent une distribution de classes granulaires allant de 1 à 192 μm en 16 tranches, certains appareils permettent d'analyser les grains de 0.1 μm jusqu'à 315 μm .

2.10.6. Surface spécifique

L'état de division d'un produit solide peut aussi être quantifié par la valeur de sa surface spécifique, c'est à dire la valeur de la surface totale des grains contenus dans une unité de masse. On peut déterminer la surface spécifique d'un matériau par la perméabilité de Blaine ou par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller). Le perméabilimètre de Blaine est un appareil d'un maniement simple et rapide, très répandu dans l'industrie cimentière (ASTM, 1993). Le principe de la mesure de la surface spécifique de Blaine repose sur le fait que le temps nécessaire pour faire traverser une couche de poudre par un volume d'air donné est fonction de la surface totale des particules composant cette poudre (ASTM, 1993).

Le perméabilimètre de Blaine mesure la perméabilité à l'air d'une couche de poudre tassée selon une procédure définie, l'air étant à la pression atmosphérique et à température connue. La méthode BET est la plus courante pour la détermination de l'aire spécifique des matériaux en général. Le modèle de détermination par la méthode BET [Brunauer,

CHAPITRE II : GEOPOLYMERS

Emmett et Teller (1938)] est le plus utilisé pour décrire l'adsorption physique des adsorbats.

2.10.7. La prise

La prise et la propriété qu'ont les liants hydrauliques de passer d'une consistance fluide à une consistance solide quand ils sont associés à de l'eau. Cette propriété comprend le temps de début de prise et la fin de prise. Le temps de début de prise correspond à l'augmentation de la viscosité, ou raidissement de la pâte et une élévation de sa température, il peut se mesurer au moyen de l'aiguille normalisée, Appareil de VICAT selon la norme NF EN 196-3. Le début de prise correspond au temps écoulé depuis le gâchage jusqu'au moment où l'aiguille de l'appareil de Vicat s'arrête à une distance $d=1,13$ mm du fond de l'anneau de 40 mm de hauteur remplie de pâte pure de ciment. La fin de prise correspond au moment où l'aiguille ne s'enfonce plus dans l'anneau c'est-à-dire une transformation régulière et progressive de la pâte de ciment en un bloc rigide.

2.11. Structure des géopolymères

La majorité des géopolymères synthétisés à partir des diverses sources de matières premières, sont des mélanges de particules cristallines et/ou semi cristallines d'aluminosilicates avec un gel amorphe d'aluminosilicate [10]. Selon Davidovits, les géopolymères ont une structure macromoléculaire semblable à celle des zéolites; mais sans un ordre régulier sur une grande distance [4]. En se référant au modèle poly(sialate) proposé par Davidovits, le rapport atomique Si/Al influence la structure des géopolymères. Un ratio faible de Si/Al (1, 2, 3) confère un réseau 3D qui est très rigide.

L'augmentation du rapport Si/Al fournit un caractère polymérique au matériau (Institut Géopolymère, 2012). (La figure7) présente la structure proposée par Davidovits pour le géopolymère K-Poly (sialate-siloxo). Dans cet édifice, les tétraèdres SiO_4 et AlO_4 s'enchaînent de façon aléatoire en offrant une structure désordonnée qui possède des cavités occupées par des cations alcalins (Davidovits, 1994).

CHAPITRE II : GEOPOLYMERS

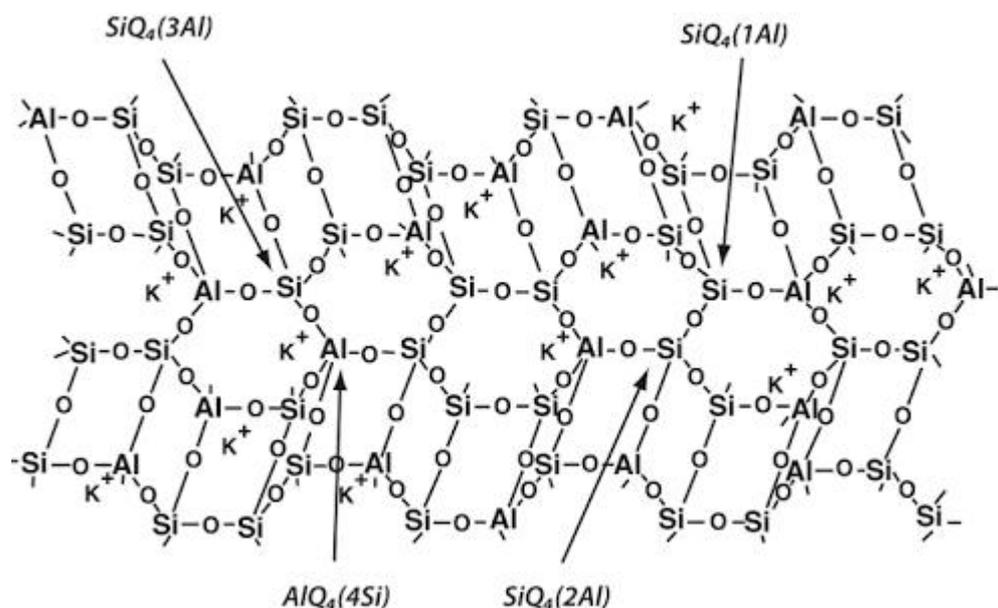


Figure 11. Structure proposée pour le géopolymère K-Poly(sialate-siloxo) (Davidovits, 1994).

2.12. Mécanisme de la géopolymérisation

Le mécanisme exact de la géopolymérisation demeure inconnu en raison notamment de la rapidité de la réaction. Toutefois, la plupart des auteurs s'accordent pour dire qu'il s'agirait d'un mécanisme de dissolution des composés initiaux utilisés (comme le metakaolin) suivie d'une polycondensation sous forme de gel.

Historiquement Glukhovsky a proposé son modèle dans les années 50 pour les systèmes silico-alumineux. Son mécanisme a ensuite été complété et amélioré notamment grâce aux études sur les zéolites. Le mécanisme général admis fait intervenir tout d'abord une dissolution des espèces puis une réorganisation avec des réactions de polycondensation donnant lieu à une consolidation. La figure présente une schématisation du mécanisme de géopolymérisation simplifié par Duxson [14]. En premier lieu, en milieu aqueux alcalin une étape de dissolution plus ou moins complète intervient avec la formation de monomères d'aluminates et de silicate par hydrolyse alcaline de l'aluminosilicate. Dans le cas d'un ajout d'une solution de silicate, la solution s'enrichit donc de nouveaux éléments.

Cette étape est un point clé de la géopolymérisation puisque c'est elle qui va produire des espèces en solution qui sont à l'origine de la formation de la structure. Les conditions d'équilibre de ces espèces donnent lieu à la formation de dimères puis d'oligomères en solution. En concentration suffisante les oligomères se lient par condensation puis le réseau se réorganise, conduisant à la construction d'un réseau tridimensionnel. Une partie

CHAPITRE II : GEOPOLYMERS

de l'eau reste piégée au sein du gel ce qui aura pour effet d'entraîner une porosité au sein du matériau final. Enfin différents paramètres peuvent influencer sur chaque étape et donc sur l'ensemble du mécanisme réactionnel.

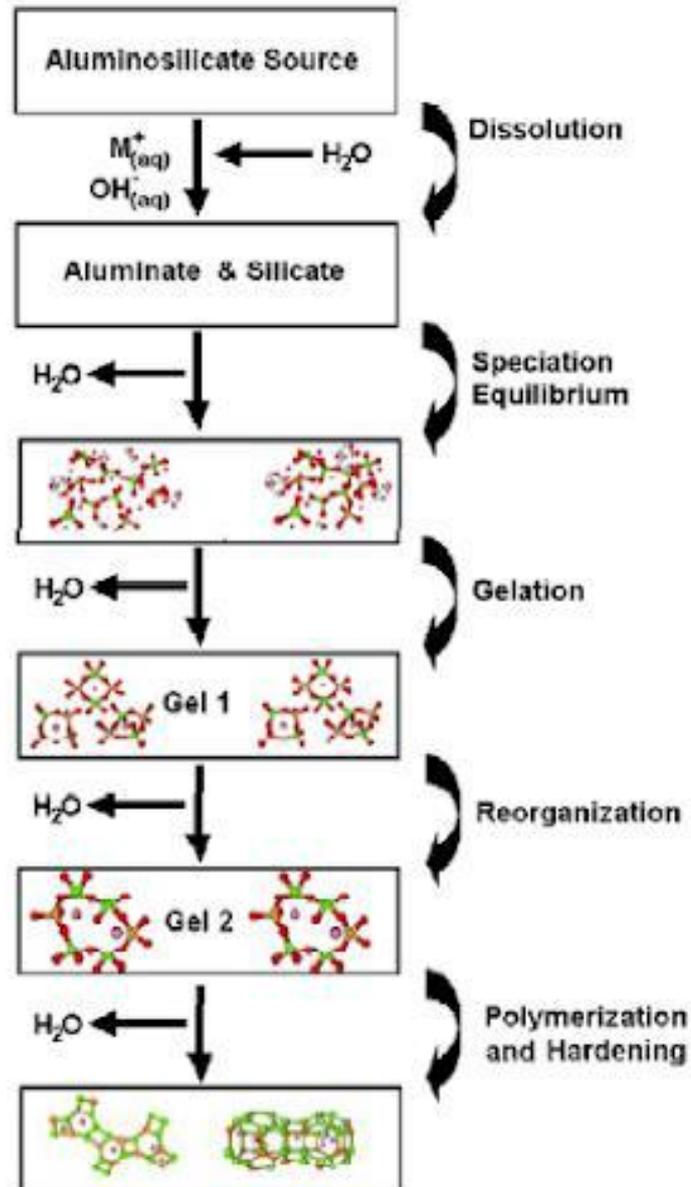


Figure 12.. Mécanisme générale de la géopolymérisation selon Duxson et al.

CHAPITRE II : GEOPOLYMERS

2.13. Facteurs influençant les propriétés des géopolymères

Ces dernières années, dans le souci de comprendre le mécanisme de la géopolymérisation, plusieurs études ont été menées sur les facteurs influençant les propriétés des géopolymères :

- **La température:**

La température est un accélérateur de réaction dans la géopolymérisation. Elle affecte significativement les résistances mécaniques, la durée de gâchage et le type de liquide alcalin [20]. Il a été montré qu'une température de traitement élevée et un temps de gâchage long donnent un matériau géopolymère avec une résistance à la compression élevée [14]. La teneur en eau et les conditions de calcination de l'argile kaolinitique affectent les propriétés des géopolymères. Cependant, un traitement à une température trop élevée fait apparaître des craquelures et a un effet négatif sur les propriétés chimiques et mécaniques du matériau [20]. Une étude similaire réalisée par Muniz-V a montré qu'il existe une température optimale de traitement (60°C) à laquelle les géopolymères présentent de meilleures propriétés mécaniques et physiques (Muniz-V et al, 2011).

