

Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été effectués en cotutelle entre l'Institut de Recherche en Constructibilité (IRC) de l'ESTP Paris en France et le Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Inorganiques et Organiques (LPCMIO) de l'Ecole Normale Supérieure de Rabat au Maroc. Je souhaite tout d'abord exprimer ma profonde gratitude à toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation et à l'aboutissement de ce travail de thèse.

Ma reconnaissance se tourne particulièrement vers mes deux directeurs de thèse **Rabah HAMZAOUI** et **Saliha ALEHYEN**, et mon encadrante **Layella ZIYANI**. Qui m'ont fourni un encadrement de qualité, tout au long de ma thèse. Qui ont été aussi humain et aussi professionnels. Toujours disponibles, malgré leur charge de travail importante chacun. Leurs remarques et critiques pertinentes m'ont conduit vers la bonne voie. Leur soutien sans faille m'a permis de ne jamais faiblir, malgré les difficultés rencontrées pendant la crise sanitaire, et de pousser toujours plus loin mes travaux.

Mes sincères remerciements s'adressent également aux membres de jury. Je remercie **Jean-Michel TORRENTI**, Professeur des universités à l'université Gustave Eiffel de m'avoir fait l'honneur et accepté de présider ce jury. Merci à **Ouali AMIRI**, Professeur des universités à l'université de Nantes et **Ammar YAHIA**, Professeur à l'université de Sherbrooke, d'avoir accepté de juger ce travail de thèse et d'en être rapporteurs. Mes profonds remerciements vont également aux examinateurs : Mme **Elhassania EL HERRADI**, Professeur à l'université Mohammed V de Rabat et **Assia DJERBI**, Chargée de recherche à l'université Gustave Eiffel.

Je me dois également d'exprimer ma reconnaissance envers mes collègues de l'IRC : **Othmane BOUCHENAFI**, **Baba Hassane AHMED HISSEINI**, **Claire DAMBLANS**, **Stéphanie VIGNAUD**, **Céline FLORENCE**, **Abdellatif ABIDAR**, **Sergio PONS RIBERA**,

Remerciements

Jean-Bruce GBOGA, Jana ZAIDAN, Abdelkrim BENNABI et Johan COLIN. Merci d'avoir été ma deuxième famille et d'avoir rendu cette expérience, la plus agréable de ma vie.

Je remercie toutes les autres personnes que j'aurais oublié de citer et qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de cette thèse.

Enfin, je tiens à présenter toute ma gratitude et mes remerciements à ma famille, mon moteur de vie. Merci à mon frère pour son soutien inconditionnel et son enthousiasme contagieux. Je remercie mon époux pour son soutien quotidien indéfectible. Merci à ma fille, la plus grande source de mon bonheur. Les mots ne suffiront pas pour exprimer ma reconnaissance envers mes parents, mes premiers fans. Mes remerciements ne pourront jamais égaler leurs sacrifices et encouragements tout au long de mes études, qui ont été pour moi les piliers fondateurs de ce que je suis aujourd'hui. Ce mémoire leur est dédié.

Résumé français/anglais

Les géopolymères sont des matériaux inorganiques fabriqués à partir de composés d'origine naturelle (kaolin, par exemple), ou issus de déchets industriels (cendres volantes, laitiers de hauts fourneaux...). Leurs excellentes propriétés physico-chimiques et mécaniques justifient l'intérêt grandissant qu'ils suscitent dans le domaine de la construction. Toutefois, leur potentiel d'utilisation reste limité en raison de l'emploi, lors de leur préparation, de solutions alcalines fortement concentrées présentant des risques sanitaires importants et d'une difficulté de stockage et transport ; d'où la nécessité d'implémenter des techniques de confection sans solvant.

Cette thèse vise à proposer une nouvelle méthode d'élaboration de poudres pré-géopolymères (PGP) par « mécanosynthèse » faciles à transporter et à stocker. Plusieurs matières premières, de différentes natures et compositions chimiques, ont été testées comme précurseurs aluminosilicatés (cendres volantes, métakaolin, laitier de hauts fourneaux et argile) ; elles ont été activées par différents mélanges alcalins (NaOH, KOH, Na₂SiO₃ et CaO), à des ratios massiques fixés. L'effet de plusieurs paramètres de procédé a été considéré, notamment le temps et la vitesse de broyage.

Les poudres pré-géopolymères produites ont été ensuite incorporées dans des formulations de pâtes, de mortiers et d'enrobés bitumineux. Les propriétés physico-chimiques et mécaniques des pâtes produites ont été étudiées. Les résultats obtenus ont été comparés à ceux des pâtes confectionnées par la méthode classique dans les mêmes conditions. La cinétique de la réaction de géopolymérisation des pâtes a été suivie par spectrométrie infrarouge *in situ* juste après l'hydratation des PGP. Par ailleurs, le procédé de mécanosynthèse indirecte a été utilisé pour améliorer la réactivité de l'argile.

Les résultats ont mis en évidence l'efficacité du procédé de mécanosynthèse pour l'élaboration de poudres pré-géopolymères. Celles-ci donnent lieu après hydratation à des pâtes géopolymères avec une structure semblable à celle des géopolymères classiques. Ce procédé a également permis d'améliorer les performances mécaniques des produits géopolymères. Les poudres pré-géopolymères à base d'argile illitique, produites par mécanosynthèse indirecte donnent lieu à des pâtes avec une résistance mécanique atteignant 72,5 MPa après 28 jours de séchage à 20 °C et 50 % d'humidité relative, contre 12,5 MPa dans le cas classique. Les résultats obtenus sur les mortiers montrent des résistances mécaniques intéressantes, qui atteignent 38 MPa après 28 jours de séchage pour l'exemple du laitier. Enfin, les résultats préliminaires sur

Résumé français/anglais

les enrobés bitumineux à base de PGP révèlent une meilleure tenue à l'eau et résistance à l'orniérage, même après 100.000 cycles, que celles des formules de référence sans PGP.

Mots-clés : géopolymères, mécanosynthèse, spectroscopie infrarouge *in situ*, résistance à la compression, mortiers, enrobés à l'émulsion, résistance à l'orniérage.

Geopolymers are inorganic materials made from compounds of natural origin (kaolin, for example), or from industrial waste (fly ash, blast furnace slag, etc.). Their excellent physicochemical and mechanical properties justify the growing interest they arouse in the field of construction. However, their potential for use remains limited due to the use, during their preparation, of highly concentrated alkaline solutions on significant health risks and transport storage difficulty; hence the implementation of solvent-free manufacturing techniques is needed.

This thesis aims to propose a new method for producing pre-geopolymer powders (PGP) by "mechanosynthesis" that are easy to transport and store. Several raw materials, of different types and chemical compositions, were tested as aluminosilicate precursors (fly ash, metakaolin, blast furnace slag and clay); they were activated by different alkaline mixtures (NaOH, KOH, Na₂SiO₃ and CaO), at fixed mass ratios. The effect of several process parameters was considered, including time and speed of milling.

Then, the pre-geopolymer powders produced were incorporated into formulations of pastes, mortars and bituminous mixes. The physicochemical and mechanical properties of the produced pastes were studied. The results obtained were compared with those of pastes made by the conventional method under the same conditions. The kinetics of the geopolymerization reaction of the pastes were followed by *in situ* infrared spectrometry just after the hydration of the PGP. In addition, the process of indirect mechanosynthesis has been used to improve the reactivity of clay.

The results demonstrated the efficiency of the mechanosynthesis process for the production of pre-geopolymer powders. These give rise after hydration to geopolymer pastes with a structure similar to that of conventional geopolymers. This process has also helped to improve the mechanical performance of geopolymer products. The pre-geopolymer powders based on illitic clay, produced by indirect mechanosynthesis, give rise to pastes with mechanical resistance reaching 72.5 MPa after 28 days of curing at 20 ° C and 50 % relative humidity,

Résumé français/anglais

against 12.5 MPa in the classic case. The results obtained on the mortars showed interesting mechanical strengths, which reached 38 MPa after 28 days of curing for the example of blast furnace slag. Finally, the preliminary results on PGP-based bituminous mixes revealed better resistance to water and to rutting, even after 100,000 cycles, than those of the reference formulas without PGP.

Keywords: geopolymers, mechanosynthesis, *in situ* infrared spectroscopy, compressive strength, mortars, cold mix asphalt, rutting resistance.

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I: Synthèse bibliographique.....	5
I. Introduction	5
II. Géopolymères.....	5
1. Définition.....	5
2. Histoire des géopolymères.....	6
3. Mécanisme de formation	8
4. Constituants des géopolymères	11
4.1. Précurseurs aluminosilicates.....	11
4.1.1. Cendres volantes.....	11
4.1.2. Métakaolin	14
4.1.3. Laitier de haut fourneau.....	16
4.1.4. Argiles	18
4.2. Activateurs alcalins.....	21
5. Paramètres influençant la réaction de géopolymérisation	22
6. Structure des géopolymères.....	25
7. Propriétés des géopolymères	29
7.1 Temps de prise des géopolymères	29
7.2 Résistance mécanique des géopolymères	30
7.3 Durabilité des matériaux géopolymères	32
8. Applications des géopolymères	33
III. Mécanosynthèse	38
1. Définition.....	38
2. Modes de broyage utilisés	39
3. Types de broyeur	39
4. Principe de la mécanosynthèse	40
5. Paramètres impliqués dans le procédé de mécanosynthèse.....	43
6. Différents procédés de mécanosynthèse.....	44
7. Mécanosynthèse dans le domaine des géopolymères.....	45
IV. Conclusion.....	45
Chapitre II: Matériaux et méthodes	49
I. Introduction	49
II. Matériaux	51
1. Précurseurs aluminosilicatés.....	51
2. Activateurs alcalins.....	53

Table des matières

3.	Autres matériaux.....	53
3.1.	Sable	53
3.2.	Granulats.....	54
3.3.	Fillers	55
3.4.	Emulsion de bitume	55
III.	Méthodes	56
1.	Protocole expérimental pour l'élaboration des poudres pré-géopolymères	56
1.1	Elaboration de poudres pré-géopolymères par mécanosynthèse directe	57
1.2	Elaboration de poudres pré-géopolymères par mécanosynthèse indirecte	60
2.	Confection des pâtes géopolymères	60
2.1.	Confection des pâtes géopolymères par la méthode classique	60
2.2.	Confection des pâtes géopolymères à base de poudres pré-géopolymères produites par mécanosynthèse	62
3.	Incorporation des PGP dans la confection de mortiers et enrobés bitumineux	62
IV.	Techniques de caractérisation utilisées	63
1.	Distribution granulométrique par granulométrie laser	63
2.	Composition chimique par fluorescence X (FX).....	64
3.	Identification des phases minérales par diffraction aux rayons X (DRX).....	65
4.	Quantification des phases minérales par la méthode Rietveld (affinement Rietveld).....	65
5.	Détermination des liaisons chimiques par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	66
6.	Microstructure par microscopie électronique à balayage (MEB).....	67
7.	Coordination de l'élément Si par résonance magnétique nucléaire (RMN) ²⁹ Si.....	68
8.	Résistance mécanique (flexion et compression).....	68
V.	Démarche expérimentale adoptée pour la confection des enrobés bitumineux	69
1.	Démarche expérimentale pour la fabrication de l'émulsion de bitume.....	69
2.	Caractérisation de l'émulsion de bitume fabriquée	70
2.1.	Détermination du résidu sur tamis des émulsions de bitume - NF EN 1429..	70
2.2.	Détermination de la teneur en eau d'une émulsion à l'aide d'une balance dessiccatrice - NF EN 16849	70
2.3.	Détermination du pH - NF EN 12850	71
2.4.	Détermination de la pseudo-viscosité (ou temps d'écoulement) - NF EN 12846-1	71
2.5.	Indice de rupture (IREC) - NF EN 13075-1	72
2.6.	Viscosité de l'émulsion	73

Table des matières

2.7.	Teneur en liant résiduel, résidu sur tamis, pseudo-viscosité et pH de l'émulsion utilisée.....	74
3.	Démarche expérimentale pour la confection des enrobés bitumineux à l'émulsion .	74
3.1.	Optimisation des formulations.....	74
3.2.	Confection d'enrobés bitumineux à plus grande échelle.....	76
4.	Caractérisation des enrobés bitumineux à l'émulsion fabriqués	77
4.1.	Maniabilité.....	77
4.2.	Tenue à l'eau (essai Duriez)	79
4.3.	Résistance à l'orniérage.....	80
Chapitre III: Faisabilité d'élaboration de poudres pré-géopolymères par mécanosynthèse		83
I.	Introduction	83
II.	Formulation de poudres pré-géopolymères.....	83
III.	Caractérisation des matières premières et des poudres pré-géopolymères	85
1.	Analyse granulométrique.....	85
2.	Identification et quantification des structures cristallographiques par diffraction des rayons X.....	90
3.	Détermination des liaisons chimiques par spectroscopie infrarouge.....	98
IV.	Elaboration des poudres pré-géopolymères à base d'AFG obtenue par mécanosynthèse indirecte.....	107
1.	Effet du temps de broyage sur la structure de l'AFG par DRX (identification/quantification des phases minérales).....	107
2.	Production de PGP à base de l'AFG prétraitée	109
V.	Conclusion.....	111
Chapitre IV: Etude comparative des propriétés physico-chimiques et mécaniques des pâtes géopolymères produites à base de poudres pré-géopolymères obtenues par mécanosynthèse avec celles des pâtes produites par la méthode classique.		114
I.	Introduction	114
II.	Caractérisation des pâtes géopolymères.....	114
1.	Identification des phases minérales par DRX.....	114
2.	Suivi de la cinétique de la réaction de géopolymérisation par infrarouge <i>in situ</i>	124
3.	Définition des zones géopolymères par infrarouge <i>in situ</i>	135
4.	Détermination de la coordination de l'élément Si par ²⁹ Si MAS-RMN.....	137
5.	Observation de la microstructure par microscopie électronique à balayage (MEB).....	141
6.	Résistance mécanique des pâtes géopolymères.....	150
III.	Confection des matériaux géopolymères par mécanosynthèse indirecte à base d'AFG.....	156

Table des matières

1. Caractérisation des pâtes géopolymères à base d'AFG produites par mécanosynthèse indirecte.....	156
1.1. Identification/quantification des phases minérales par DRX	156
1.2. Suivi de la cinétique de réaction par spectroscopie infrarouge	157
1.3. Microstructure des pâtes géopolymères produites par mécanosynthèse indirecte (MEB).....	159
1.4. Résistance à la compression	160
IV. Conclusion.....	161
Chapitre V: Application des poudres pré-géopolymères dans les mortiers et enrobés bitumineux.....	164
I. Introduction	164
II. Essais de formulation des mortiers géopolymères	164
1. Choix des formules.....	164
2. Optimisation de formulation des mortiers géopolymères.....	165
3. Caractérisation des mortiers géopolymères produits.....	166
3.1. Identification des phases minérales par diffraction des rayons X	166
3.2. Identification des liaisons chimiques par spectroscopie IRTF.....	168
3.3. Détermination des propriétés mécaniques (flexion et compression).....	170
III. Résultats sur les matériaux bitumineux à l'émulsion.....	171
1. Caractérisation de l'émulsion fabriquée	171
1.1. Indice de rupture : IREC « modifié »	171
1.2. Viscosité	174
2. Formulation des enrobés à l'émulsion.....	175
3. Maniabilité des enrobés	177
4. Tenue à l'eau des enrobés.....	178
5. Résistance à l'orniérage des enrobés	179
IV. Conclusion.....	182
Conclusion générale	184
Perspectives.....	186
Références bibliographiques	188
Publications & communications scientifiques.....	200
Annexes.....	203

Liste des figures

Figure I-1 : Nomenclature des géopolymères en fonction du rapport Si/Al [6].....	6
Figure I-2 : Photo des pyramides satellites de Mykerinos (www.geopolymer.org).	7
Figure I-3 : Classification des matériaux alcali-activés, en comparaison avec le ciment Portland et la chimie des liants sulfoaluminates de calcium [20].....	8
Figure I-4 : Modèle de géopolymérisation proposé par Duxson et al. [15].....	9
Figure I-5 : Réactions d'attaque alcaline [15].	10
Figure I-6 : Particules de cendres volantes de classe F [38].....	14
Figure I-7 : Micrographie de métakaolin [45].	16
Figure I-8 : Micrographie d'un laitier de haut fourneau [50].	17
Figure I-9 : Exemple de diffractogrammes de deux laitiers de haut fourneau [52].....	18
Figure I-10 : Structures octaédrique et tétraédrique des couches d'argiles [54].....	19
Figure I-11 : Structures des argiles phylliteuses [58].	20
Figure I-12 : Diffractogrammes de matériaux géopolymères étudiés par Davidovits [6].	26
Figure I-13 : Diffractogramme d'un matériau géopolymère étudié par Guo et al. [88].	26
Figure I-14 : Structure proposée par Davidovits pour le géopolymère K-Poly(sialate-siloxo) [6].....	28
Figure I-15 : Modèle de structure d'un géopolymère Na-polysialate proposé par Barbosa et al. [93].....	28
Figure I-16 : Effet de différents facteurs sur le temps de prise des matériaux géopolymères, d'après Siyal et al. [73].....	30
Figure I-17 : Evolution de la résistance à la compression du PZ-Geopoly® cement en fonction du temps de séchage à température ambiante [98].	31
Figure I-18 : Contours de résistance à la compression pour les Na-géopolymères [100].	32
Figure I-19 : Applications des matériaux géopolymères selon le rapport Si/Al [4].....	34
Figure I-20 : Photos de l'aéroport de Brisbane West Wellcamp [113].....	35
Figure I-21 : Rénovation de route avec le ciment Pyrament® (www.geopolymer.org).	36
Figure I-22 : Pose de la chaussée légère à base de béton géopolymère [113].	37
Figure I-23 : Section de bloc de pavé à base de ciment géopolymère [115].....	37
Figure I-24 : Schématisation des deux grandes méthodes de broyage, (a) broyage par chocs dans un broyeur vibrant vertical, (b) broyage par cisaillement dans un broyeur à boulets [125].	39
Figure I-25 : Différents types de broyeurs, (a) broyeur attriteur, (b) broyeur vibrant et (c) broyeur planétaire [126].....	40
Figure I-26 : Schéma du mouvement des billes et de la poudre dans la jarre en mouvement [128].....	41
Figure I-27 : Schéma du principe du broyage à haute énergie selon Gaffet et Le Caër [130].	43
Figure I-28 : Paramètres qui peuvent influencer l'élaboration par mécanosynthèse [126]. ..	44
Figure II-1 : Protocole expérimental adopté dans ce travail de thèse.	50
Figure II-2 : Photos des précurseurs aluminosilicates utilisés (a) CV, (b) LHF, (c) MK et (d) AFG.	52
Figure II-3 : Distribution granulométrique des différentes classes granulaires de diorite....	55
Figure II-4 : Représentation d'une émulsion directe (H/E).....	56
Figure II-5 : Broyeur planétaire (Retsch PM 400).	58

Liste des figures

Figure II-6 : Démarche expérimentale pour la confection des poudres pré-géopolymères par mécanosynthèse.....	59
Figure II-7 : Démarche expérimentale pour la confection de matériaux géopolymères par méthode classique.	61
Figure II-8 : Granulomètre laser.....	64
Figure II-9 : Dispositif de fluorescence X.....	64
Figure II-10 : Diffractogramme D2 Phaser (Bruker).....	65
Figure II-11 : Suivi de la formation de liant géopolymère en mode ATR avec le spectromètre infrarouge (Perkin Elmer).....	67
Figure II-12 : Microscope électronique à balayage.....	67
Figure II-13 : Presse électromécanique.....	69
Figure II-14 : Emulsionneuse à moulin colloïdal de l'IRC-ESTP Paris.....	70
Figure II-15 : Balance dessiccatrice utilisée.....	71
Figure II-16 : Viscosimètre.....	72
Figure II-17 : Dispositif utilisé pour la détermination de l'IREC.....	73
Figure II-18 : Rhéomètre à cisaillement dynamique.....	74
Figure II-19 : Recomposition granulométrique pour la formule de l'enrobé bitumineux.....	75
Figure II-20 : Méthode d'annotation des petites gâchées [147].....	76
Figure II-21 : Malaxeur pour enrobés bitumineux.....	77
Figure II-22 : Maniabilimètre utilisé à l'IRC-ESTP Paris.....	78
Figure II-23 : Moule et goulotte utilisés.....	79
Figure II-24 : Presse électromécanique employée pour l'essai de tenue à l'eau (MTS).....	80
Figure II-25 : Ornièreur utilisé à l'IRC-ESTP Paris.....	81
Figure III-1 : Granulométrie laser des poudres pré-géopolymères à base des différents précurseurs.....	89
Figure III-2 : Diffractogrammes des PGP à base de CV.....	91
Figure III-3 : Quantification des phases cristallines et du taux d'amorphisation des CV et PGP à base de CV.....	92
Figure III-4 : Diffractogrammes du LHF brut et des PGP à base du LHF SSH : Sodium Silicate Hydrate (PDF 00-022-0892), SS : Sodium Silicate (PDF 00-035-0344), CaSi : Calcium Silicate (PDF 00-017-0449), CaAl : Calcium aluminide (PDF 01-078-3541).....	93
Figure III-5 : Diffractogrammes du MK et des PGP à base du MK, activé par NaOH (a) et KOH (b). Q : Quartz (PDF 00-005-0490), K : Kaolinite (PDF 01-078-2110), L : Lime (PDF 00-002-1088).....	94
Figure III-6 : Quantification des phases cristallines et du taux d'amorphisation du MK et PGP à base de MK.....	95
Figure III-7 : Diffractogrammes de l'AFG et des poudres pré-géopolymères à base d'AFG (e). Q : Quartz (PDF 00-005-0490), C : Calcite (PDF 00-003-0526), I/M : Illite/Muscovite (PDF 01-078-5136)/(PDF 00-074-4856), D : Dolomite (PDF 00-036-0426), K : Kaolinite (PDF 01-078-2110), H Hématite.....	97
Figure III-8 : Quantification des phases cristallines et du taux d'amorphisation par la méthode Rietveld pour l'AFG brute et les PGP à base d'AFG (b).....	98
Figure III-9 : Spectromètres infrarouges des matières premières et des poudres pré-géopolymères à base de CV (a), LHF (b), MK (c) et AFG (d).....	105
Figure III-10 : Diffractogrammes des poudres d'AFG brutes calcinées et activées par mécanosynthèse indirecte.....	108

Liste des figures

Figure III-11 : Quantification des phases cristallines et du taux d'amorphisation par la méthode de Rietveld.....	109
Figure III-12 : Diffractogrammes des poudres pré-géopolymères à base d'AFG produites par mécanosynthèse indirecte.....	110
Figure III-13 : Quantification des phases cristallines et du taux d'amorphisation pour les PGP- AFG produites par mécanosynthèse indirecte.	111
Figure IV-1 : Diffractogrammes des pâtes géopolymères à base de CV classique (a) et mécanosynthèse pour les rapports $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ de 2,5 (b), 4(c) et 8(d). Fa : Faujasite-Na- Syn PDF 00-039-1380, S : Sodalite (PDF 00-024-1045), Q : Quartz (PDF 00-005-0490), m: magnétite (00-025-1376), M : Mullite (PDF 00-015-0776), Ze-P: Zéolite P (PDF 01-089- 6322).....	117
Figure IV-2 : Diffractogrammes des pâtes géopolymères à base de LHF par la méthode classique (a) et mécanosynthèse (b). C-S-H : Calcium silicate hydrate (PDF 00-003-0548), HT : Hydrotalcite (PDF 00-014-0191), Tb : Tobermorite (PDF 00-011-0374), G : Gehlénite (PDF 00-002-0823), C-A-S-H : Calcium Aluminum Silicate hydrate (PDF 00-015-0171). .	120
Figure IV-3 : Diffractogrammes des pâtes géopolymères à base de MK activé par CaO et NaOH (a) et KOH (b). K : Kaolinite (PDF 01-078-2110), Q : Quartz (PDF 00-005-0490), C-S-H : Calcium silicate hydrate (PDF 00-003-0548), C-A-S-H : Calcium Aluminum Silicate Hydrate (PDF 00-015-0171).....	121
Figure IV-4 : Diffractogrammes des pâtes géopolymères à base d'AFG de poudres obtenues par mécanosynthèse (a) et classique (b). I/M : Illite/Muscovite (PDF 01-078-5136) / (PDF 00- 074-4856), D : Dolomite (PDF 00-036-0426), K : Kaolinite (PDF 01-078-2110), C : Calcite (PDF 00-003-0526), L : Lime (PDF 00-002-1088), C-S-H : Calcium silicate hydrate (PDF 00-003-0548), Tb : Tobermorite (PDF 00-011-073), G : Gehlénite (PDF 00-019-0210), C-A-S-H : Calcium Aluminum Silicate hydrate (PDF 00-015-0171).	124
Figure IV-5 : Spectres de suivi infrarouge des pâtes géopolymères à base de CV (a-c), LHF (d- g), MK (h-j) et AFG (k-n).....	131
Figure IV-6 : Position de la bande Si-O-T en fonction du temps pour CV (a), MK (b et c), LHF (d) et AFG (e).	135
Figure IV-7 : Zones géopolymères pour les géopolymères à base de CV (a) et MK (b).	137
Figure IV-8 : Spectres ^{29}Si MAS-RMN des CV brutes (a), PâteGP-CV-R2,5-Cl _s (b), PâteGP- CV-R2,5-5min-400rpm (c), PâteGP-CV-R2,5-10min-Cl _s (d), PâteGP-CV-R4-10min-400rpm (e), PâteGP-CV-R8-Cl _s (f) et PâteGP-CV-R8-15min-400rpm (g).....	140
Figure IV-9 : Micrographies avec analyse EDX des échantillons (a) CV brutes, (b) PâteGP- GP-CV-R2,5-Cl _s , (c) PâteGP-CV-R2,5-5min-400rpm, (d) PâteGP-CV-R2,5-10min-400rpm, (e) PâteGP-CV-R4-10min-400rpm ET (f) PâteGP-CV-R8-15min-400rpm.	144
Figure IV-10 : Micrographies avec analyse EDX des échantillons (a) LHF brut, (b) PâteGP-LHF-R2,5-Cl _s , (c) PâteGP-LHF-R2,5-3min-400rpm, (d) PâteGP-LHF-R2,5-5min- 400rpm, (e) PâteGP-LHF-R2,5-5min-200rpm et (f) PâteGP-LHF-R8-5min-400rpm.	147
Figure IV-11 : Micrographies avec analyse EDX des échantillons (a) MK brut, (b) PâteGP- GP-MK-CK0,5-3min-400rpm et (c) PâteGP-MK-CN1-3min-400rpm.....	148
Figure IV-12 : Mincrographies avec analyse EDX des échantillons (a) AFG brute, (b) AFG brute calcinée, (c) PâteGP-AFG-R2,5-2,5-3min-400rpm, (d) PâteGP-AFG-R 3,5-2,5-3min- 400rpm.	150
Figure IV-13 : Résistance à la compression des pâtes géopolymères à base de CV obtenues par la méthode (a) classique et (b) par mécanosynthèse à 7 et 28 jours de séchage.	152

Liste des figures

Figure IV-14 : Résistance à la compression des pâtes géopolymères à base de LHF obtenues par la méthode (a) classique et (b) par mécanosynthèse à 7 et 28 jours de séchage.	154
Figure IV-15 : Résistance à la compression des pâtes géopolymères à base de MK à 7 et 28 jours de séchage.	155
Figure IV-16 : Résistance à la compression des pâtes géopolymères à base d'AFG à 7 et 28 jours de séchage.	156
Figure IV-17 : Diffractogrammes des pâtes géopolymères produites par mécanosynthèse indirecte.	157
Figure IV-18 : Spectres des suivis infrarouges et suivi de la position Si-O-T en fonction du temps des échantillons (a) PâteGP-AFG10min-R3,5-2,5-3mi-400rpm et (b) PâteGP-AFG-R3,5-2,5-3min-400rpm.	158
Figure IV-19 : Micrographie et analyse EDX des échantillons (a) PâteGP-AFG10min-R3,5-2,5-3min-400rpm et (b) PâteGP-AFG15min-R3,5-2,5-3min-400rpm.	160
Figure IV-20 : Résistances à la compression des pâtes géopolymères produites par mécanosynthèse indirecte à 7 et 28 jours de séchage.	161
Figure V-1 : Diffractogrammes des MGP à base de CV (a), LHF (b) et MK (c).	167
Figure V-2 : Spectres infrarouges des MGP à base de CV (a), LHF (b) et MK (c).	169
Figure V-3 : Résistances mécaniques des mortiers géopolymères à base de CV (a), LHF (b) et MK (c).	171
Figure V-4 : IREC « modifié » pour le filler calcaire, le LHF brut et la PGP-LHF.	173
Figure V-5 : Photos du mastic émulsion + (a) calcaire, (b) LHF et (c) PGP-LHF.	174
Figure V-6 : Viscosité de l'émulsion et des mastics en fonction de la vitesse de cisaillement. a) Mélanges avec calcaire, b) mélanges avec LHF, c) mélanges avec PGP-LHF.	175
Figure V-7 : Formulations d'enrobés à l'émulsion avec différents teneurs en eau totale... ..	176
Figure V-8 : Résultats des essais de maniabilité pour les enrobés à l'émulsion avec le filler (a) calcaire et (b) PGP-LHF.	178
Figure V-9 : Résistance à la compression dans l'air et dans l'eau des enrobés de référence et géopolymère.	179
Figure V-10 : Plaques d'enrobés à l'émulsion avec le filler (a) PGP-LHF et (b) calcaire avant l'essai de tenue à l'orniérage.	180
Figure V-11 : Résultats d'orniérage des enrobés à l'émulsion.	181

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Composition chimique typique des cendres volantes de classe F [35].....	13
Tableau I-2 : Composition chimique typique du métakaolin [44].....	15
Tableau I-3 : Composition moyenne des laitiers de haut fourneau [46,48,49].....	16
Tableau II-1 : Composition chimique des matières premières.	52
Tableau II-2 : Composition chimique des silicates de sodium utilisés.	53
Tableau II-3 : Composition chimique des granulats de diorite.	54
Tableau II-4 : Caractéristiques intrinsèques des granulats de diorite.	54
Tableau II-5 : Composition du filler calcaire.	55
Tableau II-6 : Paramètres de formulation choisis.	57
Tableau II-7 : Paramètres de broyage.	58
Tableau II-8 : Protocole de malaxage suivi selon la norme NF EN 196-1.....	61
Tableau II-9 : Formulations des mortiers géopolymères.....	63
Tableau II-10 : Caractérisation de l'émulsion utilisée.	74
Tableau II-11 : Pourcentages des classes granulaires dans la formulation des enrobés bitumineux.	75
Tableau III-1 : Paramètres des formulations.....	84
Tableau III-2 : Diamètres des particules des différentes matières premières et des poudres PGP.	88
Tableau III-3 : Attributions des bandes d'absorption IRTF.....	106
Tableau IV-1 : Gamme des déplacements chimiques (^{29}Si) pour les silicates et les aluminosilicates, d'après Klinowski [215].	139
Tableau V-1 : Formulations de poudres pré-géopolymères choisies pour application aux mortiers.	165
Tableau V-2 : Formulations et ID des mortiers produits.....	165

Liste des abréviations

Symboles	Définitions
CV	Cendres volantes
LHF	Laitier de haut fourneau
MK	Métakaolin
AFG	Argile de Fès grise
PGP	Poudre pré-géopolymère
DRX	Diffraction des rayons X
FRX	Fluorescence X
MAS-RMN	Magic Angle Spinning-Résonance magnétique nucléaire
PGP	Poudre pré-géopolymère
E/PGP	Ratio massique eau/poudre pré-géopolymère
IRTF	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
HR	Humidité relative
MEB	Microscope électronique à balayage
B/P	Ratio massique bille/poudre
Rc	Résistance à la compression
Rf	Résistance à la flexion
RPM	Rotation per minute = tr/min
Wt%	Pourcentage massique %
AA	Activateur alcalin
Al-Si	Aluminosilicate (précurseur)
V	Vitesse de broyage (tr/min)
t	Temps de broyage (min)

Introduction générale

Suite aux enjeux environnementaux liés à la production du ciment Portland, notamment la quantité de dioxyde de carbone libérée et l'énergie importante requise lors de sa fabrication, la recherche de nouveaux matériaux de construction plus économiques et non polluants devient un défi d'actualité.

Les géopolymères représentent de nouveaux types de matériaux « polymères » de nature minérale. Ils sont généralement fabriqués par activation de matières premières aluminosilicatées qui peuvent être naturelles (kaolin, métakaolin, argiles et scories volcaniques) ou issues de déchets industriels (cendres volantes, boues rouges, laitiers de hauts fourneaux...) avec des solutions alcalines fortement basiques à température ambiante ou légèrement élevée.

En fonction des matières premières utilisées, les géopolymères acquièrent différentes propriétés avancées telles qu'une prise rapide, de bonnes propriétés mécaniques à long terme, et une forte résistance au feu et aux attaques acides. Grâce à leurs excellentes propriétés, les géopolymères peuvent être appliqués dans différents domaines tels que l'isolation thermique, la fonderie, les objets décoratifs en pierre, la fabrication de ciments et bétons. Par ailleurs, ils constituent depuis peu une bonne alternative à l'encapsulation des produits radioactifs et des déchets toxiques.

Malgré toutes ces propriétés prometteuses, en particulier dans le domaine de la construction, le potentiel d'utilisation des géopolymères est toujours limité. Ceci est dû à l'emploi de solutions alcalines fortement concentrées présentant des risques sanitaires importants, et la nécessité d'un environnement bien contrôlé pour leur durcissement. Par conséquent, les géopolymères sont principalement utilisés dans le domaine du préfabriqué, pour la confection des pavés, des dalles de pavage et des briques, par exemple. Il est donc nécessaire de proposer de nouvelles méthodes de confection afin d'élargir l'échelle d'applications de ces matériaux.

Parmi les nouvelles méthodes possibles pour la fabrication des matériaux géopolymères, sans solvant, on trouve le procédé de « mécanosynthèse ». Cette technique est décrite comme un processus de broyage à billes à haute énergie au cours duquel les particules de poudre sont soumises au transfert d'énergie mécanique à ces particules par déformation plastique. Ce transfert se traduit par l'introduction d'une déformation dans la poudre par génération de dislocations et d'autres défauts. Tous ces effets conduisent au développement d'une structure

Introduction générale

amorphe thermostable et à la création de matériaux nanocristallins et nanocomposites stables à température ambiante [1,2].

Objectifs de la thèse

Ce travail s'inscrit dans le cadre général de développement durable et de la préservation des ressources naturelles par la valorisation de gisements naturels et de coproduits français et marocains pour la synthèse de liants géopolymères par mécanosynthèse. Cette thèse a pour objectifs de :

- Vérifier la faisabilité d'élaboration des poudres pré-géopolymères par mécanosynthèse, en testant plusieurs précurseurs et plusieurs paramètres,
- Etudier les propriétés physico-chimiques et mécaniques des pâtes produites à base de ces poudres pré-géopolymères et les comparer avec celles des pâtes produites par la méthode classique,
- Incorporer ces poudres pré-géopolymères dans des applications de mortiers et d'enrobés bitumineux.

Verrous scientifiques

La production de matériaux géopolymères par mécanosynthèse pourrait avoir plusieurs effets sur le produit final. Par ailleurs, il convient de comprendre comment ce procédé va agir sur les précurseurs aluminosilicates, ainsi que sur les propriétés structurales, microstructurales et mécaniques des produits géopolymères. Plusieurs verrous scientifiques peuvent être ainsi relevés :

- La mécanosynthèse intervient-elle simplement pour la micronisation des précurseurs utilisés ou peut-elle provoquer un changement plus profond de la structure des précurseurs utilisés ?
- Quel sera l'impact des paramètres de broyage sur les matériaux géopolymères produits, notamment le temps et la vitesse de broyage ?
- Peut-on avoir une structure semblable à celle des géopolymères classiques, en utilisant des poudres pré-géopolymères produites par mécanosynthèse ?
- Quel serait l'effet de ce procédé sur les propriétés mécaniques des matériaux géopolymères produits ?

Introduction générale

- Ce procédé permettrait-il d'élargir la gamme d'application des matériaux géopolymères ?

Plan de la thèse

Ce mémoire s'articule autour de cinq chapitres :

- Le premier chapitre fait l'objet d'une étude bibliographique sur les matériaux géopolymères, les matières premières utilisées pour les confectionner (précurseurs aluminosilicatés et solutions alcalines), leur mécanisme de formation, leur structure et leurs propriétés d'usage,
- Dans le deuxième chapitre sont décrites les matières premières utilisées, la démarche expérimentale et les techniques de caractérisation mises en œuvre lors de la présente étude,
- Le troisième chapitre résume l'étude de faisabilité d'élaboration des poudres nommées « pré-géopolymères » par mécanosynthèse à base de différentes sources d'aluminosilicates,
- Le quatrième chapitre porte sur l'application des poudres pré-géopolymères produites pour confectionner des pâtes géopolymères, ainsi que sur la comparaison de ces propriétés avec celles des pâtes produites par la méthode conventionnelle,
- Le cinquième chapitre est consacré à l'incorporation des poudres pré-géopolymères obtenues par mécanosynthèse dans des formulations de mortiers et d'enrobés bitumineux géopolymères.

Une conclusion générale, permettant de répondre aux objectifs fixés, clôture ce manuscrit et des perspectives à cette étude ont été dégagées.

Table des matières

I.	Introduction	5
II.	Géopolymères.....	5
1.	Définition.....	5
2.	Histoire des géopolymères.....	6
3.	Mécanisme de formation	8
4.	Constituants des géopolymères	11
4.1.	Précurseurs aluminosilicates.....	11
4.1.1.	Cendres volantes.....	11
4.1.2.	Métakaolin	14
4.1.3.	Laitier de haut fourneau.....	16
4.1.4.	Argiles	18
4.2.	Activateurs alcalins.....	21
5.	Paramètres influençant la réaction de géopolymérisation	22
6.	Structure des géopolymères	25
7.	Propriétés des géopolymères	29
7.1	Temps de prise des géopolymères	29
7.2	Résistance mécanique des géopolymères	30
7.3	Durabilité des matériaux géopolymères	32
8.	Applications des géopolymères	33
III.	La mécanosynthèse	38
1.	Définition.....	38
2.	Modes de broyage utilisés	39
3.	Types de broyeurs.....	39
4.	Principe de la mécanosynthèse	40
5.	Paramètres impliqués dans le procédé de mécanosynthèse.....	43
6.	Différents procédés de mécanosynthèse.....	44
7.	Mécanosynthèse dans le domaine des géopolymères.....	45
IV.	Conclusion.....	45

I. Introduction

Dans ce chapitre, une étude bibliographique sur les généralités des matériaux géopolymères, leurs propriétés et applications sera présentée dans un premier lieu. Ensuite, des généralités sur le procédé de mécanosynthèse ainsi que ses principaux paramètres et applications seront décrits.

II. Géopolymères

1. Définition

Les géopolymères sont définis comme des chaînes de monomères inorganiques, caractérisés par une structure amorphe à semi-cristalline [3,4]. Ils sont constitués d'un enchaînement de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 liés par les atomes d'oxygène comme unités structurelles de base. Les géopolymères ont la formule générale $M_n\{(\text{SiO}_2)_z, \text{AlO}_2\}_n, w \text{H}_2\text{O}$ [3,5], avec M représentant le cation K^+ , Na^+ ou Ca^{2+} , n le degré de polymérisation, z égal à 1, 2, 3 ou plus, jusque 32, w le nombre de molécules d'eau.

Selon le rapport Si/Al , on peut distinguer plusieurs familles de géopolymères (Figure I-1), à savoir :

- $\text{Si}/\text{Al} = 1$: Poly Sialate (PS),
- $\text{Si}/\text{Al} = 2$: Poly Sialate Siloxo (PSS),
- $\text{Si}/\text{Al} = 3$: Poly Sialate DiSiloxo (PSDS).

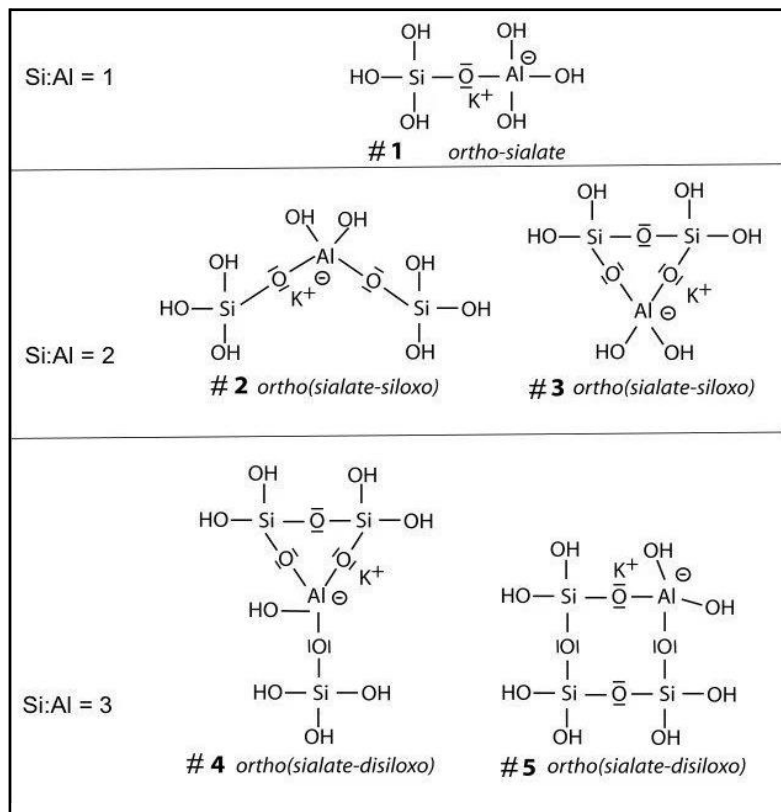


Figure I-1 : Nomenclature des géopolymères en fonction du rapport Si/Al [6].

2. Histoire des géopolymères

Les géopolymères ont été utilisés depuis l'Antiquité, sans être connus. En effet, plusieurs chercheurs ont avancé des théories selon lesquelles des monuments historiques datant de plusieurs siècles avant Jésus-Christ comme les pyramides d'Égypte, les Phaistos en Crète ou les Ziggurats en Mésopotamie, ont été construits à partir d'aluminosilicates alcali-activés. Ces ouvrages ont survécu sans dégradations à des conditions météorologiques extrêmes et aux pluies acides [4,7–9]. Glukhovski, un chercheur de l'Institut d'ingénierie civile en Ukraine, a été le premier auteur à avoir étudié les liants utilisés dans les anciennes constructions romaines et égyptiennes [10]. Ensuite, le scientifique Français Davidovits a affirmé que les pyramides en Égypte (Figure I-2) ont été construites à base de blocs de matériaux alcali-activés, moulés sur place [7,8].

Plusieurs étapes importantes ont eu lieu dans la chimie du développement des composés alumino-silicatés avant la création du terme « géopolymère » par Davidovits en 1979 [11]. Les premières découvertes de l'activation alcaline remontent à 1908, lorsque Kühl a breveté sa

première formulation appelée « ciment de laitier en mélangeant le laitier de haut fourneau avec des composants alcalins » [12].



Figure I-2 : Photo des pyramides satellites de Mykerinos (www.geopolymer.org).

Plus tard pendant les années 1940, Purdon [13], qui était un ingénieur civil, a étudié la réaction d'une gamme de minéraux silico-alumineux, dont le laitier de haut fourneau, avec des solutions alcalines. Purdon a constaté une prise des matériaux avec des résistances en compression comparables à celles du ciment Portland [14]. Par la suite, Glukhovskii a développé un nouveau liant qu'il a nommé « soil-silicate cement » par activation alcaline de roche broyée, donnant lieu à un matériau fortement consolidé [15].

Ensuite, les multiples incendies catastrophiques survenus en France dans la période allant de 1970 à 1973, et dont la gravité est attribuée pour la plupart aux matériaux de décoration de type polyester utilisés, qui produisent des fumées toxiques asphyxiantes en brûlant, ont rendu impératif de produire de nouveaux matériaux plastiques résistant au feu, des matériaux ininflammables et incombustibles. C'est dans ce contexte que Davidovits a décidé d'orienter ses travaux vers la conception de nouveaux matériaux, qu'il appela « géopolymères » [3]. Le terme « géo » vient de la stabilité de ces matériaux à haute température, à leur non inflammabilité et à leur nature inorganique. Ce type de matrice a été nommé autrement par d'autres scientifiques : « alkali activation slag », proposé par Purdon, ou « granulosilikaty – gruntocementy », par Glukhovskii [9,16].

Les géopolymères sont généralement considérés comme un sous-ensemble des matériaux alcali-activés (Figure I-3) [17]. Pour former un réseau de type géopolymère, la teneur en calcium disponible des composants réactifs devrait être généralement faible, pour permettre la

formation d'une structure de réseau pseudo-zéolitique plutôt que les chaînes caractéristiques des hydrates de silicate de calcium [18]. Récemment, le terme « géopolymère » est devenu très répandu et utilisé pour tout type de matériaux alcali-activés, y compris pour un taux élevé en calcium, plutôt à des fins de marketing que scientifiques [18].

Le développement des géopolymères s'est accéléré dans les années 1990, lorsque leur nature non combustible favorable a ouvert la voie à leur utilisation comme boucliers thermiques à l'intérieur d'avions et dans d'autres applications automobiles spécialisées pour l'amélioration de la résistance au feu [19]. Actuellement, les géopolymères suscitent un grand intérêt car ils ouvrent la porte à l'exploitation de produits abondants ou secondaires silico-alumineux pour l'obtention de matériaux hautement résistants et durables à moindre coût. De plus, les préoccupations environnementales, en raison du rejet de CO₂ lors de la production de ciment Portland, ont placé les matériaux géopolymères à l'avant-plan en tant que liant de nouvelle génération pour le béton.

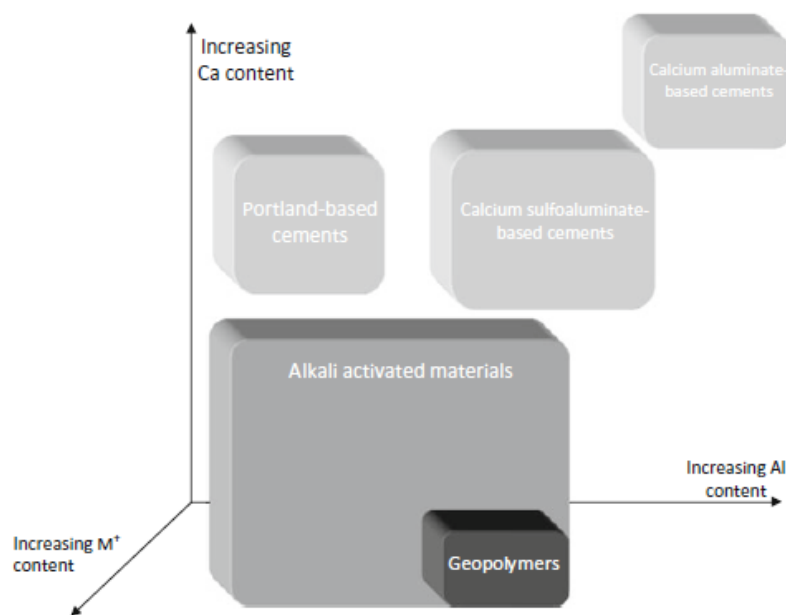


Figure I-3 : Classification des matériaux alcali-activés, en comparaison avec le ciment Portland et la chimie des liants sulfoaluminates de calcium [20].

3. Mécanisme de formation

A ce jour, le mécanisme de formation des matériaux géopolymères est particulièrement complexe, en raison de la rapidité de la réaction de géopolymérisation. Cependant, la plupart

des auteurs le décrivent comme un mécanisme de dissolution des précurseurs utilisés, suivi d'une polycondensation sous forme de gel. Ces étapes peuvent se chevaucher et se produire presque simultanément, ce qui rend difficile l'examen de chacune d'elles séparément [21].

Le premier modèle de mécanisme de réaction d'activation alcaline a été proposé pendant les années 1950 par le scientifique Glukhovskii [10,16]. Plus récemment, différents auteurs ont considéré et étendu les théories de Glukhovskii et ont appliqué les connaissances accumulées sur la synthèse de zéolite afin d'expliquer le processus de géopolymérisation dans son ensemble. Le processus d'activation alcaline a tout d'abord été étudié en détail par Davidovits. Le mécanisme de formation des géopolymères a ensuite été décrit par Xu et Van Deventer [22], Fernández-Jimenez *et al.* [23] et Duxson *et al.* [24]. Les auteurs ont examiné la formation de géopolymères à partir de différents précurseurs et ont résumé la géopolymérisation dans les étapes détaillées ci-après.

La Figure I-4 présente un mécanisme de réaction très simplifié pour la géopolymérisation, proposé par Duxson *et al.* [15,25], dans lequel les principaux processus intervenant dans la transformation d'une source solide d'aluminosilicate en un aluminosilicate alcalin synthétique sont décrits en cinq étapes.

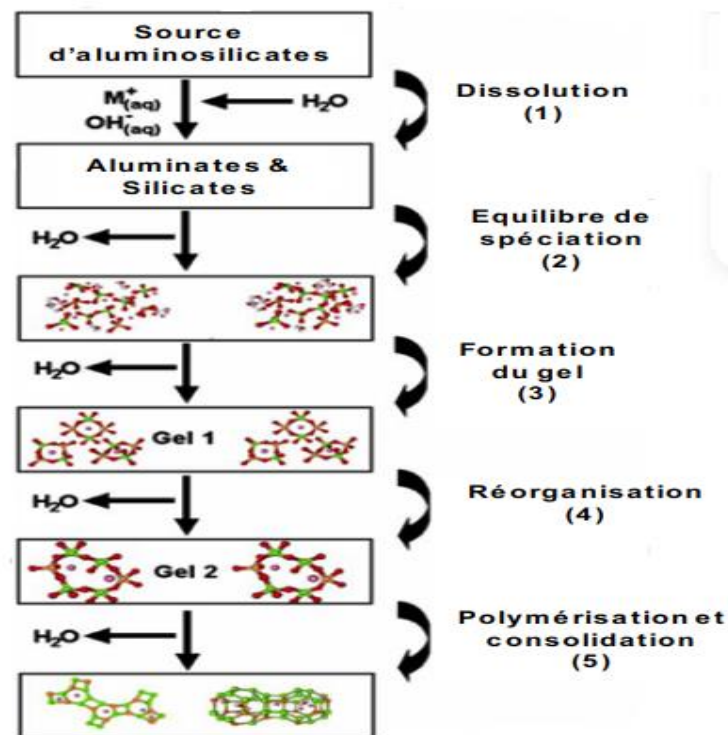
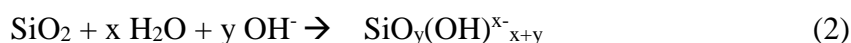
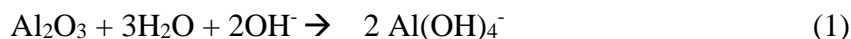


Figure I-4 : Modèle de géopolymérisation proposé par Duxson *et al.* [15].

Les trois premières étapes concernent la dissolution de la source d'aluminosilicate solide par hydrolyse alcaline (consommation d'eau) : c'est l'attaque chimique du milieu liquide hautement alcalin sur les particules des précurseurs aluminosilicates. Cette attaque conduit à la rupture des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al et entraîne la libération des aluminates et des silicates (probablement sous forme monomère), tout en consommant des molécules d'eau selon les réactions suivantes [9] :



Ainsi, les précurseurs réactifs $\text{Si}(\text{OH})_4$ et $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ formés dans la solution se condensent et cèdent à la précipitation du produit zéolitique. Les monomères $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ sont particulièrement plus réactifs car ces espèces ont une charge partielle plus élevée, une taille plus importante que les monomères de silicate et possèdent quatre groupements hydroxyles. Ainsi, si des silicates sont initialement présents en solution, les monomères $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ réagissent « immédiatement » avec ces silicates [26]. Le mélange réactionnel porte ainsi une charge négative due à la substitution d'un cation Si^{4+} par un cation Al^{3+} (associé à l'hydroxyde). Ce déséquilibre électronique est compensé par un cation alcalin ou alcalinoterreux (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}).

La quatrième étape est une étape de réorganisation / création de monomères : ce processus se produit en même temps que le processus de dissolution. Pendant ce mécanisme, les espèces $\text{Si}(\text{OH})_4$ et $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ sont attirées par un groupe hydroxyle et se lient en partageant un atome d'oxygène et en libérant une molécule d'eau H_2O , formant ainsi des structures coagulées (Figure I-5) [15]. Ces monomères réagissent ensemble pour former différentes structures telles que des tétramères, des dimères, des trimères (inférieures à 10) de la liaison polymérique covalente. Ces structures, appelées oligomères, commencent à former des noyaux [5,27].

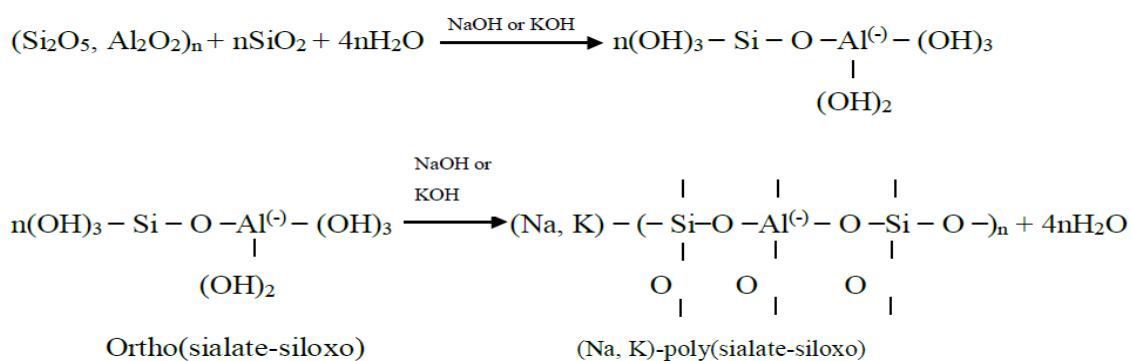


Figure I-5 : Réactions d'attaque alcaline [15].

La dernière étape de polymérisation se produit lorsque les noyaux atteignent une plus grande taille. Au cours de cette étape, une certaine quantité d'eau est libérée par évaporation [22,28]. L'eau qui reste dans le système n'est pas évaporable au-dessous de 1050 °C. Cette dernière étape de réaction conduit à une chaîne polymère tridimensionnelle et une structure en anneaux composés de Si-O-Al-O. Après la gélification, le système continue de se réarranger et de se réorganiser à mesure que la connectivité du réseau de gels augmente, ce qui donne lieu au réseau tridimensionnel d'aluminosilicate communément attribué aux géopolymères. Ce phénomène est illustré dans la Figure I-4 par la présence de plusieurs stades de « gel » selon Duxson *et al.* [15].

4. Constituants des géopolymères

Les géopolymères sont produits par activation de divers matériaux aluminosilicatés, appelés précurseurs aluminosilicates, avec une solution alcaline forte telle que l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium, le silicate de sodium ou le silicate de potassium, appelés activateurs alcalins.

4.1. Précurseurs aluminosilicates

Tout matériau contenant principalement du silicium (Si) et de l'aluminium (Al) sous forme amorphe peut être une source d'aluminosilicates pour la fabrication des matériaux géopolymères [29]. Différents types de matières premières ont été testés, tels que la pouzzolane naturelle, les scories volcaniques, les cendres de balle de riz [30], etc. Par la suite, nous allons décrire plus particulièrement certains types d'aluminosilicates qui ont été utilisés dans le cadre de ce travail de thèse, en l'occurrence les cendres volantes, les laitiers de haut fourneau, le métakaolin et les argiles.

4.1.1. Cendres volantes

Les cendres volantes sont l'une des principales sources potentielles d'élaboration des géopolymères en raison de la présence de silice et d'alumine comme constituants principaux. Les cendres volantes sont des résidus solides fins (c'est-à-dire un sous-produit industriel) des centrales électriques alimentées au charbon [31]. Pendant la combustion, les impuretés minérales du charbon (argile, feldspath, quartz et schiste) fusionnent en suspension et flottent hors de la chambre de combustion avec les gaz d'échappement. Au fur et à mesure que le matériau fondu monte, il se refroidit et se solidifie en particules vitreuses sphériques appelées

cen­dres volantes. Il s'agit d'un ma­té­riau par­ti­cu­laire pul­vé­ru­lent à grains fins qui est re­cueilli des gaz d'échappement par des pré­ci­pi­teurs élec­tro­sta­ti­ques ou des filtres à manches [31].

Les cen­dres volantes pro­duites par les cen­trales ther­mi­ques ne sont pas tou­jours iden­ti­ques en raison de plu­sieurs pa­ra­mètres, no­ta­ment le type et la com­po­si­tion mi­né­ralo­gique du charbon, le de­gré de pul­vé­ri­sa­tion du charbon, le type de four, les con­di­tions d'oxy­da­tion et la ma­nière dont les cen­dres volantes sont col­lec­tées, ma­ni­pu­lées et stockées avant utilisation. Cela veut dire que les pro­pri­étés des cen­dres volantes peu­vent é­ga­le­ment varier au sein d'une même usine si les con­di­tions de charge ne sont plus les mêmes.

Selon l'ASTM C618 [32,33], deux grandes classes de cen­dres volantes peu­vent être iden­ti­fiées. Ces deux classes sont liées au type de charbon brûlé et sont dési­gnées classe F et classe C dans la lit­té­ra­ture ac­tu­elle. Les carac­té­ris­ti­ques im­por­tantes de ces deux types de cen­dres sont dis­cu­tées ci-dessous.

- **Cen­dres volantes de classe C** : cette classe est gé­né­ra­le­ment pro­duite à partir de lignite ou de charbon sub-bitu­mineux. La plu­part des cen­dres volantes de classe C contiennent plus de 15 % de CaO, elles sont é­ga­le­ment ap­pelées cen­dres à haute teneur en calcium. Les phases cris­tal­lines des cen­dres de classe C com­prennent le quartz, la chaux, la mullite, la gehlénite, l'anhydrite...
- **Cen­dres volantes de classe F** : ces cen­dres sont pauvres en CaO (< 5 %) et sont nor­ma­le­ment pro­duites à partir de la com­bus­tion d'an­thracite ou de charbon bitu­mineux. Leurs mi­né­raux cris­tal­lins sont gé­né­ra­le­ment com­posés de quartz, hé­ma­tite, mullite et magné­tite.

Dans cette thèse, des cen­dres volantes de classe F ont été utilisées et les pro­pri­étés de cette classe sont détaillées ci-après [31–33].

- **Finesse**

Les cen­dres volantes de classe F sont gé­né­ra­le­ment carac­té­risées par des par­ti­cules de taille aussi fine que le ciment. Le dia­mètre des par­ti­cules de cen­dres volantes varie de moins de 1 à 200 μm . La finesse d'une cen­dre in­flue di­rec­te­ment sur sa réac­ti­vité et par consé­quent sur la ré­sis­tance mé­ca­nique du ciment pro­duit. Il s'agit donc de l'un des pa­ra­mètres prin­ci­paux pour la dé­fi­ni­tion de l'ap­ti­tude d'une cen­dre à être additionnée au ciment comme ajout [9,31].

- **Com­po­si­tion chimique**

Chapitre I : Synthèse bibliographique

La composition chimique des cendres volantes varie selon la source et la composition du charbon brûlé, mais en général elles sont constituées de dioxyde de silicium (SiO_2) (à la fois amorphe et cristallin) et d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3). Les cendres volantes de cette classe peuvent contenir du CaO mais à des pourcentages inférieurs à 5 %, selon l'ASTM C618 [31,32]. Les cendres volantes contiennent également des imbrûlés, provenant de la combustion incomplète du charbon et dont la proportion ne doit pas excéder 5 % [23,31,34]. La composition chimique des cendres volantes de classe F se situe en général dans la fourchette indiquée dans le Tableau I-1.

Tableau I-1 : Composition chimique typique des cendres volantes de classe F [35].

		Composition chimique des cendres volantes de classe F (%)							
		SiO_2	Al_2O_3	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	SO_3
Minimum		38	11	4	0,6	0	0,7	0	0
Maximum		65	33	15	5	5	5	3,1	4

- **Morphologie**

La morphologie d'une particule de cendre volante est contrôlée par la température de combustion et la vitesse de refroidissement. En général, les particules sont vitreuses ; celles inférieures à 50 μm de diamètre sont très souvent de forme sphérique. Toutefois, certaines d'entre elles sont creuses : elles sont appelées cénosphères ou flotteurs car elles sont très légères et ont tendance à flotter à la surface de l'eau. Parfois, les cendres volantes peuvent également contenir de nombreuses petites particules sphériques encapsulées dans une grande sphère vitreuse, appelée plérosphère (Figure I-6) [31,36,37].

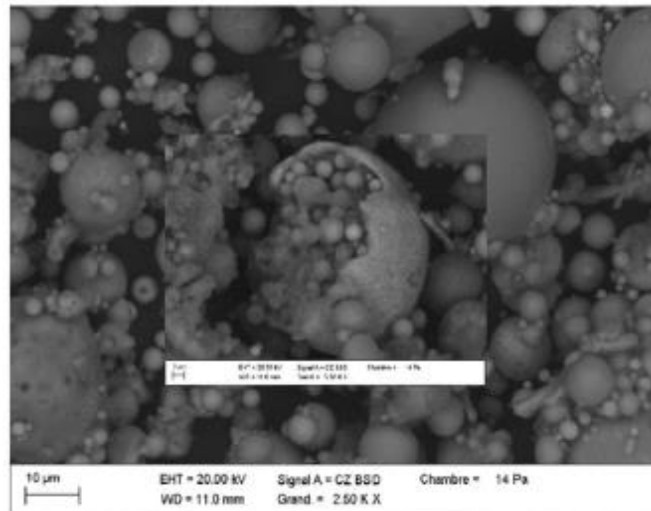


Figure I-6 : Particules de cendres volantes de classe F [38].

- **Minéralogie**

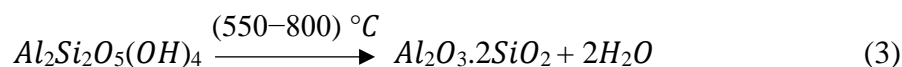
En général, les cendres volantes peuvent être considérées comme un minéral ferro-aluminosilicate présentant un caractère amorphe, identifié par diffraction des rayons X (DRX) dans la zone entre 20 et 45° (2θ) associée à une large bosse ou halo dans le diffractogramme. Quelques phases cristallines peuvent être également présentes, dont les plus observées sont le quartz, la mullite (silicate d'aluminium) et la magnétite [31]. Le quartz n'est généralement pas réactif pendant l'hydratation des cendres volantes et sa teneur varie de 4 à 23 % en poids dans différentes cendres. La mullite est formée lors de la combustion du charbon par des argiles décomposées, sa structure cristalline est créée lors du processus de refroidissement, plutôt que directement à partir des minéraux du charbon. La mullite ne participe généralement pas à la réaction de cimentation en raison de sa faible réactivité. Les cendres volantes de classe F contiennent environ 3 à 24 % en poids de mullite. Les teneurs en magnétite et en hématite dans les cendres volantes sont relativement proches, généralement inférieures à 5 % en poids [9,39].

4.1.2. Métakaolin

Le métakaolin est un matériau naturel riche en silice et en alumine. Il est obtenu à partir de la calcination du kaolin brut qui contient de la kaolinite comme minéral principal.

La kaolinite est un silicate d'aluminium hydraté, dont la structure minérale contient des feuillets/couches d'oxyde d'aluminium (hydroxyde) faiblement liées avec des feuillets de silice. Le processus de calcination élimine l'eau présente dans le minéral ; il est également connu sous

le nom de déshydroxylation, correspondant à la perte d'ions hydroxyle. La calcination de la kaolinite se produit selon la réaction suivante à une température de 550 à 800 °C et le produit calciné est appelé métakaolin [40–42].



- **Composition chimique**

Les métakaolins contiennent principalement de l'oxyde de silicium et de l'oxyde d'aluminium. Les autres éléments sont le plus souvent des oxydes de fer, de titane, de potassium, de phosphore, de sodium, de calcium ou de magnésium [33,43]. La composition chimique des métakaolins se situe en général dans la fourchette indiquée dans le Tableau I-2.

Tableau I-2 : Composition chimique typique du métakaolin [44].

Composition chimique des cendres volantes de classe F (%)									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃
Limites en %	43-66	22-38	0,6-4,3	< 3,0	< 0,2	< 0,1	< 0,4	< 0,05	< 0,5

- **Morphologie**

La morphologie du métakaolin observée par microscopie électronique à balayage (Figure I-7) apparaît comme celle de la kaolinite de départ, sous forme de cristaux assez réguliers. Ceux-ci se présentent sous la forme de plaquettes hexagonales, accolées les unes aux autres, d'une épaisseur de quelques Angströms [33].

- **Minéralogie**

La minéralogie des métakaolins peut être déterminée par diffraction des rayons X. Le métakaolin présente à la fois un caractère amorphe, caractérisé par la présence d'un halo centré, et cristallin caractérisé par la présence de phases cristallines telles que du quartz, de l'anatase, de la muscovite, de la kaolinite... C'est un matériau présentant une grande réactivité. Sa réaction avec des solutions alcalines entraîne la formation d'un géopolymère avec des performances mécaniques élevées [33].

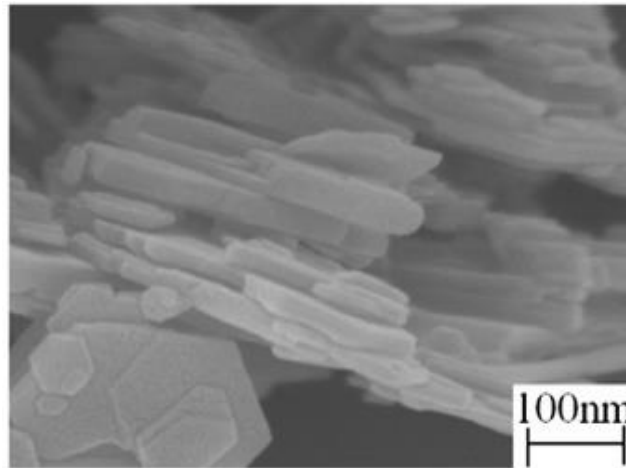


Figure I-7 : Micrographie de métakaolin [45].

4.1.3. Laitier de haut fourneau

Le laitier de haut fourneau est un coproduit de l'industrie sidérurgique issu de la fabrication d'acier. Il existe différentes façons de produire de l'acier : la filière fonte ou filière minerai de fer et la filière électrique (ou filière « ferraille »). On obtient donc des laitiers différents suivant le processus de fabrication de l'acier [46,47]. Selon le traitement thermique que le laitier subit lors de son refroidissement, différents types de laitiers sont formés :

- Du laitier agrégat, matériau cristallin gris pierreux,
- De la laine de laitier, matériau isolant pour la construction,
- Du laitier granulé de haut fourneau, utilisé pour les ciments.

- **Composition chimique**

Le laitier est essentiellement composé des quatre oxydes CaO , MgO , Al_2O_3 et SiO_2 , dont les proportions varient dans les plages indiquées sur le Tableau I-3, qui correspondent à la composition moyenne des laitiers [46,48].

Tableau I-3 : Composition moyenne des laitiers de haut fourneau [46,48,49].

	Composition moyenne des laitiers de haut fourneau (%)				
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O
Minimum	31	9	38	4	2
Maximum	36	18	46	10	5

- **Morphologie**

Le laitier, observé par microscopie électronique à balayage, présente une forme irrégulière aérée avec une surface lisse, comme le montre la Figure I-8 [47,50].

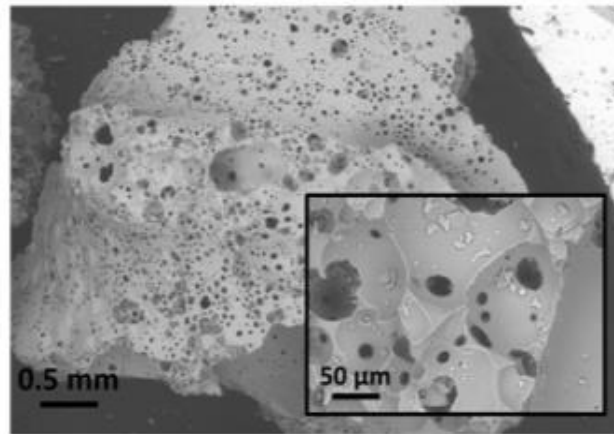


Figure I-8 : Micrographie d'un laitier de haut fourneau [50].

- **Minéralogie**

D'un point de vue minéralogique, le laitier est caractérisé par une phase amorphe très majoritaire, de l'ordre de 90 %, apparaissant sous une forme de bosse ou de halo par observations DRX. Plus cette bosse est étroite, plus le laitier a une teneur en verre importante [50,51]. Pour pouvoir être utilisé dans les matériaux de construction, le laitier doit avoir une forte teneur en verre car la nature métastable du verre fournira une énergie importante lors de l'hydratation. Les 10 % de phase restants correspondent à des germes de cristallisation [50]. Ces germes minéralogiques sont essentiellement des silicates ou des silicoaluminates de chaux, tels que la gehlénite (C_2AS) et l'akermanite (C_2MS). De la merwinite (C_3MS_2) et de la melilite (Figure I-9) peuvent également être observés sur les diffractogrammes des laitiers [37].

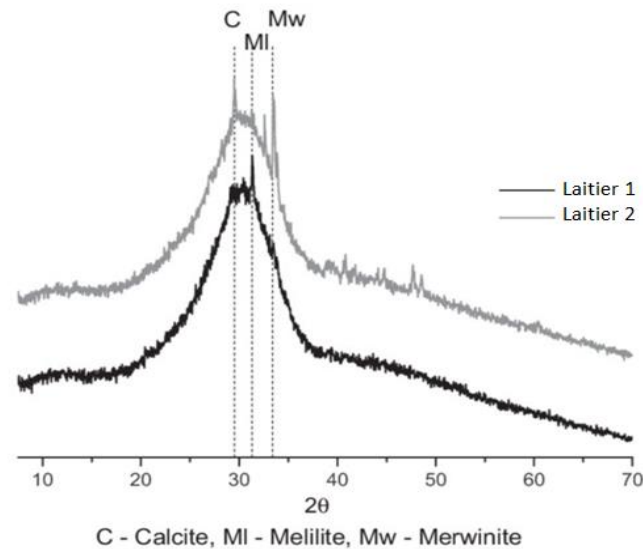


Figure I-9 : Exemple de diffractogrammes de deux laitiers de haut fourneau [52].

4.1.4. Argiles

Les argiles, ou roches argileuses, utilisées depuis la plus haute antiquité, sont un mélange de minéraux et d'impuretés cristallines. Elles sont souvent hydratées et de forme lamellaire ou fibreuse [53].

Grâce à leurs propriétés physico-chimiques intéressantes, dont les principales sont : une grande surface spécifique, la capacité d'adsorption d'eau et de gonflement et la capacité d'échange cationique, les argiles font partie des minéraux industriels qui présentent une grande valeur économique et écologique. Elles sont utilisables dans différentes applications telles que le raffinage d'huile alimentaire, la cosmétique, la médecine, la fabrication des matériaux de construction et l'élaboration de matériaux géopolymères [54].

Le terme « argile » désigne non seulement une formation rocheuse, mais définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales dont le diamètre des grains est inférieur à 2 μm [55].

Les minéraux argileux appartiennent à la famille des phyllosilicates et sont constitués majoritairement de deux éléments essentiels : le silicium et l'aluminium entourés d'oxygènes et d'hydroxyles, constituant le réseau cristallin fondamental. Le silicium occupe le centre d'un tétraèdre et l'aluminium celui d'un octaèdre, comme le montre la Figure I-10.

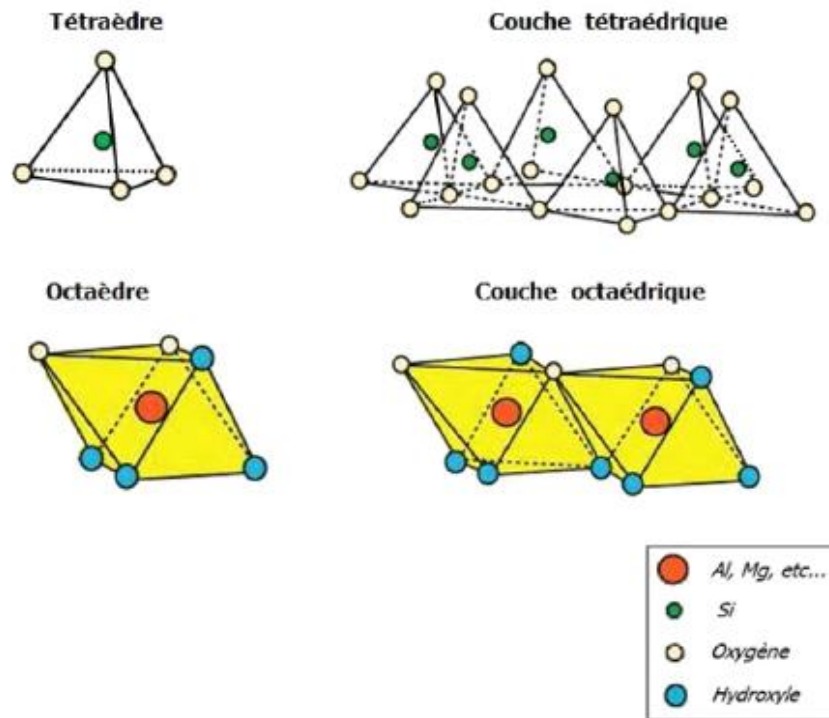


Figure I-10 : Structures octaédrique et tétraédrique des couches d'argiles [54].

L'empilement de deux couches tétraédrique et octaédrique forme un feuillet élémentaire. Les feuillets sont séparés par un espace interfoliaire. Celui-ci peut être vide ou occupé par des cations alcalins ou alcalino-terreux et d'eau. Ces cations peuvent être échangés facilement par d'autres cations.

Selon l'empilement des feuillets tétraédriques et octaédriques, plusieurs familles de minéraux argileux sont identifiées. Trois grandes familles sont notamment distinguées : les minéraux phylliteux, fibreux et interstratifiés [56].

➤ Argiles phylliteuses

La classification des argiles phylliteuses est basée sur la disposition, le nombre de couches tétraédriques et octaédriques ainsi que la distance interréticulaire d_{001} (Figure I-11).

Minéraux de type 1/1 ou TO : les minéraux de ce groupe sont caractérisés par une structure comprenant une couche de tétraèdres SiO_4 et une couche d'octaèdres $\text{Al}(\text{OH})_6$. Parmi les minéraux appartenant à cette famille, on trouve la kaolinite ($\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) et l'halloysite ($\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4, n\text{H}_2\text{O}$).

Minéraux de type 2/1 ou TOT : les minéraux de ce type ont des feuillets constitués d'une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques de type tétra-octa-tétra, comme cela est le cas pour la montmorillonite, la pyrophyllite et l'illite.

Minéraux de type 2/1/1 ou TOTO : ce type de minéraux est constitué par deux couches tétraédriques et deux couches octaédriques ; tel que retrouvé dans les chlorites [57].