- **Nature et concentration des solutions alcalines:**

L'étude statistique des paramètres permettant d'obtenir des géopolymères à base du metakaolin montre que la composition molaire des oxydes contenus dans le matériau aluminosilicate joue un rôle très important [22]. Ainsi, certains auteurs estiment que la composition optimale est obtenue lorsque le ratio $\text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2$ est de 0,25 et celui de $\text{H}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{O}$ de 10. Les effets du rapport molaire $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ sur la résistance à la compression et la microstructure des géopolymères à base du metakaolin activé par les alcalis ont été étudiés par plusieurs auteurs [25][26], Duxson a étudié l'évolution des propriétés mécaniques et de la microstructure des géopolymères à base de métakaolinite pour des rapports Si/Al compris entre 1,15 et 2,15. Il obtient une meilleure résistance à la compression pour un rapport Si/Al égale 1,90. Les analyses microstructurales montrent que les matériaux présentent une porosité importante et sont peu structurés pour $\text{Si}/\text{Al} \leq 1,40$, tandis que pour $\text{Si}/\text{Al} \geq 1,65$ les matériaux ont des pores de l'ordre du micron et sont plus homogènes

(Duxson, 2006). De Silva et al, Ont étudié le rôle de la silice (SiO_2) et de l'alumine (Al_2O_3) dans la cinétique de la géopolymérisation. Ils ont remarqué que le temps de prise augmente avec le ratio $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ (De Silva et al, 2007)

CHAPITRE II : GEOPOLYMERS

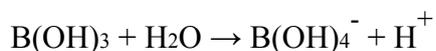
• Rapport massique solide/ liquide:

La résistance à la compression décroît lorsque le rapport massique solide/ liquide (S/L) augmente. Ce rapport est analogue au rapport eau/ciment lors de la fabrication des pâtes, mortiers et bétons à partir des ciments Portland. Les travaux de Yao et al. (2009) ont montré que lorsque le rapport S/L est grand, la viscosité de la pâte est faible et lorsque ce rapport est faible, la viscosité de la pâte est élevée et par conséquent, le degré de la réaction de polycondensation est élevé. D'autre part, Zuhua et al. (2009) ont montré que la vitesse de dissolution du matériau aluminosilicate est améliorée lorsque le rapport massique S/L est faible. Kong et al. (2007) ont montré que la résistance à la compression des géopolymères à base du metakaolin est optimale lorsque le rapport massique S/L est égal à 0,8 car ce rapport donne une bonne maniabilité de la pâte. Alors que la maniabilité de la pâte est faible lorsque ce rapport est plus grand que 0,8 et par conséquent, baisse les propriétés mécaniques du géopolymère.

2.14. Retardateur de la géopolymérisation

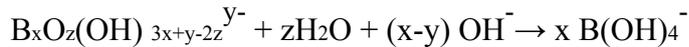
Barlet-Gouedard et al, ont identifié plusieurs retardateurs de la réaction de géopolymérisation. Il s'agit de composés à base de bore capables de retarder très fortement différents types de suspensions de géopolymères: le penta borate de sodium déca hydraté $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{O}_{16} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ et le tétra boraté de sodium déca hydraté $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (ou borax).

Les borates sont souvent ajoutés aux verres sodiques pour réduire leur température de fusion et maintenir une durabilité chimique. L'atome de bore comme celui d'aluminium est trivalent ; néanmoins comme le bore n'a pas d'orbitale d libre, il est trigonal et coplanaire avec une hybridation sp^2 dans la majorité des cas. Dans cette configuration, le bore a une lacune électronique selon la théorie de l'octet de Lewis, l'atome de bore trigonal est donc très électrophile et beaucoup plus susceptible de subir une attaque nucléophile que le silicium. Comme pour le silicium, les atomes de bore ne forment pas d'ions simples en solution. On observe une spéciation du bore en solution en fonction du pH. La formule la moins hydrolysée de bore aqueux est l'acide borique, $\text{B}(\text{OH})_3$. La principale réaction d'hydrolyse impliquant l'acide borique est la formation de l'ion borate, où le bore a une configuration tétraédrique avec hybridation sp^3 :



CHAPITRE II : GEOPOLYMERS

Les poly borates $B_xO_z(OH)_{3x+y-2z}^{y-}$ sont formés par réaction entre l'acide borique et les ions borates. Néanmoins, au-delà d'un pH 11 l'espèce $B(OH)_4^-$ est prédominante:



Barlet-Gouedard et al, utilisent comme source de silicate un sel de silicate non dissout mélangé sous forme de poudre au métakaolin. Le mélange est ensuite gâché par la solution de borate. Avec ce protocole, ils ont observé que l'ajout de borate allant jusqu'à 3% en masse des solides peut retarder la prise de moins d'une heure à plus de vingt heures. Avec le même protocole d'autres retardateurs ont été identifiés; il s'agit de composés phosphatés qui ont aussi un effet sensible sur la prise.

I.2.10. Propriétés des géopolymères:

Les tests faits par Davidovits (1944a), et Walla et Rangan (2006) ont montré que des ciments géopolymères possèdent de très grandes résistances mécaniques et se solidifient rapidement à la température ambiante ou peu élevée. Une résistance à la compression de l'ordre de 20 MPa peut être obtenue après 4 heures de séchage à 20 °C et de l'ordre de 70 à 100 MPa après 28 jours. Les ciments géopolymères ont un faible retrait (Duxson et al. 2007 ; Elimbi et al. 2011 ; Tchakoute et al.2013a ; Tchakoute et al. 2013b).

Ils ont la capacité de résister aux feux et aux agents atmosphériques, chimiques et biologiques pendant plusieurs dizaines de milliers d'années comme le granite, faible conductivité thermique (Duxson et al. 2007), encapsulation des métaux lourds (Yao et al. 2009; Cheng et al. 2012), temps de début de prise rapide (Elimbi et al. 2011; Tchakoute et al. 2013a; Tchakoute et al. 2013b). La teneur en alcalis ne présente aucun danger pour les ciments géopolymères comparée aux ciments Portland (Barbosa et al. 2005). Les propriétés des géopolymères peuvent être améliorées en faisant une adjonction des cendres volantes au metakaolin (Pacheco-Torgal et al. 2008).

2.15. Utilisation des géopolymères

Le rapport atomique Si/Al dans la structure du poly (sialate) détermine les propriétés et le domaine d'utilisation des matériaux géopolymères (Tableau I). Cette nouvelle génération de matériaux, qu'ils soient utilisés tels quels ou renforcés avec des charges trouvent déjà des applications dans certains domaines de l'industrie.

Ces applications se trouvent dans l'industrie automobile, aérospatiale, fonderies non ferreuses, métallurgie, génie civil, industries du plastique, gestion des déchets ultimes, art et décoration, restauration des bâtiments, etc. (Davidovits, 1988; Sindhunata, 2006;

CHAPITRE II : GEOPOLYMERS

Walla and Rangan, 2006), médecine (biomatériaux de comblements osseux) (Derrien, 2004).

Tableau 2. Application des géopolymères en fonction du ratio Si/Al dans la structure poly(sialate) (Institut géopolymère, 2012).

Classification	Structures des monomères	Utilisation
Poly (sialate) PS Si/Al =1	$M_n(-Si-O-Al-O-)_n$	Brique, céramique, protection anti-feu, isolation thermique, médecine.
Poly (sialate-siloxo) PSS Si/Al = 2	$M_n(-Si-O-Al-O-Si-O-)_n$	Ciment et béton à teneur faible en CO ₂ , encapsulation des déchets toxiques et radioactifs, résistance au feu.
Poly(sialate-disiloxo) PSDS Si/Al = 3	$M_n(-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-)_n$	Protection anti-feu (composite en fibre de verre), composite (résistance à la chaleur de 200 à 1000°C), équipement de fonderie.

2.16. Comparaisons entre ciments Portland et ciments géopolymères

Les ciments Portland et les ciments géopolymères se différencient selon les caractéristiques suivantes :



Matière première abondante

Tout composé pouzzolaniques ou aluminosilicate qui se dissout rapidement dans une solution alcaline peut être pris comme source de production de matériau géopolymère (Zongjin et al. 2005).



Economie d'énergie et protection de l'environnement

Les ciments géopolymères ne requièrent pas une importante consommation d'énergie. Le traitement thermique des aluminosilicates naturels (kaolinite, halloysite) aux températures relativement basses (500-800 °C) fournit une matière première de qualité, ceci en consommant moins de 80% de l'énergie qu'on consomme lors de la production du ciment Portland (1400-1500°C). Par ailleurs, la production des ciments géopolymères émet moins de 90 % de gaz carbonique (gaz à effet de serre) que le ciment Portland [27].

CHAPITRE II : GEOPOLYMERS



Bonne stabilité du volume

Les bétons ou mortiers géopolymères ont un faible retrait comparé aux ciments portland, le retrait étant responsable des fissurations que l'on observe avec des bétons faits à partir du ciment Portland.



Prise rapide

Les bétons géopolymères peuvent acquérir 70 % de leur résistance à la compression au cours des quatre premières heures tandis que le béton normal n'atteint cette résistance qu'après plusieurs jours (Barbosa et al. 2000).

CHAPITRE III : MORTIERS LEGERS

3.1. Introduction

Le mortier est un matériau composé utilisé dans la maçonnerie pour solidariser les éléments entre eux, assurer la stabilité de l'ouvrage, combler les interstices entre les blocs de construction, plâtrer, faire des cloisons et de système de pipeline de couverture sur le sol. Basé sur la densité apparente du mélange à l'état sec, les mortiers peuvent être légers ou lourds de poids. Il est important de fabriquer un mortier léger avec une faible densité à résistance mécanique acceptable à réduire le poids des bâtiments, faciliter le transport et fournir une isolation thermique.

3.2. Définition

En général, le mortier est le résultat d'un mélange de sable, d'un liant (ciment ou chaux) et de l'eau dans des proportions données et éventuellement des adjuvants, différents selon la réalisation.

Pour les mortiers légers à base de ciment géopolymère on peut les considérer comme étant des matériaux poreux [23].

3.2.1. Constituants des mortiers

a. Le Liant

On utilise généralement des liants hydrauliques qui peuvent être le ciment, cette dernière est une matière pulvérulente à base de silicate et d'aluminate, et de la chaux obtenue par la cuisson. Généralement, on peut utiliser:

- Les ciments normalisés (gris ou blanc).
- Les ciments spéciaux (alumineux fondu, prompt,).
- Les liants à maçonner.
- Les chaux hydrauliques naturelles.
- Les chaux éteintes.

b. Le sable

C'est une matière minérale siliceuse ou calcaire qui se présente dans le sol sous la forme de grains ou de poudre, suivant qu'il s'agit de sable grossier ou de sable fin. Les sables proviennent de la désagrégation des roches qui constituent l'écorce terrestre; suivant leur composition, ils sont blancs, jaunes, gris ou rougeâtres. On peut encore classer les sables d'après leur origine et distinguer les sables de carrière, les sables de mer et les sables de rivière. Le terrain dans lequel le sable grossier domine, manque d'homogénéité, sa trop

CHAPITRE III : MORTIERS LEGERS

grande perméabilité ne lui permet pas de retenir les engrais solubles, qui sont entraînés par les eaux avant d'avoir produit leur effet, amenant, en outre, l'assèchement rapide du sol. Des amendements sont nécessaires pour corriger les défauts des sols sableux; l'apport de marne argileuse donne de la cohésion aux terrains qui en manquent, mais le fumier de ferme, en augmentant l'humus, est dans tous les cas le meilleur des traitements: il apporte au sable grossier l'agglomérant dont il a besoin et au sable fin l'allègement et l'aération qui lui font défaut d'introduction des sables permet de diminuer le retrait du liant (ossature mortier) en augmentant les résistances mécaniques, ajoutant à cela, sa disponibilité et son aspect esthétiques couleur). Les sables de bonne granulométrie doivent contenir des grains fins, moyens et gros. Les grains fins se disposent dans les intervalles entre les gros grains pour combler les vides. Ils jouent un rôle important: Ils réduisent les variations volumiques, les chaleurs dégagées et même le prix. Les dosages se feront en poids plutôt qu'en volume comme c'est souvent le cas, afin d'éviter les erreurs de dosage, par suite de l'augmentation de volume de sable humide.

c. L'eau de gâchage

L'eau joue un rôle important, elle sert à hydrater le ciment, elle facilite aussi la mise en œuvre du béton ou du mortier, ainsi elle contribue à son ouvrabilité. L'eau doit être propre et ne pas contenir d'impuretés nuisibles (matières organiques, alcalis). L'eau potable convient toujours le gâchage à l'eau de mer est à éviter, surtout pour le béton armé. Les caractéristiques des eaux requises pour la confection des mortiers et des bétons sont précisées dans la norme NA-442. Les mortiers devraient contenir la quantité d'eau maximale compatible avec une ouvrabilité optimale.