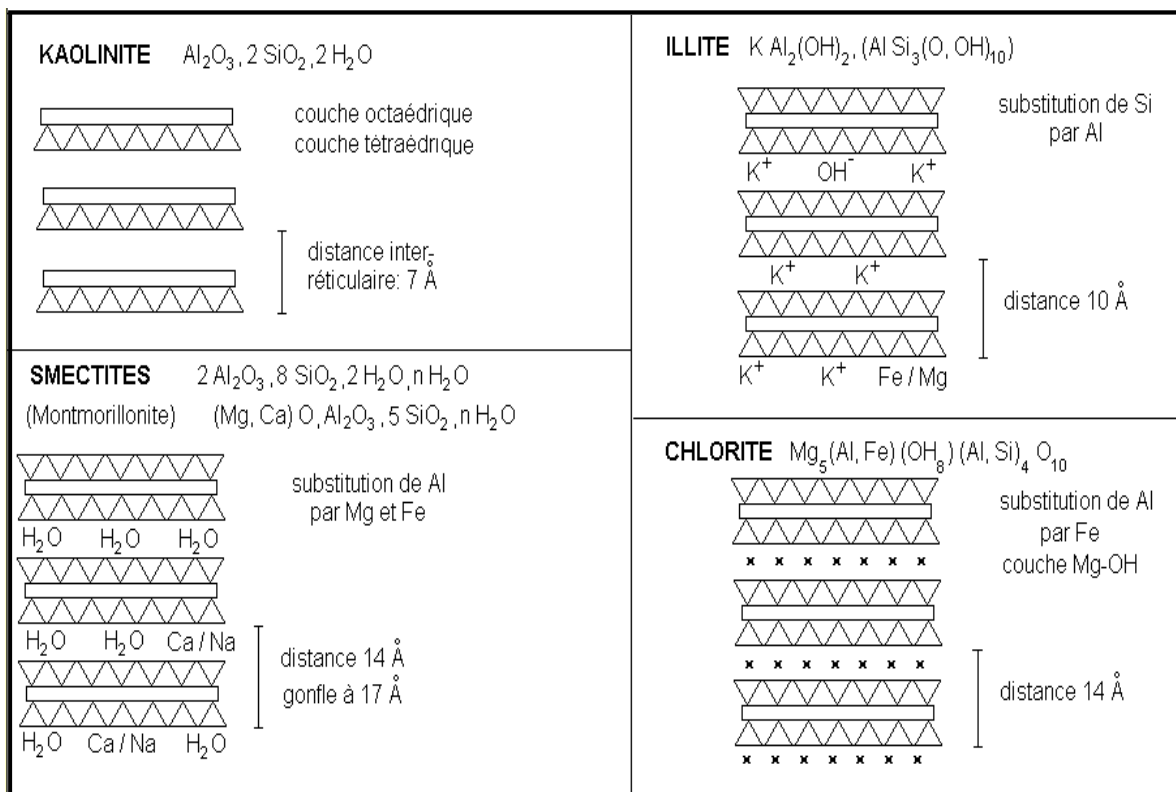


Figure I-11 : Structures des argiles phylliteuses [58].

➤ **Argiles interstratifiées**

Ce type de minéraux est formé par un mélange d'argiles phylliteuses ; c'est l'association de deux ou plusieurs feuillets qui s'alternent de manière irrégulière, comme dans le cas de la sudoïte (chlorite-montmorillonite), ou de manière régulière, comme dans le cas de la bravaisite (illite-montmorillonite).

➤ **Argiles fibreuses**

Les minéraux fibreux sont formés de pseudo-feuillets constitués de plans continus d'atomes d'oxygène (plans X) séparés entre eux par deux plans contenant un assemblage compact d'atomes d'oxygène et de groupements hydroxyle (plans Y) [59].

4.2. Activateurs alcalins

Les activateurs alcalins sont responsables de deux processus simultanés : la dissolution de la matière première d'aluminosilicate en entités monomériques à base de silicium et d'aluminium et la polymérisation de ces entités. Alors que les groupes OH jouent un rôle principal dans la dissolution des entités à base de Si et d'Al, la présence d'ions alcalins est très importante pour la polycondensation de ces espèces dans le réseau polymérique 3D [9,43].

Parmi les activateurs alcalins les plus utilisés pour l'élaboration des géopolymères, on retrouve l'hydroxyde de sodium NaOH, l'hydroxyde de potassium dont l'usage est cependant moins fréquent, et les silicates alcalins ($\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{K}_2\text{SiO}_3$) [43].

4.2.1. NaOH/ KOH

L'hydroxyde de sodium reste l'activateur alcalin le plus couramment utilisé dans la synthèse des géopolymères en raison de sa large disponibilité, de son faible coût et de sa faible viscosité. Généralement, dans les solutions alcalines de type NaOH ou KOH, les cations Na^+ sont connus pour accroître la dissolution de la phase amorphe par association avec des monomères de silicate, et les cations K^+ sont connus pour augmenter la croissance du gel par association avec de plus gros anions aluminosilicates. Van Jaarsveld et Van Deventer [60] ont démontré une meilleure dissolution des précurseurs aluminosilicates en présence du cation Na^+ qu'en présence de cations K^+ . Par contre, le potassium permet d'obtenir un meilleur degré de formation de gel dans les géopolymères [61].

4.2.2. Silicates alcalins ($\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{K}_2\text{SiO}_3$)

Comme pour les hydroxydes, les silicates alcalins les plus utilisés sont à base de sodium et moins fréquemment de potassium. Ils jouent un rôle très important dans la réaction de géopolymérisation. En effet, plusieurs travaux ont montré que cette réaction est plus rapide lorsque la solution alcaline contient du silicate de sodium ou de potassium, en comparaison avec celle ne contenant que de l'hydroxyde alcalin [62,63]. La formation des matériaux de type géopolymère repose sur la dissolution des matières minérales solides initialement présentes dans le mélange. La solubilité de la silice amorphe est très faible en solution neutre mais augmente rapidement avec la concentration en ions alcalins [43,63].

5. Paramètres influençant la réaction de géopolymérisation

La réaction de géopolymérisation est très sensible à différents paramètres, tels que :

- Les caractéristiques de la matière première,
- La nature de l'activateur alcalin : hydroxyde de sodium / potassium, silicate de sodium / potassium),
- Le rapport molaire Si/Al,
- Le rapport eau/matière première,
- Les conditions de durcissement (température, degré d'humidité, temps et conditions de durcissement, etc.).

Il est donc nécessaire de bien comprendre l'effet de chaque paramètre avant de faire le choix des matériaux et des conditions de séchage.

5.1. Caractéristiques de la matière première

Comme expliqué dans le paragraphe 3, la première étape de cette réaction est la dissolution de la source d'aluminosilicates. La cinétique de cette dissolution dépend de la nature, la granulométrie et la cristallinité du précurseur aluminosilicaté.

La dissolution de l'aluminosilicate solide commence à la surface des particules et entraîne la libération progressive d'espèces Si et Al dans la phase aqueuse en raison de la réaction d'hydrolyse alcaline. L'augmentation des concentrations en Al et Si dans les milieux alcalins stimule les réactions de condensation entre aluminates et monomères silicates, ou entre les monomères silicates eux-mêmes (les premiers composés réactifs formés dans la solution), jusqu'à atteindre un équilibre avec les produits de condensation. La vitesse pour atteindre l'équilibre dépend de la quantité disponible de Si et d'Al dans les précurseurs solides et de sa distribution granulométrique. En effet, plusieurs études ont démontré que plus la taille des particules est fine, plus la dissolution du silicium est favorisée [43,63–65].

De plus, la cristallinité des matières premières joue un rôle crucial. En effet, il a été démontré que la cristallinité d'un matériau détermine l'énergie nécessaire pour briser les particules. Une particule amorphe ou désorganisée nécessite moins d'énergie pour se séparer qu'une particule qui a une structure cristalline très organisée [43,63–65].

5.2. Effet du choix des activateurs alcalins

La solution d'activateur a plusieurs rôles dans la géopolymérisation. Celle-ci fournit un fluide dans lequel les réactions peuvent se produire, un pH élevé (de 12 à 14) pour accélérer la dissolution du matériau source et des cations alcalins qui agissent comme des équilibrateurs de charge pour l'Al à coordination tétraédrique. Les activateurs avec de la silice en solution peuvent accélérer le processus de géopolymérisation [66].

La concentration de l'activateur a un effet significatif sur les résistances à la compression des géopolymères. La concentration idéale de l'activateur augmente la résistance du géopolymère. Outre la concentration idéale, certaines pertes peuvent se produire dans les propriétés mécaniques du matériau en raison des ions OH⁻ libres dans la matrice activée par un alcalin qui peuvent modifier la structure du géopolymère [43,66].

Des études [66–68] ont montré que l'augmentation de la molarité de la solution d'activateur NaOH d'environ 5 M à 10 M peut augmenter la résistance à la compression du géopolymère. Une augmentation supplémentaire de la molarité peut au contraire avoir des effets néfastes tels que l'efflorescence et la fragilité [66–68].

5.3. Rapports Si/Al et Na/Al

Plusieurs études sur les matériaux géopolymères se sont focalisées sur l'effet des rapports molaires SiO₂/Al₂O₃ et Na₂O/Al₂O₃. Ces rapports sont plus simplement appelés Si/Al et Na/Al. Le rapport molaire Si/Al détermine en grande partie la résistance du géopolymère. Pour un géopolymère, une plage $1 < \text{Si/Al} < 5$, est recommandée [43,69,70].

Le rapport Na/Al doit être proche de 1 pour des performances mécaniques et de durabilité optimales [15]. Lorsque Na/Al est trop faible, il a été constaté que l'Al en excès ne se liera pas et restera aqueux [25]. Par contre si le rapport Na/Al est trop élevé, le géopolymère contiendra beaucoup de sodium libre. Ce sodium peut atteindre la surface du géopolymère et former du carbonate de sodium en présence de CO₂ caractéristique du phénomène d'efflorescence. L'efflorescence correspond à la matière blanche floconneuse qui se précipite à la surface du géopolymère après son séchage [63,71].

5.4. Rapport liquide/solide

Le rapport eau-solide (l/s) des géopolymères est un paramètre important dans la conception des mélanges, tout comme le rapport eau/ciment désigné pour les mélanges de ciment Portland. Le rapport l/s correspond à la masse d'eau totale du mélange sur celle de tous les solides du liant. L'eau provient des solutions de NaOH, de silicate de sodium et de l'eau supplémentaire ajoutée. Les solides du liant sont issus de la source d'aluminosilicate, des pastilles de NaOH utilisées pour la préparation de la solution de NaOH et de la silice et du sodium dans la solution de silicate de sodium [26,61,72]. La quantité d'eau dans un géopolymère a un impact sur la maniabilité du mélange. Cependant, contrairement à l'hydratation du ciment Portland, l'eau ne se lie pas chimiquement pour faire partie de la pâte durcie. En effet, l'eau supplémentaire aide juste à faciliter le processus de mélange, mais ne fait pas réellement partie du processus de réaction. Lorsque les géopolymères sont durcis à une température assez élevée, une partie de l'eau en excès peut s'évaporer [72–74].

5.5. Effet des conditions de séchage

La température, le temps et l'humidité relative de durcissement influencent la réaction de géopolymérisation et ont un effet direct sur la cinétique de la réaction. Les géopolymères nécessitent généralement des températures supérieures à la température ambiante pour atteindre des résistances à la compression significatives. Une grande partie de la recherche sur l'activation alcaline des cendres volantes de classe F ou du métakaolin a montré que le durcissement thermique améliore la résistance à la compression [75–77].

Le temps requis pour le durcissement thermique peut aller de quelques heures à quelques jours, les échantillons étant ensuite durcis dans les conditions ambiantes. Le durcissement à une température plus élevée pendant une courte période ou à une température plus basse pendant une durée plus longue donne des résultats similaires. Lors de l'utilisation d'une température plus élevée et d'une concentration d'activateur plus élevée, une augmentation du temps de séchage thermique de 24 à 48 heures peut réduire la résistance [78].

L'humidité relative pendant le durcissement s'est également avérée importante. Les échantillons de géopolymère à base de cendres volantes durcis à une humidité relative élevée se sont avérés avoir une microstructure plus dense et compacte que ceux durcis dans des conditions ambiantes à une humidité relative plus faible [36,79,80].

6. Structure des géopolymères

Les géopolymères ont l'avantage de pouvoir être formulés à partir d'une large liste de matières premières. Cette diversité des matières premières donne lieu à différents matériaux géopolymères de différentes structures et propriétés physico-chimiques et mécaniques.

La nécessité de comprendre les mécanismes qui aboutissent à la formation des géopolymères a conduit à l'utilisation de nombreuses techniques d'analyse pour étudier leur prise, telles que la calorimétrie isotherme, la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la résonance magnétique nucléaire (RMN), la rhéométrie ou la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) [9,22,43,81].

La structure des géopolymères est généralement décrite comme amorphe. La plupart des études menées sur les matériaux géopolymères aux rayons X font apparaître un halo diffus s'étalant entre 20 et 40° (2 θ) (Figure I-12). Plusieurs travaux antérieurs [29,78,80,82,83] ont montré que le principal produit de réaction formé durant l'activation alcaline des cendres volantes est un gel d'aluminosilicate amorphe dit N-A-S-H, avec parfois la précipitation de phases zéolitiques. Les phases zéolitiques les plus courantes lors de la géopolymérisation sont la sodalite, la chabazite, la faujasite... [84–86].

Al Bakri *et al.* [74] ont mis en évidence au moyen de la DRX que les géopolymères ont un caractère majoritairement amorphe, contenant rarement des cristaux minoritaires en forme d'aiguilles. Komljenovic *et al.* [87] ont considéré les propriétés microstructurales et mécaniques des géopolymères à base de cendres volantes. Les auteurs ont prouvé que les produits principaux de la réaction d'alcali-activation des cendres volantes étaient principalement amorphes ; ce résultat a été confirmé par une réflexion large et diffuse dans un intervalle de 25 à 35° 2 θ , avec la présence de phases cristallines provenant des cendres de départ, comme le quartz, la mullite, l'hématite et la magnétite.

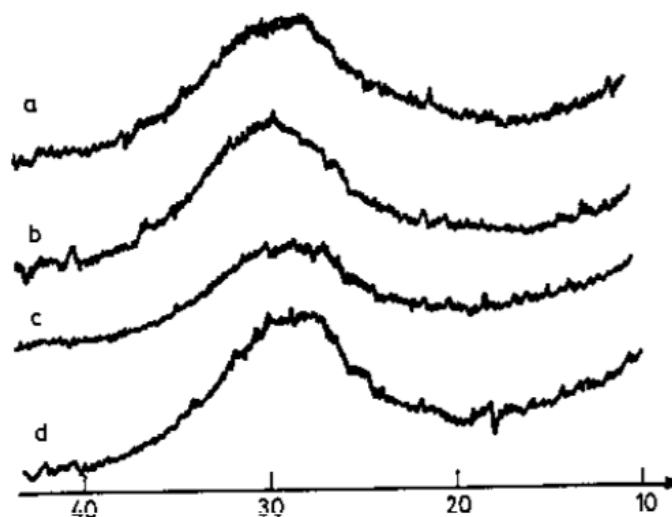


Figure I-12 : Diffractogrammes de matériaux géopolymères étudiés par Davidovits [6].

Plusieurs études [87,88] ont montré que, lorsque le calcium est présent dans les précurseurs de départ et/ou utilisé comme activateur, il peut y avoir formation d'hydrate de silicate de calcium (C-S-H) (Figure I-13).

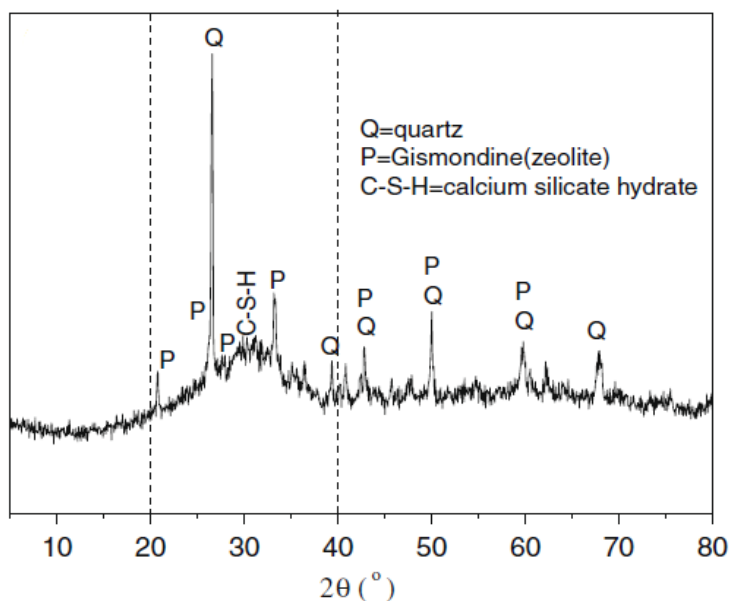


Figure I-13 : Diffractogramme d'un matériau géopolymère étudié par Guo et al. [88].

La DRX reste une technique d'analyse plutôt qualitative et ne permet pas de détecter les cristaux d'une taille de 5-10 nm. Pour décrire la structure des géopolymères de manière plus précise, il convient de coupler la diffraction aux rayons X à d'autres méthodes spectroscopiques telles que la spectroscopie IRTF, qui permet de définir les différentes liaisons dans le matériau.

Cette technique est capable de fournir des informations clés sur les transformations qui ont lieu dans la réaction de géopolymérisation [89,90]. En particulier, la technique ATR-IRTF *in situ* durant les premières heures de formation des géopolymères permet de suivre la cinétique de la réaction [27,91,92].

La spectrométrie infrarouge peut être couplée à la résonance magnétique nucléaire RMN-MAS (Magic-Angle-Spinning), pour une étude plus approfondie de la structure des matériaux géopolymères. La RMN-MAS fournit des données structurales utiles sur les matériaux d'aluminosilicates (zéolites, argiles, céramiques, ciments, géopolymères), et en particulier la RMN-MAS du silicium (^{29}Si) et de l'aluminium (^{27}Al) [9,27,43,92].

Dans un spectre ^{29}Si MAS-RMN, l'unité Qn (mAl) est la désignation conventionnelle pour décrire les unités structurales dans les aluminosilicates. Chaque site est désigné par Q, puisque chaque atome Si est coordonné avec quatre atomes d'oxygène, le nombre de liaisons avec d'autres atomes de silicium étant indiqué par l'indice n qui est compris entre 0 et 4. Par conséquent, Q0 désigne le monomère $\text{Si}(\text{OH})_{(4-x)}\text{O}_x^{x-}$, Q1 indique chacun des atomes de silicium dans un dimère et également les atomes de silicium terminaux sur des oligomères plus grands, et ainsi de suite. La lettre « m » représente le nombre d'atomes d'aluminium dans la première sphère de covalence du silicium, c'est-à-dire le nombre d'unités Si-O-Al « sialate ».

En se basant sur le modèle des géopolymères « polysialate » proposé par Davidovits, les géopolymères sont caractérisés par un réseau tridimensionnel avec une forte coordination. Les réseaux géopolymères sont donc caractérisés par la présence des espèces Q4 (2Al) et Q4 (3Al) détectables par la technique de ^{29}Si MAS-RMN [23,26,43].

La Figure I-14 présente la structure proposée par Davidovits pour le géopolymère K-Poly(sialate-siloxo) [3,6]. Dans ce modèle, 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.

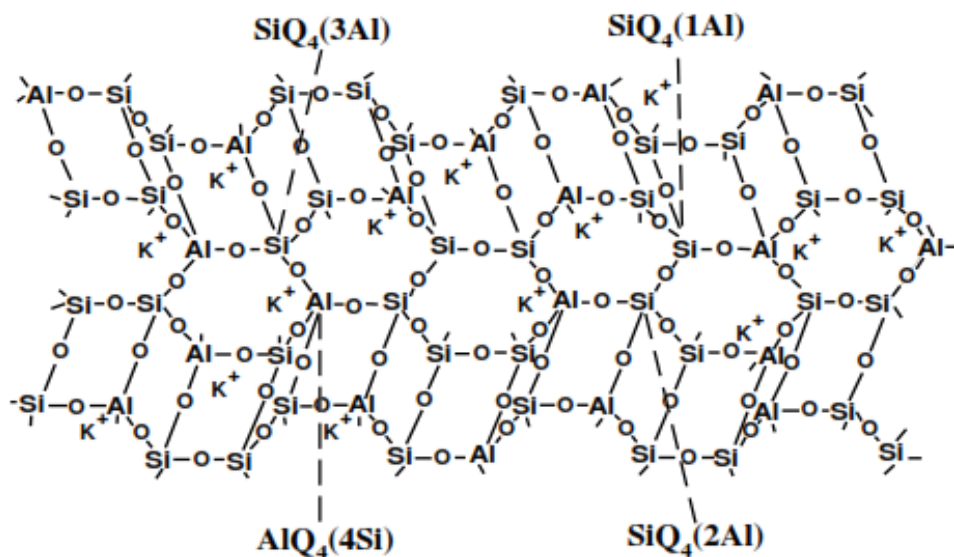


Figure I-14 : Structure proposée par Davidovits pour le géopolymère K-Poly(sialate-siloxo) [6].

Plus tard, Barbosa *et al.* [93] ont proposé un modèle différent de la structure proposée par Davidovits, sous forme d'un gel géopolymérique, en se basant sur des essais ^{29}Si MAS-RMN. Cette étude montre que le gel est saturé en Al, les tétraèdres de Si et d'Al se croisent aléatoirement. D'après ce modèle (cf. Figure I-15), la structure du gel serait alors bien plus désordonnée que dans le modèle de Davidovits illustré sur la Figure I-14, et elle ferait intervenir des cavités dans lesquelles se trouvent les cations alcalins hydratés (Na^+ et K^+) [93].

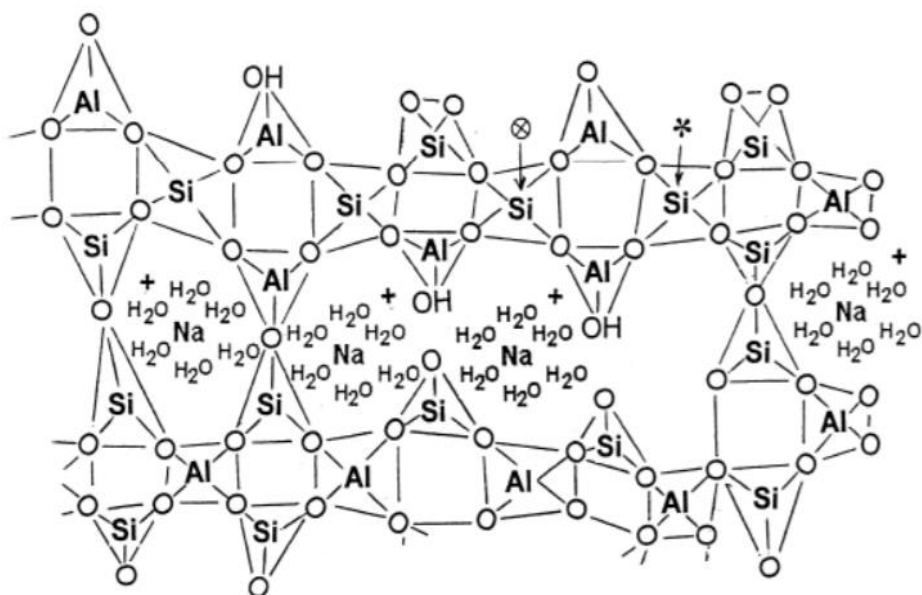


Figure I-15 : Modèle de structure d'un géopolymère Na-polysialate proposé par Barbosa *et al.* [93].

7. Propriétés des géopolymères

Différentes propriétés physico-chimiques, mécaniques et thermiques des matériaux géopolymères seront produites en fonction de la nature des matières premières et des activateurs alcalins utilisés, des rapports Si/Al et liquide/solide et des conditions de durcissement.

Les géopolymères ont révélé de nombreuses propriétés avancées, à savoir un séchage rapide, des résistances mécaniques intéressantes et une bonne résistance au feu et aux acides [6,94].

7.1 Temps de prise des géopolymères

Plusieurs applications, telles que la préfabrication, la réparation et la réhabilitation/construction de chaussées rigides nécessitent des bétons à prise rapide. Les géopolymères peuvent être utilisés dans une variété d'applications associées au domaine du préfabriqué, en raison de leurs propriétés prometteuses. Une prise rapide et une résistance à la compression élevée sont les principales propriétés des géopolymères.

Wijaya et Hardjito [95] ont étudié les facteurs affectant le temps de cure des matériaux géopolymères à base de cendres volantes. Ils ont conclu que le temps de prise du géopolymère à base de cendres volantes peut être affecté par divers facteurs à la fois, notamment les propriétés physico-chimiques du précurseur ainsi que la composition du mélange, la température initiale de durcissement et le volume du mélange. Siyal *et al.* [73] ont exploré l'effet de plusieurs paramètres sur le temps de prise des matériaux géopolymères. Ils ont montré que le rapport eau/solide (W/S) a l'effet le plus élevé (Figure I-16), tandis que le rapport Na/Al a l'effet le plus faible sur le temps de prise final.

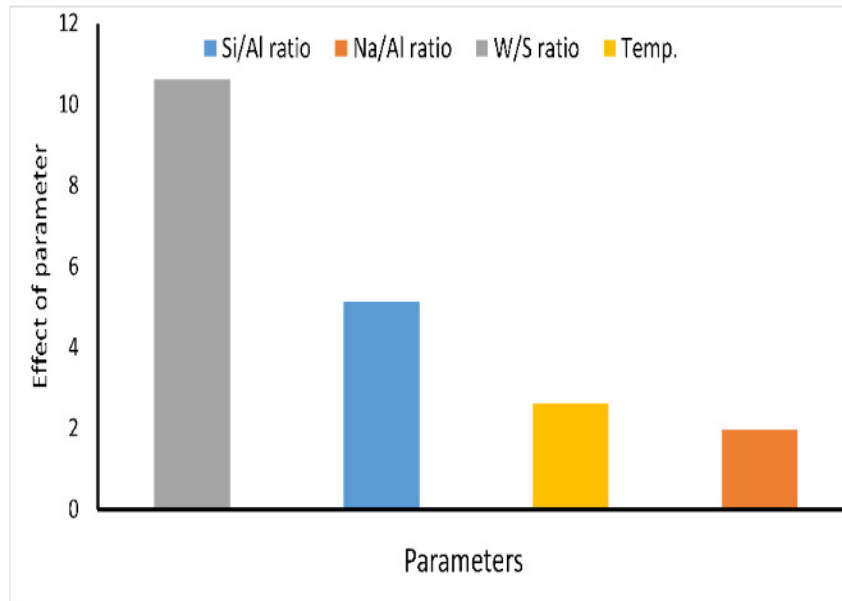


Figure I-16 : Effet de différents facteurs sur le temps de prise des matériaux géopolymères, d'après Siyal et al. [73].

Selon Davidovits [4,5], le pH mesuré dans les cendres volantes peut affecter le temps de prise du béton géopolymère. A un pH supérieur à 11, les cendres volantes en tant que matière première ont une forte possibilité de prise instantanée après 5 minutes de mélange. La teneur en CaO du précurseur joue un rôle très important sur le temps de prise. Plusieurs études ont montré que le pH est étroitement lié à la teneur en CaO des cendres volantes [95,96]. Des niveaux élevés de CaO dans les cendres donnent lieu à un matériau géopolymère avec une prise rapide et une haute résistance à la compression, tandis que les géopolymères fabriqués avec des cendres volantes à faible teneur en calcium peuvent ne pas faire prise, même au-delà de 120 minutes après le mélange [97].

7.2 Résistance mécanique des géopolymères

Les géopolymères sont devenus des matériaux de choix, particulièrement dans le domaine de la construction, grâce à leurs résistances mécaniques prometteuses. Cependant, le comportement à la compression des géopolymères varie selon les matières premières, le temps de séchage et les méthodes de traitement utilisées.

Davidovits [98] a déterminé les propriétés physico-chimiques et mécaniques d'un ciment géopolymère à base de kaolin calciné pur, appelé PZ-Geopoly® cement, produit à partir de matériaux kaolinitiques calcinés. Après 4 heures de durcissement à 20 °C, le géopolymère

possède une résistance à la compression d'environ 20 MPa (Figure I-17) et atteint une valeur maximale comprise entre 70 et 100 MPa après 28 jours de séchage.

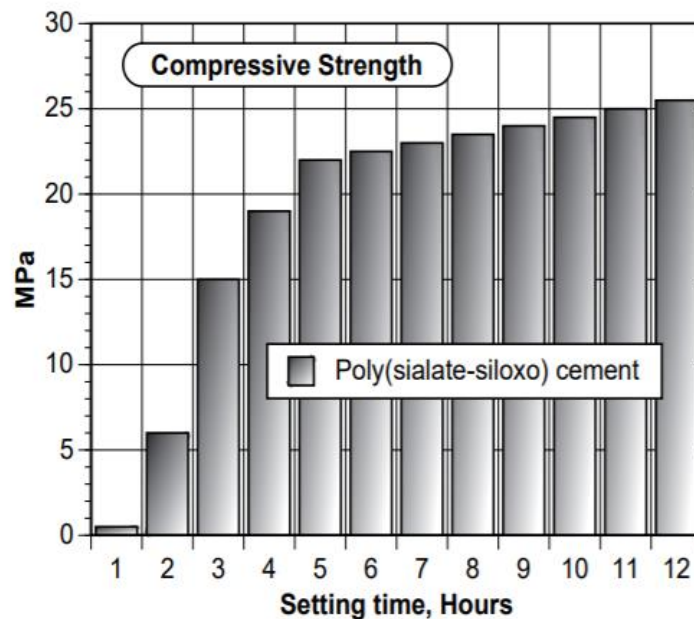


Figure I-17 : Evolution de la résistance à la compression du PZ-Geopoly® cement en fonction du temps de séchage à température ambiante [98].

Abdulkareem et Ramli [99] ont étudié l'effet du rapport massique $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ sur la résistance à la compression afin de connaître les conditions optimales. Les auteurs ont ainsi activé des cendres volantes de classe C en mélangeant une solution de NaOH 12 M et du Na_2SiO_3 avec des rapports de mélange $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ allant de 0,5 à 3,0 par incrément de 0,5. Après 5 min de mélange manuel, les géopolymères homogènes frais ont été versés dans des moules en plastique de 50 mm × 50 mm × 50 mm et durcis à une température allant de 60 à 90 °C pendant 24h. Les auteurs ont trouvé que la résistance à la compression du géopolymère à base de cendres volantes pouvait atteindre 70 MPa après 24h de séchage à 70 °C et 28 jours de durcissement à température ambiante avec un rapport $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ de 1.

Rowles et O'Connor [100] ont évalué la résistance à la compression des Na-géopolymères synthétisés à l'aide de solutions de silicate de sodium et de métakaolin. Les géopolymères avec un rapport $\text{Si}/\text{Al} = 1 \sim 3$, $\text{Na}/\text{Al} = 0,5 \sim 2$ ont été durcis à 75 °C pendant 24 heures et vieillis pendant 7 jours. La Figure I-18 résume les résultats de leurs recherches. Selon ces résultats, la résistance à la compression dépend des quantités de Na, Si et Al. La plus élevée (67 MPa) a été mesurée pour des rapports Si/Al de 2,5 et Na/Al de 1,3 après 7 jours de cure.

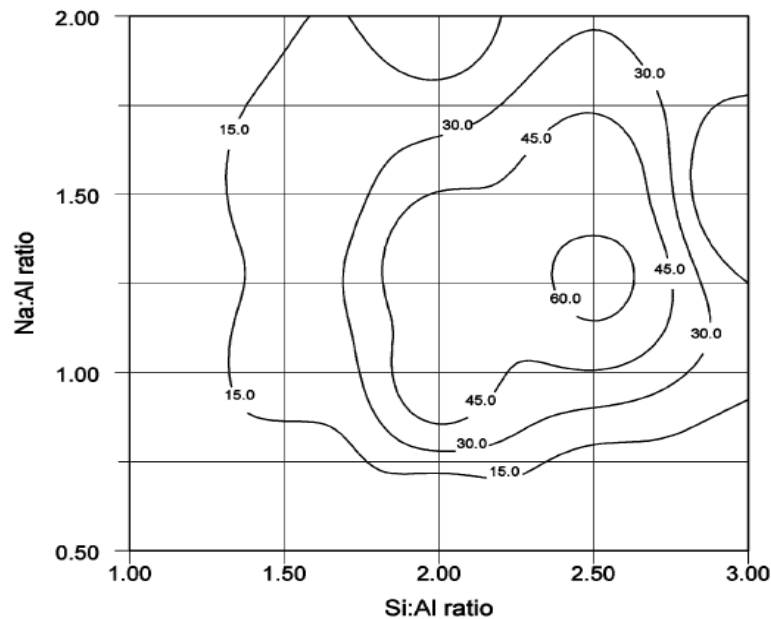


Figure I-18 : Contours de résistance à la compression pour les Na-géopolymères [100].

7.3 Durabilité des matériaux géopolymères

7.3.1. Résistance au feu

Les matériaux géopolymères possèdent une excellente résistance au feu. De nombreuses études ont prouvé que les matériaux géopolymères sont supérieurs au ciment Portland en termes de résistance à la chaleur et au feu, car le ciment Portland subit une détérioration rapide de sa résistance à la compression dès 300 °C, tandis que les ciments géopolymères sont stables jusqu'à 600 °C [14,76,101].

Duan *et al.* [102] ont mené une étude de durabilité du géopolymère à base de cendres volantes-métakaolin et ont comparé les résultats avec ceux du ciment Portland. Les auteurs ont constaté que la résistance à la compression du géopolymère de départ est de 60 MPa et augmente d'environ 3 % après exposition à une température de 400 °C, atteignant une résistance maximale de 72 MPa. La résistance à la compression diminue et se stabilise à 25 MPa après exposition à 1000 °C.

7.3.2. Résistance aux acides

Les géopolymères sont très résistants lorsqu'ils sont exposés à des environnements agressifs. Certains auteurs [75,103,104] ont rapporté des résultats de tests de résistance aux

acides des pâtes, mortiers et bétons géopolymères. Ces chercheurs ont conclu que les géopolymères ou les bétons géopolymères sont plus résistants aux acides comparés aux bétons de ciment Portland, car la perte de poids après exposition est beaucoup plus faible.

Bakharev [75] a examiné la durabilité des matériaux géopolymères à base de cendres volantes de classe F et d'activateurs alcalins. Les géopolymères ont été exposés à des solutions d'acides acétique et sulfurique à 5 %, et différents paramètres ont été étudiés après immersion tels que la perte de poids, la résistance à la compression, les produits de dégradation et les modifications microstructurales. Les résultats ont montré que la performance des matériaux géopolymères exposés à des solutions acides était supérieure à celle du ciment Portland ordinaire. Cependant, une importante dégradation de la résistance a été observée pour certains matériaux géopolymères préparés avec du silicate de sodium et un mélange d'hydroxyde de sodium et d'hydroxyde de potassium en tant qu'activateurs. Bakharev a expliqué la détérioration par la dépolymérisation des polymères aluminosilicatés dans des milieux acides et la formation de zéolites. La meilleure performance a été notée dans le matériau géopolymère préparé avec de l'hydroxyde de sodium seul et durci à température élevée, elle est due à la haute stabilité de la structure du gel aluminosilicate réticulé formé dans ce matériau.

Škvára *et al.* [105] se sont intéressés à la durabilité des géopolymères à base de cendres volantes dans des milieux agressifs contenant les ions sulfates et chlorures. Ils ont ainsi immergé les échantillons de géopolymères dans des solutions de $MgSO_4$, Na_2SO_4 et $NaCl$. Un produit blanc a été observé à la surface des échantillons exposés à du sulfate de magnésium $MgSO_4$. Les résultats ont révélé que les géopolymères à base de cendres volantes possèdent d'excellentes résistances aux milieux contenant des sels comparativement au ciment Portland ordinaire.

8. Applications des géopolymères

Les géopolymères peuvent être appliqués dans différents domaines, tels que :

- L'isolation thermique [106],
- La fonderie [48],
- Les objets de décoration en pierre [103],
- Les biotechnologies (applications médicales) [107],
- La réparation et le renforcement des infrastructures [108],

- La fabrication de ciments et bétons [94],
- Et dernièrement la gestion des déchets radioactifs et toxiques [109].

Le rapport atomique Si/Al dans la structure du poly(sialate) détermine les propriétés et le domaine d'utilisation des matériaux géopolymères [4]. La Figure I-19 résume les applications réussies réalisées depuis 1979 avec des géopolymères de différents types suivant le rapport Si/Al.

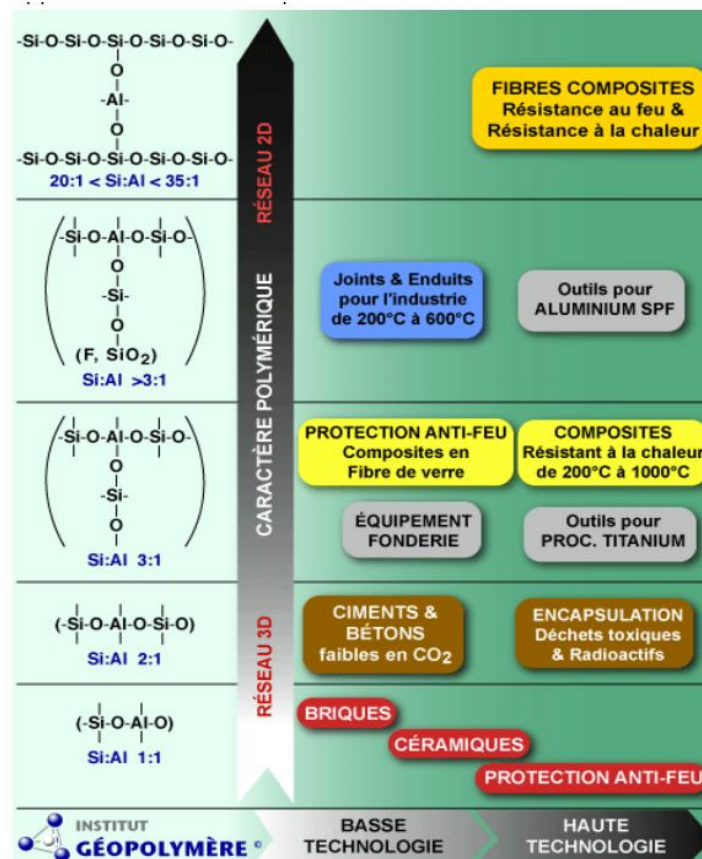


Figure I-19 : Applications des matériaux géopolymères selon le rapport Si/Al [4].

8.1 Les géopolymères dans le domaine de la construction

Le domaine du préfabriqué est l'une des premières applications qui a été testée pour les matériaux géopolymères [4], notamment la production de ciment-géopolymère préfabriqué. Le béton géopolymère à base de cendres volantes à faible teneur en calcium et durci thermiquement a également été testé avec un excellent potentiel pour des applications dans l'industrie de la préfabrication. Ses performances répondent bien aux exigences de la norme australienne AS 3600:2009 et le code de construction de l'American Concrete Institute ACI 318-11:2011 [110].

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Les briques sont les matériaux de construction courants qui ont été largement étudiés en utilisant du ciment géopolymère. Ahmari et Zhang ont prouvé que la production de briques géopolymères avec des sous-produits pourrait être considérée comme une alternative et contribuer à réduire la consommation d'énergie [111].

Sujatha *et al.* [112] ont étudié le béton géopolymère armé à base de cendres volantes, activé avec de l'hydroxyde de sodium et du silicate de sodium, et durci pendant 24 heures à 70 °C. Les auteurs ont constaté que les éprouvettes de bétons géopolymères présentaient de meilleures performances mécaniques, en comparaison avec celles du béton OPC pour le même pourcentage d'acier.

L'aéroport de Brisbane West Wellcamp (BWWA) est le plus grand projet de béton géopolymère au monde (Figure I-20). Devenu pleinement opérationnel en novembre 2014 [113], BWWA a été construit avec environ 40 000 m³ de béton géopolymère à base de cendres volantes. Ce matériau, connu sous le nom de Earth Friendly Concrete (EFC), a été fourni par Wagners [113].



Figure I-20 : Photos de l'aéroport de Brisbane West Wellcamp [113].

8.2 Les géopolymères dans les infrastructures routières

L'utilisation des géopolymères dans les infrastructures routières peut être divisée en quatre applications :

- La fabrication des chaussées,
- La fabrication des blocs de pavés,
- En tant qu'additif pour améliorer les propriétés du bitume,
- En tant qu'additif pour le recyclage des chaussées bitumineuses.

L'un des premiers exemples de béton de ciment géopolymère employé comme matériau de pavage est le Pyrament® [6]. Lancé en 1988 par Lone Star Industries, Pyrament® a été commercialisé sous forme de ciment composite. Ce ciment a été utilisé par la suite dans les chaussées industrielles et pour la réparation des routes (Figure I-21) [6].



Figure I-21 : Rénovation de route avec le ciment Pyrament® (www.geopolymer.org).

En 2010, le producteur australien de ciment et béton géopolymères Zeobond a testé l'utilisation du béton géopolymère dans les applications de chaussées légères (Figure I-22) [113]. Dans ce travail, une chaussée typique de 900 mètres de long sur 5,5 mètres de large a été coulée. Une étude réalisée en Thaïlande par Hawa *et al.* [114] a concerné l'utilisation potentielle du béton de ciment géopolymère comme matériau pour la réparation de routes rapides. Le principal problème était la difficulté de contrôler la température de durcissement (80 °C). En conséquence, bien que les essais de laboratoire aient donné des résultats positifs, les exigences de séchage ont signifié que les tests sur le terrain n'ont pas été possibles.



Figure I-22 : Pose de la chaussée légère à base de béton géopolymère [113].

➤ Les blocs de pavés

Selon l'étude expérimentale conduite par Vaz *et al.* [115], le béton géopolymère peut être utilisé efficacement pour la fabrication de pavés de béton préfabriqués (Figure I-23). En effet, cette étude a démontré que les blocs de pavé de ciment géopolymère présentent de meilleures résistances à la compression et aux attaques chimiques, ce qui les rend adaptés aux sols agressifs. En outre, il a été prouvé que les blocs de pavé géopolymères surpassent les blocs de pavé de ciment Portland dans des conditions de gel et de dégel. Ce fait les rend appropriés pour les environnements arctiques où les produits cimentaires se détériorent rapidement.



Figure I-23 : Section de bloc de pavé à base de ciment géopolymère [115].

III. Mécanosynthèse

1. Définition

Le broyage conventionnel ou classique « grinding » est une technique bien connue depuis la préhistoire. Les premiers enregistrements de cette technique ont été rapportés par Spring et Lea à la fin du XIX^{ème} siècle [116]. Néanmoins, Ostwald a introduit la terminologie de la « mécano-chimie » dans la littérature scientifique en 1919 [117]. Par la suite, le premier broyeur par attrition a été inventé par Szegvari vers 1930, qui était un broyeur vertical à faible vitesse à média agité [118]. Un grand pas dans l'histoire du broyage à haute énergie a eu lieu lorsque Benjamin [119] a introduit cette technique dans le domaine des alliages pendant les années 1960, pour réaliser des dispersions d'oxydes (Al_2O_3 , Y_2O_3) dans des alliages de nickel, dans le but de renforcer leurs propriétés mécaniques, qu'il a nommé alliage par voie mécanique-« mechanical alloying ». A partir des années 1980, cette technique fut employée pour réaliser des alliages amorphes, des solutions solides sursaturées constituées d'éléments immiscibles et des matériaux nanostructurés [118]. Plusieurs appellations ont été données à cette technique ; parmi elles, on trouve : alliage par voie mécanique « mechanical alloying, broyage mécanique « mechanical milling ou mechanical grinding », et mécano-chimie « mechanochemistry ». Cependant, une appellation proposée par Le Caër dans les années 1990 en langue française « mécanosynthèse » englobe toutes les appellations de la technique par broyage à très haute énergie. La mécanosynthèse est définie comme le broyage à très haute énergie qui permet l'obtention des phases cristallines métastables (des phases qui ne peuvent être atteintes qu'à l'équilibre en utilisant des températures et/ou des pressions élevées), ou des phases amorphes à partir de phases cristallines qui sont stables, à température et pression ambiantes [120,121]. Cette énergie mécanique peut favoriser aussi des réactions chimiques à l'élaboration [120]. La mécanosynthèse permet d'obtenir des structures uniques avec des coûts d'élaboration peu élevés. C'est pourquoi elle a connu un véritable essor dans les années 1980 et 1990 [122].

Contrairement au broyage classique appliqué depuis longtemps pour réduire en poudre des matériaux, la mécanosynthèse ou le broyage à haute énergie permet de synthétiser, à température ambiante, des matériaux sous forme de poudres monophasées ou polyphasées de taille nanométrique sous l'effet d'une succession de chocs mécaniques sur les particules à l'intérieur d'un conteneur [123,124].

2. Modes de broyage utilisés

Il existe deux modes d'élaboration par broyage à très haute énergie : un mode choc et un mode friction (Figure I-24). Le mode choc est décrit par le mouvement de contact frontal entre la bille et la particule, ce qui provoque généralement la cassure des plans cristallins et l'augmentation des microdéformations dans le produit fini. En revanche, le mode friction se produit lorsqu'il y a le phénomène de friction ou de cisaillement entre la bille et la particule, ce qui peut provoquer le comportement lamellaire des particules. Dans la majorité des cas, le mode choc et le mode friction peuvent être présents simultanément.

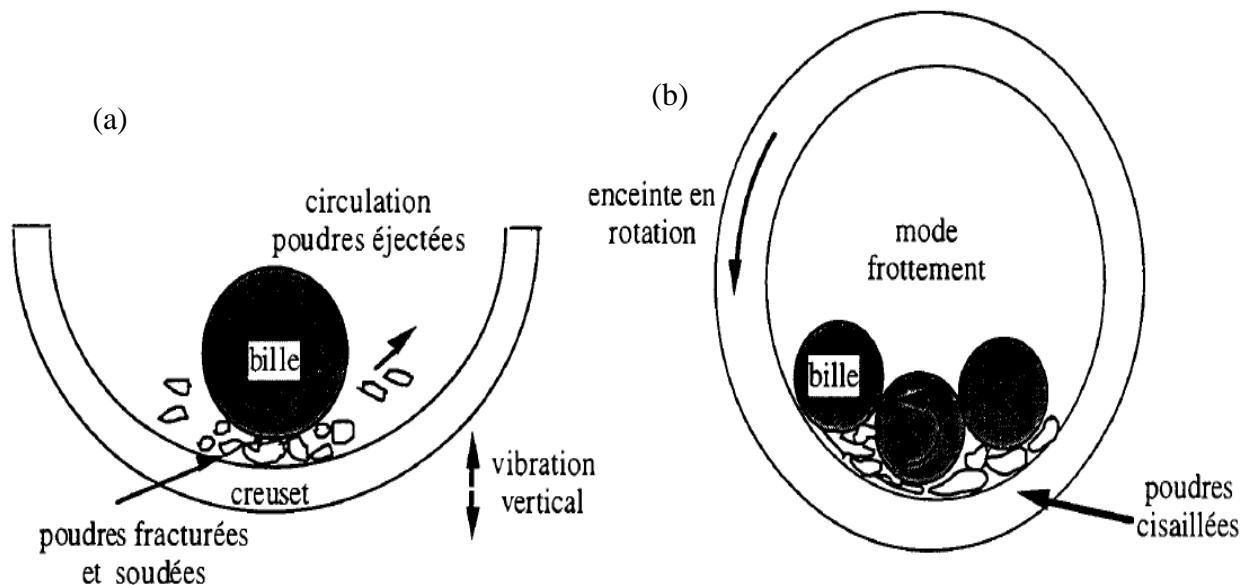


Figure I-24 : Schématisation des deux grandes méthodes de broyage, (a) broyage par chocs dans un broyeur vibrant vertical, (b) broyage par cisaillement dans un broyeur à boulets [125].

3. Types de broyeur

Il existe différents types de broyeur :

- Le broyeur attriteur ou à friction, où les billes sont mises en mouvement par l'intermédiaire de palettes en rotation,
- Le broyeur vibrant, où le mouvement des billes est provoqué par des vibrations à haute fréquence,
- Le broyeur planétaire, où le mouvement des billes résulte de la rotation de la jarre. Le broyeur planétaire doit son nom au mouvement planétaire de ses jarres. Celles-ci sont disposées sur un disque de support rotatif, et un mécanisme d'entraînement spécial les

fait tourner autour de leurs propres axes. Le broyeur planétaire se compose d'un plateau en rotation avec une vitesse angulaire Ω sur lequel sont fixées deux ou quatre jarres, dans lesquelles on dépose des billes de 1 ou 2 cm de diamètre avec la poudre entraînée, en rotation sur elles-mêmes en sens inverse avec une vitesse ω comme le montre la Figure I-25. Le broyage agit soit par chocs, soit par frottements voire simultanément. Les broyeurs planétaires les plus utilisés dans les laboratoires sont de type Fritsch pulvérisette ou Retsch.

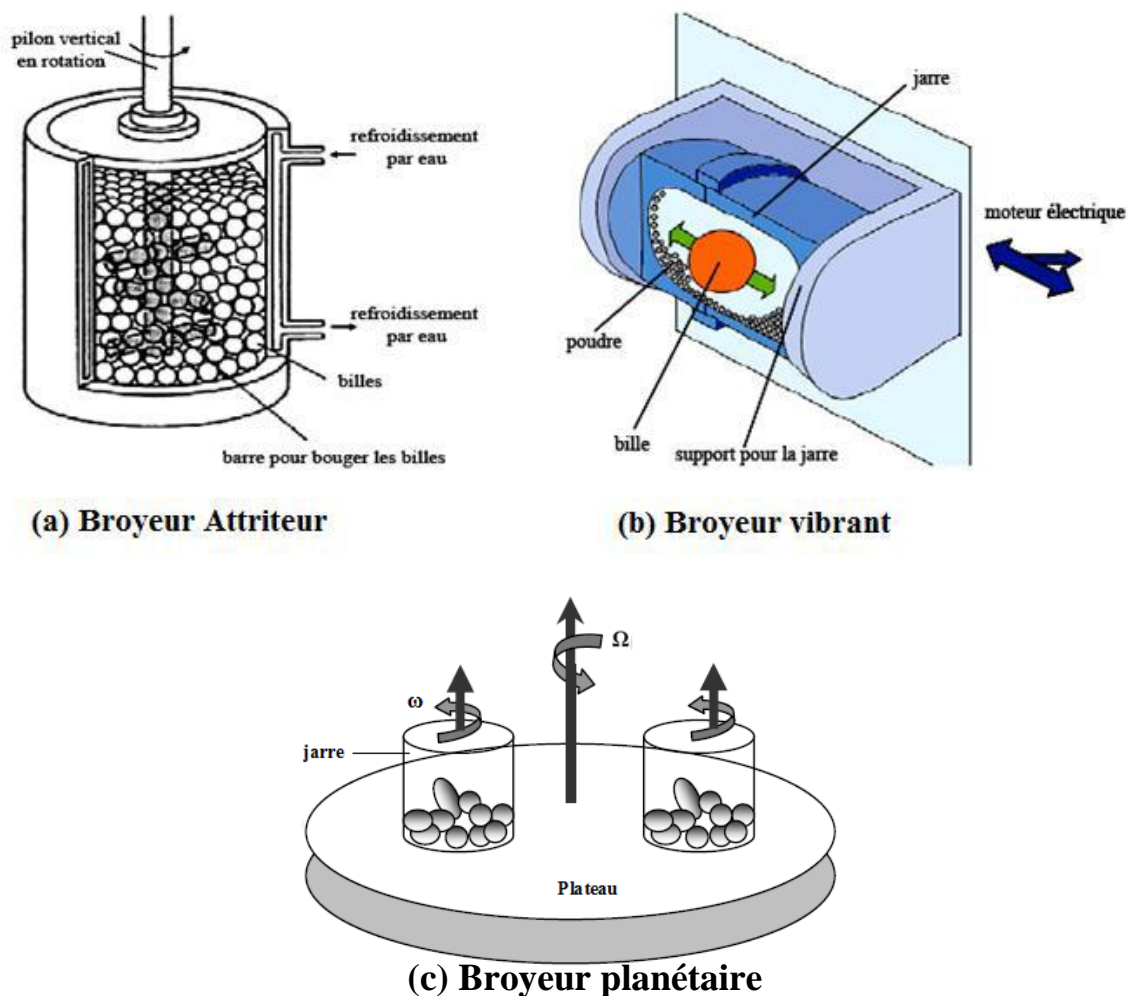


Figure I-25 : Différents types de broyeurs, (a) broyeur attriteur, (b) broyeur vibrant et (c) broyeur planétaire [126].

4. Principe de la mécanosynthèse

Le principe de broyage mécanique à haute énergie consiste à agiter une jarre contenant des billes d'acier inoxydable ou de carbure de tungstène et des poudres. C'est un mécanisme de déformation à grande vitesse, assuré par l'action des chocs billes-poudre-billes et billes-poudre-

paroi de la jarre. A chaque collision, la poudre piégée entre les outils de broyage subit des forces de compression et de cisaillement, traduites par un processus répété de fracture et de soudage ; les grains de la poudre sont écrasés, ensuite alternativement aplatis, fracturés et enfin ressoudés.

La Figure I-26 montre les mouvements des billes et de la poudre. Les sens de rotation de la jarre et des billes étant opposés, les forces centrifuges sont alternativement synchronisées. Ainsi, le frottement résulte du fait que les billes de broyage et le mélange de poudre en cours de broyage roulent alternativement sur la paroi intérieure de la jarre et frappent la paroi opposée. Pendant le processus de mécanosynthèse, les particules de poudre sont soumises à un impact énergétique élevé [127,128].

En général, la mécanosynthèse est décrite comme un processus de broyage à billes à haute énergie au cours duquel les particules de poudre sont soumises au transfert d'énergie mécanique à ces particules par déformation plastique. Ce transfert se traduit par l'introduction d'une déformation dans la poudre par génération de dislocations et d'autres défauts [120,121,129].

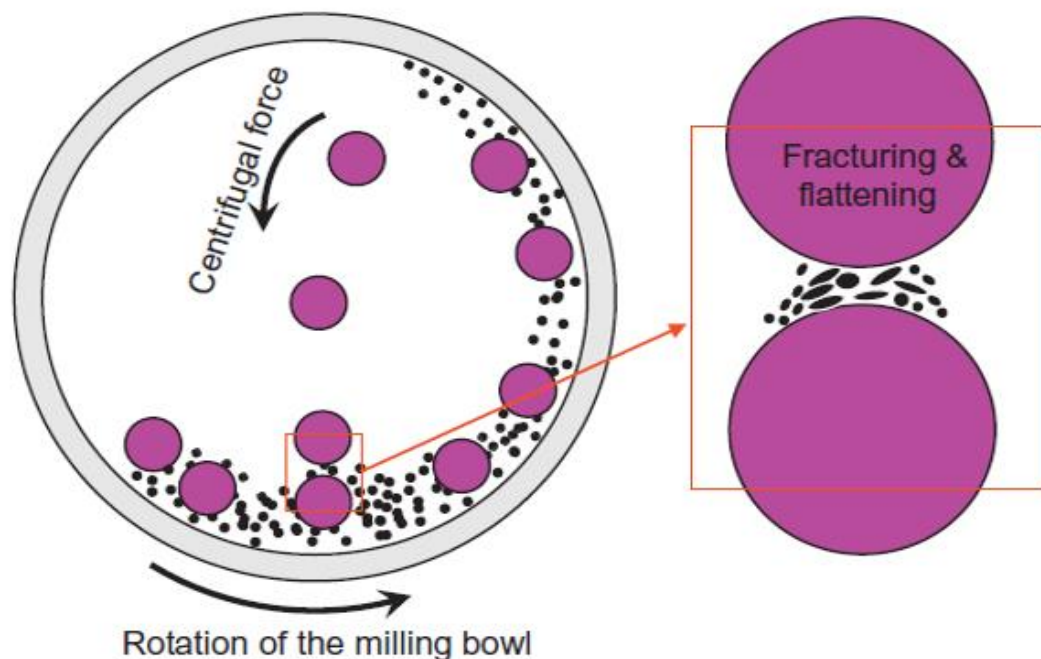


Figure I-26 : Schéma du mouvement des billes et de la poudre dans la jarre en mouvement [128].

Du point de vue microstructural, le processus de mécanosynthèse peut être divisé en quatre étapes : (1) étape initiale, (2) étape intermédiaire, (3) étape finale et (4) étape d'achèvement [128].

Au stade initial du broyage à haute énergie, les particules de poudre sont aplaties par les forces de compression causées par l'impact des billes. Le broyage entraîne ainsi des modifications de la forme des particules individuelles ou des groupes de particules qui sont frappées de manière répétée par des billes à haute énergie. Cependant, une telle déformation des poudres ne montre aucun changement net de masse [128].

Au stade intermédiaire du processus, un changement important se produit par rapport à la phase initiale. Le soudage à froid devient important. Le mélange intime des constituants de la poudre réduit la distance de diffusion à l'échelle du micromètre. La fracturation et le soudage à froid sont les processus de broyage dominants à ce stade. Bien qu'une certaine dissolution puisse avoir lieu, la composition chimique de la poudre alliée n'est toujours pas homogène [128].

Au stade final du processus de mécanosynthèse, le raffinement et la réduction de la taille des particules deviennent évidents. La microstructure de la particule semble également être plus homogène à l'échelle microscopique que celle des stades initial et intermédiaire. A ce stade, les particules de *poudre* possèdent une structure métastable extrêmement déformée [128].

Gaffet et Le Caër [130] ont décrit le processus en tant qu'un broyage à haute énergie, où des poudres A et B sont soumises à des déformations plastiques très importantes. Des chocs répétés produisent alors des structures déformées alternées de A et B, avec des épaisseurs initiales de l'ordre de quelques microns. Cette structure 3D s'affine avec le temps, jusqu'à atteindre une longueur caractéristique d'ordre nanométrique. Les auteurs ont résumé le principe de la mécanosynthèse en trois étapes, représentées sur la Figure I-27 :

- Dans la première étape, les particules se réarrangent et s'empilent, les particules glissent les unes sur les autres avec un minimum de déformations et de fractures, ce qui entraîne une réduction de la taille des particules et un changement de forme des particules,
- Dans la deuxième étape, des déformations élastiques et plastiques sont appliquées aux particules. Au cours de cette phase, on observe le plus couramment le phénomène de soudure à froid, qui a pour but d'augmenter la taille des particules de poudre du fait de leur agglomération,
- Dans la dernière étape, les particules sont fracturées, ce qui entraîne une déformation et/ou une fragmentation supplémentaires des particules, entraînant une réduction de la taille des particules [120,121,129,130].

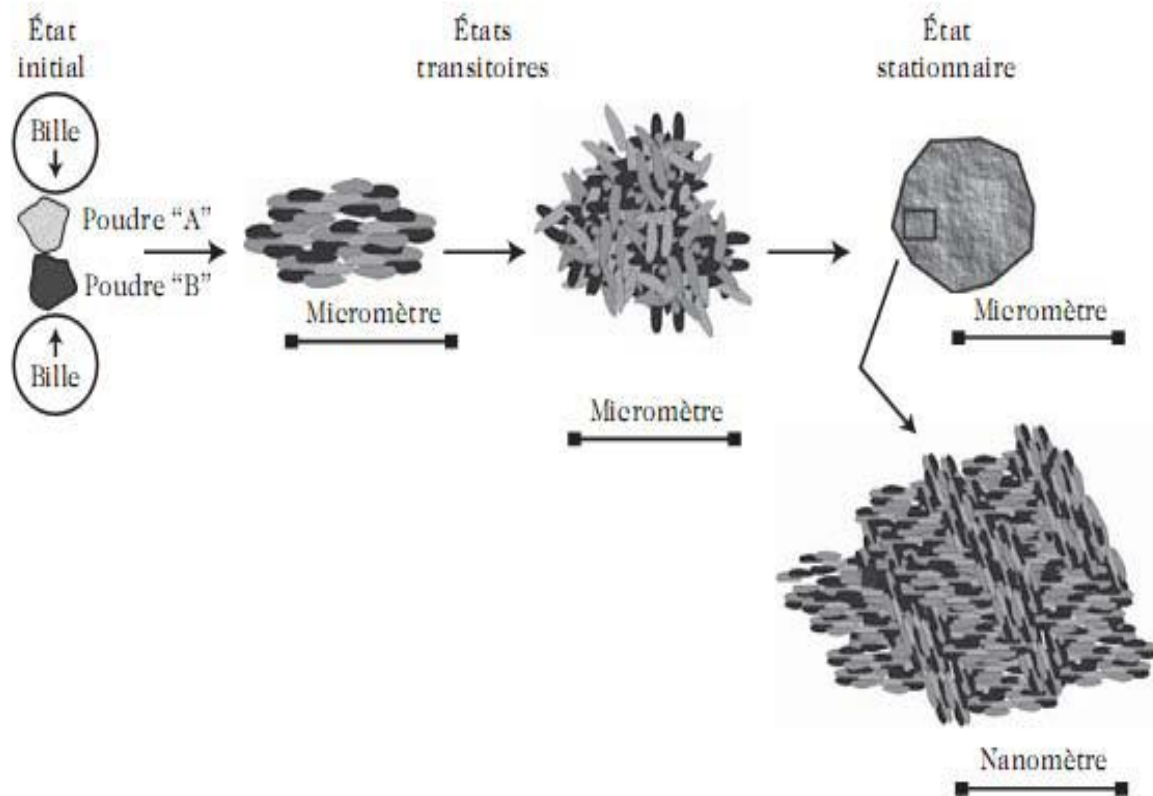


Figure I-27 : Schéma du principe du broyage à haute énergie selon Gaffet et Le Caër [130].

5. Paramètres impliqués dans le procédé de mécanosynthèse

La mécanosynthèse est un processus complexe qui implique l'optimisation d'un certain nombre de variables pour obtenir la phase et/ou la microstructure du produit souhaité. Ces variables de processus ne sont pas complètement indépendantes. Par exemple, le temps de broyage optimal dépend du type de broyeur, de la taille du milieu de broyage, de la température de broyage, du rapport bille/poudre, etc. [122].

Deux types de paramètres peuvent être distingués (Figure I-28) :

- Les paramètres contrôlables, tels que le temps et la vitesse de broyage, le type d'outil de broyage (nature des billes et des jarres utilisées), le ratio bille/poudre et le taux de remplissage des jarres,
- Les paramètres non contrôlables, tels que l'atmosphère dans laquelle se produit le broyage (environnement), la température du broyage (la température varie pendant le processus de broyage) et la contamination (c'est le grand défi de la mécanosynthèse).

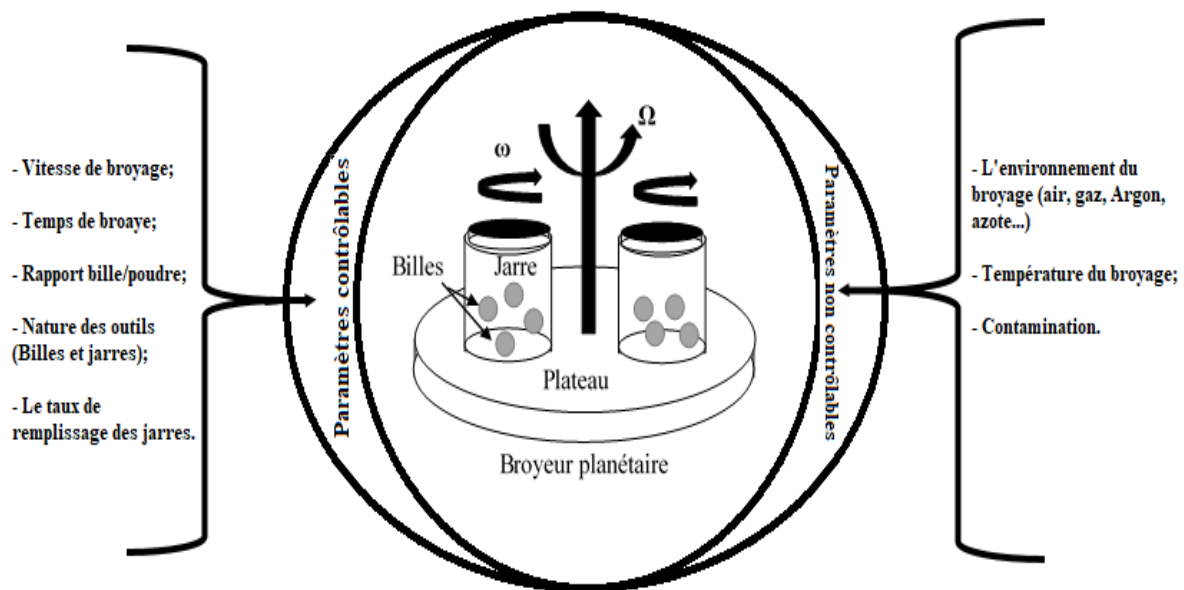


Figure I-28 : Paramètres qui peuvent influencer l'élaboration par mécanosynthèse [126].

6. Différents procédés de mécanosynthèse

La mécanosynthèse est une technique de broyage à haute énergie qui permet d'élaborer toute sorte de matériaux, notamment des matériaux difficiles à synthétiser tels que des solutions solides étendues, des alliages d'éléments immiscibles, des composés métastables... [131]. Actuellement, cette technique connaît un développement considérable en raison de l'intérêt porté aux nanomatériaux et plus généralement aux matériaux métastables. Ceci a conduit à plusieurs changements du procédé de base développé par Benjamin, qui était initialement destiné à disperser des particules fines d'oxydes dans une matrice métallique, appelé ODS (oxyde dispersion strengthening). On peut distinguer plusieurs types de mécanosynthèse : la mécanosynthèse directe, la mécanosynthèse indirecte et la mécano-chimie [132].

- **Mécanosynthèse directe** : lorsqu'on obtient le produit fini uniquement par broyage,
- **Mécanosynthèse indirecte** : lorsqu'on associe une activation mécanique avec un autre procédé d'élaboration pour l'obtention du produit fini,
- **Mécano-chimie** : lorsqu'on initie des réactions chimiques par broyage d'une manière directe ou indirecte.

7. Mécanosynthèse dans le domaine des géopolymères

Le broyage est un procédé important qui est utilisé industriellement pour réduire la taille des particules et augmenter leur surface spécifique et leur réactivité, ou pour produire des objets de valeur à partir de n'importe quel minéral. La mécanosynthèse, ou le broyage à haute énergie, a été largement employée dans le domaine de la construction. Néanmoins, elle a été très peu testée dans le domaine des matériaux géopolymères. Cette technique a été investiguée en particulier pour améliorer les propriétés physico-chimiques des précurseurs aluminosilicatés et atteindre une meilleure réactivité, ceci afin d'optimiser les propriétés mécaniques des géopolymères, ou pour les adapter à certaines applications [2].

Mucsi *et al.* [133] ont utilisé des cendres volantes comme précurseurs pour la préparation de géopolymères ; celles-ci ont été réduites avec trois types de broyeurs (broyeur à boulets, vibratoire et agité). Les auteurs ont démontré que les propriétés physico-chimiques des cendres volantes broyées ont été améliorées, en particulier (ou notamment) leur surface spécifique, conférant ainsi de bonnes performances mécaniques aux géopolymères.

Les recherches se sont orientées vers la production d'un ciment géopolymère sous forme de poudre, semblable au ciment ordinaire, en utilisant la technique du broyage à haute énergie [2]. Xia et Sanjayan [134] ont produit une poudre de géopolymère pour l'impression 3D avec du laitier de haut fourneau comme aluminosilicate. Les auteurs ont broyé les deux activateurs (hydroxyde de sodium anhydre et métasilicate) pendant 5 min dans un broyeur planétaire. Ensuite, ils ont mélangé le laitier, le métasilicate et le sable fin dans un mélangeur Hobart et un mélange homogène a été obtenu. Ils ont trouvé que la valeur de la résistance à la compression atteint 16 MPa à 7 jours de séchage.

IV. Conclusion

Les géopolymères sont une classe de matériaux aluminosilicates amorphes à semi-cristallins, généralement synthétisés à température ambiante ou légèrement élevée. Ils sont conventionnellement préparés par une activation alcaline d'un précurseur d'aluminosilicate avec une solution alcaline hautement concentrée. Les géopolymères sont devenus des matériaux de choix grâce à leurs nombreuses propriétés avancées ainsi qu'une faible émission de CO₂ lors de leur synthèse. Ceci permet de les appliquer dans différents domaines, plus particulièrement dans le domaine de la construction. Cependant, leur emploi est très limité, en raison de

l'utilisation de solutions alcalines hautement concentrées présentant des risques importants pour la santé, et de la nécessité d'un environnement contrôlé pour leur durcissement. Par conséquent, les géopolymères sont principalement utilisés dans des applications préfabriquées. Ainsi, la meilleure façon d'obtenir une application à grande échelle des géopolymères est de proposer de nouvelles méthodes de fabrication. Parmi elles, on peut citer la mécanosynthèse. La mécanosynthèse est définie comme un processus de broyage à billes, dans lequel un mélange de poudres est placé avec des billes dans un récipient, soumettant les poudres à des collisions à haute énergie provoquées par les billes. La mécanosynthèse est caractérisée par le mouvement répétitif de soudage/dessoudage (collage/décollage) du mélange de poudres. Ce mouvement permet d'obtenir des phases cristallines ou nanocristallines métastables, et de transformer des phases cristallines en phases amorphes.

La mécanosynthèse est une méthode « sans solvant » impliquant un broyage à haute énergie. Cette technique a été largement utilisée pour augmenter la réactivité des précurseurs aluminosilicates et a montré son efficacité pour améliorer les propriétés mécaniques des matériaux géopolymères obtenus à base de ces précurseurs.

Dans ce travail, nous avons fait recours à cette technique pour élaborer des géopolymères en forme de poudres prête à l'emploi. Il convient par ailleurs de :

- Vérifier la faisabilité d'élaboration des poudres pré-géopolymères par ce procédé ;
- Etudier l'effet de ce procédé sur le mécanisme de géopolymérisation ;
- Comparer les différentes propriétés physico-chimiques et mécaniques des pâtes produites à bases de ces PGP ;
- Tester l'usage de ces PGP dans des applications de confection des matériaux de construction.

Tables des matières

I.	Introduction	49
II.	Matériaux	51
1.	Précurseurs aluminosilicatés.....	51
2.	Activateurs alcalins.....	53
3.	Autres matériaux.....	53
3.1.	Sable	53
3.2.	Granulats.....	54
3.3.	Fillers	55
3.4.	Emulsion de bitume	55
III.	Méthodes	56
1.	Protocole expérimental pour l'élaboration des poudres pré-géopolymères	56
1.1	Elaboration de poudres pré-géopolymères par mécanosynthèse directe	57
1.2	Elaboration de poudres pré-géopolymères par mécanosynthèse indirecte	60
2.	Confection des pâtes géopolymères	60
2.1.	Confection des pâtes géopolymères par la méthode classique	60
2.2.	Confection des pâtes géopolymères à base de poudres pré-géopolymères produites par mécanosynthèse	62
3.	Incorporation des PGP dans la confection de mortiers et enrobés bitumineux	62
IV.	Techniques de caractérisation utilisées	63
1.	Distribution granulométrique par granulométrie laser	63
2.	Composition chimique par fluorescence X (FX).....	64
3.	Identification des phases minérales par diffraction aux rayons X (DRX).....	65
4.	Quantification des phases minérales par la méthode Rietveld (affinement Rietveld).....	65
5.	Détermination des liaisons chimiques par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	66
6.	Microstructure par microscopie électronique à balayage (MEB).....	67
7.	Coordination de l'élément Si par résonance magnétique nucléaire (RMN) ²⁹ Si.....	68
8.	Résistance mécanique (flexion et compression).....	68
V.	Démarche expérimentale adoptée pour la confection des enrobés bitumineux	69
1.	Démarche expérimentale pour la fabrication de l'émulsion de bitume.....	69
2.	Caractérisation de l'émulsion de bitume fabriquée	70
2.1.	Détermination du résidu sur tamis des émulsions de bitume - NF EN 1429..	70
2.2.	Détermination de la teneur en eau d'une émulsion à l'aide d'une balance dessiccatrice - NF EN 16849	70

2.3.	Détermination du pH - NF EN 12850	71
2.4.	Détermination de la pseudo-viscosité (ou temps d'écoulement) - NF EN 12846-1	71
2.5.	Indice de rupture (IREC) - NF EN 13075-1	72
2.6.	Viscosité de l'émulsion	73
2.7.	Teneur en liant résiduel, résidu sur tamis, pseudo-viscosité et pH de l'émulsion utilisée	74
3.	Démarche expérimentale pour la confection des enrobés bitumineux à l'émulsion .	74
3.1.	Optimisation des formulations.....	74
3.2.	Confection d'enrobés bitumineux à plus grande échelle.....	76
4.	Caractérisation des enrobés bitumineux à l'émulsion fabriqués	77
4.1.	Maniabilité.....	77
4.2.	Tenue à l'eau (essai Duriez)	79
4.3.	Résistance à l'orniérage.....	80

I. Introduction

Comme mentionné dans le chapitre précédent, ce travail de thèse vise à valoriser des gisements naturels et des coproduits français et marocains pour la synthèse de liants géopolymères aluminosilicatés. Pour ce faire, plusieurs sources d'aluminosilicates ont été sélectionnées comme précurseurs pour confectionner les matériaux géopolymères, en combinaison avec des activateurs alcalins.

Dans ce chapitre, les matériaux de base utilisés, les procédures expérimentales adoptées pour confectionner les matériaux géopolymères ainsi que les techniques d'analyse employées pour caractériser les matières de base et les matériaux synthétisés sont présentés.

Le schéma de la Figure II-1 détaille la démarche expérimentale globale de la thèse. Celle-ci est divisée en trois volets principaux :

- Le premier volet a pour but d'établir la faisabilité d'élaboration des poudres pré-géopolymères par mécanosynthèse,
- Le deuxième volet consiste à comparer les propriétés physico-chimiques et mécaniques des pâtes géopolymères confectionnées à partir des poudres pré-géopolymères produites par mécanosynthèse, avec celles des pâtes géopolymères produites par la méthode classique,
- L'objectif du troisième volet est de valider les formules de poudres pré-géopolymères qui ont donné lieu aux pâtes géopolymères présentant les meilleures performances mécaniques pour les incorporer dans des formulations de mortiers et d'enrobés bitumineux.

Chapitre II : Matériaux et méthodes

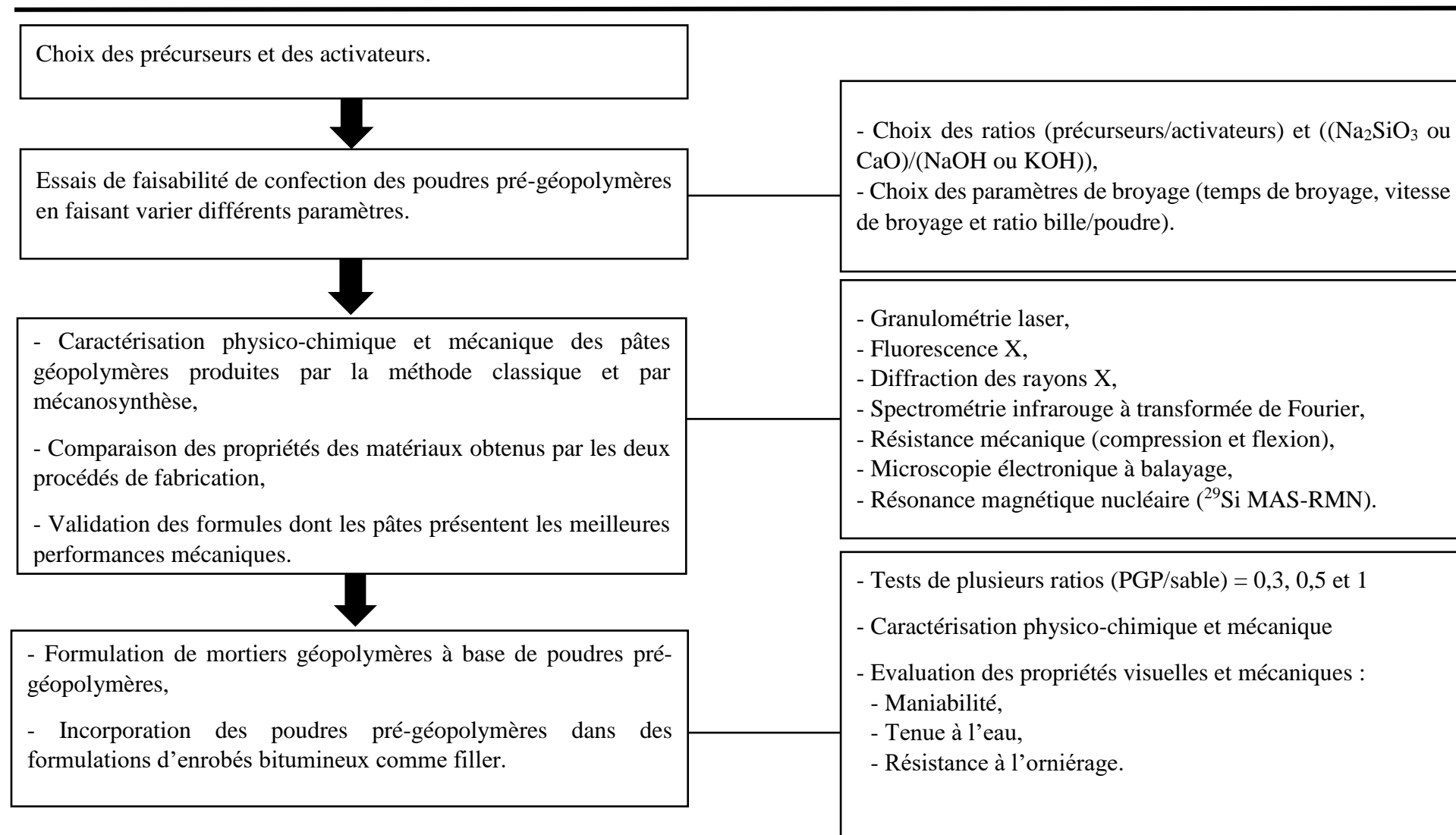


Figure II-1 : Protocole expérimental adopté dans ce travail de thèse.