3.3. Rôle d'utilisation de mortier

La pâte plastique obtenue peut jouer plusieurs rôles essentiels :

- Assurer la liaison, la cohésion des éléments de maçonnerie entre eux, c'est-à-dire la solidité de l'ouvrage, le rendre monolithique.
- Protéger les constructions contre l'humidité due aux intempéries ou remontant du sol.
- Sous forme d'enduits aériens.
- Sous forme d'écrans étanches.
- Constituer des chapes d'usure, un pour dallages en béton.

CHAPITRE III : MORTIERS LEGERS

- Devenir la matière première dans la fabrication de blocs manufacturés, carreaux, tuyaux divers éléments moulés.

3.4. Classification des mortiers

La classification des mortiers est comme suite:

a. Selon leur domaine d'utilisation

Généralement les mortiers varient selon leur domaine d'application, on peut citer les catégories suivantes:

Mortier de pose.

Mortier de joints.

Mortier pour les crépis

Mortier pour le sol.

Mortier pour les stucs.

Pierres artificielles.

Support pour les peintures murales.

Mortier d'injection.

Mortier pour les mosaïques.

Mortier de réparation pour pierres.

b. Selon la nature du liant

On peut classer les mortiers selon la nature du liant en:

3.4.1. Mortier de ciment portland :

Le ciment portland donne au mortier de maçonnerie sa résistance mécanique, en particulier la résistance initiale, qui est indispensable à une époque où la vitesse de construction est telle que l'on exige qu'un mur puisse supporter une charge importante le lendemain même de sa construction. Les mortiers de ciment portland manquent de plasticité, ont un faible pouvoir de rétention d'eau et sont difficiles à travailler. Le dosage du rapport entre le ciment et le sable est en général volumétrique de 1,3 et le rapport de l'eau sur ciment est environ 0,35. De plus, un dosage en ciment les rend pratiquement imperméables.

CHAPITRE III : MORTIERS LEGERS

3.4.2. Mortier de chaux

C'est le composant traditionnel du mortier, il possède une plasticité et un pouvoir de rétention d'eau excellent, mais sa résistance mécanique est faible et sa cure est lente. La chaux grasse, obtenue par extinction de la chaux vive en la laissant vieillir, est le produit de qualité que l'on devrait utiliser, mais le vieillissement prend beaucoup de temps et le travail de la chaux grasse est très salissant. C'est pourquoi il est plus pratique d'utiliser la chaux hydratée sèche. La cure des mortiers de chaux s'effectue lentement par carbonatation sous l'effet du gaz carbonique de l'air; ce processus peut être fortement ralenti par un temps froid et humide [23].

3.4.3. Mortiers bâtards

Ce sont les mortiers, dont le liant est le mélange de ciment et de chaux, dans les proportions égales, suivant leur domaine d'utilisation éventuelle, les compositions de chaux et ciment peuvent être variées.

3.4.4. Mortier à base de ciment de maçonnerie

C'est un produit déposé contenant du ciment portland et un filler minéral inerte (calcaire) et des adjuvants tels que des agents mouillants, des agents hydrofuges et des entraîneurs d'air, les adjuvants donnent la plasticité et le pouvoir de rétention d'eau que confère la chaux aux mortiers de ciment. Certains ciments de maçonnerie sont des mélanges de ciment portland et de chaux hydratée, avec des adjuvants [23].

3.4.5. Mortier réfractaire

Il est fabriqué avec du ciment fondu, qui résiste à des températures élevées. Il est utilisé pour la construction des cheminées et barbecues.

3.4.5. Les Mortier industriel

Ce sont des mortiers que l'on fabrique à partir de constituants secs, bien sélectionnés, conditionnés en sacs, contrôlés en usine et parfaitement réguliers. Pour utiliser ce type de mortier, il suffit de mettre la quantité d'eau nécessaire et malaxer pour ensuite les mettre en œuvre. Les fabricants de mortiers industriels proposent une gamme complète de produits répondant à tous les besoins:

CHAPITRE III : MORTIERS LEGERS

- Mortiers pour enduits de couleur et d'aspect varié.
- Mortiers d'imperméabilisation.
- Mortier d'isolation thermique.
- Mortier de jointoiement.
- Mortier de ragréage.
- Mortier de scellement, mortier pour chapes.
- Mortier-colle pour carrelages, sur fond de plâtre ou de ciment.
- Mortier de réparation.

3.5. Les matériaux poreux géopolymères

3.5.1. Les matériaux poreux et la porosité

Un matériau est dit poreux lorsque sa proportion en pores, c'est-à-dire lorsque son taux de porosité est supérieur à 15-20% de son volume total. La porosité peut se présenter sous différentes formes et selon deux catégories de pores :

- Les pores dits « ouverts » qui présentent des connexions avec l'extérieur du matériau.
- Les pores dits « fermés » qualifiés ainsi car isolés et emprisonnés dans le matériau. La porosité ouverte peut être pénétrante si elle relie au moins deux faces du matériau poreux. Enfin la connectivité de deux pores sur le plan thermique est un aspect important. Toutes ces particularités sont illustrées dans figure II. .

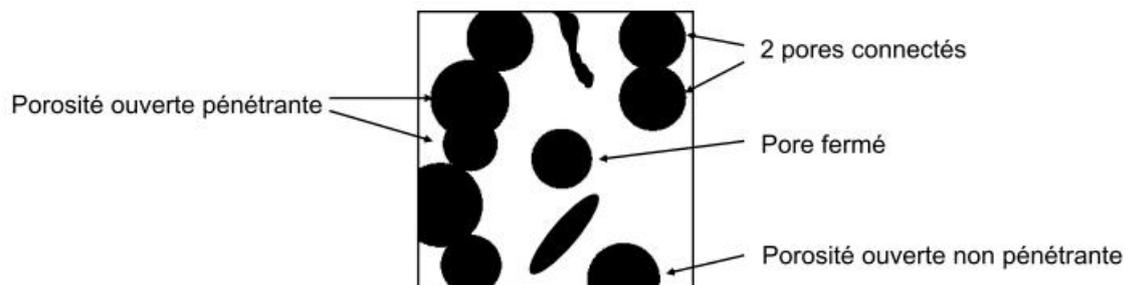


Figure 13. Porosité au sein d'un matériau poreux.

3.5.2. Nomenclatures des pores

CHAPITRE III : MORTIERS LEGERS

L'IUPAC recommande pour la chimie, en fonction de la taille des pores, la délimitation reportée à la figure III. Selon le type de porosité. Une deuxième nomenclature en relation avec les états physiques de l'eau qui serait contenu dans les pores est utilisée pour les matériaux à caractère hygroscopique



Figure 14. Nomenclature relatives au diamètre des pores et le type d'eau contenue en leur sein, IUPAC.

3.6. Procédés d'élaboration d'un matériau poreux :

Il existe différentes façons de créer un matériau poreux. Chaque procédé est plus ou moins coûteux mais donnent des résultats variés notamment du point de vue du type de porosité et de son contrôle plus ou moins facile selon la méthode, la porosité est soit issue de l'élimination d'un composé introduit au sein de la matrice, soit par introduction d'un gaz au sein de la solution, soit par consolidation d'une poudre[24].

3.7. Les méthodes sacrificielles ou de type inclusion

La méthode par imprégnation est très utilisée pour créer des matériaux cellulaires macroporeux. Elle consiste à tremper une structure cellulaire (mousse de polyuréthane) dans une suspension afin d'obtenir une structure de matériau semblable. La suspension est retirée des cellules de « l'éponge » et doit donc être assez fluide pour s'extraire, mais doit aussi avoir des propriétés rhéofluidifiantes pour qu'une couche reste sur la structure. Des additifs peuvent être ajoutés pour modifier la rhéologie des suspensions. Puis, il faut une étape de séchage et d'élimination du corps cellulaire. Une autre méthode consiste à mélanger un corps sacrificiel liquide ou solide dans une matrice puis de l'éliminer après consolidation de celle-ci. La réplique négative du corps sacrificiel est obtenue ce qui donne une porosité identique au corps.

3.8. Les méthodes de formation in situ

CHAPITRE III : MORTIERS LEGERS

Il s'agit ici d'amener un gaz dans une suspension. Ce gaz peut être introduit mécaniquement par agitation en présence d'agents moussants ou par injection, ou par une réaction chimique au sein de la suspension. Les porosités obtenues sont macroscopiques et dépendent des mécanismes d'interaction liquide-solide-gaz. Certains additifs tels que les tensioactifs ou surfactants permettent de contrôler les taux de porosité mais aussi la morphologie des pores.

3.9. Fabrication de matériaux poreux par consolidation

La manipulation du frittage de poudres pressées peut s'avérer très efficace pour réaliser un matériau poreux. Dans ce procédé, l'utilisation de températures inférieures à celle d'un frittage classique de densification permet de ne pas densifier le matériau tout en donnant une tenue mécanique.

3.10. Propriétés et applications des matériaux poreux

L'intérêt d'élaborer un matériau poreux est justifié du fait de sa large gamme de propriétés d'usage : Chacune dépend étroitement de la microstructure de son squelette solide c'est-à-dire sa nature chimique, mais aussi fortement de la distribution spatiale de sa porosité.

En effet l'organisation des pores, mais aussi leur morphologie a un fort impact sur la conductivité thermique. Au niveau de ces propriétés, un matériau poreux présente toujours l'avantage d'avoir une faible densité apparente par rapport au matériau constituant le squelette solide. De plus, un matériau poreux peut présenter d'autres propriétés comme une importante isolation phonique et acoustique, une faible conductivité thermique [24],

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

4. Matériaux utilisés et protocoles expérimentaux

4.1. Introduction

Les déchets d'industrie provoquent des effets néfastes sur l'environnement en terme de pollution, changement climatique, détérioration des ressources naturelles, ces déchets sont inévitable pour l'obtention de certains produits qui fait partie au visage de notre civilisation, tel que l'aluminium, ce dernier repose sur des milliers des tonnes d'un déchet riche en alumine et contient des risques potentiels peut provoquer des dégâts sur la santé humaines et écologique.

Le présente travaille s'intéresse au l'exploitation de ces déchets comme étant un élément de base pour la formulation d'une pâte d'isolation thermique, ce qui permet de contourner ce problème vers les avantages de diminution de la consommation d'énergie pour l'optimisation des bâtiments.

Afin de mieux comprendre quelle pourrait être l'influence de ces déchets sur le comportement des géopolymères légers, on a décidé de réaliser des essais de caractérisation dans le but d'évaluer expérimentalement l'effet des déchets dans l'élaboration des géopolymères d'isolation.

4.2. Matériels utilisés

En utilise pour formuler et confectionner des différentes variante une balance analytique, malaxeur, broyeur, un tamis 63 μm et une étuve de séchage

4.3. Matériaux utilisés

4.3.1. Réactifs

A. Solution d'hydroxyde de sodium

Obtenue par dissolution dans l'eau distillée des pastilles de soude caustique ayant une pureté de 99%.

B. Solution silicate de sodium

Les caractéristiques physico-chimiques sont données dans le tableau suivant :

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

Tableau 3. Caractéristiques physico-chimiques de silicate de sodium.