II. Matériaux

1. Précurseurs aluminosilicatés

Différents précurseurs aluminosilicates ont été utilisés dans le cadre de ce travail de thèse, notamment des ressources naturelles comme l'argile et le métakaolin et des déchets industriels comme les cendres volantes et le laitier de haut fourneau.

Tous les précurseurs ont été séchés avant utilisation à 105 °C pendant 24h. Leur composition chimique a été déterminée par fluorescence X sur pastille.

Les cendres volantes (CV) utilisées dans le cadre de ce travail proviennent de l'entreprise Surschiste. Elles sont caractérisées par une couleur gris foncé (Figure II-2). Elles sont constituées principalement d'oxydes de silicium et d'aluminium (Tableau II-1), avec un faible pourcentage en CaO (ne dépassant pas 7 %), ce qui permet de les référencer dans la classe F selon la norme ASTM-C618 [32].

Le laitier (LHF) qui a servi à la confection des matériaux géopolymères est un laitier de haut fourneau fourni par l'entreprise Ecocem. Il se distingue par une couleur blanche (Figure II-2) et une texture semblable à celle de la farine. Il est principalement composé d'oxydes de calcium et de silicium (Tableau II-1).

Le métakaolin (MK) utilisé dans ce travail vient de chez Argeco®. C'est un métakaolin obtenu par calcination flash¹ du kaolin, il est caractérisé par sa teinte rosâtre (Figure II-2) et sa forte teneur en SiO₂ et Al₂O₃ (Tableau II-1).

L'argile employée dans le cadre de la thèse est une argile naturelle provenant du Maroc, plus précisément de la carrière de la région de Fès-Boulemane. Dans la carrière, comme le montre la photo (Figure II-2), il existe deux argiles de couleurs différentes : grise et jaune. En l'occurrence, l'argile de couleur grise a été choisie ici (AFG), elle est caractérisée par une forte teneur en CaO atteignant plus de 20 % en masse, comme l'indique l'analyse de fluorescence X présentée dans le Tableau II-1.

Après séchage à 105 °C pendant 24h, l'argile a été concassée et tamisée à 80 µm. La fraction dont le diamètre des grains est inférieur à 80 µm a été utilisée pour la suite de l'étude expérimentale.

¹ Calcination flash : processus par lequel un solide, généralement finement divisé, est chauffé rapidement, maintenu à température pendant une courte période, puis refroidi rapidement [135].

Chapitre II : Matériaux et méthodes

Pour élaborer les matériaux géopolymères, l'argile de Fès a été calcinée à 800°C, pendant 2h. Le choix de cette température de calcination a été basé sur l'analyse thermogravimétrique (Annexe II).

Dans le domaine des géopolymères, le taux de CaO et le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dans la matière première jouent un rôle très important et impacte directement les propriétés physico-chimiques et les performances mécanique du produit final [37,88,95,136–138]. Ainsi pour vérifier la faisabilité d'élaboration de poudres pré-géopolymères par le procédé de mécanosynthèse, nous avons choisi d'utiliser des matières premières assez diversifiées, en termes de nature, de teneur en CaO et de rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, comme le montre le Tableau II-1.

Tableau II-1 : Composition chimique des matières premières.

	SiO_2	Na_2O	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	SO_3	K_2O	TiO_2	MgO	MnO	P_2O_5	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
CV	37,72	-	24,15	8,41	2,73	1,37	4,57	1,25	3,65	-	1,01	1,56
LHF	27,01	6,00	10,04	0,47	43,69	2,44	0,60	0,74	8,10	0,23	0,24	2,69
MK	62,62	-	29,03	3,19	1,44	0,43	0,50	1,65	-	-	0,64	2,70
AFG	46,00	1,20	14,81	7,35	20,79	0,83	2,77	0,99	4,60	0,09	0,52	3,10



Figure II-2 : Photos des précurseurs aluminosilicates utilisés (a) CV, (b) LHF, (c) MK et (d) AFG.

2. Activateurs alcalins

Dans ce travail, deux types d'activateur alcalin ont été utilisés : les métasilicates alcalins et les hydroxydes alcalins.

Le silicate de sodium a été utilisé dans cette étude sous forme liquide et en micro-perles solides (métasilicate anhydre). Le premier a servi à la confection des géopolymères classiques, tandis que le second a été utilisé à l'état solide pour l'élaboration des poudres pré-géopolymères par mécanosynthèse. Les deux métasilicates de sodium proviennent de la société Asserdis et leurs compositions chimiques sont détaillées dans le Tableau I-2.

Deux types d'hydroxyde alcalin ont été employés : l'hydroxyde de sodium sous forme de micro-perles avec une pureté de 99 % et distribué par la société Asserdis, et l'hydroxyde de potassium, venant de chez Sigma Aldrich, sous forme de pastilles blanches et d'une pureté de 99 %.

La chaux a été utilisée au lieu des silicates alcalins pour le cas du métakaolin. Cette dernière est fournie par Asserdis, elle se distingue par une couleur beige et une pureté de 93 %.

Tableau II-2 : Composition chimique des silicates de sodium utilisés.

	SiO ₂	Na ₂ O
Silicate de sodium liquide	68,27	28,20
Silicate de sodium en micro-perles	40,03	56,10

3. Autres matériaux

3.1. Sable

Pour la confection des mortiers géopolymères à base de poudres pré-géopolymères, du sable normalisé d'origine française (Société nouvelle du Littoral), naturel, siliceux a été utilisé. Ses grains sont de forme généralement isométrique et arrondie. Ce sable est conditionné dans des sacs en polyéthylène contenant chacun $1\ 350 \pm 5$ g. Sa composition granulométrique est conforme aux exigences des normes NF EN 196-1 et ISO 679 : 2009.

3.2. Granulats

Des granulats de nature dioritique (GrD), issus de la carrière Noubleau (79), ont été employés pour la confection des enrobés bitumineux. Leur composition chimique déterminée par fluorescence X est reportée dans le Tableau II-3. Trois différentes coupes granulaires ont été nécessaires ; elles sont classées selon leur diamètre d/D, où d correspond au diamètre minimal et D au diamètre maximal de leur distribution granulométrique.

Les différentes coupes granulaires sont les sables de fraction 0/2 (ayant une distribution granulométrique allant de $\leq 63 \mu\text{m}$ à 2 mm), les gravillons 2/6 et les gravillons 6/10.

Tableau II-3 : Composition chimique des granulats de diorite.

	SiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	K ₂ O	TiO ₂	MgO	MnO	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂
GrD	49,54	4,10	12,95	14,36	8,20	0,27	2,21	2,66	4,70	0,24	0,35	0,03	0,11

Les différentes caractéristiques intrinsèques des granulats de diorite sont regroupées dans le Tableau II-4. La masse volumique réelle et la teneur en eau ont été déterminées suivant les normes NF EN 1097-6 et NF EN 1097-5 respectivement.

Tableau II-4 : Caractéristiques intrinsèques des granulats de diorite.

Classe granulaire	Masse volumique réelle (g/cm ³)	Teneur en eau (%)
0/2	2,877 ± 0,004	0,48 ± 0,01
2/6	2,870 ± 0,000	0,17 ± 0,01
6/10	2,849 ± 0,002	0,20 ± 0,00

Leur distribution granulométrique est représentée dans la Figure II-3.

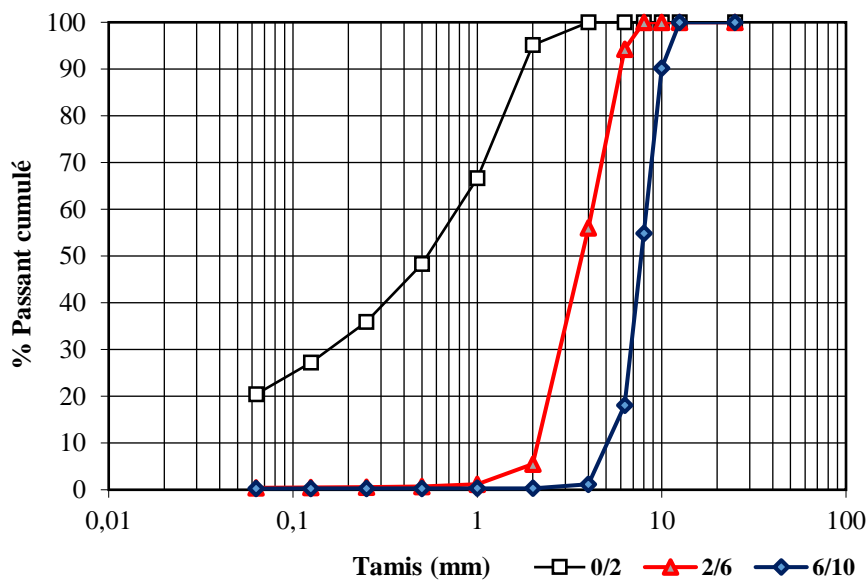


Figure II-3 : Distribution granulométrique des différentes classes granulaires de diorite.

3.3. Fillers

Les fillers utilisés dans le cadre de ce travail sont :

- Le calcaire pour les formules de l'enrobé bitumineux témoin,
- La poudre pré-géopolymère à base de LHF comme alternative aux fillers calcaires.

- **Calcaire**

Un filler calcaire d'une teneur de 90,96 % en CaO a été incorporé dans la formulation des enrobés à l'émulsion (Tableau II-5).

Tableau II-5 : Composition du filler calcaire.

	SiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	TiO ₂	MgO
Calcaire	5,10	0,5	1,35	0,53	90,96	0,28	0,15	1,00

3.4. Emulsion de bitume

Une émulsion peut être définie comme un produit thermodynamiquement instable constitué d'un mélange de deux liquides qui sont non miscibles à la base, dont l'un est dispersé dans l'autre sous forme de gouttelettes très fines chargées électriquement grâce à la présence d'un émulsifiant. Il existe deux types d'émulsion : les émulsions dites directes ou « huile dans

eau » (H/E) quand la phase huileuse est la phase dispersée, et les émulsions indirectes « eau dans huile » (E/H) quand la phase aqueuse est la phase dispersée. Les émulsions sont généralement obtenues par agitation de mélanges composés d'eau, d'huile et de tensioactif [139].

L'émulsion de bitume est constituée principalement de deux phases : la phase huileuse constituée de bitume (60 à 69 % en masse) et la phase aqueuse constituée principalement d'eau (Figure II-4), d'émulsifiants ou tensioactifs et éventuellement d'acide. Les émulsions de bitume sont généralement de type H/E, et c'est le bitume qui est dispersé dans la phase aqueuse [139,140].

L'émulsion utilisée dans ce travail de thèse est composée de bitume de classe 70/100 et d'une phase aqueuse constituée principalement d'eau, de tensioactifs et d'acide, avec des taux de 65 % de bitume et de 35 % de phase aqueuse.

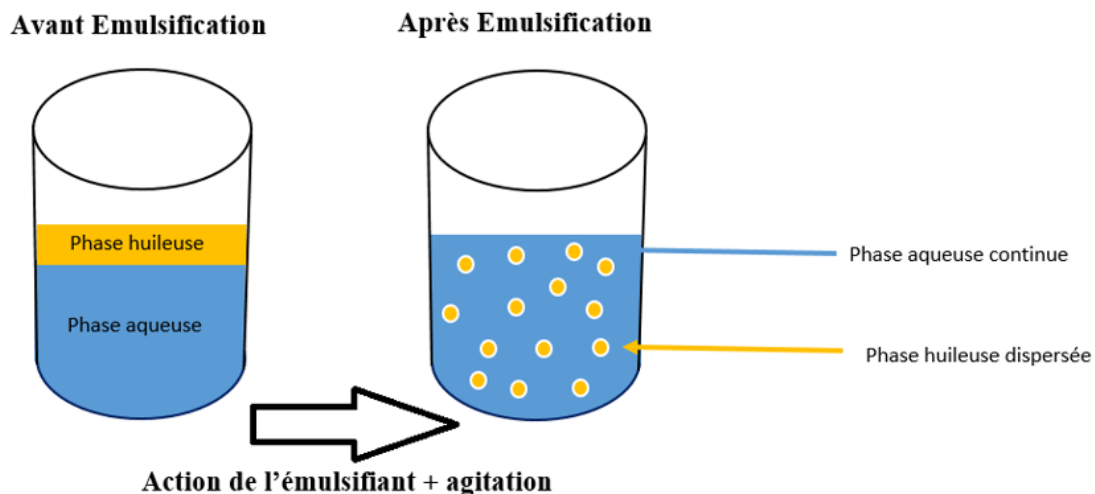


Figure II-4 : Représentation d'une émulsion directe (H/E).

III. Méthodes

1. Protocole expérimental pour l'élaboration des poudres pré-géopolymères

Les matériaux géopolymères ont été confectionnés selon deux méthodes : par la méthode classique et par mécanosynthèse, suivant les mêmes paramètres, notamment les ratios précurseur/activateur alcalin (Al-Si/AA) et (Na_2SiO_3 ou CaO)/(NaOH ou KOH) (ratios massiques) (Tableau II-6). Ces ratios ont été adaptés selon le type de précurseur utilisé. Ces paramètres ont été fixés en se basant sur plusieurs références bibliographiques [22,43,48,99,141–144] et plusieurs essais réalisés dans le cadre de ce travail de thèse.

Tableau II-6 : Paramètres de formulation choisis.

Précurseurs	Al-Si/AA	Na ₂ SiO ₃	CaO	NaOH	KOH	Na ₂ SiO ₃ /NaOH	Na ₂ SiO ₃ /KOH	CaO/KOH ou NaOH
CV	2,5	X	-	X	-	2,5 ; 4 et 8	-	-
LHF	2,5	X		X		2,5 ; 4 et 8	-	-
MK	4	-	X	X	X	-	-	0,5 ; 1 et 1,5
AFG	2,5 et 3,5	X	-	-	X	-	2,5 et 3,5	-

1.1 Elaboration de poudres pré-géopolymères par mécanosynthèse directe

Pour cette méthode, un broyeur planétaire à billes de la marque Retsch PM 400 a été employé, ce broyeur est équipé de quatre jarres en acier inoxydable d'un volume de 500 ml, montées sur un plateau rotatif (Figure II-5). Les jarres tournent suivant un mouvement circulaire, dans le sens inverse de la rotation du plateau. Les billes sont en acier inoxydable, d'une masse de 100 g chacune et d'un diamètre de 30 mm.

Le procédé a été adapté selon le précurseur aluminosilicaté utilisé. Deux types de mécanosynthèse ont été testés pour la confection des matériaux géopolymères : directe et indirecte.

Pour la production des poudres pré-géopolymères par mécanosynthèse directe, chaque précurseur aluminosilicaté a été introduit dans les jarres avec l'activateur alcalin à l'état solide suivant les ratios choisis dans le Tableau II-6, puis l'ensemble a été broyé afin de récupérer une poudre pré-géopolymère.

Le schéma récapitulatif des différentes étapes du procédé de mécanosynthèse pour l'élaboration des poudres pré-géopolymères est représenté dans la Figure II-6.



Figure II-5 : Broyeur planétaire (Retsch PM 400).

Comme mentionné dans le premier chapitre, le broyage est régi par plusieurs paramètres. En l'occurrence, les paramètres de broyage ont été adaptés selon les précurseurs utilisés (Tableau II-7). Ce choix de paramètres a été fait en se basant sur les résultats des travaux de thèse effectués au sein de l'ESTP [2], ainsi qu'une étude d'optimisation qui a été menée en amont dans le cadre de cette thèse.

Tableau II-7 : Paramètres de broyage.

Précurseur	Vitesse de broyage (tr/min)	Temps de broyage (min)	Ratio bille/poudre
CV	400	5, 10 et 15	3,6
LHF	400	3 et 5	3,6
	200	5, 10 et 15	
MK	400	3 et 5	4
AFG	400	3 et 5	4

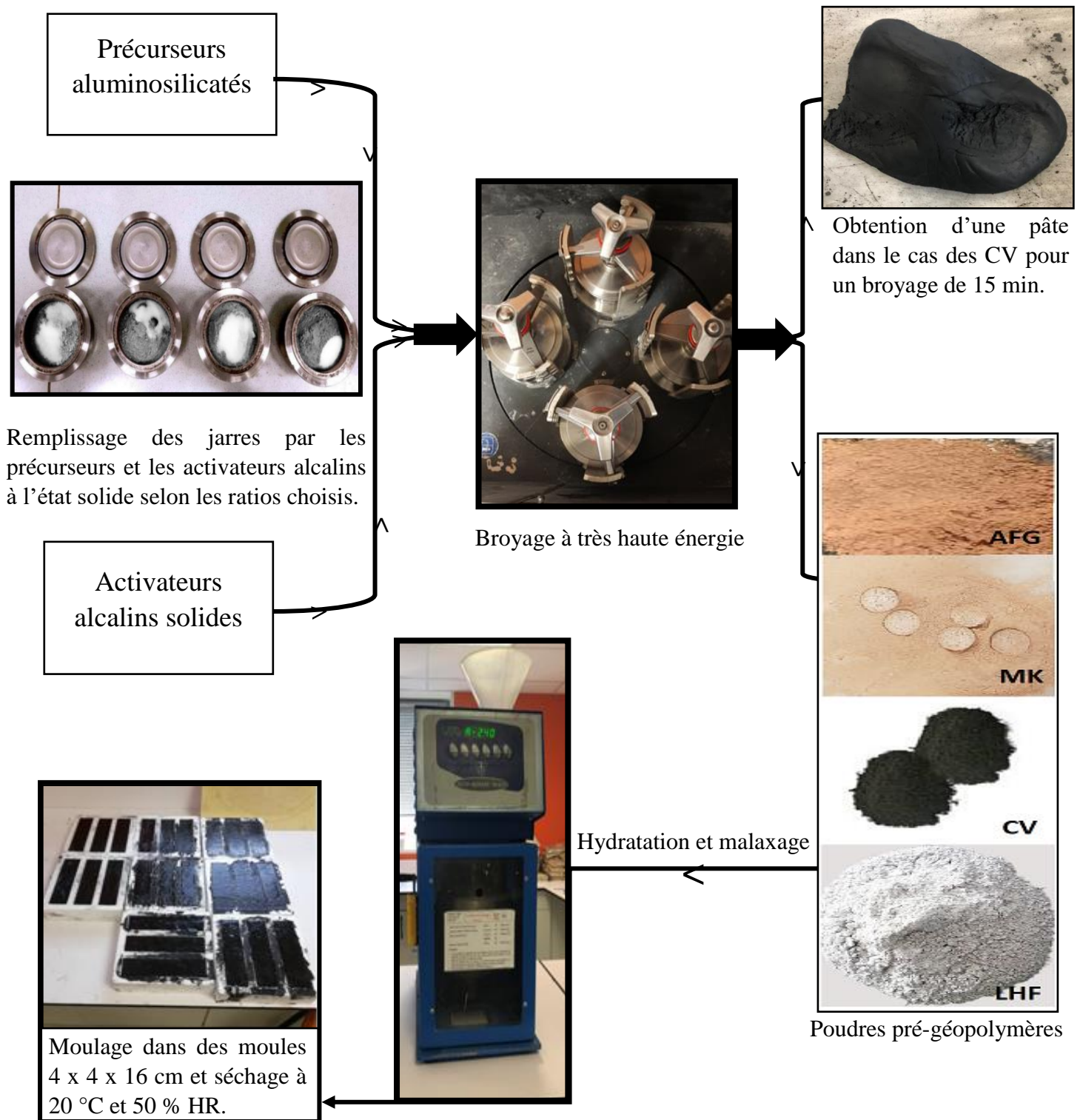


Figure II-6 : Démarche expérimentale pour la confection des poudres pré-géopolymères par mécanosynthèse.

1.2 Elaboration de poudres pré-géopolymères par mécanosynthèse indirecte

Dans le cas de l'argile de Fès (AFG), nous avons eu recours au procédé de mécanosynthèse indirecte. L'utilisation de ce procédé vise à optimiser l'activation de l'argile marocaine, de type illitique. Le procédé de mécanosynthèse indirecte consiste à faire un broyage de courte durée ne dépassant pas les 30 minutes, suivi d'un autre procédé tel qu'un traitement thermique [2,121,130,145]. Ainsi, l'AFG brute a été broyée à haute énergie suivant des courtes durées allant de 10 à 30 minutes (10, 15 et 30 min), puis calcinée dans un four à moufle. Ensuite, cette dernière a été utilisée pour l'élaboration des poudres pré-géopolymères selon la démarche déjà expliquée dans la Figure II-6.

2. Confection des pâtes géopolymères

2.1. Confection des pâtes géopolymères par la méthode classique

Les géopolymères par méthode classique ont été préparés en faisant dissoudre l'hydroxyde alcalin (KOH ou NaOH) dans la solution de silicate de sodium, suivant les ratios choisis. Chaque mélange a ensuite été agité mécaniquement pendant 24 heures et la solution d'activation alcaline obtenue a été utilisée pour activer le précurseur aluminosilicaté (CV, LHF, MK, AFG). L'ensemble a subi un protocole de malaxage selon la norme NF EN 196-1 (Tableau II-8), puis la pâte récupérée a été moulée dans des moules en polystyrène de forme géométrique rectangulaire 4 x 4 x 16 cm dans le cas des CV, du LHF et du MK, ou cylindrique 35 x 70 mm dans le cas de l'AFG. Le remplissage est effectué en deux fois, à moitié puis à plein. A chaque remplissage, le moule a été monté sur une table à secousses pendant 60 s. Enfin, la pâte a été séchée pendant 24h à 20 °C et 50 % d'humidité relative (HR) avant d'être démoulée et conservée dans les mêmes conditions de séchage jusqu'au jour des tests physico-chimiques et mécaniques (7 jours et 28 jours) (Figure II-7).

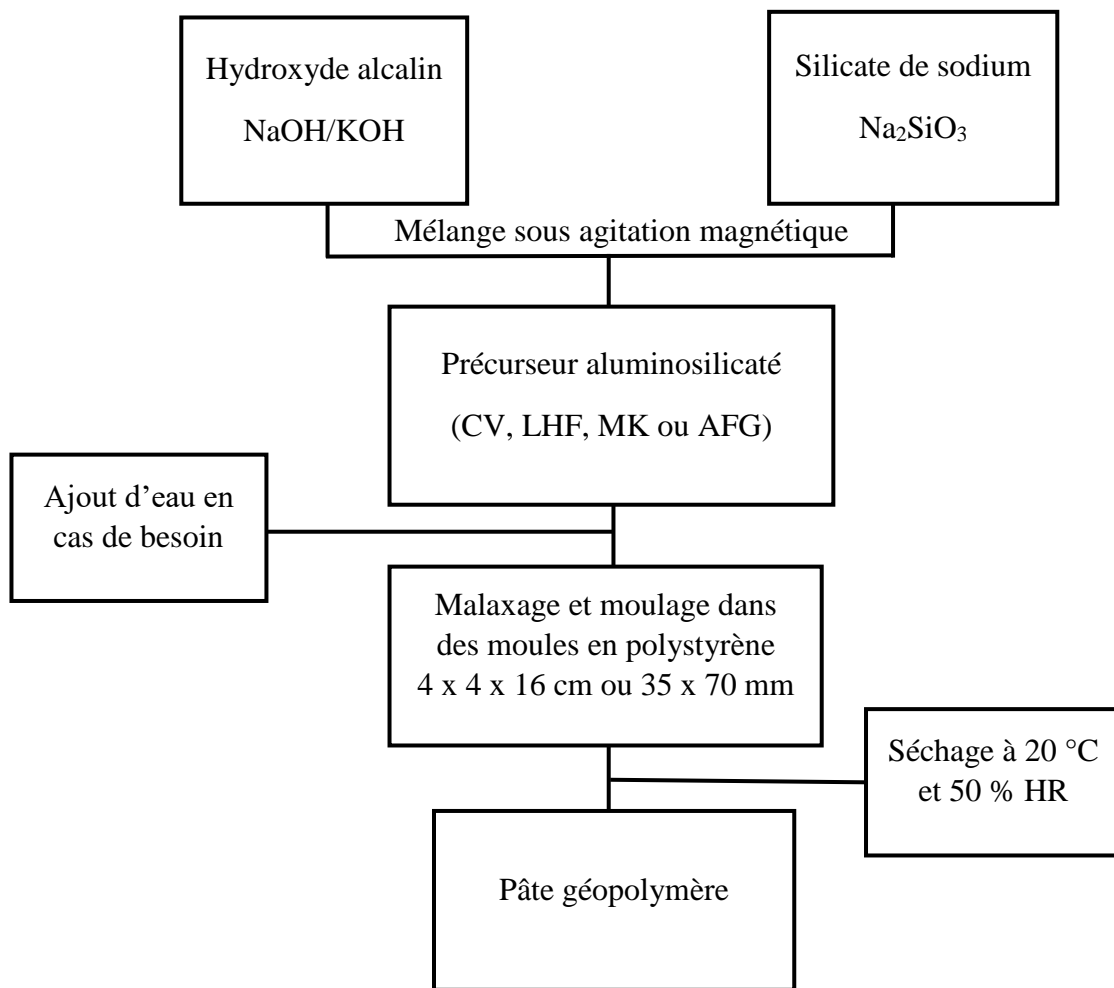


Figure II-7 : Démarche expérimentale pour la confection de matériaux géopolymères par méthode classique.

Tableau II-8 : Protocole de malaxage suivi selon la norme NF EN 196-1.

Remplissage de la cuve du malaxeur	Malaxage à petite vitesse pendant 30 secondes (500 tr/min)	Malaxage à grande vitesse pendant 30 secondes (1500 tr/min)	Pause pendant 90 secondes	Malaxage à grande vitesse pendant 60 secondes (1500 tr/min)
	➔	➔	➔	➔

2.2. Confection des pâtes géopolymères à base de poudres pré-géopolymères produites par mécanosynthèse

Les poudres pré-géopolymères produites par mécanosynthèse (directe et indirecte) pour tous les précurseurs ont été hydratées avec un rapport eau/PGP de 0,25 (wt %) fixe. Ce rapport a été fixé en se basant sur plusieurs tests faits en amont dans le cadre de ce travail de thèse. Ensuite, les pâtes obtenues sont versées dans des moules en polystyrène de forme rectangulaire 4 x 4 x 16 cm ou cylindrique 35 x 70 mm dans le cas de l'AFG, pour des raisons de disponibilité de l'argile. La pâte ainsi obtenue a été séchée à 20 °C et 50 % HR jusqu'au jour des tests physico-chimiques et mécaniques (7 jours et 28 jours).

Les propriétés physico-chimiques et mécaniques des pâtes géopolymères confectionnées à partir des PGP produites par mécanosynthèse ont été comparées à celles des pâtes géopolymères classiques.

3. Incorporation des PGP dans la confection de mortiers et enrobés bitumineux

Les matériaux géopolymères fabriqués ont été incorporés lors de la confection de mortiers géopolymères comme alternative au liant hydraulique qui est le ciment.

Les PGP ayant donné lieu aux pâtes géopolymères présentant les meilleures performances mécaniques, pour tous les précurseurs (sauf l'argile pour des raisons de disponibilité) ont été choisies pour être incorporées dans des formulations de mortiers suivant différents rapports massiques poudre pré-géopolymère/sable normalisé (PGP/SN) (Tableau II-9). Chaque PGP a été introduite dans le malaxeur, l'eau a alors été ajoutée avec un rapport massique eau/liant de 0,5 fixe. Après agitation de l'ensemble pendant 30 secondes à petite vitesse, le sable a été versé et le tout a été malaxé pendant 30 secondes à petite vitesse, puis à grande vitesse pour 30 secondes supplémentaires. Par la suite, le mélange a été laissé au repos pendant 90 secondes et malaxé de nouveau à grande vitesse pendant 60 secondes.

Les mortiers préparés ont été moulés dans des moules rectangulaires 4 x 4 x 16 cm et laissés à sécher à 20 °C et 50 % d'humidité relative, jusqu'au jour des tests physico-chimiques et mécaniques (7 et 28 jours).

Tableau II-9 : Formulations des mortiers géopolymères.

Masse de PGP (g)	Masse de sable normalisé (g)	Rapport massique PGP/SN	Rapport massique E/PGP
450	1350	0,3	0,5
600	1200	0,5	0,5
900	900	1	0,5

IV. Techniques de caractérisation utilisées

Les différents matériaux géopolymères (PGP, pâtes et mortiers géopolymères) ont été caractérisés suivant différentes méthodes d'analyse, détaillées ci-dessous.

Les pâtes et mortiers géopolymères ont été caractérisés après écrasement à 7 jours. Les morceaux des matériaux géopolymères ont été concassés et tamisés à 200 μm avant d'être analysés.

1. Distribution granulométrique par granulométrie laser

La granulométrie par diffraction laser est une technique de mesure qui permet de déterminer la distribution granulométrique des particules. Son principe de fonctionnement est basé sur la déviation d'un faisceau laser par un ensemble de particules dispersées dans un liquide ou un flux d'air. Les angles de diffraction ou de diffusion sont caractéristiques de la taille des particules.

La distribution granulométrique des matières premières et des poudres pré-géopolymères fabriquées a été évaluée sur un appareil LS 13 320 XR (Beckman Coulter) (Figure II-8). Celui-ci dispose de deux modules : l'un pour la voie liquide (ULM : Universal Liquid Module) et l'autre pour la voie sèche (DPS : Dry Powder System). Pour cette étude, la voie liquide a été utilisée avec de l'éthanol comme solvant dispersant (avec un rapport PGP/alcool de 1/20) et un générateur d'ultrasons a servi à éviter l'agglomération des particules. Le dispositif permet de mesurer avec précision des tailles de particules jusqu'à 10 nm, ceci grâce à la technique de diffusion différentielle d'intensité de polarisation (PIDS) brevetée par le fournisseur.



Figure II-8 : Granulomètre laser.

2. Composition chimique par fluorescence X (FX)

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse non destructive qui permet la détermination de la composition élémentaire de l'échantillon de manière qualitative et quantitative, c'est-à-dire qu'elle permet d'identifier la nature et la quantité des atomes qui sont présents dans un échantillon solide ou liquide, en utilisant des rayonnements X.

Dans cette étude, un appareil de modèle S2 Ranger (Bruker) a été utilisé (Figure II-9), c'est un spectromètre de fluorescence X par dispersion d'énergie (ED-XRF) muni d'un détecteur XFlash SDD (Silicon Drift Detector).

Les échantillons ont été analysés en mode pastille. Des pastilles sont réalisées par pressage uniaxial à 5 bars à partir d'un mélange contenant une quantité de 2 g de cire et de 10 g de produit à analyser.



Figure II-9 : Dispositif de fluorescence X.

3. Identification des phases minérales par diffraction aux rayons X (DRX)

La diffraction aux rayons X (DRX) est une méthode d'analyse à la fois qualitative et quantitative, qui permet de déterminer la nature de chaque phase cristalline au sein d'un échantillon, mais aussi de remonter à la structure du système analysé (paramètres de maille, positions atomiques...) et d'identifier son réseau de Bravais.

Un diffractomètre D2 Phaser (Bruker) a été utilisé dans le cadre de ce travail (Figure II-10), il est muni d'un tube de rayons X en cuivre Cu-K α ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$). Les échantillons ont été analysés sur un plage angulaire comprise entre 5 et 60° (2 θ), avec un pas de 0,02 pour chaque 0,1 s. Le logiciel utilisé pour l'évaluation des résultats est DIFFRAC.EVATM, contenant la base des données de l'ICDD (International Centre for diffraction Data) PDF4 (PDF : Powder Diffraction File).

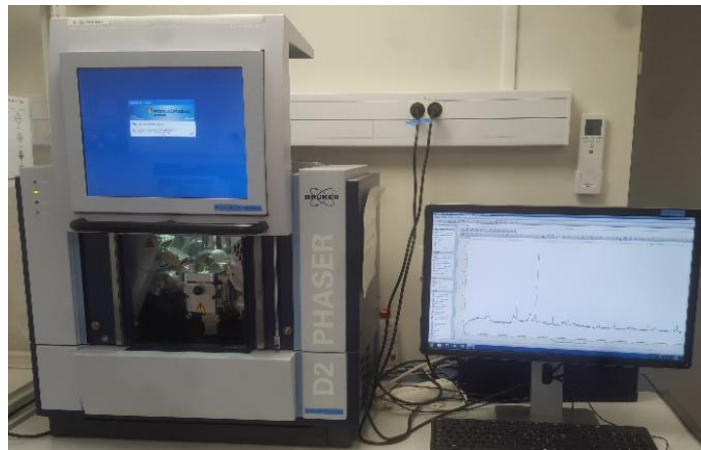


Figure II-10 : Diffractogramme D2 Phaser (Bruker).

4. Quantification des phases minérales par la méthode Rietveld (affinement Rietveld)

Rietveld est une méthode utilisée pour affiner la structure cristalline, développée par H. Rietveld vers la fin des années 1960. La méthode Rietveld est une méthode puissante pour extraire des informations détaillées sur la structure cristalline à partir des données de diffraction des rayons X. C'est la méthode la plus efficace et précise jusqu'à présent pour l'analyse des diffractogrammes des rayons X. Elle repose sur la simulation d'un diffractogramme complet en utilisant une combinaison des profils de plusieurs phases minérales pures. L'algorithme de Rietveld permet d'ajuster directement le profil global du diffractogramme, plutôt que de considérer les intensités intégrées individuelle des pics de Bragg, pour l'affinement structural, en utilisant comme variables les paramètres structuraux (paramètres de maille, position

atomique et paramètre de déplacement) ainsi que les paramètres microstructuraux (taille, déformation des cristallites et orientation préférentielle) des phases considérées.

Dans cette étude, la méthode de Rietveld a été utilisée pour quantifier les phases minérales identifiées par DRX ainsi que le taux d'amorphisation de l'échantillon analysé, en utilisant le logiciel Topas V6 de chez Bruker. Les fichiers de format STR ont été utilisés pour l'affinement via Topas. Ces fichiers sont directement récupérés de la base des données du PDF 4 utilisé pour l'identification des phases par le logiciel DIFFRAC.EVA™.

5. Détermination des liaisons chimiques par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier est une technique d'analyse qui permet la détermination des liaisons chimiques présentes dans un échantillon. Cette technique est basée sur le phénomène d'absorption d'un rayonnement infrarouge, lorsque celui-ci traverse l'échantillon.

Les mesures par spectroscopie infrarouge ont été réalisées sur un dispositif de la marque Spectrum Two (Perkin Elmer) (Figure II-11). Deux modes de fonctionnement sont possibles avec cet appareil pour s'adapter aux différents types d'échantillon : le mode ATR (réflexion totale atténuée) et le mode transmission (nécessitant la préparation de pastilles). Dans notre cas, le mode ATR a été sélectionné. Les poudres (ou les pâtes solides concassées à étudier) ont été simplement déposées sur un cristal de diamant. Les acquisitions ont été réalisées entre 4000 et 400 cm^{-1} , avec une résolution de 4 cm^{-1} et 64 scans. Un suivi infrarouge a été conduit pour observer les transformations au cours de la formation des liants géopolymères synthétisés. Pour ce faire, une goutte du mélange à étudier a été versée sur le substrat de diamant et un spectre a été enregistré toutes les 10 min pendant 13 h. Le suivi infrarouge a été paramétré avec le logiciel Timebase. La superposition de plusieurs spectres obtenus au fil du temps permet en particulier de suivre la position de la bande Si-O-M (M = Si, Al).

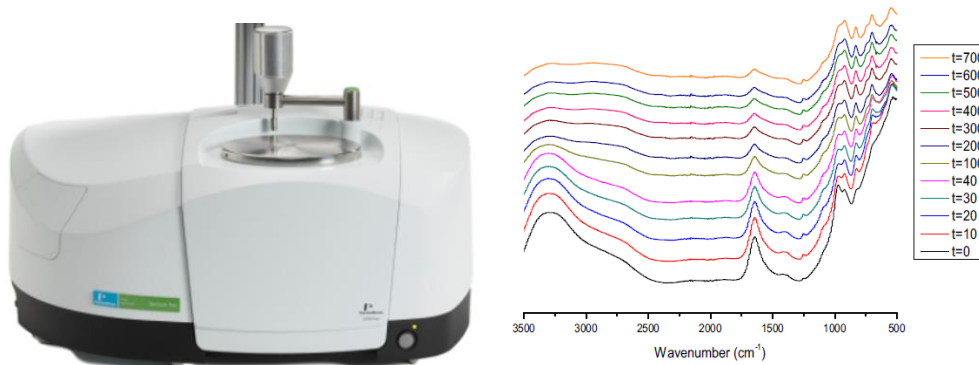


Figure II-11 : Suivi de la formation de liant géopolymère en mode ATR avec le spectromètre infrarouge (Perkin Elmer).

6. Microstructure par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique qui permet l'observation de la topographie de surface des échantillons. Elle peut apporter des informations sur la structure et la texture d'un échantillon, mais aussi sur la taille et la forme des grains élémentaires ou agglomérats selon le grossissement choisi.

Les essais de microscopie ont été effectués au sein d'un laboratoire de Sorbonne Université, campus de l'UPMC (Université Pierre et Marie Curie). Un microscope Gemini de modèle SUPRA 55VP (Zeiss) (Figure II-12) couplé à une sonde d'analyse dispersive en énergie (EDS : Energy Dispersive Spectroscopy) a été employé. Les échantillons de quelques pâtes géopolymères ont été déposés sur des plaques autocollantes afin d'être métallisées à l'aide d'un évaporateur de carbone haute résolution (Leica EM SCD500).

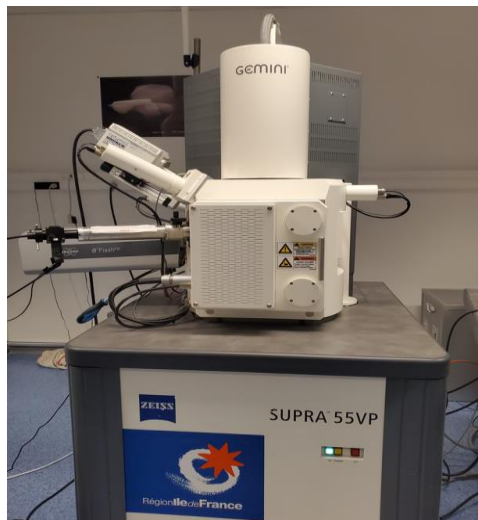


Figure II-12 : Microscope électronique à balayage.

7. Coordination de l'élément Si par résonance magnétique nucléaire (RMN) ^{29}Si

La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique de chimie analytique utilisée pour la détermination des propriétés des noyaux atomiques possédant un spin nucléaire. Le principe de la RMN repose sur le fait que la plupart des noyaux ont un spin et que tous les noyaux sont chargés électriquement. Quand un champ magnétique externe est appliqué (le plus souvent appliqué sous forme d'impulsions), les noyaux atomiques absorbent l'énergie du rayonnement et un transfert d'énergie a lieu à une longueur d'onde qui correspond aux radiofréquences et lorsque le spin revient à son niveau de base, de l'énergie est émise à la même fréquence. Le signal qui correspond à ce transfert est mesuré et traité afin de produire un spectre RMN pour le noyau concerné.

Dans le cas de cette thèse, la ^{29}Si MAS-RMN (MAS : Magic Angle Spinning) a été considérée pour fournir des informations sur la structure du silicium, qui constitue l'élément de base dans les chaînes des réseaux géopolymères. Cette technique a été utilisée seulement pour les échantillons des pâtes géopolymères à base de cendres volantes.

Les acquisitions spectroscopiques ^{29}Si MAS-RMN des CV et des pâtes géopolymères synthétisés ont été réalisées sur un appareil de la marque Bruker, modèle Avance III 600 MHz. Le spectromètre utilisé a un champ principal magnétique de 14 Tesla. Les mesures ont été effectuées à la température du laboratoire et les déplacements chimiques du ^{29}Si ont été suivis en utilisant un standard externe de tétraméthylsilane (TMS). L'erreur pour le déplacement chimique a été estimée inférieure à 1 ppm. Avant l'enregistrement des spectres RMN, les échantillons ont été exposés à un champ magnétique fort afin de retirer les matériaux magnétiques des échantillons.

8. Résistance mécanique (flexion et compression)

Les échantillons ont été écrasés sur une presse Syntax (3R) électromécanique d'une force maximale de 300 kN (Figure II-13). Les résistances à la flexion et à la compression des pâtes et mortiers géopolymères ont été relevées au bout de deux temps de cure choisis : 7 et 28 jours (3 éprouvettes en flexion et 6 éprouvettes en compression).



Figure II-13 : Presse électromécanique.

V. Démarche expérimentale adoptée pour la confection des enrobés bitumineux

Les enrobés bitumineux à l'émulsion sont des matériaux rencontrés dans le domaine routier, notamment pour la fabrication des couches de roulement des chaussées. Ces matériaux sont apparus la première fois dans les années 1970 et ont trouvé des champs d'application intéressants à partir des années 1990. Ils sont principalement constitués de granulats, de fillers, d'émulsion de bitume et d'eau d'apport. Les fillers les plus rencontrés dans les formulations d'enrobés bitumineux sont de nature siliceuse non réactifs, ainsi que des fillers calcaires. Dans cette étude, les fillers PGP vont être utilisés pour substituer les fillers couramment employés.

1. Démarche expérimentale pour la fabrication de l'émulsion de bitume

L'émulsification est une technique non spontanée qui nécessite l'ajout d'énergie, notamment mécanique pour mettre en émulsion deux liquides non miscibles.

Une émulsionneuse à moulin colloïdal (Figure II-14) a été utilisée pour la fabrication de notre émulsion. Ce dispositif est muni de deux cuves qui sont chauffées à des températures différentes : entre 40 et 60 °C pour celle contenant la phase aqueuse et entre 140 et 160 °C pour celle renfermant le bitume (140 à 160 °C).

Le principe consiste à faire rencontrer les deux phases (bitume et phase aqueuse) dans le moulin qui tourne à une vitesse de 8900 tr/min, qui est constitué d'une partie fixe (le stator) et d'une partie mobile (le rotor). Le moulin va tourner à vitesse élevée pour permettre le cisaillement du bitume sous forme de gouttelettes. L'ensemble est homogénéisé dans l'entrefer,

selon les débits d'écoulement fixés pour les deux phases - ces débits vont permettre de fixer la teneur finale en bitume souhaitée dans l'émulsion (65 % en l'occurrence) - et une émulsion bien homogène est récupérée au pied du dispositif [139,146].

L'émulsion fabriquée a été stockée dans une étuve à 40 °C, puis sortie de l'étuve et placée dans un bain thermostaté à 25 °C pendant 24h avant son utilisation.

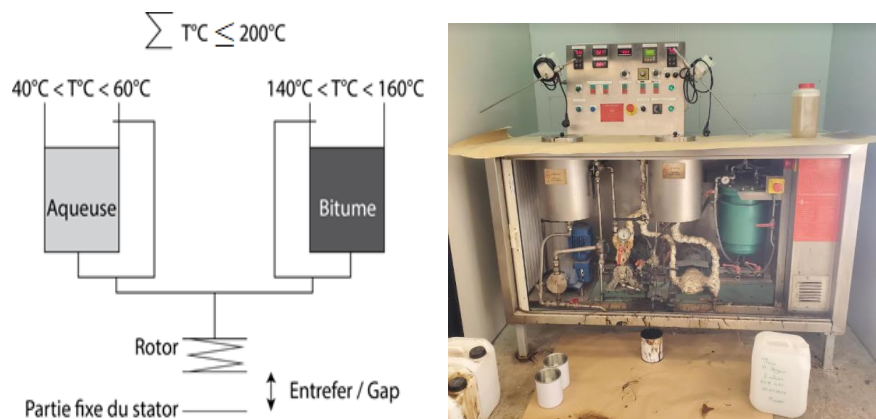


Figure II-14 : Emulsionneuse à moulin colloïdal de l'IRC-ESTP Paris.

2. Caractérisation de l'émulsion de bitume fabriquée

La caractérisation de l'émulsion est assurée par plusieurs tests de contrôle régis par des normes bien définies.

2.1. Détermination du résidu sur tamis des émulsions de bitume - NF EN 1429

L'essai de résidu sur tamis permet d'évaluer la qualité de l'émulsification et de vérifier qu'il n'y a pas de coalescence précoce, en déterminant la quantité de grosses particules de liant présentes dans une émulsion de bitume. Il consiste à tamiser une masse d'émulsion de 1 kg sur un tamis d'ouverture de mailles de 500 μm . La quantité de liant retenue sur ce tamis est pesée après séchage à 105 °C pendant 2h. Le résidu sur tamis correspond à la soustraction de la masse du tamis avant tamisage de celle après tamisage.

2.2. Détermination de la teneur en eau d'une émulsion à l'aide d'une balance dessiccatrice - NF EN 16849

Une balance dessiccatrice (Figure II-15) a été utilisée pour sécher un échantillon d'émulsion à 105 °C. Cet essai permet de déterminer le pourcentage de phase aqueuse dans l'émulsion et à vérifier que les débits d'écoulement de chaque phase dans l'émulsionneuse sont bons et que les pompes associées à chaque cuve ont bien été calibrées.



Figure II-15 : Balance dessiccatrice utilisée.

2.3. Détermination du pH - NF EN 12850

Le pH conditionne l'équilibre du tensioactif entre la phase aqueuse et la phase hydrocarbonée au sein de l'émulsion. Pour le mesurer, un pH-mètre et une électrode ont préalablement été étalonnés en utilisant des solutions tampons. Le pH de l'échantillon a ensuite été évalué.

2.4. Détermination de la pseudo-viscosité (ou temps d'écoulement) - NF EN 12846-1

Cet essai permet de déterminer la viscosité de l'émulsion de bitume. Pour la détermination de la pseudo-viscosité de l'émulsion de bitume utilisée, un viscosimètre de la marque Controlab a été employé (Figure II-16). Un godet est perforé dans sa partie inférieure, le trou mesure 2 mm de diamètre. Ce trou est initialement bouché à l'aide d'un obturateur. Le godet est rempli d'émulsion et maintenu à une température de 40 °C dans le viscosimètre. Une éprouvette graduée de 100 mL a été déposée en dessous du godet et l'émulsion a coulé dans l'éprouvette. Un chronomètre a été déclenché pour mesurer le temps nécessaire pour remplir l'éprouvette avec 50 mL d'émulsion.

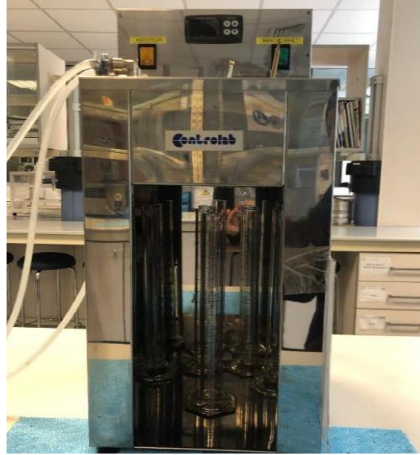


Figure II-16 : Viscosimètre.

2.5. Indice de rupture (IREC) - NF EN 13075-1

L'essai de l'indice de rupture (IREC) permet de déterminer la vitesse de rupture de l'émulsion de bitume utilisée. L'IREC est considéré comme une caractéristique intrinsèque, qui va permettre la classification des émulsions selon la vitesse de sa rupture en rapide, semi-rapide ou lente. Cet indice va permettre au formulateur de choisir l'émulsion qui convient à l'enrobé souhaité.

Cet essai permet de caractériser la stabilité chimique des émulsions par l'étude de son comportement au contact de fines siliceuses de référence. Son étude permet de mieux maîtriser la rupture au cours de la mise en œuvre de l'enrobé.

Pour réaliser l'essai, une masse de 100 grammes d'émulsion a été pesée dans un bol, puis des fillers siliceux dits « de référence » ont été ajoutés à un débit constant (entre 0,3 et 0,5 g/s), en utilisant une trémie spécifique (Figure II-17). On agite manuellement l'ensemble jusqu'à rupture du mélange. La rupture se produit dès l'obtention d'une pâte (mastic) ferme se décollant de la paroi du bol. L'indice de rupture va correspondre au rapport de la masse de fillers ajoutés sur la masse d'émulsion.

La masse de fines de référence pour laquelle l'émulsion va rompre est déterminée. Une émulsion à rupture rapide est caractérisée par un indice IREC inférieur à 110, une émulsion à rupture lente a un IREC supérieur à 170 et une émulsion dont l'IREC est compris entre 110 et 195 est dite semi-rapide (ou semi-lente).

Le test IREC requiert des fillers siliceux non réactifs chimiquement. Au cours de ce travail de thèse, l'indice de rupture de l'émulsion utilisée a été déterminé comme décrit ci-dessus, mais

sur des fillers calcaires comme « filler de référence », de laitiers bruts et de PGP à base de laitier, donc sur des matériaux réactifs. Les résultats obtenus sont complètement différents des valeurs décrites dans la norme citée ci-dessus.

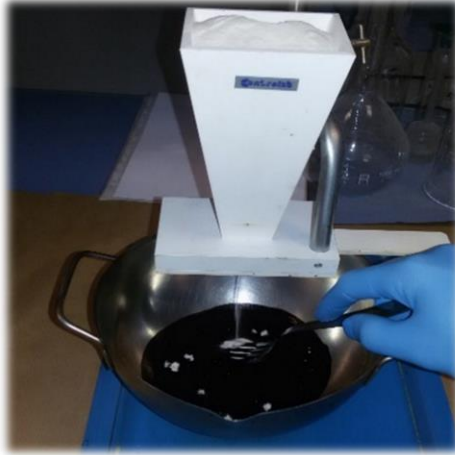


Figure II-17 : Dispositif utilisé pour la détermination de l'IREC.

2.6. Viscosité de l'émulsion

La mesure de la viscosité peut se faire à l'aide de viscosimètres ou de rhéomètres. Les rhéomètres font intervenir l'utilisation de différentes géométries : plan/plan, cylindres coaxiaux, cône/plan. Les principaux paramètres affectant les propriétés rhéologiques sont la température, la pression et le taux de cisaillement.

Les essais de viscosité pour ce travail ont été réalisés pour l'émulsion seule et les mastics. Pour ces derniers, nous avons utilisé des ratios massiques (filler/émulsion) de 10, 20, 30 et 50 % pour les trois fillers utilisés (calcaire, LHF brut et PGP-LHF). La géométrie cylindre coaxial a été utilisée pour cet essai. Trois essais de mesure de la viscosité sur un même échantillon pour une durée de 3 min 20 s, ont été effectués.

Nous avons fait travailler l'échantillon en rampe de cisaillement, c'est-à-dire en la faisant varier entre deux valeurs, de $0,1 \text{ s}^{-1}$ à 100 s^{-1} à une échelle logarithmique. Les essais ont été effectués à 25 °C .

Le rhéomètre à contrainte imposée Kinexus Pro+ (Netzsch) (Figure II-18) a été utilisé dans ce travail.

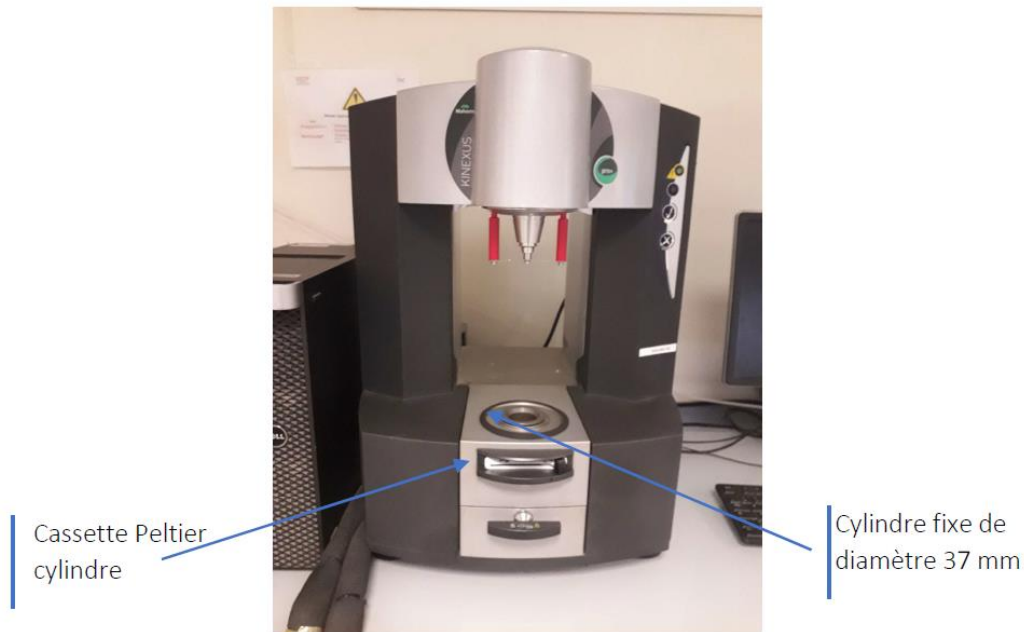


Figure II-18 : Rhéomètre à cisaillement dynamique.

2.7. Teneur en liant résiduel, résidu sur tamis, pseudo-viscosité et pH de l'émulsion utilisée

L'émulsion qui a été utilisée dans le cadre de ce travail a été confectionnée au laboratoire IRC-ESTP Paris. C'est une émulsion qui contient 65,04 % de liant résiduel (bitume). Elle a un pH de 2,68 et une pseudo-viscosité (temps d'écoulement de 50 ml d'émulsion dans une éprouvette graduée) de 74 secondes (Tableau II-10).

Tableau II-10 : Caractérisation de l'émulsion utilisée.

Résidu sur tamis (%)	pH	Pseudo-viscosité (s)	Teneur en liant (%)
0,14	2,68	74	65,04

3. Démarche expérimentale pour la confection des enrobés bitumineux à l'émulsion

3.1. Optimisation des formulations

Le choix de la formulation des enrobés bitumineux confectionnés dans ce travail a été fait en adoptant la norme NF P 98-139, qui définit les principaux passants sur les enrobés bitumineux à froid. La courbe granulométrique type d'un enrobé bitumineux à froid est tracée

Chapitre II : Matériaux et méthodes

dans la Figure II-19. Cette courbe a été recomposée en prenant en compte les courbes granulométriques des granulats 0/2, 2/6 et 6/10 utilisés.

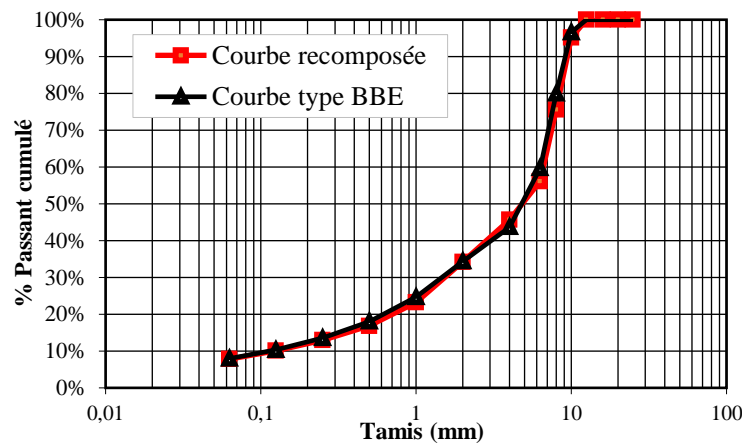


Figure II-19 : Recomposition granulométrique pour la formule de l'enrobé bitumineux.

La recomposition granulométrique conduit à la composition présentée dans le Tableau II-11 :

Tableau II-11 : Pourcentages des classes granulaires dans la formulation des enrobés bitumineux.

Classes granulaires	Filler	0/2	2/6	6/10
% massique	2 %	33 %	16 %	49 %

Une teneur constante en bitume de 5,21 % a été choisie pour les formulations des enrobés bitumineux en se basant sur des références bibliographiques [146] et des travaux de thèse en cours à l'ESTP Paris.

La teneur en eau totale (qui correspond à la somme d'eau de l'émulsion + eau des granulats + eau d'apport) a été déterminée en se basant sur certains critères visuels, ceci en fabriquant manuellement des petites gâchées de 500 g de granulats en respectant la courbe granulométrique recomposée. Ces derniers et le filler (calcaire ou PGP-LHF) ont été mélangés à blanc avec une spatule dans un bol pendant 10 secondes. Ensuite, l'eau d'apport a été ajoutée et l'échantillon agité pendant 30 secondes. Enfin, l'émulsion a été versée et l'ensemble mélangé pendant 30 secondes supplémentaires. Chaque enrobé obtenu a été déposé sur un papier blanc pour faire les observations et attribuer des notes selon trois critères : l'aspect hydrique, la cohésion et l'enrobage.

A : note relative à l'aspect hydrique du mélange selon les 5 classes suivantes :

- classe A4 – aspect « soupe » très marqué (séparation des phases liquides et solides)
- classe A3 – aspect début de « soupe » (début d'exsudation)
- classe A2 – aspect normal
- classe A1 – aspect plutôt sec
- classe A0 – aspect très sec et très raide.

C : note relative à la cohésion selon les 5 classes suivantes :

- classe C4 – très forte cohésion
- classe C3 – forte cohésion
- classe C2 – cohésion moyenne
- classe C1 – faible cohésion
- classe C0 – pas de cohésion.

E : note relative à la qualité de l'enrobage selon les 4 classes suivantes :

- classe E4 – > 95 % (mélange complètement enrobé y compris gravillons)
- classe E3 – 75 à 95 % (mélange enrobé avec gravillons partiellement enrobés)
- classe E2 – 50 à 75 % (mélange enrobé avec gravillons peu enrobés)
- classe E1 – 10 à 50 % (mélange mal enrobé)
- classe E0 – < 10 % (mélange très mal enrobé).

Figure II-20 : Méthode d'annotation des petites gâchées [147].

Plusieurs niveaux d'eau d'apport pour les deux types de filler ont été testés afin de chercher la teneur en eau totale optimale pour laquelle l'aspect hydrique souhaité est obtenu.

Les mélanges ainsi confectionnés ont été évalués selon la méthode rapportée dans la Figure II-20. L'essai consiste à attribuer une note de 0 à 4 pour chaque critère. Les échantillons sont conservés à température ambiante et les estimations ont été données à plusieurs temps de mûrissement de l'enrobé : $t = 0, 4$ heures et 24 heures après la fabrication. Ainsi, les mélanges à choisir pour être fabriqués à plus grande échelle doivent avoir : un aspect hydrique plutôt normal (A2), une cohésion moyenne à forte (C2-C3) et une qualité d'enrobage située entre 75 et 95 % (E3-E4).

3.2. Confection d'enrobés bitumineux à plus grande échelle

Les mélanges optimisés (avec une teneur en eau optimale), ont été retenus pour être fabriqués à plus grande échelle. Pour ceci, un malaxeur de type Freundl (BPS Wennigsen GmbH) (Figure II-21) a été utilisé. Tout d'abord, les granulats ont été introduits par ordre décroissant de classes granulaires (6/10, 2/6, 0/2 et filler respectivement), puis malaxés à blanc pendant 30 secondes. Après ajout d'une quantité d'eau correspondant à la teneur optimale en

eau totale, l'ensemble a été mélangé pendant 30 secondes supplémentaires. Enfin, l'émulsion a été introduite et le tout agité pendant 3 minutes.



Figure II-21 : Malaxeur pour enrobés bitumineux.

4. Caractérisation des enrobés bitumineux à l'émulsion fabriqués

4.1. Maniabilité

La maniabilité des enrobés bitumineux a été considérée au moyen d'un essai permettant de mesurer la montée en cohésion selon la norme NF EN 12697-53. En effet, l'essai consiste à mesurer la force de résistance de l'enrobé face à l'effort de cisaillement exercé par une lame de poussée au moyen d'un vérin. Cette force correspond à la force de cohésion de l'enrobé. Une faible valeur de cette force se traduit par une maniabilité importante.

La maniabilité est une propriété qui traduit le comportement de l'enrobé lors de sa mise en œuvre sur le chantier. Si l'enrobé ne s'étale pas bien, des défauts risquent de survenir (esthétiques et surfaciques, mais également mécaniques). En l'occurrence, les mesures de la maniabilité serviront pour vérifier l'influence de la nature des fillers (et par conséquent la présence de pré-géopolymère) sur l'étalement de l'enrobé bitumineux.

La montée en cohésion est mesurée au moyen d'un maniabilimètre. Celui-ci est constitué d'un vérin, d'une lame de poussée et d'un ordinateur muni du logiciel approprié pour paramétrer la force de poussée exercée par le vérin, qui bouge à une vitesse de 1 cm/s (Figure II-22).

Chapitre II : Matériaux et méthodes

Le principe de l'essai consiste à fabriquer un enrobé bitumineux suivant le protocole expliqué dans la sous-partie 4.2. Une masse de 6 kg d'enrobé a été pesée et déversée dans deux moules de dimensions normalisées, à travers une goulotte de 1 mètre de hauteur (Figure II-23). Cette dernière simule la tombée des enrobés depuis le malaxeur vers les camions-bennes à l'échelle du chantier. Juste avant le passage au test, un arasage a été effectué après remplissage des moules pour avoir une bonne répartition de l'enrobé. L'arasage et le passage à travers la goulotte conduit à des pertes, ce qui fait que la masse pesée dans le moule est de $6 \text{ kg} \pm 200 \text{ g}$ à chaque fois. Deux mesures de maniabilité ont été faites à chaque temps de mûrissement. En l'occurrence, trois temps de mûrissement ont été choisis :

- t_0 : qui correspond à la sortie de fabrication de l'enrobé,
- t_4 : 4 heures après mûrissement de l'enrobé dans une enceinte climatique à 20 °C et 50% d'humidité relative,
- t_{24} : après 24h de mûrissement de l'enrobé dans une enceinte climatique à 20 °C et 50% d'humidité relative.

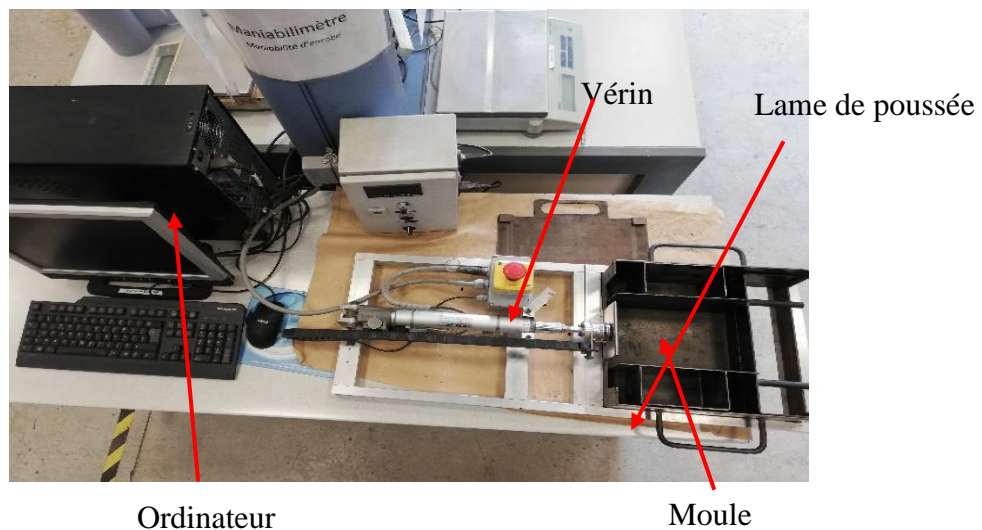


Figure II-22 : Maniabilimètre utilisé à l'IRC-ESTP Paris.



Figure II-23 : Moule et goulotte utilisés.

4.2. Tenue à l'eau (essai Duriez)

La tenue à l'eau est un critère de durabilité des enrobés. L'essai sert à vérifier la qualité de l'interface granulat/liant bitumineux sous l'action d'un facteur extérieur tel que l'eau.

La tenue à l'eau des enrobés a été déterminée par l'essai Duriez en respectant la norme NF P 98-251-4. Au total, 12 éprouvettes par formule ont été confectionnées, l'enrobé ainsi préparé a été moulé dans des cylindres métalliques de 80 millimètres de diamètre. Chaque moule est rempli de 1000 g de matériau anhydre (sans compter l'eau totale qu'il contient). L'ensemble subi ensuite un compactage statique par application d'une force de 60 kN pendant 300 secondes (Figure II-24). 24 heures après fabrication, les éprouvettes sont démoulées et conservées dans une enceinte climatique à 20 °C et 50 % d'humidité relative. Sept jours après le démoulage, la masse, le diamètre et la hauteur des éprouvettes sont mesurés pour calculer leur masse volumique apparente. Ensuite, les éprouvettes ont été divisées en deux lots :

- Le premier gardé à sec dans l'enceinte aux mêmes conditions de température et d'humidité que précédemment,
- Le deuxième immergé dans l'eau et conservé dans l'enceinte dans les mêmes conditions climatiques,
- Deux éprouvettes (soit une éprouvette de chaque lot) sont mises de côté et vont servir à la détermination de la masse volumique apparente par pesée hydrostatique.

Après sept jours supplémentaires (soit 14 jours après fabrication), la moyenne de la résistance en compression des cinq éprouvettes conservées à l'air (C) et celle de la résistance en compression des cinq éprouvettes conservées dans l'eau (i) sont évaluées. Le rapport i/C , traduisant la tenue à l'eau, est ainsi calculé.



Figure II-24 : Presse électromécanique employée pour l'essai de tenue à l'eau (MTS).

4.3. Résistance à l'orniérage

L'essai d'orniérage a pour objectif d'étudier la résistance aux déformations permanentes des enrobés bitumineux au moyen d'un orniéreur (Figure II-25) selon la norme NF EN 12697-22. Cette propriété est considérée comme un critère de durabilité.

Le principe consiste à suivre l'évolution de la profondeur d'ornière d'une plaque d'enrobé de 10 ou 5 cm d'épaisseur après un certain nombre de cycles de sollicitation. La sollicitation consiste en un passage répété (fréquence de 1 Hz) d'une roue chargée à 5 000 N, équipée d'un pneumatique gonflé à 600 kPa. L'enceinte climatique peut être réglée pour maintenir la température avec une précision de ± 2 °C dans une plage de 45 à 70 °C. Le résultat vient sous forme d'une courbe d'évolution de la déformation. Celle-ci s'exprime en pourcentage d'ornière rapporté à l'épaisseur de la plaque.

Après fabrication de l'enrobé dans le malaxeur suivant la méthode décrite en 2., deux plaques parallélépipédiques de dimensions 500 x 180 x 50 mm (longueur x largeur x hauteur) ont été remplies avec une masse qui est calculée en fonction de la masse volumique réelle du

Chapitre II : Matériaux et méthodes

mélange bitumineux, des dimensions intérieures du moule et du pourcentage de vides fixé. La norme a été suivie en visant une compacité de 92 %.

Les plaques d'enrobé ont été compactées à l'aide d'une charge appliquée par une roue. La roue effectue des passes à vitesse constante parallèlement à l'axe de la plaque, selon un plan de balayage spécifié dans la norme NF EN 12697-33. Ensuite, les plaques ont été mûries dans une enceinte à 20 °C et 50 % d'humidité relative pendant 21 jours avant l'essai d'orniérage. Les plaques ont subi 1000 cycles à température ambiante, puis elles ont été conservées dans l'orniéreur à 60 °C pendant 12 à 16h avant l'essai d'orniérage.



Figure II-25 : Orniéreur utilisé à l'IRC-ESTP Paris.

Tables des matières

I.	Introduction	83
II.	Formulation de poudres pré-géopolymères	83
III.	Caractérisation des matières premières et des poudres pré-géopolymères	85
1.	Analyse granulométrique.....	85
2.	Identification et quantification des structures cristallographiques par diffraction des rayons X.....	90
3.	Détermination des liaisons chimiques par spectroscopie infrarouge.....	98
IV.	Elaboration des poudres pré-géopolymères à base d'AFG obtenue par mécanosynthèse indirecte.....	107
1.	Effet du temps de broyage sur la structure de l'AFG par DRX (identification/quantification des phases minérales).....	107
2.	Production de PGP à base de l'AFG prétraitée	109
V.	Conclusion.....	111

I. Introduction

Ce chapitre est consacré aux essais de formulation des poudres pré-géopolymères à partir de précurseurs aluminosilicatés et d'activateurs alcalins. Les résultats des caractérisations physico-chimiques des matières premières et des poudres pré-géopolymères produites par mécanosynthèse sont également présentés dans ce chapitre.

II. Formulation de poudres pré-géopolymères

Comme mentionné dans le chapitre 2, l'effet de plusieurs paramètres a été pris en compte pour optimiser les formulations des matériaux géopolymères, notamment la nature du précurseur aluminosilicaté (Al-Si), le rapport précurseur aluminosilicaté/activateur alcalin ($R1 = \text{Al-Si}/\text{AA}$), le rapport $R2 = \text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$, la vitesse de broyage (V), le temps de broyage (t) et le ratio bille/poudre (B/P). Ces différents paramètres ont été adaptés selon le type du précurseur. Le Tableau III-1 regroupe les différents précurseurs utilisés et la nomenclature adoptée pour référencer les poudres pré-géopolymères produites par mécanosynthèse.

Pour les sous-produits (cendres volantes et laitier de haut fourneau), les rapports Al-Si/AA et B/P ont été fixés à 2,5 et 3,6 respectivement. Le rapport $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ varie entre 2,5 et 8. La vitesse de broyage a été fixée à 400 tr/min et le temps de broyage entre 5 et 15 minutes pour les cendres volantes. Ce choix a été basé sur plusieurs références bibliographiques [62,142,148–150] et des travaux de recherches antérieures effectués à l'ESTP Paris.

Le mélange du laitier de haut fourneau et des activateurs alcalins colle directement sur les jarres du broyeur dès que le broyage dépasse les 5 minutes. Pour cette raison, nous avons diminué la vitesse de broyage à 200 tr/min et augmenté le temps de broyage entre 5 et 10 minutes au lieu de 3 et 5 minutes de broyage maximum.

Dans le cas du métakaolin, l'usage du métasilicate de sodium conduit au collage des poudres pré-géopolymères dans les jarres dès 3 minutes de broyage, même en diminuant la vitesse de broyage. Nous avons donc remplacé le métasilicate par la chaux vive, en combinaison avec l'hydroxyde alcalin comme activateur. Deux types d'hydroxyde alcalin ont été testés : le KOH et le NaOH. Trois ratios CaO/MOH ($M = \text{K ou Na}$) de 0,5, 1 et 1,5 ont été testés pour trouver la formulation optimale.

Concernant l'AFG, le KOH a été utilisé en combinaison avec le métasilicate de sodium comme activateur alcalin. Les ratios Al-Si/AA et $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{KOH}$ ont été variés de 2,5 à 3,5.

Pour les matières premières naturelles (MK et AFG), une vitesse de broyage de 400 tr/min a été maintenue. Le rapport bille/poudre est fixé à 4 et le temps de broyage de 3 à 5 minutes. Ces choix ont été faits en se basant sur plusieurs essais effectués en amont dans le cadre de ce travail de thèse et des références bibliographiques [2,151–153].

Tableau III-1 : Paramètres des formulations.

Al-Si	ID de l'échantillon	R1	R2	t (min)	B/P	V	
CV	PGP-CV-R8-10min-400rpm	2,5	8	10	3,6	400	
	PGP-CV-R4-10-400rpm		4	10	3,6	400	
	PGP-CV-R8-5min-400rpm		8	5	3,6	400	
	PGP-CV-R4-5min-400rpm		4	5	3,6	400	
	PGP-CV-R2,5-15min-400rpm		2,5	15	3,6	400	
	PGP-CV-R2,5-10min-400rpm		2,5	10	3,6	400	
	PGP-CV-R4-15min-400rpm		4	15	3,6	400	
	PGP-CV-R8-15min-400rpm		8	15	3,6	400	
	PGP-CV-R2,5-5min-400rpm		2,5	5	3,6	400	
	Classique			2,5	-	-	-
				4	-	-	-
				8	-	-	-
LHF	PGP-LHF-R2,5-3min-400rpm	2,5	2,5	3	3,6	400	
	PGP-LHF-R4-3min-400rpm		4	3	3,6	400	
	PGP-LHF-R8-3min-400rpm		8	3	3,6	400	
	PGP-LHF-R2,5-5min-200rpm		2,5	5	3,6	200	
	PGP-LHF-R2,5-5min-400rpm		2,5	5	3,6	400	
	PGP-LHF-R4-5min-400rpm		4	5	3,6	400	
	PGP-LHF-R8-5min-400rpm		8	5	3,6	400	
	PGP-LHF-R2,5-10min-200rpm		2,5	10	3,6	200	
	PGP-LHF-R2,5-15min-200rpm		2,5	15	3,6	200	
	Classique			2,5	-	-	-
				4	-	-	-
		8	-	-	-		
Al-Si	ID de l'échantillon	R1	CaO/NaOH	t (min)	B/P	V	
MK	PGP-MK-CN1,5-3min-400rpm	4	1,5	3	4	400	
	PGP-MK-CN1-3min-400rpm	4	1				

	PGP-MK-CN0,5-3min-400rpm	4	0,5						
	ID de l'échantillon	R1	CaO/KOH	t (min)	B/P	V			
	PGP-MK-CK1,5-3min-400rpm	4	1,5						
	PGP-MK-CK1-3min-400rpm	4	1						
	PGP-MK-CK0,5-3min-400rpm	4	0,5						
Al-Si	ID de l'échantillon	R1	Na₂SiO₃/KOH	t (min)	B/P	V			
AFG	PGP-AFG-R3,5-3,5-5min-400rpm	3,5	3,5	5	4	400			
	PGP-AFG-R2,5-3,5-3min-400rpm	2,5	3,5	3					
	PGP-AFG-R3,5-2,5-5min-400rpm	3,5	2,5	5					
	PGP-AFG-R2,5-2,5-5min-400rpm	2,5	2,5	5					
	PGP-AFG-R3,5-3,5-3min-400rpm	3,5	3,5	3					
	PGP-AFG-R2,5-3,5-5min-400rpm	2,5	3,5	5					
	PGP-AFG-R3,5-2,5-3min-400rpm	3,5	2,5	3					
	PGP-AFG-R2,5-2,5-3min-400rpm	2,5	2,5	3					
	Classique		2,5	2,5			-	-	-
			2,5	3,5			-	-	-
		3,5	2,5	-	-	-			
		3,5	3,5	-	-	-			

III. Caractérisation des matières premières et des poudres pré-géopolymères

Le nombre de formules testées étant très grand, seules les formules présentant les meilleures performances seront détaillées dans ce chapitre.

1. Analyse granulométrique

Les courbes granulométriques des matières brutes et des poudres pré-géopolymères sont présentées dans la Figure III-1 (a, b, c et d). Les courbes représentent le pourcentage en volume en fonction du diamètre des particules.

Les résultats montrent que les CV (Figure III-1 (a)) ont une distribution bimodale. La première plage s'étend de 0,4 à 517 µm avec une valeur maximale du pic à 88 µm. La seconde est comprise entre 623 et 1443 µm avec une valeur maximale à 905 µm.

La distribution granulométrique du PGP-CV-R2.5 broyé pendant 5 min à 400 tr/min montre une distribution trimodale. L'apparition du troisième pic résulte éventuellement d'une agglomération de particules, ce fait est lié au phénomène de soudage à froid. Ceci est en accord avec les résultats trouvés par Bouchenafa *et al.* [148], qui ont procédé au broyage à haute énergie des cendres volantes à l'aide d'un broyeur planétaire à billes. Les auteurs ont mis en évidence l'apparition d'une nouvelle zone après 15 min de broyage et l'ont expliquée par l'agglomération des particules fines lors du broyage.

Un déplacement des courbes granulométriques vers la gauche est observé pour les courbes de PGP-CV-R2.5-10min-400rpm, PGP-CV-R4-5min-400rpm, PGP-CV-R4-10min-400rpm et PGP-CV-R8-5min-400rpm, par rapport à la courbe granulométrique de la CV brute. Ce décalage indique une diminution du diamètre des particules. Un décalage vers la droite pour le PGP-R2.5-5 min-400 est enregistré, ce qui met en évidence une augmentation de la taille des particules attribuée à une teneur élevée en hydroxyde de sodium, qui favorise l'agrégation des particules en présence d'humidité.