Paramètres	Résultats	Spécifications
% Na ₂ O	14,7	14-16
% SiO ₂	29,5	29-33
Densité g /cm ³	1,53	1,509 à 1,551
Fraction solide total	44,2	43-46%
H ₂ O/Na ₂ O	3.8	
SiO ₂ /Na ₂ O	2	2 à 2,2
Aspect du liquide	gris	Gris

4.3.2. Matière première

A. Le sable

Le sable utilisé provient des déchets de traitement du sable de moulage de la fonderie de Rouïba est d'abord broyé puis tamisé à 63 μ m. La fraction dont le diamètre des grains est inférieur à 63 μ m (figure) est utilisé pour la suite de cette étude expérimentale.

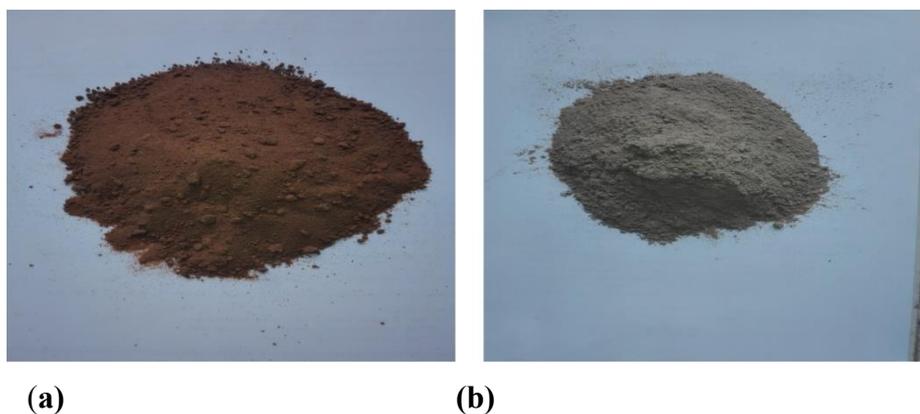


Figure 15.:Echantillons de la matière première (a) sable non broyé ; (b) sable broyé et tamisé à 63 μ m.

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

B. Source d'alumine

La poudre d'alumine (Al_2O_3) dénommé Al utilisé dans cette étude est un déchet de fusion d'aluminium, broyé et tamisé à $63\ \mu\text{m}$ (figure). L'alumine a été substitué partiellement à différents pourcentages (5% ; 10% et 15%).



Figure 16.:Alumine (Al_2O_3) broyé et tamisé à $63\ \mu\text{m}$.

4.3.3. Préparation de la matière première

a. Séchage

Cette étape consiste à mettre la matière dans l'étuve pendant 24 heures qui sert à réduire le taux d'humidité dans la matière première pour faciliter le broyage et le tamisage.

b. Broyage

Cette opération sert à réduire les dimensions des grains de la matière première, à une granulométrie assez fine de l'ordre de quelques micromètres à l'aide d'un broyeur à boulets classiques

c. Tamisage

C'est le passage d'un produit solide ou d'une suspension à travers l'écartement des mailles du tamis qui est généralement compris entre quelques millimètres et quelques micromètres.

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

4.3.4. Caractérisation de la matière première

4.3.4.1. Distribution granulométrique

La distribution granulométrique a été mesurée au niveau de l'unité de recherche UR-MPE de l'université de Boumerdes par un équipement de granulométrie laser sous le nom METASAZER 2000, les résultats obtenus sont présentés ci-après

Le traitement informatique des résultats a permis d'obtenir la répartition des particules de la matière première aluminosilicate en fonction de leur volume occupé. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau 4.

Tableau 4. Caractéristiques granulométriques de l'alumine.

Matériau	d (0.1) (μm)	d (0.5) (μm)	d (0.9) (μm)
Alumine	0,589	6,199	39,621

La courbe de la figure II. Représente l'intervalle de la distribution des particules ainsi que leur diamètre approximatif. Dont la moins dominante est comprise entre l'intervalle $[0,18 - 1,9] \mu\text{m}$ avec des particules qui ont un diamètre approximatif de $0,589 \mu\text{m}$, la seconde partie est comprise entre $[1,9 - 10] \mu\text{m}$ avec un diamètre approximatif de $6,199 \mu\text{m}$ et la troisième ensemble dominante est celle où les particules sont comprises entre $[10 - 91,2] \mu\text{m}$ d'un diamètre approximatif de $39,621 \mu\text{m}$.

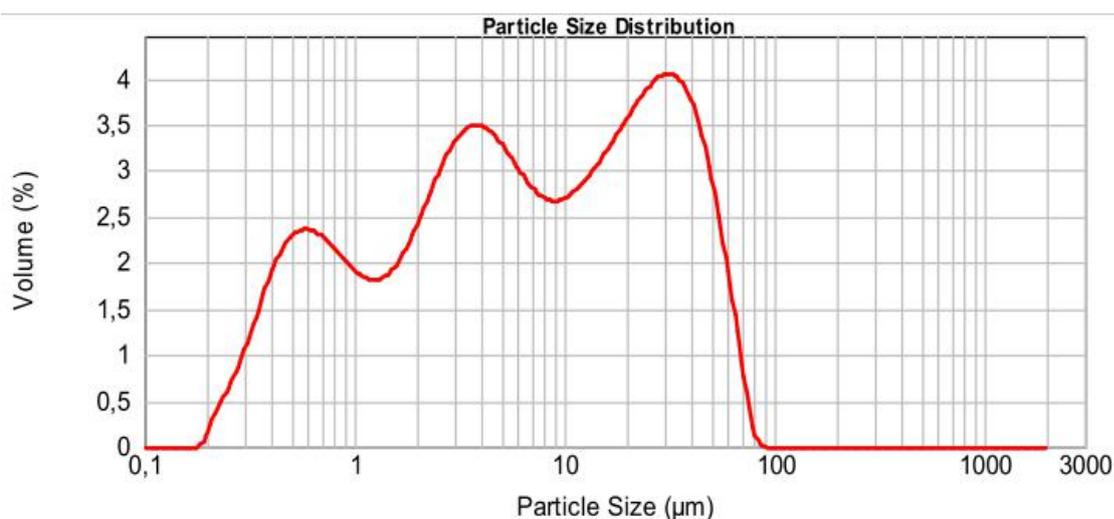


Figure 17.:Distribution granulométrique de l'alumine.

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

Cette analyse par granulométrie laser montre que le diamètre des 50% des tamisât est inférieur à 4m, largement inférieurs à 20m :valeurs limite pour que l'activité des poudres est suffisante pour les systèmes géopolymère.

Le diamètre max ne dépasse pas 80 m (voir l'annexe B),ce qui montre que l'effet de poids de particules est négligeable par rapport au leurs effets des charges électrostatiques.

4.3.4.2. Surface spécifique

La surface spécifique déterminée par la méthode BET est consignée dans le tableau 5.

Tableau 5. La surface spécifique de l'alumine.

Matériau	Surface spécifique (m ² /g)
Alumine	3,22

4.3.4.3. Analyse chimique

L'analyse chimique a été réalisée par fluorescence X au niveau de laboratoire CETIM (Centre d'Etude et de Services Technologiques de l'Industrie des Matériaux de Construction) à Boumerdes.

Le principe de l'essai consiste à enregistrer l'intensité du rayonnement, en choisissant, bien entendu une longueur d'onde convenable caractéristique de l'élément à doser. Les résultats sont présentés dans le tableau 6.

Tableau 6. Résultats de l'analyse chimique élémentaire.

Oxydes	Teneur en %
Na ₂ O	1,4
SiO ₂	88,5
SO ₃	0,23
K ₂ O	0,34
CaO	0,792
MnO	0,113
Cr ₂ O ₃	0,316
V ₂ O ₅	0,005

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

NiO	0,0069
CuO	0,046
RuO ₂	0,18
Re ₂ O ₇	0,027
TiO ₂	0,17

Interprétation

La composition chimique du sable est consignée dans le tableau II.1. De cette analyse, il ressort que le sable contient d'importantes quantités (88,5%), l'oxyde de sodium a un titre égal à (1,4%), tandis que les autres oxydes sont présents avec des faibles teneurs.

4.3.4.4. Analyse de diffractométrie des rayons X

Afin de déterminer la composition minéralogique de l'échantillon, s'est fait par la méthode de la diffraction des rayons X, au niveau du laboratoire de CETIM (Boumerdes) l'appareil utilisé est : X' Pert Pro de la marque Philips Analytical.

L'intérêt de cette méthode est qu'elle permet de distinguer les différentes formes de cristallisation d'un même composé (par exemple pour la silice, distinguer le Quartz de la cristobalite). Cependant elle ne peut généralement pas permettre d'identifier des composés amorphes. Cette technique est complémentaire de l'analyse élémentaire.

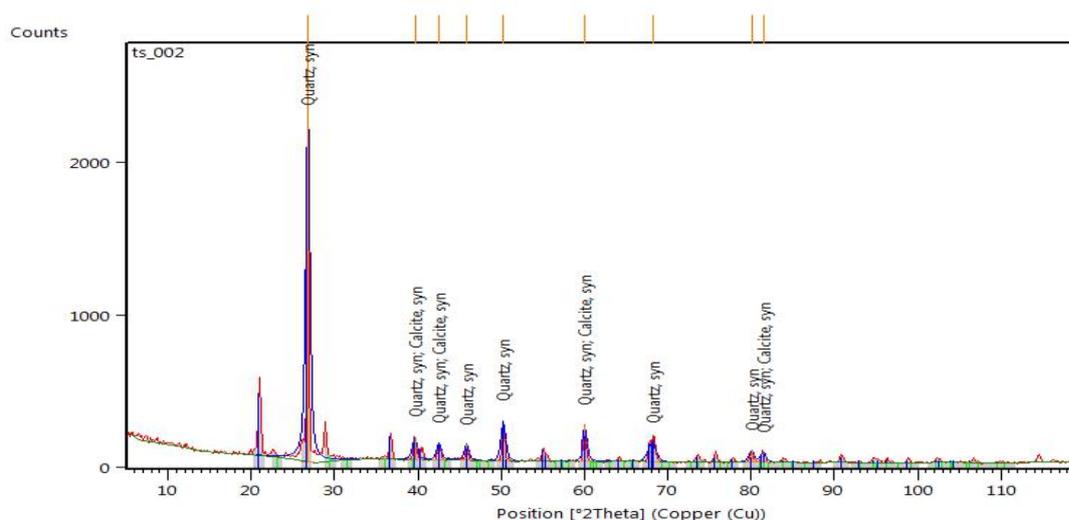


Figure II. : Diffractogramme de rayon X du déchet de sable de moulage prélevé de la fonderie de Rouïba, SNVI.

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

Le spectre DRX montre que le sable utilisé est un sable silicique, formé principalement de quartz, excepté de quelque trace de Calcite.

4.3.4.5. Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie

Les analyses thermiques ATD et ATG sont effectuées au niveau de l'UR- MPE à l'aide de l'appareil de type STA NETZSCH (Simultaneous Thermal Analysis) 409. Ce dernier est basé, d'une part, sur la mesure différentielle de l'effet thermique à l'aide de deux piles thermoélectriques et, d'autre part, sur la mesure de la chute de masse sous l'effet de la température.

La vitesse d'échauffement lors des essais de l'analyse thermique est de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de température ambiante à 1400°C , pour ces essais, nous avons pris comme référence une capsule vide.