Les résultats de la distribution granulométrique du laitier brut et des poudres pré-géopolymères produites à base de laitier sont illustrés dans la Figure III-1 (b). La distribution granulométrique du LHF brut apparaît sous une forme monomodale avec un pic maximum à 18 μm . Les particules du LHF brut ont un diamètre D10 inférieur ou égal à 1,26 μm , un D50 inférieur ou égal à 10,3 μm et un D90 inférieur ou égal à 29,23 μm . La majorité des poudres produites par mécanosynthèse à base de LHF montrent une distribution bimodale à multimodale, contrairement à ce qui a été observé pour le LHF brut. Les échantillons montrent une légère diminution de la taille des particules pour les broyages de courte durée de 3 min, mise en évidence par un décalage des courbes granulométriques des échantillons vers le côté gauche caractéristique des tailles fines. Le déplacement vers la gauche est plus important pour le PGP-LHF-R4-3min-400rpm, montrant une diminution de taille des particules plus importante sous l'effet du broyage. Les échantillons broyés pendant 5 min à 400 tr/min montrent une augmentation du diamètre médian d'une valeur de 12,33 μm , 12,72 μm et 21,72 μm correspondant aux échantillons PGP-LHF-R2,5-5min-400rpm, PGP-LHF-R4-5min-400rpm et PGP-LHF-R8-5min-400rpm respectivement. La diminution de la vitesse de broyage a permis de réduire la taille des particules. Cet effet a été illustré pour l'échantillon PGP-LHF-R2,5-5min-200 montrant une réduction du diamètre médian qui est inférieur ou égal à 5,59 μm . Les échantillons PGP-LHF-R2,5-10min-200rpm montrent une augmentation de la taille des particules et une distribution multimodale, montrant ainsi une agglomération des particules.

Alex *et al.* [154] ont reporté des résultats similaires pour le broyage à grande vitesse de la gibbsite, montrant ainsi une diminution de la taille des particules et des diamètres médians jusqu'à 15 min de broyage. Les auteurs ont également remarqué un déplacement des courbes granulométriques vers le côté droit et l'apparition de nouveaux pics en augmentant le temps de broyage. Les auteurs ont expliqué ce déplacement par l'augmentation de la taille des particules due au phénomène d'agglomération engendré par le broyage.

Bouaziz *et al.* [50] ont reporté dans leur étude, portant sur l'efficacité du broyage à haute énergie par rapport au broyage conventionnel, qu'une durée de broyage très longue a un effet néfaste sur la distribution granulométrique de la poudre de laitier, engendrant une agglomération des particules.

La distribution granulométrique du MK brut et des poudres pré-géopolymères à base de MK est illustrée dans la Figure III-1(c). Le MK brut a une distribution granulométrique assez large, allant de 0,4 jusqu'à 310 μm , avec un D50 inférieur ou égal à 37,69 μm et un D90 inférieur ou égal à 112,1 μm . Les différents échantillons de PGP à base de MK adoptent le même comportement lors du broyage, avec l'apparition de nouveaux pics qui sont liés au phénomène de soudage à froid sous l'effet du broyage à haute énergie et en présence d'activateurs alcalins.

L'AFG brute a été broyée à l'aide d'un concasseur, puis tamisée à 80 μm avant utilisation. Il a été observé que l'AFG brute a une distribution granulométrique multimodale (Figure III-1 (d)). Quatre gammes de tailles de particules peuvent être distinguées. La première correspond à une petite population de particules avec des tailles comprises entre 0,30 μm et 2 μm , avec un pic maximum situé à 1,05 μm . La deuxième gamme entre 2 μm et 27,5 μm concerne des particules de taille légèrement plus grande avec un pic maximum à 19,5 μm . La troisième gamme est intermédiaire et fait référence à des tailles de particules comprises entre 27,5 μm et 130 μm et avec un pic à 56 μm . La plus grande population de particules a une distribution granulométrique comprise entre 130 μm et 250 μm avec un pic enregistré à 180 μm . Les échantillons des poudres pré-géopolymères à base d'argile montrent une légère augmentation de taille des particules par rapport à l'AFG brute sous l'effet des traitements mécaniques et thermique [153,155].

Les résultats (D10, D50 et D90) de granulométrie laser sont regroupés dans le Tableau III-2. Généralement, l'impact du processus de la mécanosynthèse sur le comportement des particules peut être divisé en trois étapes : dans la première étape, le réarrangement et l'empilement des particules, les particules glissent les unes sur les autres avec un minimum de déformations et de fractures. Le glissement des particules entraîne une réduction de la taille des particules et un changement de forme. Dans la deuxième étape, des déformations élastiques et plastiques sont appliquées aux particules. Au cours de cette phase, le phénomène de soudage à froid est le plus couramment observé, ce qui a pour effet d'augmenter la taille des particules de poudre du fait de leur agglomération. Dans la dernière étape, les particules sont fracturées, entraînant une

déformation et/ou une fragmentation supplémentaire des particules, impliquant ainsi une réduction de la taille des particules [120,148,156]. Il est à noter que les étapes du processus du broyage dépendent directement de la taille des poudres initiales. Lorsqu'on a des poudres dont la taille des particules inférieure à 5 µm, le processus de broyage va tout d'abord favoriser l'agglomération (phénomène de collage) pour créer des particules grossières qui peuvent subir les déformations nécessaires pour le phénomène de décollage. Généralement, le produit fini est un couplage entre les particules fines, moyennes et grossières dans laquelle le broyage n'aura aucun effet sur la taille. On parle alors d'un état stationnaire de broyage [120,148,156].

Tableau III-2 : Diamètres des particules des différentes matières premières et des poudres PGP.

ID des échantillons	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)
CV brutes	7,22	48,00	170
PGP-CV-R2.5-5min-400rpm	17,70	130,00	693
PGP-CV-R2.5-10min	4,36	33,39	127
PGP-CV-R4-5min	4,67	25,67	106
PGP-CV-R4-10min	3,50	25,57	122
PGP-CV-R8-5min	5,28	23,43	96
LHF brut	1,26	10,3	2,23
PGP-LHF-R2.5-3min-400rpm	1,29	9,79	23,44
PGP-LHF-R2.5-5min-400rpm	2,03	12,33	2,24
PGP-LHF-R2.5-5min-200rpm	1,12	5,59	16,66
PGP-LHF-R2.5-10min-200rpm	3,88	5,03	41,60
PGP-LHF-R2.5-15min-200rpm	3,28	13,28	59,78
PGP-LHF-R4-3min-400rpm	0,97	5,22	16,25
PGP-LHF-R4-5min-400rpm	1,82	12,72	28,83
PGP-LHF-R8-3min-400rpm	1,49	10,65	24,24
PGP-LHF-R8-5min-400rpm	3,48	21,72	182,3
MK brut	2,30	37,69	112,1
PGP-MK-CK0,5-3min-400rpm	4,62	30,81	130
PGP-MK-CN0,5-3min-400rpm	3,98	36,80	235,5
PGP-MK-CK1-3min-400rpm	3,43	17,61	3,42
PGP-MK-CN1-3min-400rpm	3,00	26,19	214
PGP-MK-CK1,5-3min-400rpm	1,73	13,70	84,93
PGP-MK-CN1,5-3min-400rpm	3,79	28,50	143,30
AFG brute	1,32	1,89	73,43
AFG calcinée	4,34	33,86	77,1
PGP-AFG-R2,5-2,5-3min-400rpm	4,47	23,34	72,46
PGP-AFG-R3,5-2,5-3min-400rpm	4,31	36,08	118,1
PGP-AFG-R3,5-3,5-3min-400rpm	3,55	28,17	89,77
PGP-AFG-R2,5-3,5-3min-400rpm	4,86	26,94	89,45
PGP-AFG-R2,5-2,5-5min-400rpm	8,65	54,93	145,30
PGP-AFG-R3,5-2,5-5min-400rpm	8,16	65,11	155,1
PGP-AFG-R3,5-2,5-5min-400rpm	8,16	65,11	155,1

PGP-AFG-R2,5-3,5-5min-400rpm	9,71	54,99	119,3
PGP-AFG-R3,5-3,5-5min-400rpm	4,46	38	111,2

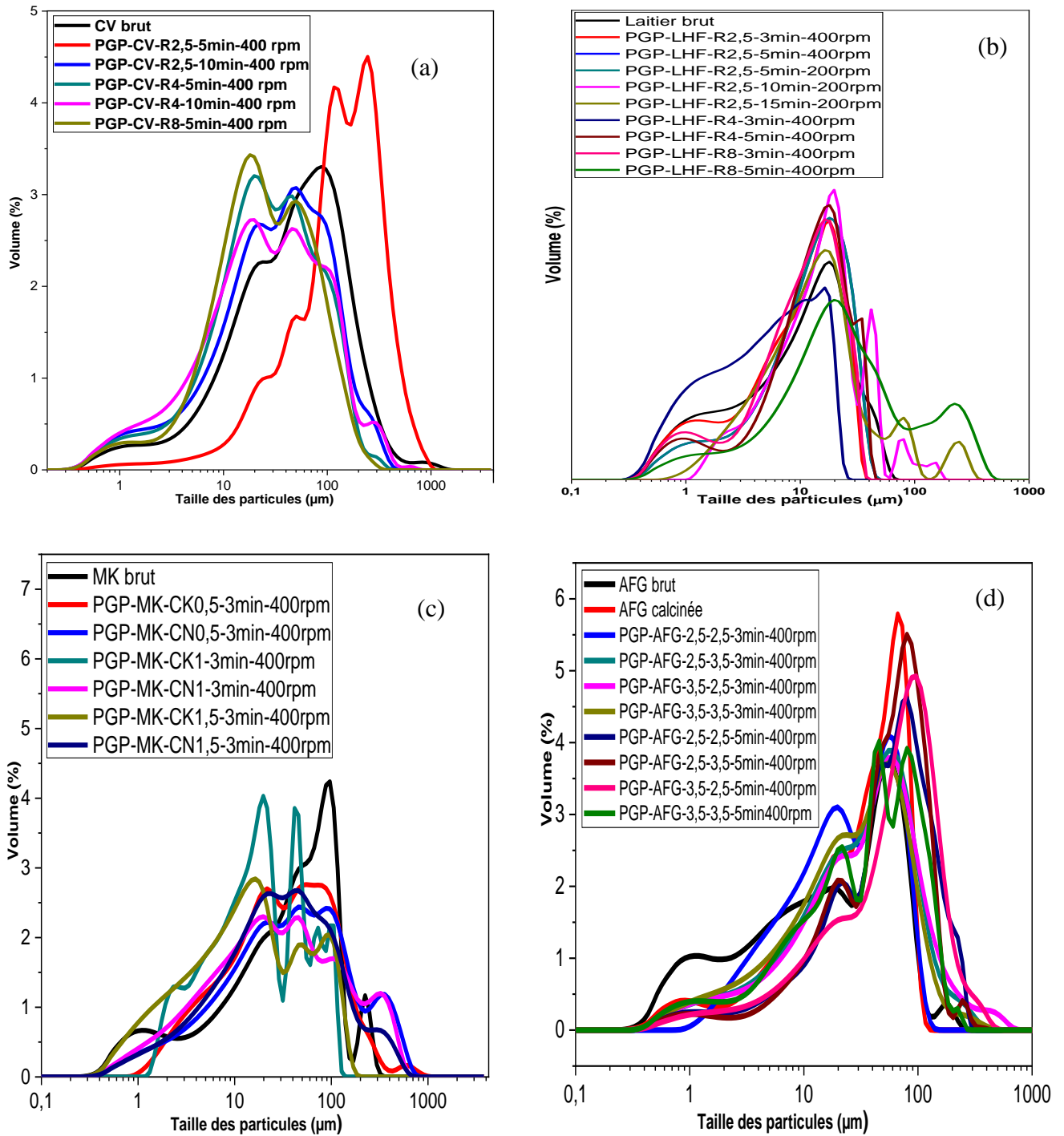


Figure III-1 : Granulométrie laser des poudres pré-géopolymères à base des différents précurseurs.

2. Identification et quantification des structures cristallographiques par diffraction des rayons X

La Figure III-2 présente les diffractogrammes des CV brutes et les PGP. Les cendres volantes utilisées montrent principalement un caractère amorphe souligné par une large bosse entre 14 et 34° (2θ), qui est liée à la présence de phases vitreuses constituées de silice amorphe et d'alumine [31,157,158]. Elle contient également des phases cristallines telles que la mullite orthorhombique ($3Al_2O_3, 2SiO_2$) (PDF 00-015-0776), le quartz hexagonal (SiO_2) (PDF 00-005-0490) et la magnétite cubique (Fe_3O_4) (00-025-1376). Ce sont des phases cristallines typiques des cendres volantes rapportées dans la littérature [31,157].

Les PGP à base de CV montrent un caractère amorphe et ont gardé les mêmes phases cristallines déjà présentes dans les CV brutes (mullite, quartz et magnétite). Plusieurs pics de mullite et de quartz se sont élargis et ont diminués en intensité. Cela peut s'expliquer par la réduction de la taille des cristallites et la formation à la fois de quartz nanostructuré et de mullite sous l'effet du broyage [38]. Le broyage à haute énergie diminue la cristallinité des cendres volantes, en augmentant ainsi les domaines amorphes (Figure III-3). Ce résultat est en accord avec plusieurs travaux, qui ont traité l'effet du broyage sur la structure des cendres volantes [148,157,159,160].

Les diffractogrammes DRX des poudres PGP à base de CV montrent également l'apparition de nouvelles phases cristallines de nature zéolitique, telles que la faujasite cubique (PDF 00-039-1380), la sodalite cubique (PDF 00-024-1045), la zéolite-Na tétragonale (PDF 00-039-0217) et la zéolite-P monoclinique (PDF 01-089-6322). Les phases zéolitiques sont considérées comme un produit secondaire de la géopolymérisation. De nombreux travaux antérieurs ont confirmé la possibilité de formation simultanée de phases zéolitiques avec les hydrates d'aluminosilicate alcalins [9,89,161]. Certains chercheurs considèrent même que les zéolites sont des précurseurs de la géopolymérisation [25,161,162].

La grande bosse ou halo observé dans le spectre des CV brutes entre 14 à 34° (2θ) est légèrement décalé à des valeurs plus élevées de 2θ dans le cas des poudres PGP-CV-R2,5-5min, PGP-CV-R2,5-10min et PGP-CV-R8-15min, indiquant une augmentation des structures amorphes sous l'effet du broyage [148,157,159,160].

Les résultats de quantification des structures cristallines et taux d'amorphisation pour les échantillons des CV par la méthode de Rietveld sont résumés dans la Figure III-3. Ces résultats

viennent confirmer les conclusions déjà établies ci-dessus. En effet, on remarque que le taux d'amorphisation initialement de 80,25 % pour les CV brutes s'élève à 86,36 % pour l'échantillon PGP-CV-R2,5-5min-400rpm. Celui-ci atteint son maximum à 89,41 % pour l'échantillon PGP-CV-R8-15min-400rpm, qui apparaît sous forme d'une large bosse.

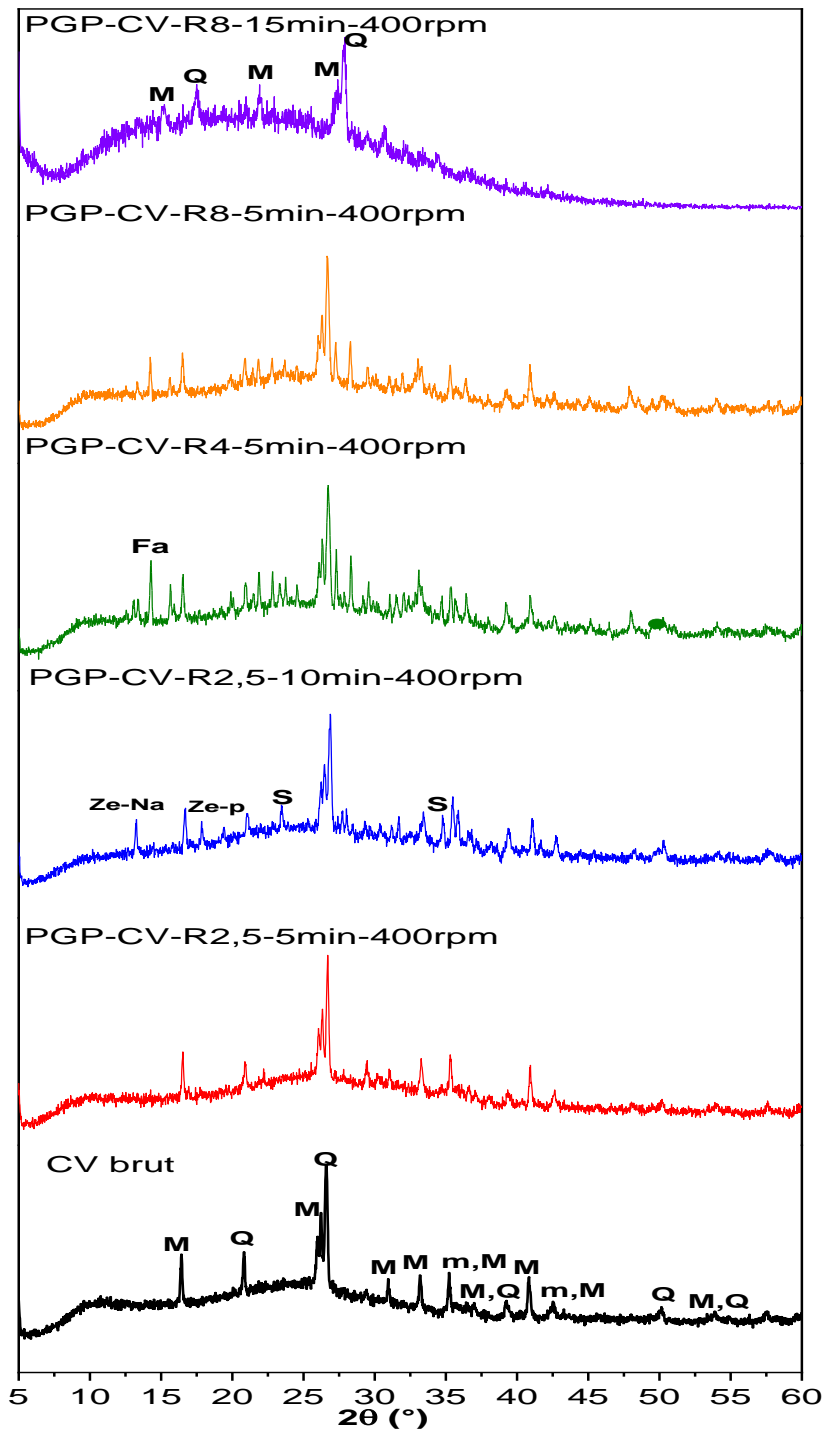


Figure III-2 : Diffractogrammes des PGP à base de CV.

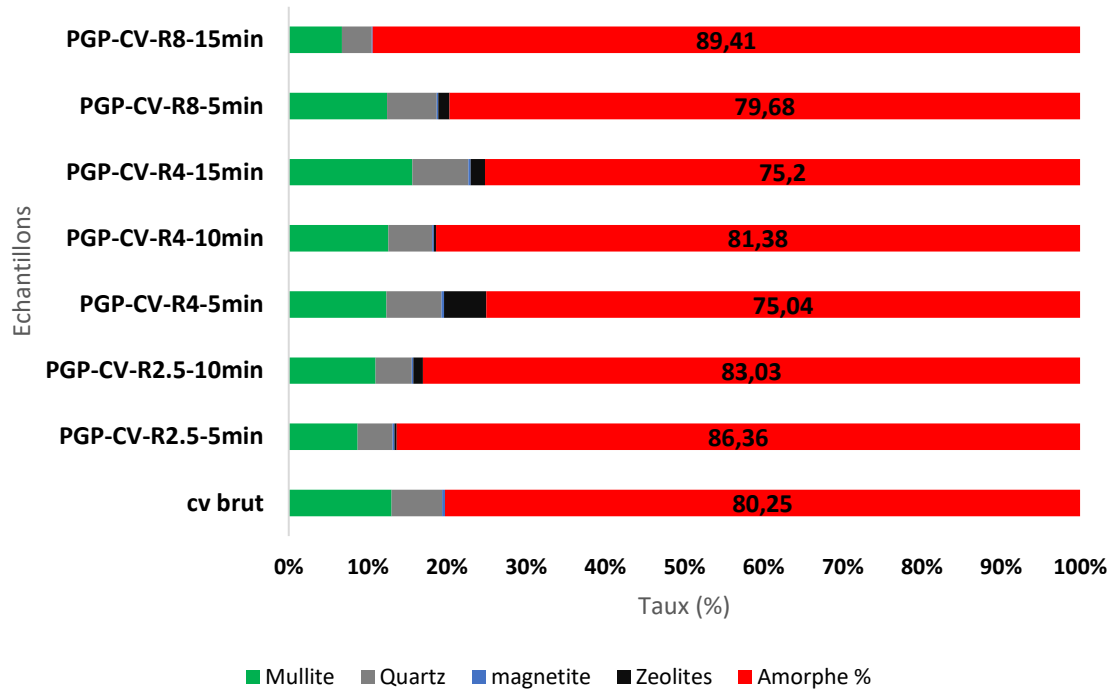


Figure III-3 : Quantification des phases cristallines et du taux d'amorphisation des CV et PGP à base de CV.

Le diffractogramme du laitier brut (Figure III-4) montre seulement une grande bosse (halo), entre 22° et 35° (2θ), montrant son caractère principalement amorphe. Cette bosse est rapportée dans la littérature comme une caractéristique typique de la structure vitreuse du laitier [50,148,163].

Les diffractogrammes des poudres pré-géopolymères à base du LHF broyées à plus grande vitesse (400 tr/min) montrent l'apparition de nouvelles phases, telles que le sodium silicate (SS), l'hydrate de silicate de sodium (SSH), le silicate de calcium (CaSi) et l'aluminate de calcium (CaAl). Il a été noté qu'un ratio $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ plus élevé favorise la cristallisation de l'hydrate de silicate de sodium, suite à l'abondance des éléments Si et Na fournis par le métasilicate de sodium [2]. Un petit décalage de la bosse du LHF entre 19° et 37° (2θ) a été remarqué avec un élargissement de cette bosse qui devient visible entre 21° et 40° (2θ).

Les échantillons broyés à 200 tr/min montrent une diminution du nombre des structures cristallines et des intensités des pics observés sur les autres échantillons.

En général, les structures de silicate de calcium résultent de l'hydratation de matériaux de calcium et de silicate pendant le processus d'activation alcaline [164,165]. Ces résultats nous

mènent à suggérer que les structures constituants le laitier ont commencé à se rompre pour en construire d'autres [166,167].

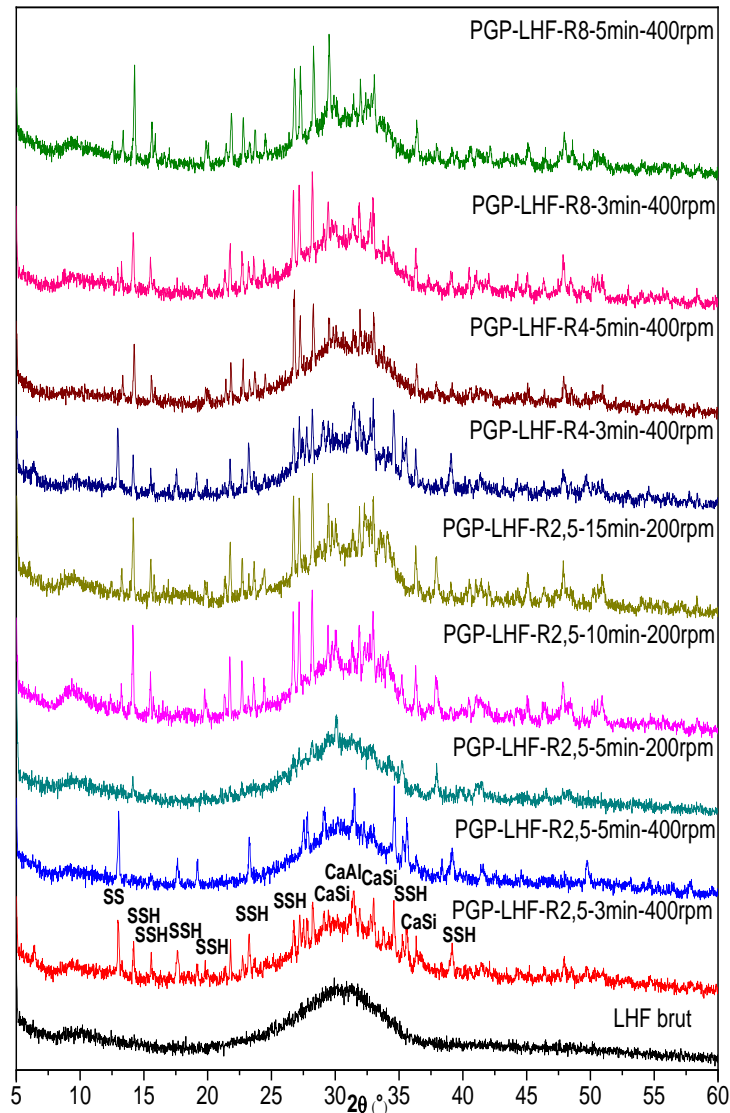


Figure III-4 : Diffractogrammes du LHF brut et des PGP à base du LHF SSH : Sodium Silicate Hydrate (PDF 00-022-0892), SS : Sodium Silicate (PDF 00-035-0344), CaSi : Calcium Silicate (PDF 00-017-0449), CaAl : Calcium aluminide (PDF 01-078-3541).

Le métakaolin, dont le diffractogramme DRX est illustré dans la Figure III-5 (a) et (b)), est constitué principalement de quartz et de quelques traces de kaolinite. Une légère amorphisation est remarquée pour les poudres PGP ; elle est mise en évidence par la diminution des intensités et l'élargissement des pics relatifs au quartz et est induite par l'effet de la mécanosynthèse [129,148]. Cette amorphisation est confirmée par la quantification faite par la méthode de Rietveld (Figure III-6). On note également l'apparition des pics relatifs à la chaux (Lime)

résultant de l'excès en chaux n'ayant pas réagi. L'intensité des pics de la chaux augmente en augmentant le ratio CaO/MOH. Cette observation est confirmée par la méthode de Rietveld (Figure III-6). Un meilleur taux d'amorphisation est obtenu avec l'hydroxyde de potassium. Le taux d'amorphe optimal atteint 61,08 % pour l'échantillon avec un taux CaO/KOH de 0,5.

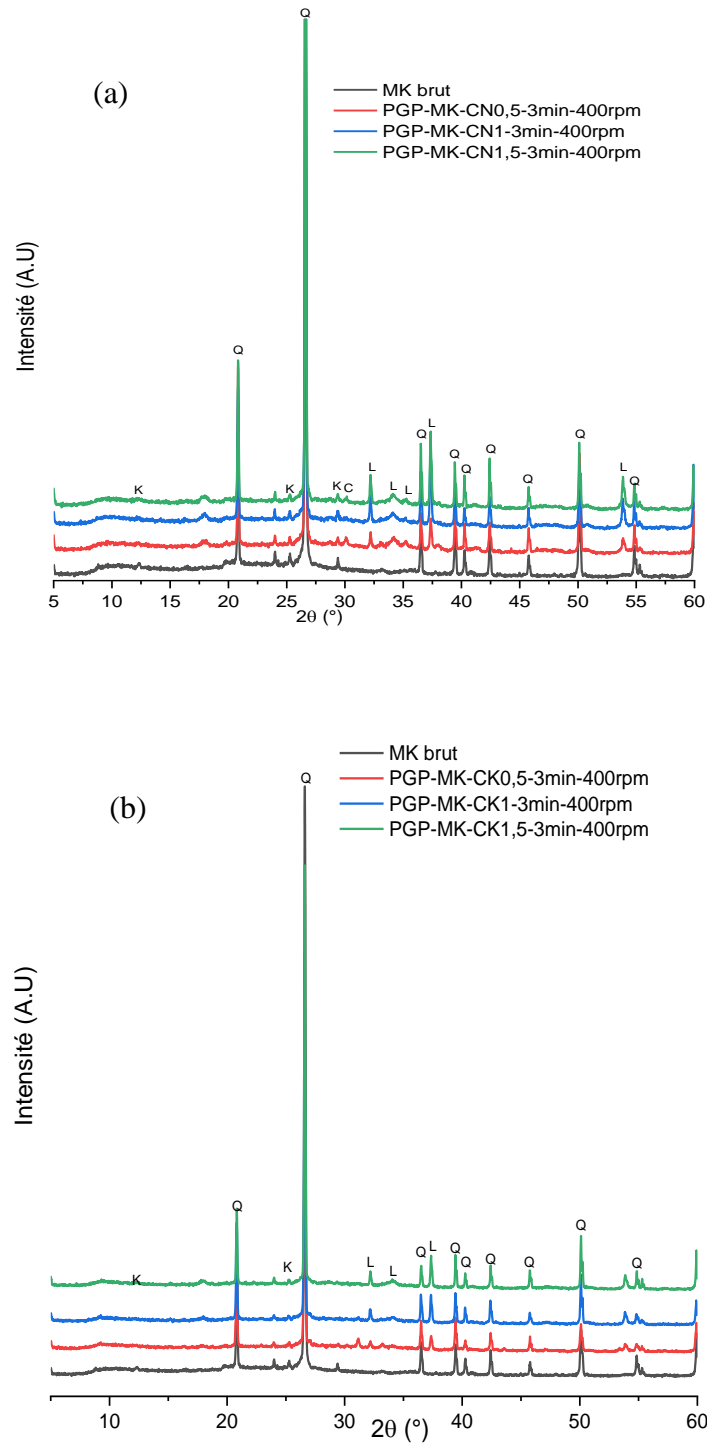


Figure III-5 : Diffractogrammes du MK et des PGP à base du MK, activé par NaOH (a) et KOH (b).

Q : Quartz (PDF 00-005-0490), K : Kaolinite (PDF 01-078-2110), L : Lime (PDF 00-002-1088).

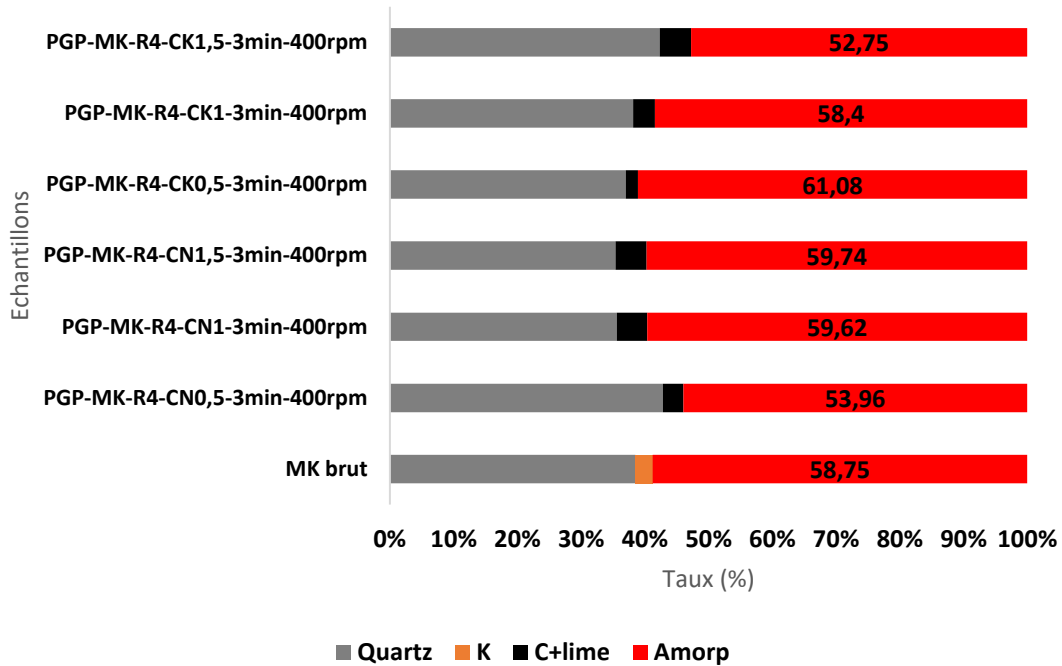
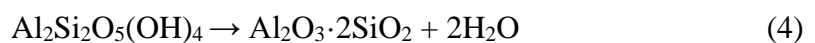


Figure III-6 : Quantification des phases cristallines et du taux d'amorphisation du MK et PGP à base de MK.

Le diffractogramme de l'AFG brute (Figure III-7) indique la présence de structures cristallographiques comme le quartz hexagonal (PDF 00-005-0490), l'illite monoclinique (PDF 01-078-5136), la muscovite monoclinique (PDF 00-006-0263), la kaolinite triclinique (PDF 01-078-2110), la calcite cubique (CaCO_3) (PDF 00-003-0526) et la dolomite rhomboédrique (PDF 00-036-0426). Les résultats de quantification des phases cristallines par la méthode de Rietveld (Figure III-8) montrent que l'AFG est constituée de 25,19 % de phases illite/muscovite et 7,4 % de kaolinite. L'argile de Fès est donc une argile de nature illitique. Pour utiliser cette argile pour la production des matériaux géopolymères, une activation thermique est nécessaire.

Le diffractogramme de l'AFG après calcination montre une disparition complète des pics de la kaolinite, indiquant ainsi que celle-ci a subi une déshydroxylation pour former de la métakaolinite selon la réaction ci-dessous [79,121] :



De plus, on note la disparition de certains pics relatifs à la calcite. La disparition de ces pics de calcite peut être due à la réaction de décarbonatation [168]. Une augmentation du taux d'amorphisation de l'AFG après calcination, accompagné d'une diminution du % de la phase

I%M, a été enregistré. Cela indique qu'une partie de l'illite a également subi une déshydroxylation [169,170].

Les poudres pré-géopolymères à base d'AFG ont gardé la même composition minéralogique, avec une diminution des intensités des pics induisant une amorphisation bien visible, avec l'apparition d'une bosse entre 18° et 37° (2 θ). En effet, la quantification des phases par la méthode de Rietveld (Figure III-8), montre une augmentation du taux d'amorphisation de 3,99 % initiale de l'AFG brut à 25,83 % après calcination. Les PGP à base d'AFG montrent un taux d'amorphisation plus élevé, induit par le broyage à haute énergie et l'activation alcaline. Le pourcentage d'amorphe atteint son maximum pour les formules avec des rapports AFG/AA et Na₂SiO₃/KOH de 3,5 et 2,5 respectivement. L'augmentation du taux d'amorphisation s'accompagne par une diminution du % des phases I/M.

En général, le passage de l'état cristallin à l'état amorphe induit par la mécanosynthèse peut être dû à une accumulation de contraintes internes du matériau déformé. Cette déformation crée des défauts (défauts ponctuels, dislocations...) dans le matériau cristallin, qui augmentent l'énergie libre de Gibbs de la phase cristalline. Cependant, lorsque le matériau cristallin contient un taux de défauts élevé de sorte que l'énergie libre de Gibbs de la phase cristalline déformée atteint le niveau de la phase amorphe, une transition cristalline-amorphe peut se produire [120,156,171].

Ces résultats nous ont menés à utiliser le processus de mécanosynthèse indirecte pour améliorer davantage la réactivité de cette argile. Les résultats des PGP à base d'AFG par mécanosynthèse indirecte seront détaillés plus bas dans ce chapitre.

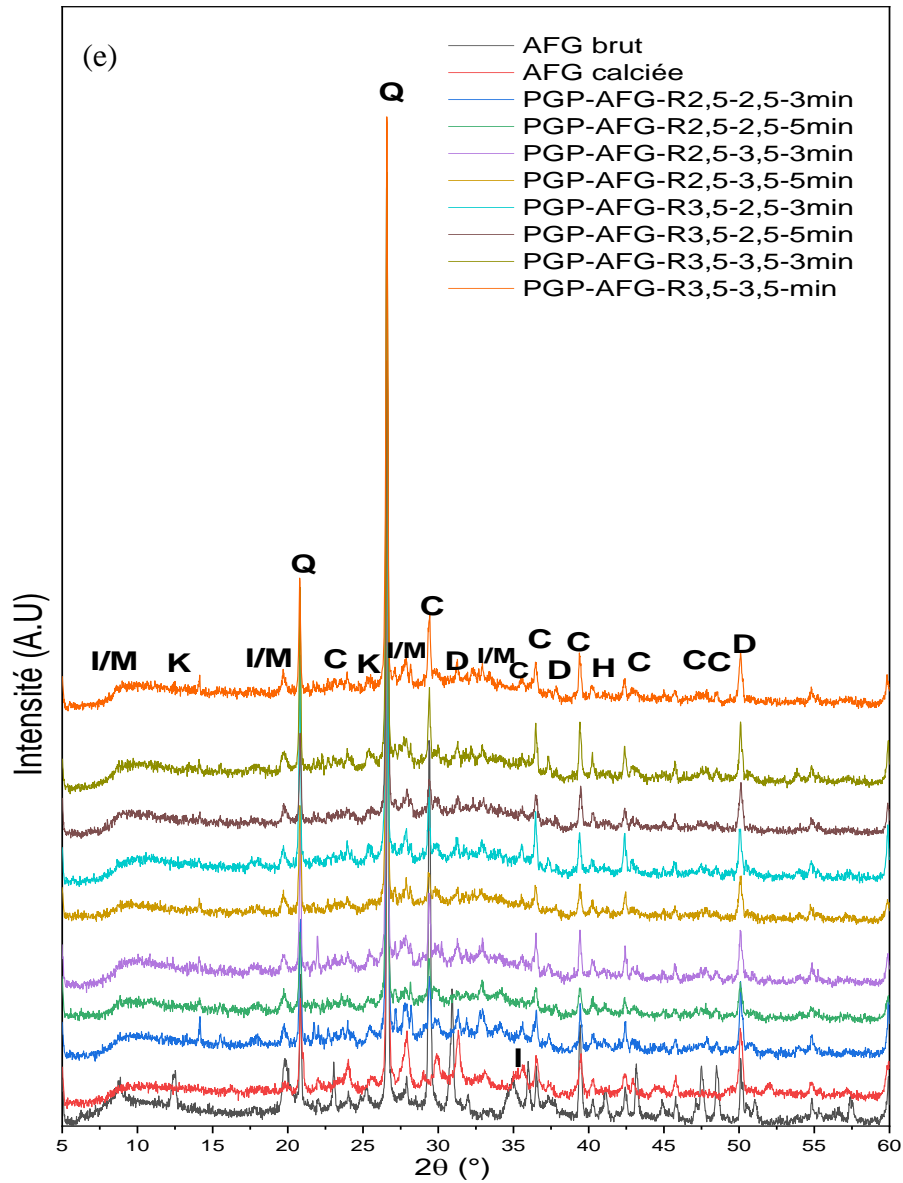


Figure III-7: Diffractogrammes de l'AFG et des poudres pré-géopolymères à base d'AFG (e). Q : Quartz (PDF 00-005-0490), C : Calcite (PDF 00-003-0526), I/M : Illite/Muscovite (PDF 01-078-5136) / (PDF 00-074-4856), D : Dolomite (PDF 00-036-0426), K : Kaolinite (PDF 01-078-2110), H Hématite.