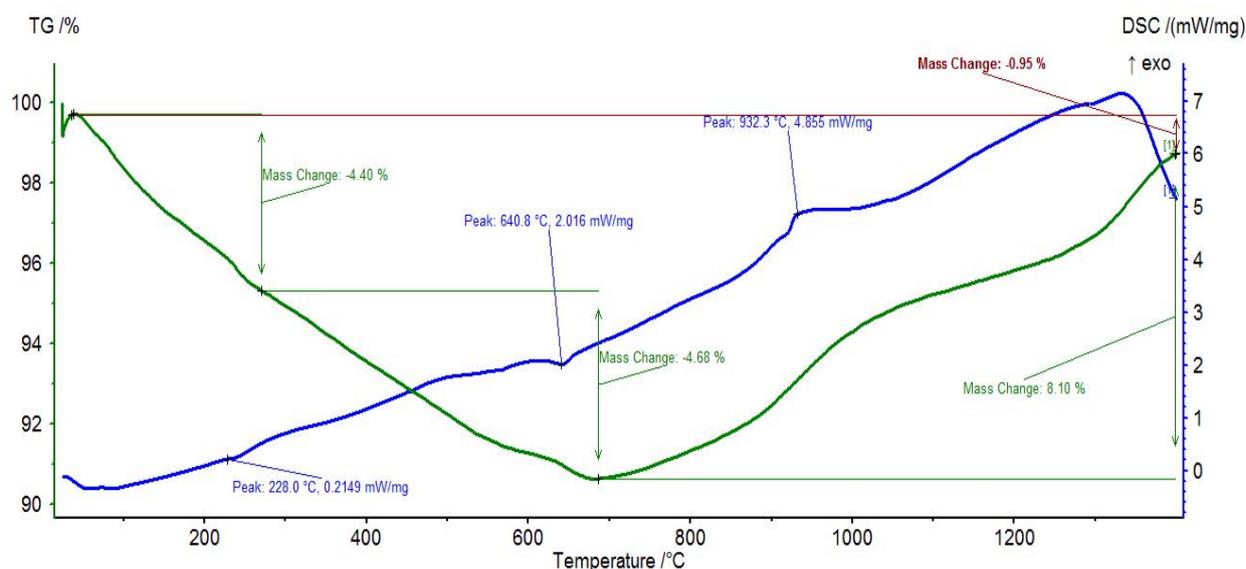


Figure 18. Courbes d'analyse DSC de fusion d'alumine

La température de fusion est marquée à partir de 640°C , deux pic exothermique sont enregistrés à 932 et 1320

4.4. Protocole de formulation des éprouvettes

L'élaboration des pâtes légers de ciments géopolymères consiste à mélanger la solution d'activation avec la poudre d'alumine et le sable, selon un rapport massique solide

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

/solution alcaline à 2, les rapports massiques sodium silicate/sodium hydroxyde (SS/SH) égaux à 1,7 ; 2 ; 2,3 et des pourcentages de quantité d'alumine égaux à 5% ; 10% ; 15%.

Le mélange est intimement homogénéisé à l'aide d'un malaxeur pendant 1 minute à petite vitesse puis on racle du fond et pourtour du bol à l'aide d'une spatule et on lance le malaxage à nouveau pour 1 minute à grande vitesse. Pour façonner les éprouvettes de géopolymères légers, la pâte est coulée dans des moules de forme prismatique 4 X 4 X 16 cm. Afin d'assurer la suite des réactions au cours du durcissement de la pâte du géopolymères légers, les éprouvettes sont mises en étuve à température de $60 \pm 5^\circ\text{C}$. Le démoulage se fait 24 heures après le coulage.

Le protocole de formulation utilisé est décrit dans la figureII.

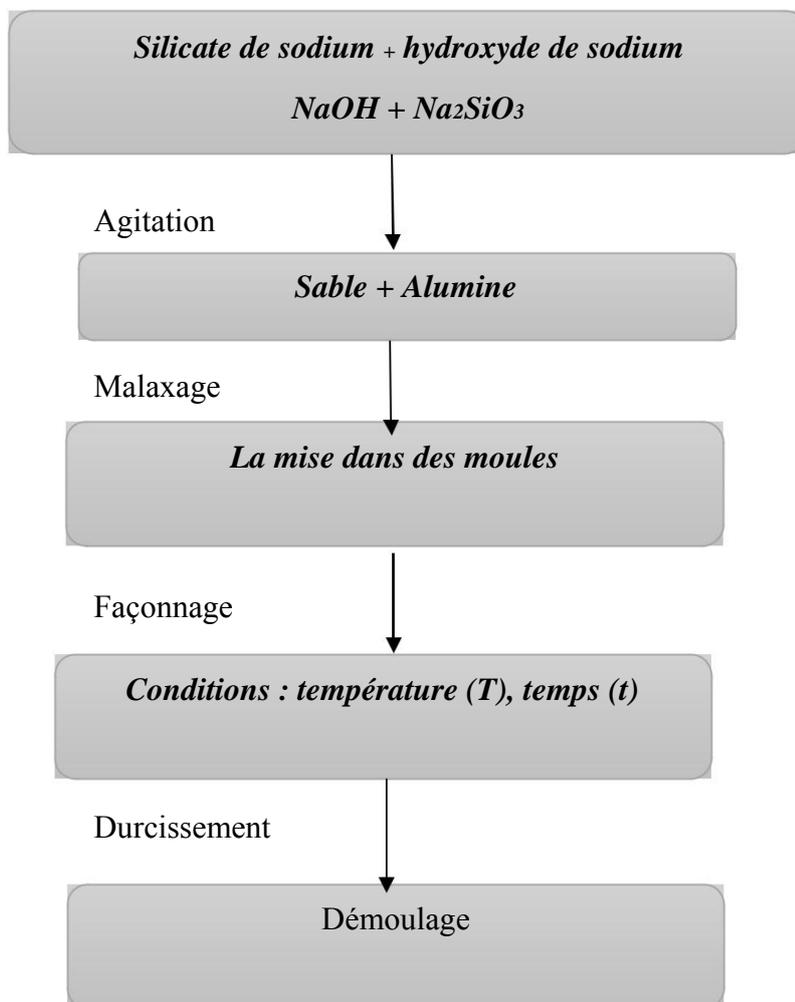


Figure 19.:Protocole de formulation des éprouvettes.

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

4.5. Différentes formulations réalisées

4.5.1. Appellations des différentes formulations

Trois rapport SS/SH sont utilisé pour formuler les différentes variantes, à savoir : 1,7 ; 2 et 2,3. Pour chaque rapport, nous avons testez trois teneurs en Alumine : 5, 10 et 15%. Ces variantes sont confectionnées pour trois molarité de NaOH, commençant par 2M, 6M et 10M. On note ici que les variantes activées par NaOH (6M) présentent le phénomène de prise instantanée pour les teneurs d'alumine de 10 et 15%, ce phénomène est observé aussi pour les formulations à base de NaOH (10 M) et les deux rapports de SS/SH : 1,7 et 2, pour le rapport de 2,3 les mélange se solidifié dès le début de malaxage. Ce phénomène est revenu à la concentration élevée de NaOH d'une part, et le taux de AL qui provoque le déclenchement des réactions d'autre part, sachant que ces derniers sont de nature exothermique

L'usage de différents rapports et dosages nous a conduits à élaborer plusieurs formulations et pour les distinguer, il est préférable d'utiliser des numérotations. Les variantes formulés pour NaOH (2M) sont présentées dans Le tableau 7, le tableau 8 présente les formulations à base de NaOH (6M) ; les restes à base de NaOH (10 M) sont présenté dans le tableau 9.

Tableau 7. Différentes formulations avec une solution alcaline de molarité 2 M.

Appellation	SS/SH	SS (g)	SH (g)	Al (%)	Al (Kg/m ³)	Sable (g)
1	1,7	79	46	5%	12,5	237,5
2				10%	25	225
3				15%	37,5	212,5
4	2	84	42	5%	12,5	237,5
5				10%	25	225
6				15%	37,5	212,5
7	2,3	87	38	5%	12,5	237,5
8				10%	25	225
9				15%	37,5	212,5

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

Tableau 8. Différentes formulations avec une solution alcaline de molarité 6 M.

Appellation	SS/SH	SS (g)	SH (g)	Al (%)	Al (g)	Sable (g)
10	1,7	79	46	5%	12,5	225
11	2	84	42			
12	2,3	87	38			

Tableau 9. Différentes formulations avec une solution alcaline de molarité 10 M.

Appellation	SS/SH	SS (g)	SH (g)	Al (%)	Al (g)	Sable (g)
13	1,7	79	46	5%	12,5	225
14	2	84	42			

D'autres variantes sont formulés à base de silicates de sodium sans l'addition de NaOH, on utilise trois fraction d'Alumine 5,10 et 15%, pour chaque variante nous avons confectionné deux groupe afin de tester le rôle de la température sur le processus de formation, les teneurs de chaque élément sont présentés dans le tableau ci-après

Tableau 10. Différentes formulations seulement avec solution silicates de sodium (SS)

Appellation	SS (g)	Al (%)	Al (g)	Sable (g)
1'	125	15%	37,5	212,5
2'		15%	37,5	212,5
3'		5%	12,5	237,5
4'		10%	25	225
5'		10%	25	225
6'		5%	12,5	237,5
7'		5%	12,5	237,5

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

4.6. Caractérisation du matériau géopolymère A. Etat frais

❖ Gonflement

Pour mieux comprendre l'effet de la température sur le processus de gonflement des géopolymères à l'état frais, on s'intéresse aux évolutions du volume de gonflement des deux formulations qui ont été mises aux conditions de durcissement différentes. La première est introduite dans l'étuve à $60 \pm 5^\circ\text{C}$ pendant 24 heures, la deuxième variante est laissée à l'air libre ($20 \pm 1^\circ\text{C}$) présente un faible volume, cela révèle l'effet de la température sur les réactions chimiques lors de la formulation.

La figure II. (A, B) présente d'augmentation du volume à différentes conditions thermiques.



(A)

(B)

Figure 20.: éprouvettes durcies, a- Durcissement à l'air libre ($20 \pm 1^\circ\text{C}$), b- Durcissement à température de $60 \pm 5^\circ\text{C}$.

On note ici que le choix de la température de séchage est basé sur les travaux qui ont été réalisés. Les éprouvettes durcies à l'air libre présentent une structure poreuse n'est pas homogène de point de vue taille et distribution des pores, contrairement aux éprouvettes durcies à température de 60°C , qui présentent des structures poreuses homogènes en terme de taille et de distribution.

Ces résultats montrent que le traitement thermique au cours de durcissement est une opération primordiale pour l'obtention des structures homogènes.

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

B. Etat durci

i. La masse volumique

La masse volumique est mesurée suivant la méthode classique pour les formes géométriques uniforme (4X4X16 cm), dans le tableau 11, nous avons calculez les masses volumiques des différentes variantes confectionnées, en fonction de taux de l'alumine incorporé, les différents rapports de SS/SH, à savoir : 1,7 – 2 – 2,3 et en fonction des différentes concentrations : 2 M, 6 M et 10 M

Tableau 11. Les masses volumiques des géopolymères d'étude

La concentration	% Al	SS/SH	$\rho \cdot 10^3 (\text{Kg/m}^3)$
M2	5%	1,7	0,41
	10%		0,38
	15%		0,44
	5%	2	0,40
	10%		0,35
	15%		0,39
	5%	2,3	0,42
	10%		0,42
	15%		0,41
M6	5%	1,7	0,59
	5%	2	0,73
	5%	2,3	0,76
M10	5%	1,7	0,53
	5%	2	0,57
Sans l'addition de NaOH	% AL	Rapport S/L = 2	$\rho \cdot 10^3 (\text{Kg/m}^3)$
	5%	Rapport S/L = 2	0,60
	5%	Rapport S/L = 2	0,62
	10%	Rapport S/L = 2	0,52
	10%	Rapport S/L = 2	0,57
	15%	Rapport S/L = 2	0,56
	15%	Rapport S/L = 2	0,57

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

Ces résultats sont présentés graphiquement sur le diagramme ci-après pour les fractions qui sont formulés à base de trois molarité de NaOH qui liés pour 5% l'Alumine en fonction aussi de trois rapport SS/SH

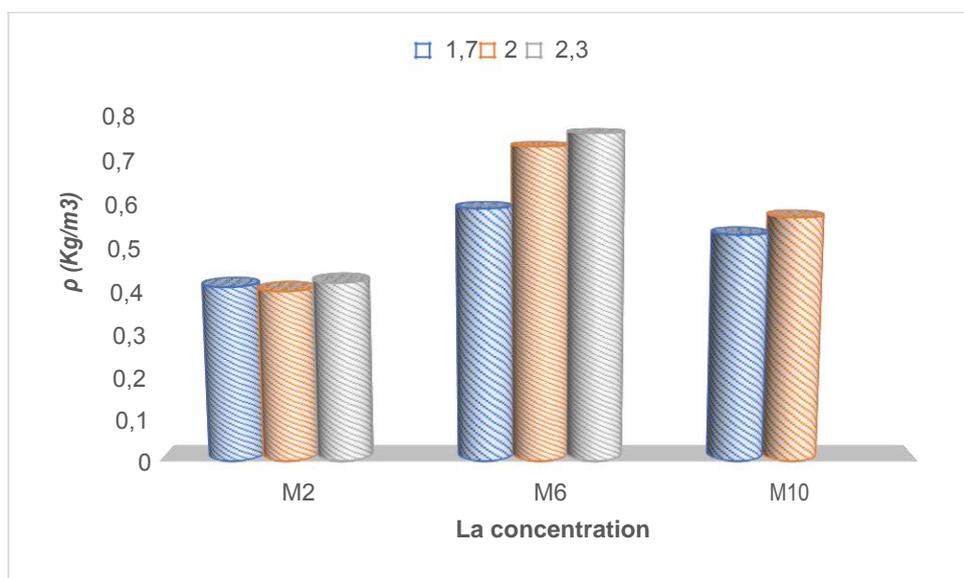


Figure 21.:Effet de rapports SS/SH sur la masse volumique en fonction de la molarité deNaOH et 5% AL

On note ici que tous les éprouvettes confectionnés sont traités par température (60°C), les résultats pour un teneur de 5% de AL sont de même ordre pour les trois rapports de SS/SH qui correspond à une molarité de NaOH 2M, par contre, les autres teneurs de 2 et 2,3 montrent des bifurcations notables les molarité 6M et 10M, la masse volumique augmente suivant l'augmentation de rapport SS/SH, cette densification montre que l'addition de silicate de sodium au-delà de 1,7 provoque des effets inverse pour les concentration élevées de NaOH (6 et 10M), en conclusion la molarité 2M est préférable pour un teneurs de 5% de Al, quel que soit le rapport SS/SH, par conséquence le rapport 1,7 est suffisante pour l'obtention des meilleurs variantes.

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

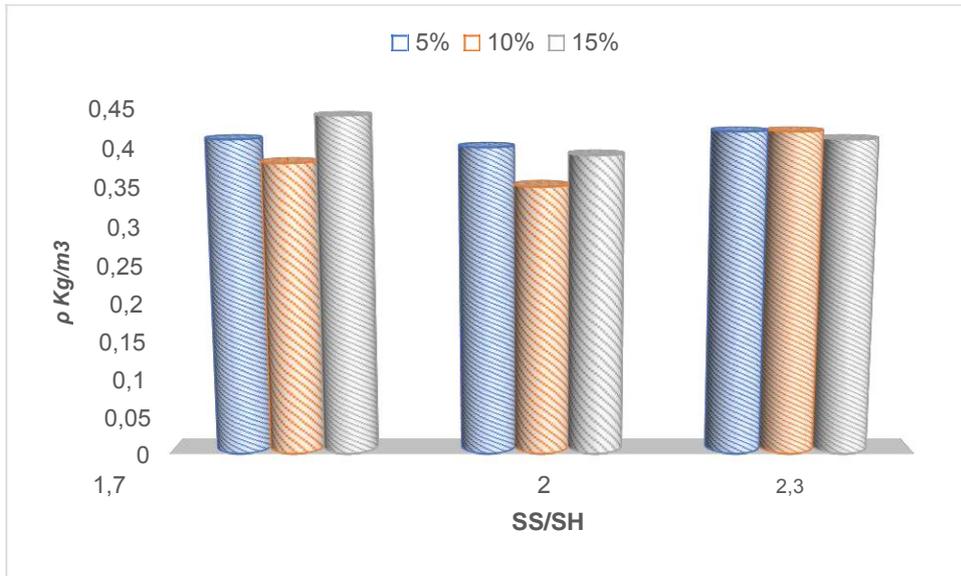


Figure 22: Effet de rapports SS/SH et le taux d'Alumine sur la masse volumique pour une molarité de NaOH et 2% AL

De même façon, si l'on fixe la concentration de 2M, les résultats comme indique l'histogramme montre que le rapport SS/SH donne des valeurs proches quel que soit la teneur de AL, ce permet de fixer 5% de AL comme suffisante pour obtention des résultats stables et adéquate, les autres rapports sont fluctués par les teneurs de Al, ce permet de juger que ces conditions ne sont pas optimisées pour produire un produit stable en terme de la masse volumique.

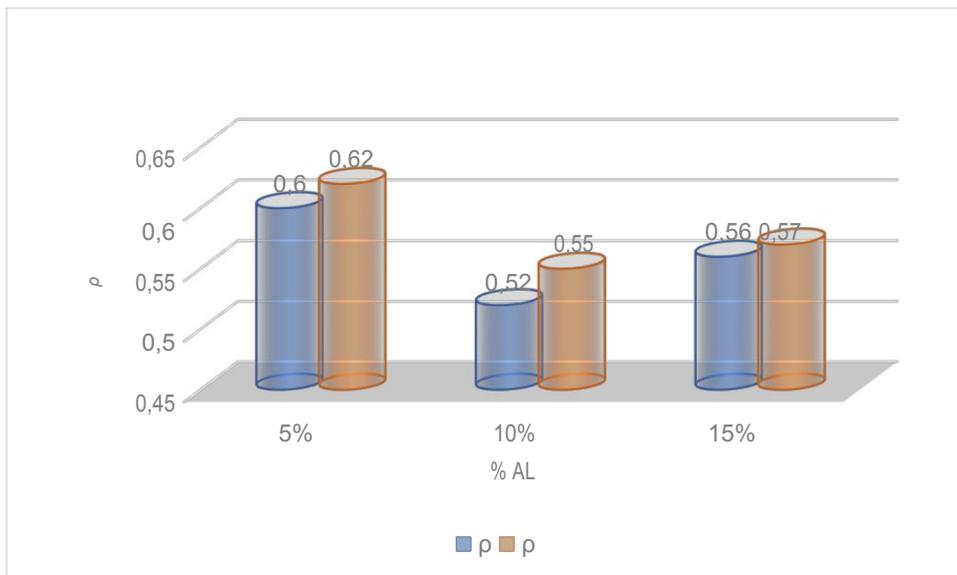


Figure 23. Effet de taux d'Alumine sur la masse volumique sans l'addition de NaOH

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

Les variantes variante qui sont formulés sans l'addition de NaOH ne sont pas reproductibles pour les teneurs de 5 et 10% de Al, pour 15% sont plus stable, ce qui permet de dire que les teneurs de 5 et 10 % par rapport la masse de sable est insuffisante pour un rapport S/L = 2

ii. Taux d'humidité

Cet essai consiste à appliquer la température de 105°C, jusqu'à l'obtention d'une masse constante, ce qui permet de calculer le pourcentage de l'humidité, suivant le mode de travail suivant :

■ Méthodologie

- Après 28 jours du moulage, on fait peser les éprouvettes avant passage à l'étuve ;
- Etuver au four à une température de 105°C ;
- Noter la masse de chaque éprouvette après séchage total (chaque 1 heure), jusqu'à la masse devient constante.



Figure 24.:Géopolymères traités à 105°C.

Les tableaux ci –dessous montrent la variation de la masse des éprouvettes ayant subi un traitement thermique à 105°C avant et après passage au four.

M : La masse des éprouvettes avant passage au four (g).

M' : La masse des éprouvettes après passage au four(g).

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

Tableau 12. Taux d'humidités des variantes à base de SS, HS et NaOH (2M-6m- 10M)

Référence	Molarité de NaOH	SS/SH	AL (%)	M (g)	M' (g)	Taux d'humidité massique μ_m (%)	Taux d'humidité volumique μ_v (%)	
1	2	1,7	5	105	102	2,94	1,17	
2			10	99	96	3,12	1,17	
3			15	113	110	2,72	1,17	
4		2	2	5	104	102	1,96	0,78
5				10	90	89	2,27	0,78
6				15	100	98	2,04	0,78
7		2,3	2,3	5	110	107	2,8	1,17
8				10	110	109	0,9	0,39
9				15	105	102	2,94	1,17
10	6	1,7	5	153	150	2	1,17	
11		2		188	183	2,73	1,95	
12		2,3		197	188	5,91	0,39	
13	10	1,7	5	137	134	2,23	1,17	
14		2		146	143	2,09	1,17	

Tableau 13. La variation de la masse des éprouvettes formulées sans NaOH

N	Al (%)	V (cm ³)	ρ 10 ⁻³ (kg/m ³)	M (g)	M' (g)	Taux d'humidité massique μ_m (%)	Taux d'humidité Volumique μ_v (%)
1	15	256	0,57	146	143	2,09	1,17
2	15	256	0,56	145	142	2,09	1,17
3	10	256	0,57	148	144	2,77	1,56
4	10	256	0,52	134	132	1,51	0,78
5	5	256	0,62	159	154	3,24	1,95
6	5	256	0,60	156	152	2,63	1,56

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

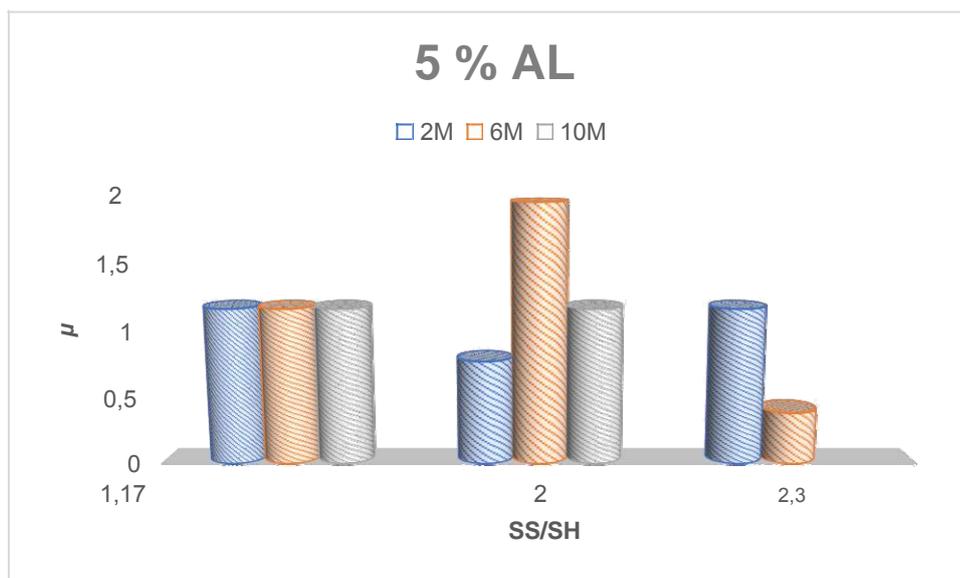


Figure 25: Effet de rapport SS/SH et molarité de NaOH sur le Taux d'humidité volumique pour une teneur de 5% da Al

Un rapport de SS/SH égale 1,17 donne un taux d'absorption volumique stable quel que soit la molarité, ce qui confirme les résultats de la masse volumique cités précédemment

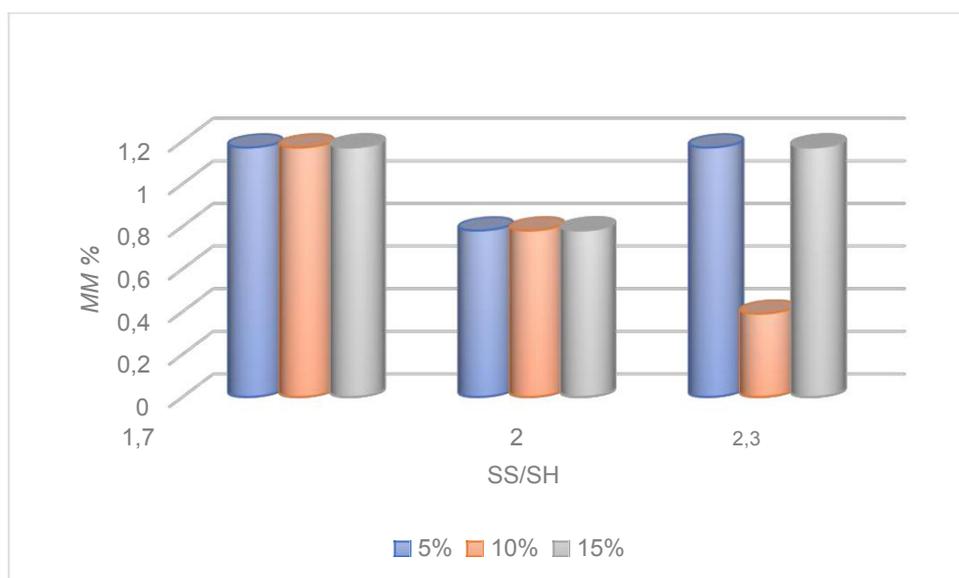


Figure 26.:Effet de rapport SS/SH et taux d'alumine sur d'humidité volumique pour une molarité de 2M.

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

Pour une molarité fixée à 2M, le taux d'absorption est stable pour le rapport SS/SH égale 1,7 quel que soit le dosage en alumine, même remarque enregistrée pour un rapport de 2. Les résultats d'humidité pour le rapport 2,3 ne sont pas stable, ces résultats sont en concordance à celles des masses volumiques.

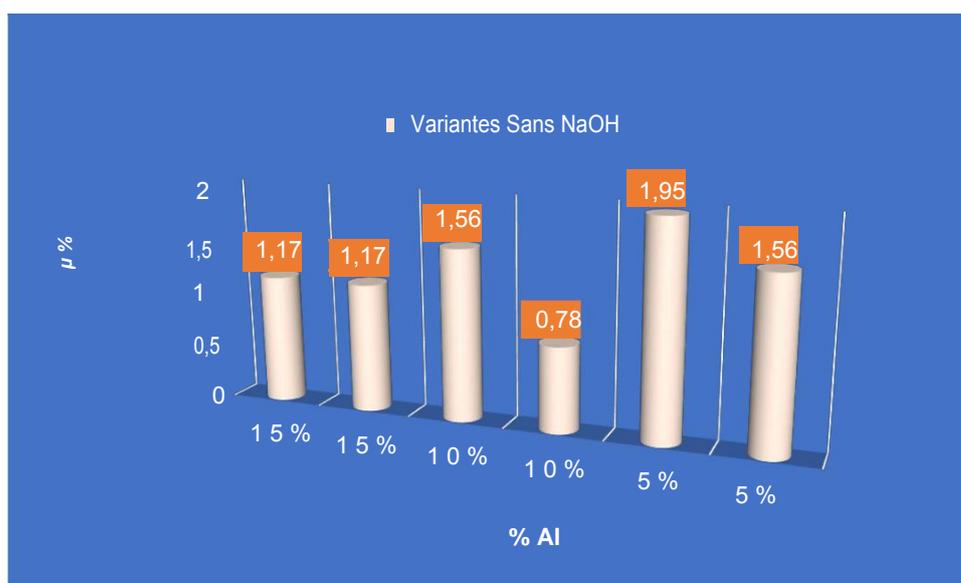


Figure 27: Variation du taux d'humidité des éprouvettes formulées sans l'addition de NaOH.

Le taux d'humidité des éprouvettes formulés sans l'addition de NaOH n'est stable pour les fractions de mêmes teneurs en Al, et ça pour les pourcentages 5 et 10%, sachant que l'humidité est liée directement de la morphologie de la structure poreuse, on peut prédire que le processus de formation des pores dans ce cas n'est pas stable pour les teneurs de 5 et 10% d'Alumine.

iii. Essai d'absorption d'eau par immersion totale

L'essai consiste à déterminer la capacité des géopolymères à absorber l'eau après immersion totale des éprouvettes d'essais dans un bac d'eau pour 24 heures.

Les éprouvettes ont été étuvées jusqu'à masse constante puis immergées complètement dans l'eau. La masse totale de l'eau absorbée est alors évaluée en fonction de la masse de l'éprouvette sèche suivant l'expression suivante :

$$C(\%) = (M_{\text{saturée}} - M_{\text{sèche}}) / M_{\text{sèche}} \times 100.$$

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

Les tableaux 14 et 15 révèlent le taux d'absorption des éprouvettes en fonction de la concentration et le pourcentage d'alumine.

Tableau 14 : La masse de saturation des éprouvettes d'étude.

Référence	Molarité De NaOH	SS/SH	AL (%)	M sèche (g)	M humide (g)	Taux d'absorption c (%)
1	2	1,7	5	105	125	19
2			10	99	126	27
3			15	113	133	17
4		2	5	104	124	19
5			10	90	122	35
6			15	100	137	37
7		2,3	5	110	138	25
8			10	110	149	35
9			15	105	131	24
10	6	1,7	5	153	170	11
11		2		188	215	14
12		2,3		197	214	8
13	10		5	137	162	18
14				146	181	23

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

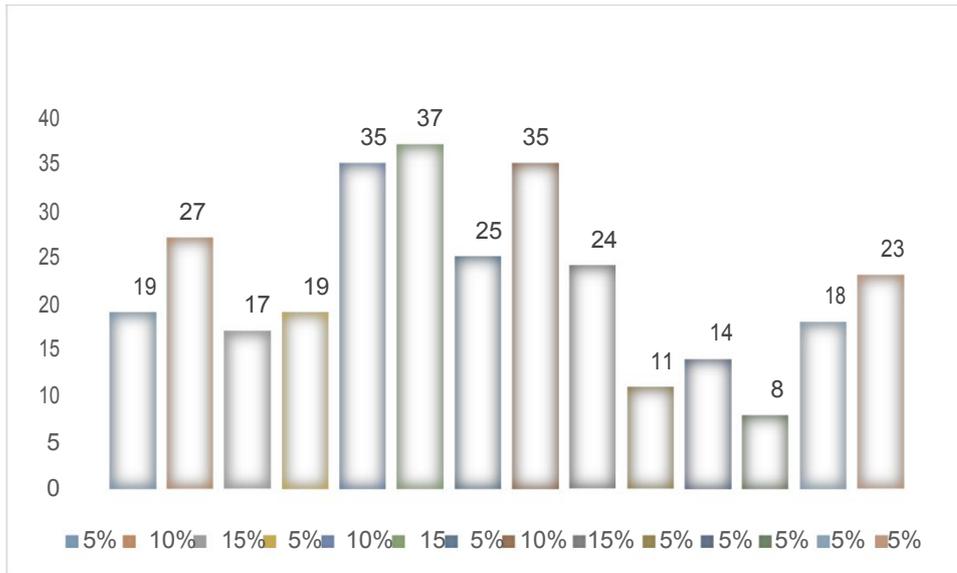


Figure 28: Taux d'absorption des éprouvettes en (%) en fonction du pourcentage d'Alumine.

Le phénomène d'absorption est lié par la porosité surtout ouverte et la connexion entre les pores, on constate que le taux d'absorption est varié d'une variante à l'autre d'une façon non uniforme, et cela est expliqué par le remplissage des pores ouverts par l'eau.

Tableau 15. La masse de saturation des éprouvettes d'étude formulées seulement avec NaOH de molarité M2.

Appellation	Al (%)	V (cm ³)	ρ 10 ⁻³ (kg/m ³)	M (g)	M' (g)	C (%)
1 ^o	15	256	0,57	146	202	38
2 ^o	15	256	0,56	145	204	40
3 ^o	10	256	0,57	148	196	23
4 ^o	10	256	0,52	134	199	39
5 ^o	5	256	0,62	159	188	40
6 ^o	5	256	0,60	156	197	33

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

iv. La porosité

Les photographies présentées dans les figures 1 à 14 révèlent des exemples de faces observées des différents échantillons et les changements dans la taille et la distribution des pores, le choix de la surface d'observation est important. En effet, un grossissement trop fort impliquera plus d'images à considérer et à traiter pour avoir obtenu des surfaces parfaitement planes.

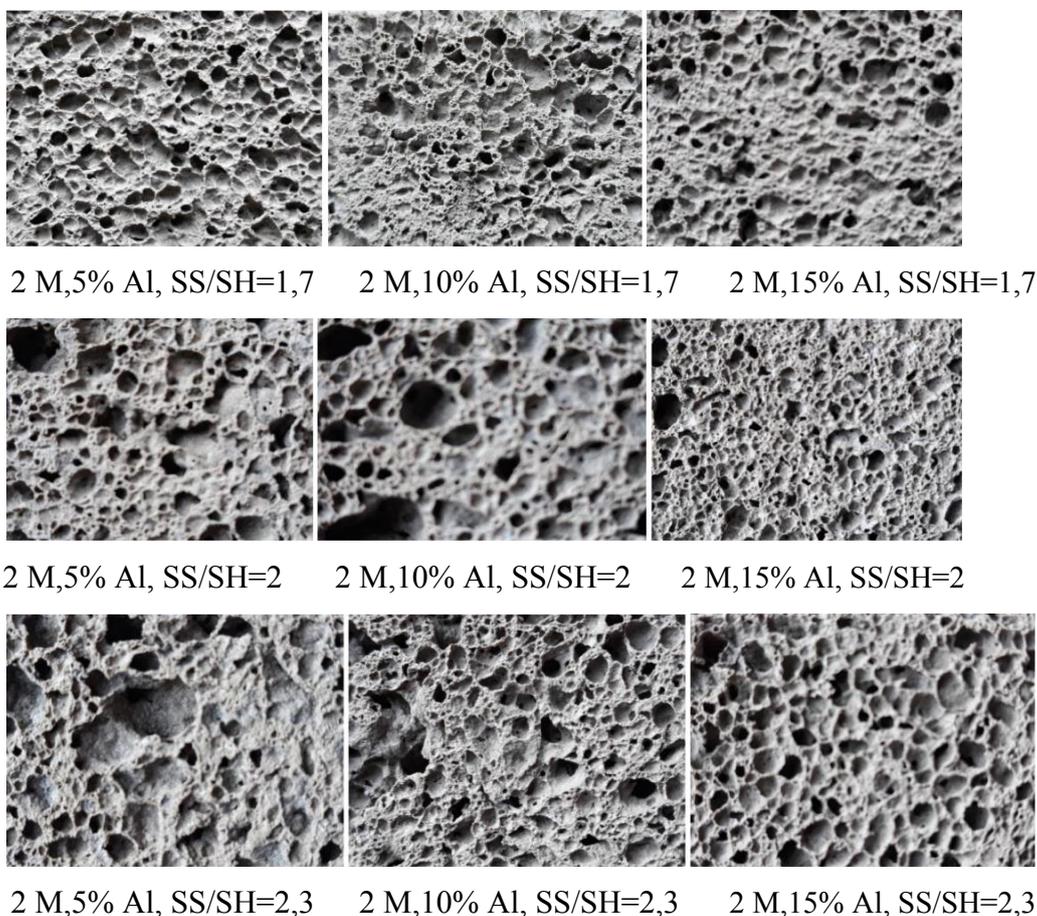
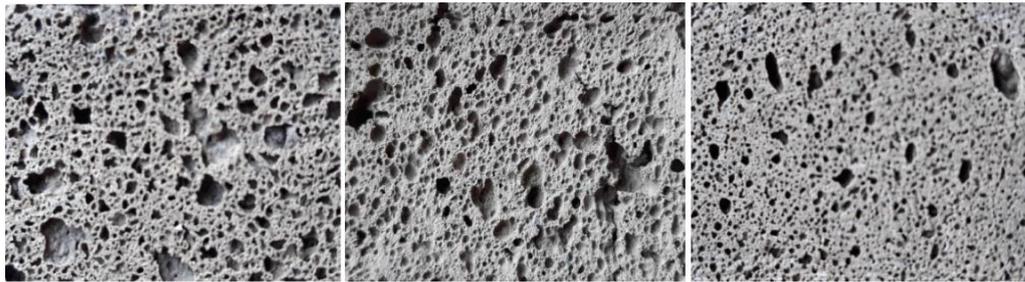


Figure 29. Morphologie des pores pour les variantes formulées à 2M

On remarque ici que les éprouvettes de même teneur en Al (5% par exemple) et même molarité présentent des pores à diamètre augmente en proportionnalité avec rapport SS/SH, et le même report SS/SH l'homogénéité de la distribution des pores est amélioré en fonction de teneurs en Alumine.

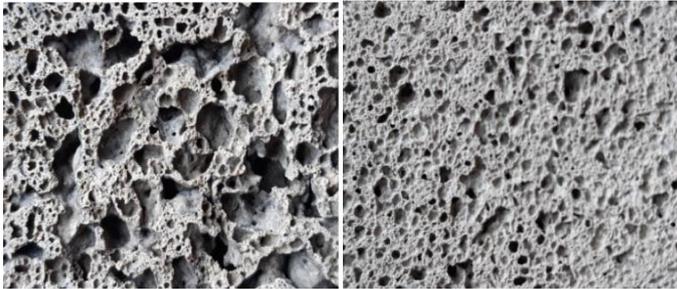
CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION



6 M, 5% Al, SS/SH=1,7

6 M, 10% Al, SS/SH=2

6 M, 15% Al, SS/SH=2,3



10 M, 5% Al, SS/SH=2,3

10 M, 10% Al, SS/SH=2,3

Figure 30. Morphologie des pores pour les variantes formulées à 2M et 6M

Ces images présentent une morphologie plus homogène pour les teneurs plus élevés d'alumine est de rapport SS/SH, cette observation est logique car la formation des pores est due à la réaction entre l'alumine et le silicate de sodium, le rôle de NaOH est réservé pour l'activation des réactions de géopolymérisation.

CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Conclusion

L'étude réalisée s'intéresse aux exploitations des déchets d'industrie d'Aluminium pour élaborer des mortiers géopolymère légers, afin d'optimiser les propriétés recherchées, différentes variantes ont été confectionnées en fonction de différents teneurs, à savoir : la concentration de la solution d'activation des réactions de géopolymérisation (NaOH), la teneur en Alumine et le rapport SS/SH.

Les différents essais de caractérisations réalisés sur ces variantes nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

5. Le traitement thermique au cours de durcissement est une opération primordiale pour l'obtention des structures homogènes en termes de distribution et tailles des pores.
6. Avec l'existence de NaOH (2M), la masse volumique est stable pour un teneur de 5% d'alumine et trois rapports SS/SH, par conséquent le rapport 1,7 est suffisante pour l'obtention des meilleures variantes en terme de stabilité et valeur.
7. Avec des concentrations élevées de NaOH (6 et 10M) les réactions de géopolymérisation dominant les réactions de moussage entre AL silicate de sodium, ce qui provoque une masse volumique élevée, par conséquent, la molarité faible de la solution d'activation est une nécessité pour ces types des matériaux.
8. Sans addition de NaOH, la masse volumique est inversement proportionnel avec le taux d'Alumine, la reproductibilité des résultats est valable pour les teneurs élevées.
9. Le taux d'humidité et le taux d'absorption sont liés par la morphologie des pores, ces valeurs fluctuées indiquent que ne sont pas des critères de classification en fonction paramètre de formulation.
10. L'homogénéité de la distribution des pores est améliorée en fonction de l'augmentation de teneurs en Alumine.
11. Le diamètre des pores augmente en fonction de l'augmentation de concentration de NaOH et inversement proportionnelle avec la teneur de l'alumine et le rapport SS/SH.

Recommandations

Des moyennes d'investigations et équipements de caractérisations sont indispensables pour tester et observer ces types des matériaux, dès le début les mesures de coefficients d'isolations et l'observation microscopique sont programmés, nous recommandons de les réalisés, ainsi d'étudier la composition chimique de produits fini.

BIBLIOGRAPHIE

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] : **Pacheco-Torgal Fernando, Gastro Gomes João, Jalali Said** « Eco-efficient Construction and Building Materials » Journal of Materials in Civil Engineering 22(9), 897-904, 2010.
- [2] : **Kyle Fitz Patrick-Schidt, Colman Horsley, Derek Tsaknopoulos, Youjia Zhang**, «Geopolymers The green Cement », Project report submitted to the faculty of Worcester Polytechnic Institute, (2015).
- [3] : **Davidovits J.** «Global warming impact on the cement and aggregates industries ». World Resources Review 6, (1994a).
- [4] : **Davidovits J.** « Geopolymers Inorganic pomic new materials) Journal of Thermal Analysis », (1991).
- [5] : **NOUMBISSÉ Léonel**, « Comportement thermique des géopolymères obtenus à partir d'une argile kaolinite », Mémoire de master en chimie de l'université de Yaoundé 1, (2012).
- [6] : **William D.A. Rickard, Les Vickers, Arie van Riessen**, « Fire-Resistant Geopolymers Role of Fibres and Fillers to Enhance Thermal Properties book» (2015).
- [7] : **T KOUAMO Hervé**, « Elaboration et caractérisation des ciments géopolymères à base de scories volcaniques », Thèse de doctorat de l'université de Yaoundé 1, (2013).
- [8] : **Benoit HILLOULIN**, « Méthodes avancées et analyses multi-échelle pour l'étude de l'auto-cicatrisation des fissures dans les matériaux cimentaires », Thèse de doctorat de l'école centrale de Nantes, (2015).
- [9] : **Delate et Facy**, « Des bétons antique aux géopolymères adoptés de la revue arts et métiers », geopolymer Institute,(1995).
- [10] : **van Deventer** « Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products. Journal of Hazardous Materials, (2007).
- [11] : **Rahier H, Simon W, Mele V. B, Biesemans M**, Low-temperature synthesized aluminosilicate glass: Part III « Influence of the composition of the silicate solution on production, structure and properties ». Journal of Materials Science, (1997).
- [12] : **Phair J.W, van Deventer J.S.J, Smith J.D.** «Mechanism of polysialation in the Incorporation of zirconia into fly ash-based geopolymers ». Industrial and Engineering Chemistry Research, (2000).
- [13] : **Davidovits J.** «Chemistry of geopolymeric systems terminology in Proceedings of Geopolymer », International Conference. Saint Quentin, France (1999a).
- [14] : **Duxson P.** « The Structure and thermal evaluation of metakaolin geopolymers. Ph thesis. University of Melbourne, Australia (2006).

BIBLIOGRAPHIE

- [15] : **Barbosa V.F.F, Mackenzie K.J.D, Thaumaturgo C.** « Synthesis and characterization of materials based on inorganic polymeric of alumina and silicate sodium polysialate polymers », *International Journal of Inorganic Materials* 2, (2005).
- [16] : **Arnaud BOURLON**, « Physico-chimie et rhéologie de géopolymères frais pour la cimentation des puits pétroliers », Thèse de doctorat à l'université pierre et marie curie, (2010).
- [17]: **Davidovits J.** « Geopolymers of the first generation siliface-process ». Paper presented at the geopolymer 88, First European conference on soft Mineralogy. Compiègne, France (1988).
- [18]: **Davidovits J.** « Properties of geopolymer cement ». Published in proceedings first international conference on alkaline cement and concretes, scientific research institute on binder and materials, Kiev state technical university, KIEV, Ukraine (1994b).
- [19]: **Xu H. & van Deventer J.S.J.** « Microstructural characterisation of geopolymers Synthesised from kaolinite/stilbite mixtures using XRD, MAS-NMR, SEM/EDX, TEM/EDX, and HREM. *Cement and Concrete Research*, 32, 1705-1716.». (2002).
- [20]: **Sindhunata, van Deventer J.S.J., Lukey G.C. & Xu H.** « Effect of curing Temperature and silicate concentration on fly-ash-based geopolymerization », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, (2006).
- [21] : **Delatte J et Facy G** « Des bétons antiques aux géopolymères », *Arts et Métiers Magazine*, (1993)
- [22] : **Muniz-V. M.S, Manzano-R. A, Sampieri-B. S, Ramon G-T. J., Reyes-A. J. L., Perez-B. J. J, Apatiga L. M., Zaldivar-C. A. and Amigo-B,** « The effect of temperature on the geopolymerisation process of a metakaolin-based geopolymer. *Materials Letters*, (2011).
- [23] **Samai SOUMIA**, “formulation d’un mortier avec un ajout de pouzzolane naturelle soumis à température élevée “ thèse de master, université de M’sila, (2016)
- [24] **Joseph HENON**, « Elaboration du matériau poreux géopolymères à porosité multi-échelle et contrôlée », thèse de doctorat de l’université de Limoges, (2012).
- [25] : **Van Jaarsvel J.G.S. and van Deventer J.S.J.** Effect of the alkali metal activator on the properties of fly ash-based geopolymer. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 38 3932-3941 (1989).
- [26] : **Rahier H., Denayer J.F., Mele B.** Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses. Part IV. Modulated DSC study on the effect of particle size of metakaolinite on the production of inorganic polymer glasses. *Journal of Materials Science* 38 (2003) 3131-3136.
- [27] : **Zongjin L., Zhu D., Yunsheng Z.** Development of sustainable cementitious materials. *International workshop on sustainable development and concrete technology. Chinese* (2005) 55-76.

Résumé

L'objet de ce travail, est de caractériser des pâtes de ciment géopolymère léger, synthétisé à partir des déchets d'industrie, d'une solution silicate alcaline et d'hydroxyde alcalin. Ce mélange donne lieu à une porosité due aux réactions de polycondensation et la production du gaz lors de ces réactions.

Les produits obtenus ont été caractérisés au moyen de plusieurs techniques : analyse thermique (ATD, ATG), analyse par diffraction de rayon X (DRX). Certaines propriétés physiques des produits obtenus ont également été déterminées : pourcentage d'absorption d'eau, le gonflement, la masse volumique, le taux d'humidité et la porosité. Les résultats obtenus montrent que le traitement thermique au cours de durcissement est une opération primordiale pour l'obtention des structures homogènes en termes de distribution et tailles des pores, l'homogénéité de la distribution des pores est améliorée en fonction de l'augmentation de la teneur en Alumine et Sans addition de NaOH, la masse volumique est inversement proportionnel avec le taux d'Alumine, la reproductibilité des résultats est valable pour les teneurs élevées.

Mots clés : Géopolymère, porosité, solution alcaline, aluminosilicate.