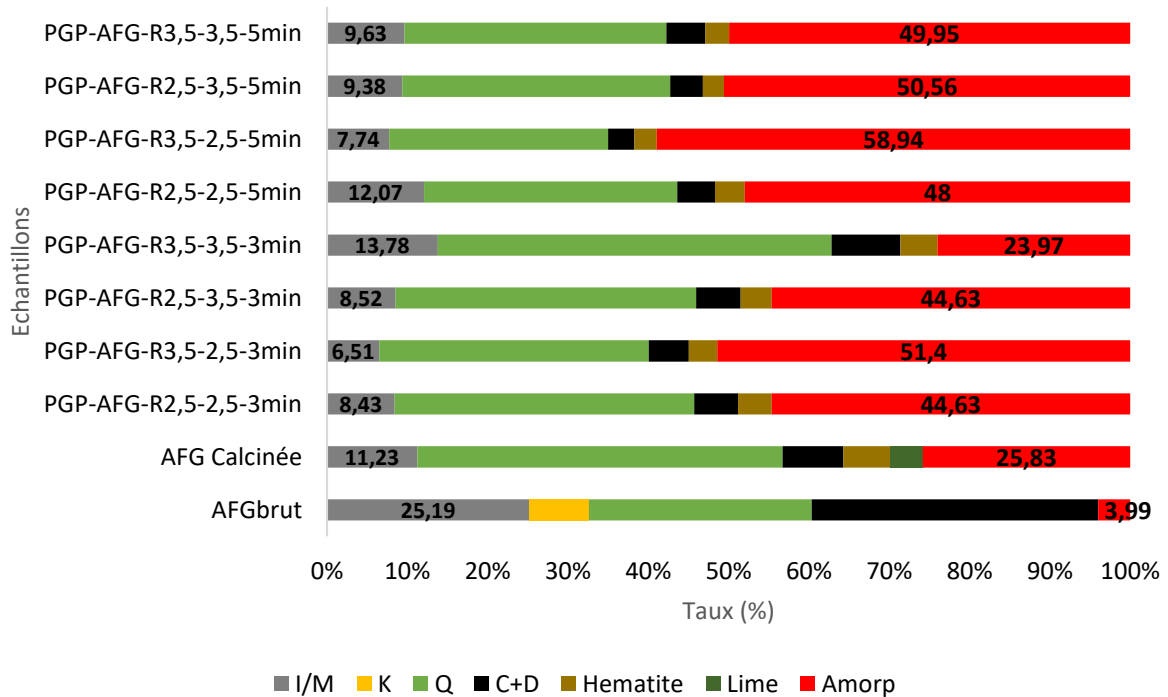


Figure III-8 : Quantification des phases cristallines et du taux d'amorphisation par la méthode Rietveld pour l'AFG brute et les PGP à base d'AFG (b).

3. Détermination des liaisons chimiques par spectroscopie infrarouge

La Figure III-9 illustre les spectres infrarouges des différentes matières premières et des poudres pré-géopolymères synthétisées.

Le spectre des CV brutes (Figure III-9 (a)) présente deux bandes distinctes. La première à 1027 cm^{-1} correspond à la vibration d'étirement asymétrique de Si-O-T (T = Al, Si), dont l'intensité est proportionnelle à la réactivité des cendres volantes [38,82,162]. Hamzaoui *et al.* [38] ont montré que l'intensité de la bande caractéristique des cendres volantes broyées située entre 1018 et 1007 cm^{-1} augmente avec le temps de broyage. Ils ont également observé que la surface spécifique augmente avec le temps de broyage. Le deuxième pic à 756 cm^{-1} est attribué à la vibration de flexion Al-O [172].

Les spectres IR des poudres pré-géopolymères à base de CV obtenus révèlent plusieurs groupes de bandes dans des gammes de nombre d'onde similaires :

- Des bandes dans les gammes $3640-3300\text{ cm}^{-1}$ et $1860-1605\text{ cm}^{-1}$, qui sont liées aux vibrations des groupes O-H [173],

- Des bandes aux alentours de $1542-1354\text{ cm}^{-1}$, attribuées à la vibration d'étirement du groupe O-C-O [27,88,89],
- Des pics vers $1018-956\text{ cm}^{-1}$ et $894-687\text{ cm}^{-1}$, correspondant à des vibrations d'étirement asymétrique, d'étirement symétrique et de flexion de Si-O-T (T= Si ou Al) [43].

En comparaison avec les spectres IR des CV brutes, toutes les poudres synthétisées montrent un décalage de la bande à 1027 cm^{-1} vers des nombres d'onde inférieurs. Cet écart peut permettre de favoriser la formation de gel d'hydrate d'aluminosilicate alcalin (N-A-S-H) après l'hydratation [43,161].

Le LHF montre trois bandes distinctes (Figure III-9 (b)) qui se situent à 1438 , 920 et 675 cm^{-1} . La bande située à 1438 cm^{-1} correspond à l'étirement asymétrique O-C-O, la bande située à 930 cm^{-1} est relative à la bande d'étirement Si-O et celle à 675 cm^{-1} correspond au mode de vibration d'élongation de la liaison Si-O-Si qui correspond au silicate et à l'aluminate présents dans le laitier de référence [174,175].

Les poudres pré-géopolymères à base de LHF (Figure III-9 (b)) montrent des bandes principales entre 850 et 890 cm^{-1} . En effet, la bande principale du laitier brut situé vers 920 cm^{-1} s'est déplacée vers des nombres d'onde plus petits ($850-890\text{ cm}^{-1}$), correspondant aux étirements des liaisons Si-O [27]. D'autre part, on note l'apparition de nouvelles bandes vers 685 cm^{-1} dues à l'étirement symétrique de Al-O. Ces observations peuvent être expliquées par la rupture des liaisons Si-O-T [176], confirmant ainsi les résultats trouvés par la diffraction des rayons X.

On note également l'apparition de quelques bandes aux alentours de 1160 cm^{-1} qui sont relatives aux allongements asymétriques T-O-Si [160,177]. Selon Aly *et al.* [178], cette bande située à 1160 cm^{-1} est spécifique aux allongements asymétriques T-O-Si dans les phases vitreuses amorphes. Cela peut être attribué à la création d'un réseau N-A-S-H aluminosilicaté amorphe caractéristique des produits géopolymères. La faible intensité de ces bandes permet ainsi de conclure que la réaction de géopolymérisation a été seulement initiée. Ces résultats ainsi trouvés par spectrométrie infrarouge permettent de confirmer les suggestions déjà faites précédemment par la DRX.

Le spectre infrarouge du métakaolin (Figure III-9 (c)) met en évidence l'existence de trois principales bandes, situées respectivement à 1049 , 778 et 692 cm^{-1} . La bande principale située à 1049 cm^{-1} correspond à la vibration d'étirement asymétrique des liaisons Si-O-T (T = Si, Al)

[69]. Les deux bandes situées à 778 et 683 cm^{-1} sont caractéristiques des vibrations de déformation des liaisons Si-O du quartz [89].

Les poudres pré-géopolymères à base de MK et de CaO (Figure III-9 (c)) montrent toutes un déplacement de la bande qui correspond à la vibration d'étirement asymétrique des liaisons Si-O-T vers des nombres d'onde plus petits. On note que le déplacement diminue en augmentant le ratio CaO/(NaOH ou KOH), suite à la diminution de l'alcalinité du mélange activateur [91]. Les bandes se situant aux alentours de 930 cm^{-1} sont caractéristiques des vibrations des bandes Si-O-Ca [137]. Les bandes qui apparaissent dans l'intervalle 1350-1450 cm^{-1} sont caractéristiques des modes de vibration du groupe C-O⁻ résultant de la réaction de carbonatation entre le CaO qui n'a pas réagi et le CO₂ de l'atmosphère [179,180].

Les bandes apparaissant vers 1030 cm^{-1} sont souvent rapportées comme bandes caractéristiques des vibrations d'étirement asymétrique Si-O [181]. La présence des signaux dans la région 692-702 cm^{-1} est attribuée aux vibrations Si-O-Si [181].

Le spectre infrarouge de l'AFG (Figure III-9 (d)) montre l'existence de plusieurs bandes. La bande située à 3630 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation des liaisons O-H caractéristique de l'illite [182]. La bande située à 1636 cm^{-1} est reliée à la déformation de la liaison O-H spécifique à la molécule d'eau [183]. Les bandes observées à 1433 et 877 cm^{-1} correspondent respectivement à la liaison C-O et à la vibration de déformation de la liaison CO₃ relative à la calcite [184]. Les bandes observées à 788 et 691 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de déformation des liaisons Si-O du quartz [185]. Les vibrations de déformation des liaisons Si-O-Si sont représentées par les bandes à 470 et 432 cm^{-1} [186].

Après calcination de l'AFG à 800 °C, on s'aperçoit que les bandes vers 1433, 877 et 712 cm^{-1} , caractéristiques des carbonates, ont totalement disparu en raison de la décarbonatation de la calcite et la dolomite à 800 °C [187]. On note que la bande relative à l'élongation de la liaison Si-O-Si située à 1015 cm^{-1} dans l'AFG brute se déplace vers 985 cm^{-1} avec l'augmentation de la température. Le déplacement et la diminution importante de l'intensité de cette bande caractérisent la désorganisation structurale des couches tétraédriques et octaédriques. La diminution de l'intensité des bandes à 1015 cm^{-1} est considérée comme une confirmation de l'amorphisation des feuillets argileux [187,188]. Les deux bandes se situant près de 1636 et 3626 cm^{-1} , qui sont liées à l'eau absorbée faiblement liée aux aluminosilicates, ne sont plus visibles dans l'AFG calcinée et réapparaissent dans les poudres pré-géopolymères.

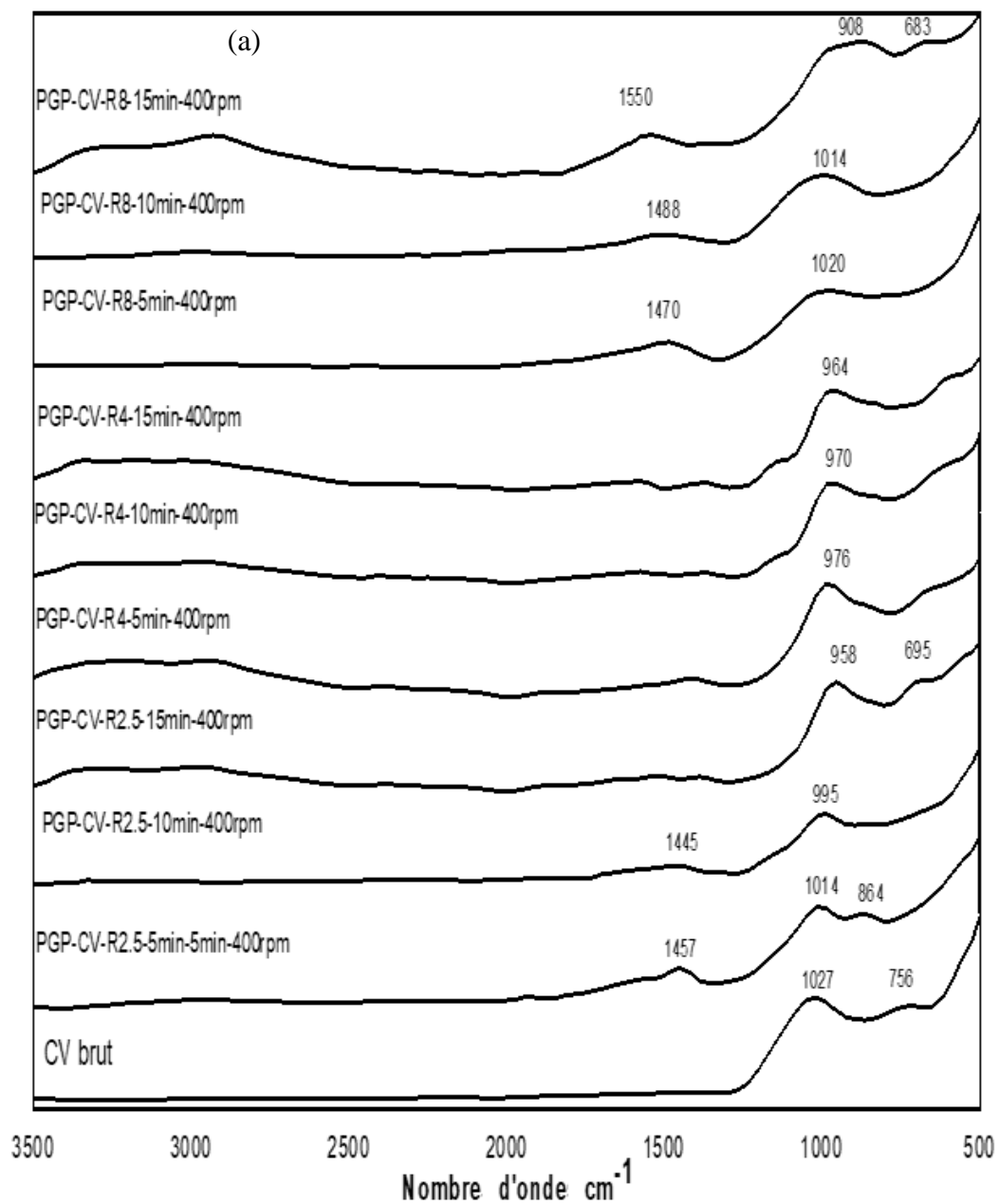
L'absorption à 525 cm^{-1} est due à la vibration de déformation de la liaison Si-O-Al(VI), dans laquelle l'Al est en coordination octaédrique [187,189]. L'AFG calcinée et toutes les formules montrent la disparition de la bande caractéristique à la liaison Si-O-Al(VI) à 525 cm^{-1} . Cela indique que l'Al de coordination octaédrique dans l'AFG brute se transforme en Al de coordination tétraédrique après traitement thermique [187].

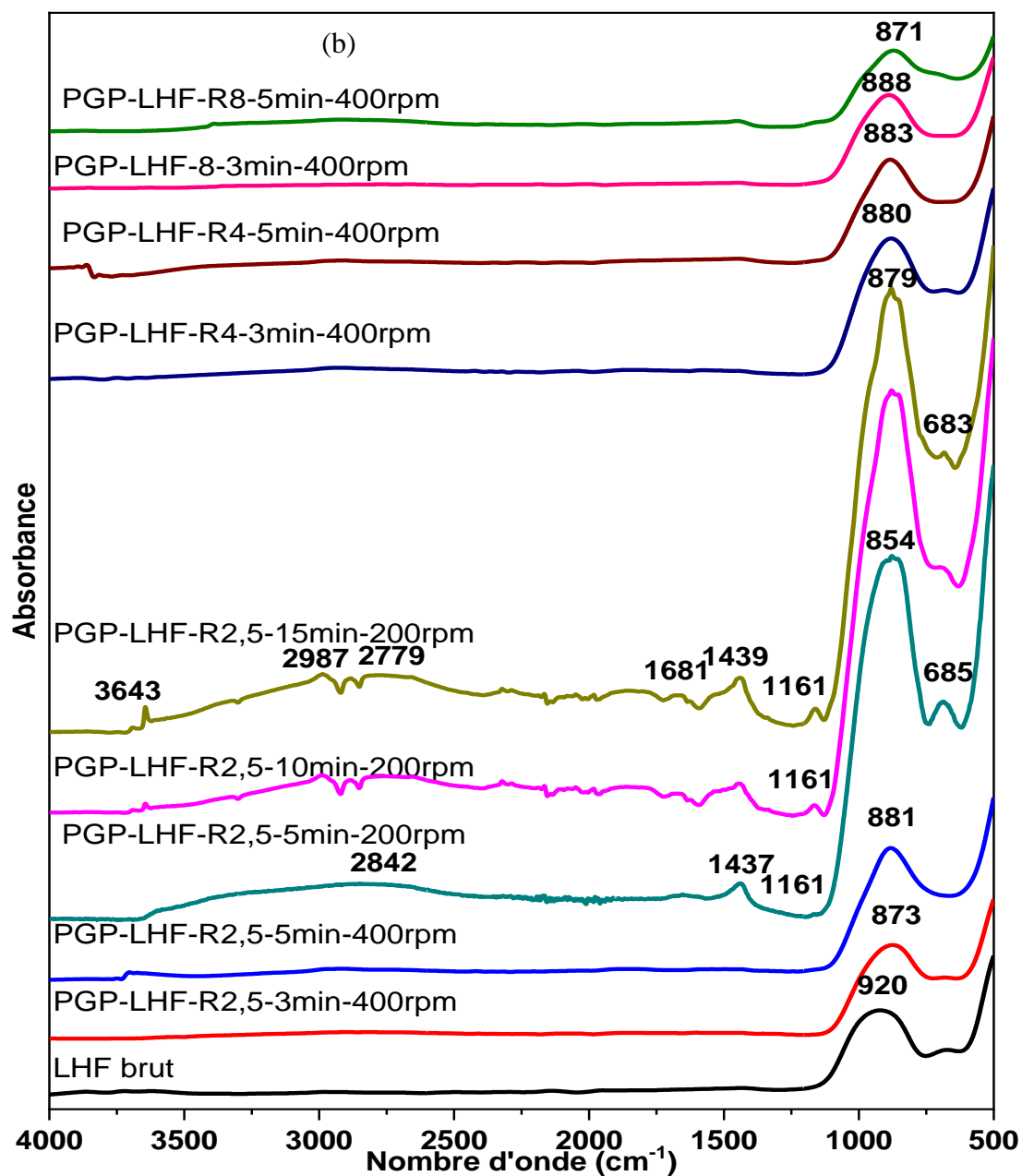
Les poudres pré-géopolymères à base d'AFG montrent toutes un déplacement vers le côté droit.

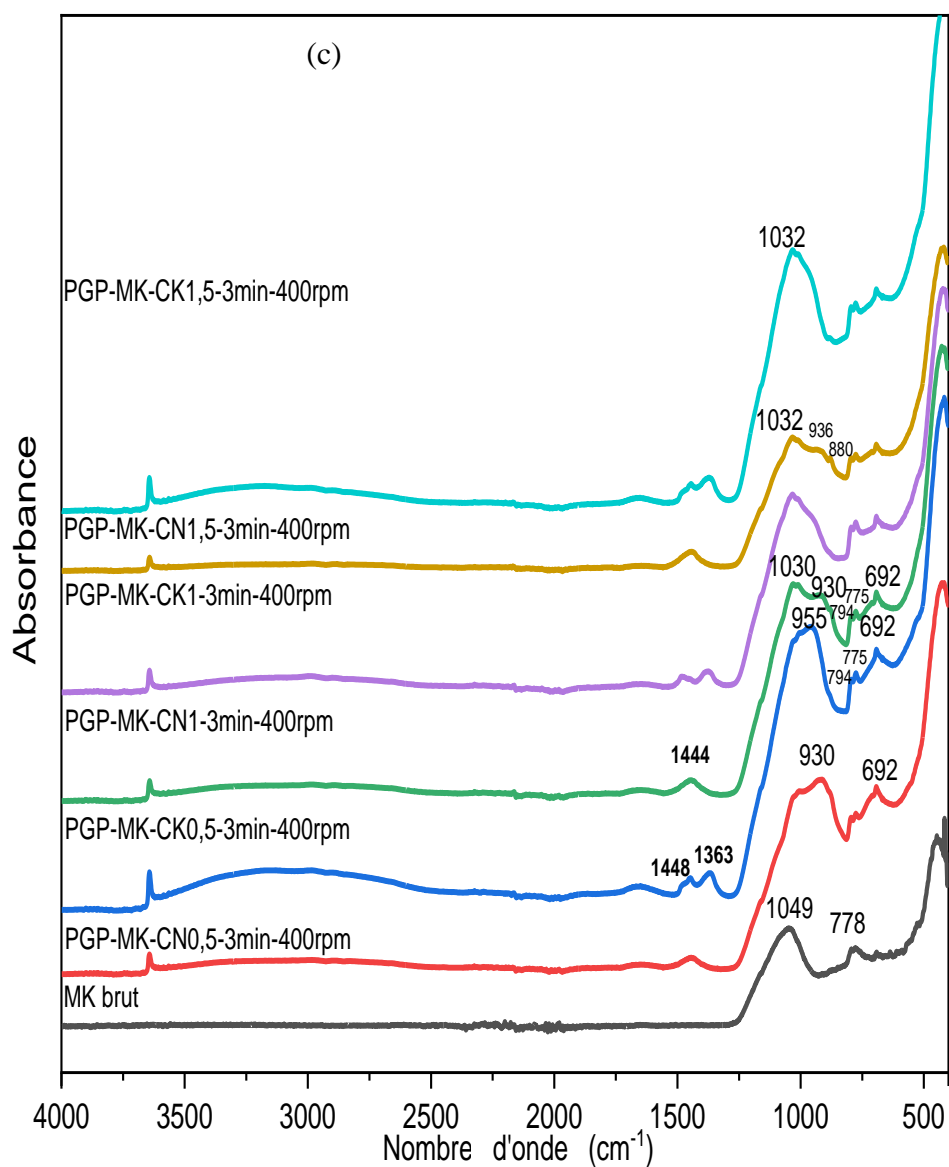
Il est à noter qu'en général, le gel d'hydrate d'aluminosilicate alcalin (N-A-S-H) relatif au réseau géopolymère est souvent lié au décalage de la bande Si-O-T (T = Al, Si) qui se situe dans la plage $1100\text{-}920\text{ cm}^{-1}$ vers des nombres d'onde inférieurs [43,190].

Zheng *et al.* [191] ont étudié les conditions optimales de cristallisation dans lesquelles la zéolite Na-P1 se forme et la relation entre l'étendue de la cristallisation, la microstructure résultante et la résistance à la compression. Les auteurs ont synthétisé des pâtes géopolymères à base de cendres volantes avec différents rapports massiques $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (1,1, 1,3 et 1,5) et les ont durcies à 60 et 90 °C. Ils ont trouvé que la bande la plus importante dans les cendres volantes brutes à environ 1100 cm^{-1} est passée à environ 1023 cm^{-1} après 28 jours de cure. Cet écart, causé par une réduction de la force de liaison chimique, a mis en évidence la conversion des phases vitreuses d'aluminosilicate des cendres volantes en un gel géopolymère N-A-S-H ou des structures zéolitiques.

Ces résultats permettent de suggérer que la réaction de géopolymérisation a été initiée dans les échantillons où ce déplacement est enregistré. Les résultats de la spectroscopie infrarouge viennent supporter les conclusions établies par DRX.







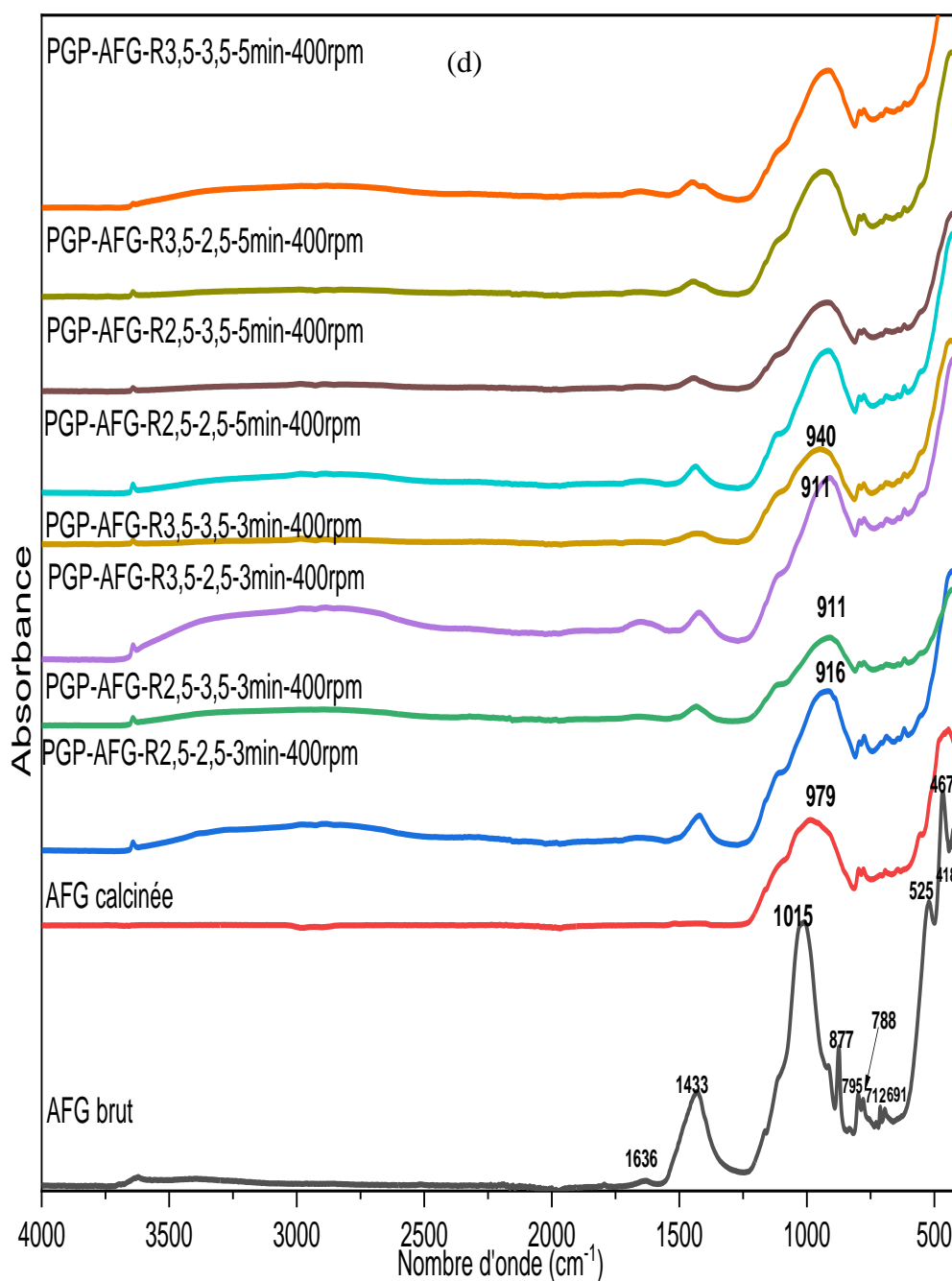


Figure III-9 : Spectromètres infrarouges des matières premières et des poudres pré-géopolymères à base de CV (a), LHF (b), MK (c) et AFG (d).

Tableau III-3 : Attributions des bandes d'absorption IRTF.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
CV	
3640-3300 et 1860-1605	vibration O-H
1542-1354	vibration d'étirement O-C-O
1027	vibration d'étirement asymétrique de Si-O-T (T= Al, Si)
1018-956	vibration d'étirement asymétrique Si-O-T (T= Al, Si)
894-687	vibration d'étirement symétrique de flexion Si-O-T (T= Al, Si)
LHF	
1438	étirement asymétrique O-C-O
1160	allongement asymétrique T-O-Si
920	bande d'étirement Si-O
675	vibration d'élongation de la liaison Si-O-Si
850-890	étirement des liaisons Si-O
685	étirement symétrique de Al-O
MK	
1350-1450	vibration du groupe C-O
1049	vibration d'étirement asymétrique des liaisons Si-O-T (T = Si, Al)
1030	vibration d'étirement asymétrique Si-O
930	vibration des bandes Si-O-Ca
778 et 692	vibration de déformation des liaisons Si-O du quartz
692-702	vibration Si-O-Si
AFG	
3630	vibration d'élongation des liaisons O-H (illite)
1636	déformation de la liaison O-H
877	vibration de déformation de la liaison C-O
788 et 691	vibration de déformation des liaisons Si-O (quartz)
470 et 432	vibration de déformation des liaisons Si-O-Si
525	vibration de déformation de la liaison Si-O-Al

IV. Elaboration des poudres pré-géopolymères à base d'AFG obtenue par mécanosynthèse indirecte

Les résultats obtenus pour les PGP à base d'AFG montrent une augmentation d'amorphisation de l'AFG en introduisant le broyage mécanique. Le taux d'amorphisation joue un rôle très important dans le domaine des géopolymères. En effet, plus celui-ci est important, plus il est bénéfique pour la réaction de géopolymérisation [70,192]. Nous avons donc eu recours au procédé de mécanosynthèse indirecte pour améliorer davantage la réactivité de l'AFG.

Les résultats de caractérisation de l'argile de Fès activée par la méthode de mécanosynthèse indirecte sont présentés dans les paragraphes qui suivent.

1. Effet du temps de broyage sur la structure de l'AFG par DRX (identification/quantification des phases minérales)

Pour rappel, le procédé de mécanosynthèse indirecte consiste en un broyage mécanique de courte durée (5 à 30 minutes) suivi d'un traitement thermique. Nous avons testé trois temps de broyage allant de 10 à 30 minutes.

L'argile de Fès a subi un broyage pendant 10, 15 et 30 minutes, puis un traitement thermique de 800 °C pendant 2h. Nous avons par la suite procédé à l'identification et quantification des phases minérales des différentes argiles broyées pendant les différents temps, pour observer l'effet du procédé sur cette argile illitique.

Les résultats de DRX des argiles AFG calcinée, AFG broyée 10 minutes calcinée (AFG10min-calcinée), AFG broyée 15 minutes calcinée (AFG15min-calcinée) et AFG broyée 30 minutes calcinée (AFG30min-calcinée) sont présentés dans la Figure III-10. On note un élargissement des pics relatifs au quartz et une diminution apparente des pics d'illite après broyage suivi d'une calcination. On note qu'au-delà de 15 minutes de broyage, les pics remontent en intensité, indiquant ainsi une recristallisation de l'illite avec des broyages longs. Un optimum d'amorphisation a été observé pour le cas d'AFG broyée pour 10 minutes.

Les résultats de quantification des phases cristallines présentées dans la Figure III-11 viennent appuyer les observations faites par diffraction aux rayons X. En effet, l'AFG brute contient 25,19 % d'illite/muscovite (I/M) au total. Cette valeur passe après calcination à

11,23 %, accompagnée d'une augmentation du taux d'amorphisation, qui s'élève de 3,99 % à 25,3 %.

En introduisant un traitement mécanique (broyage à haute énergie), on note une amorphisation qui s'élève de 31,62 % avec un simple broyage à 400 tr/min pendant 10 min à 64,96 % en ajoutant le traitement thermique. Une diminution du taux d'I/M de 8,51 % a été enregistré avec un broyage à 10 minutes. Celui-ci passe à 6,54 % après calcination. Le broyage pendant 15 min permet une amorphisation de l'argile de Fès de 60,72 %. Au-delà de 15 minutes de broyage, on relève une régression d'amorphisation qui passe à 18,66 %. Ce résultat confirme les observations déjà faites par DRX, montrant une recristallisation de l'illite avec un broyage à long terme.

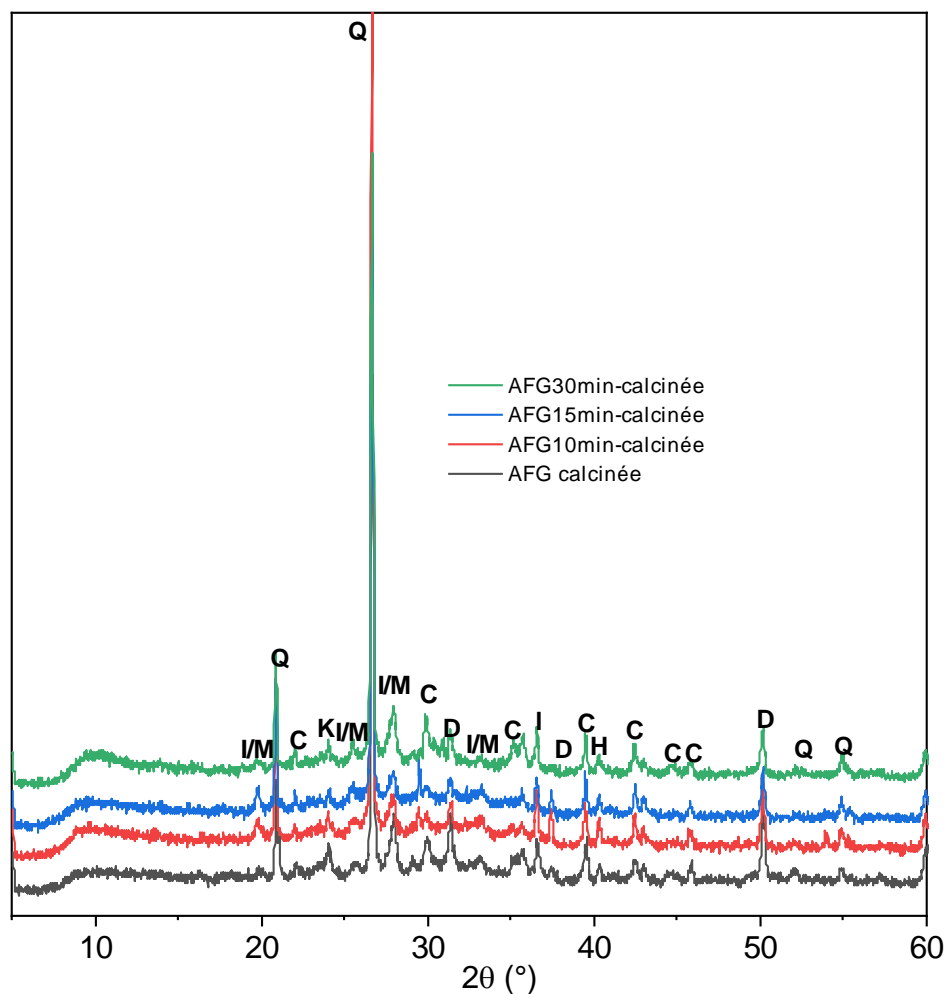


Figure III-10 : Diffractogrammes des poudres d'AFG brutes calcinées et activées par mécanosynthèse indirecte.

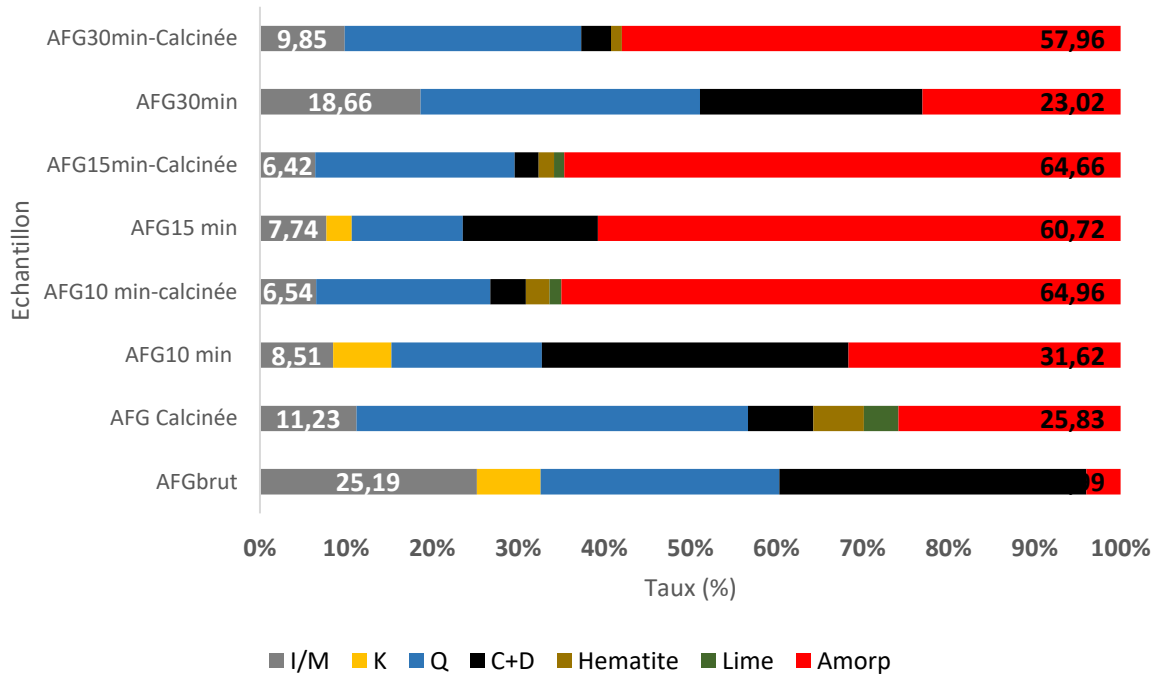


Figure III-11 : Quantification des phases cristallines et du taux d'amorphisation par la méthode de Rietveld.

2. Production de PGP à base de l'AFG prétraitée

Les formulations des PGP à base d'AFG sont nombreuses. Nous avons donc sélectionné la formulation ayant présenté le plus grand taux d'amorphisation pour l'améliorer par le procédé de mécanosynthèse indirecte. La formule choisie est celle ayant les rapports AFG/AA et $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{KOH}$ de 3,5 et 2,5 respectivement, broyée 3 minutes (PGP- $\text{AFG-R}_{3,5-2,5-3\text{min-}400\text{rpm}}$).

Les résultats de caractérisation par diffraction aux rayons X des PGP- $\text{AFG-R}_{3,5-2,5-3\text{min-}400\text{rpm}}$ produites par mécanosynthèse directe, PGP- $\text{AFG}_{10\text{minC-R}_{3,5-2,5-3\text{min-}400\text{rpm}}$, PGP- $\text{AFG}_{15\text{minC-R}_{3,5-2,5-3\text{min-}400\text{rpm}}$ et PGP- $\text{AFG}_{30\text{minC-R}_{3,5-2,5-3\text{min-}400\text{rpm}}$, produites par mécanosynthèse indirecte à base d'AFG broyée 10, 15 et 30 minutes calcinées respectivement sont présentés dans la Figure III-12.

Les résultats de DRX montrent un élargissement des pics I/M, davantage en passant des poudres d'AFG broyées et calcinées à des poudres pré-géopolymères. Comme pour les poudres d'argile, on remarque une remontée d'intensité des pics d'illite avec un broyage de 30 minutes. Les résultats de quantification par la méthode Rietveld montrent un pourcentage d'amorphisation optimal pour l'échantillon à base d'argile broyée à 10 minutes. Celui-ci atteint

57,21 % avec un taux d'I/M le plus bas de 4,87 %. Les résultats confirment toujours qu'un temps de 10 minutes de broyage est l'optimal pour ce procédé.

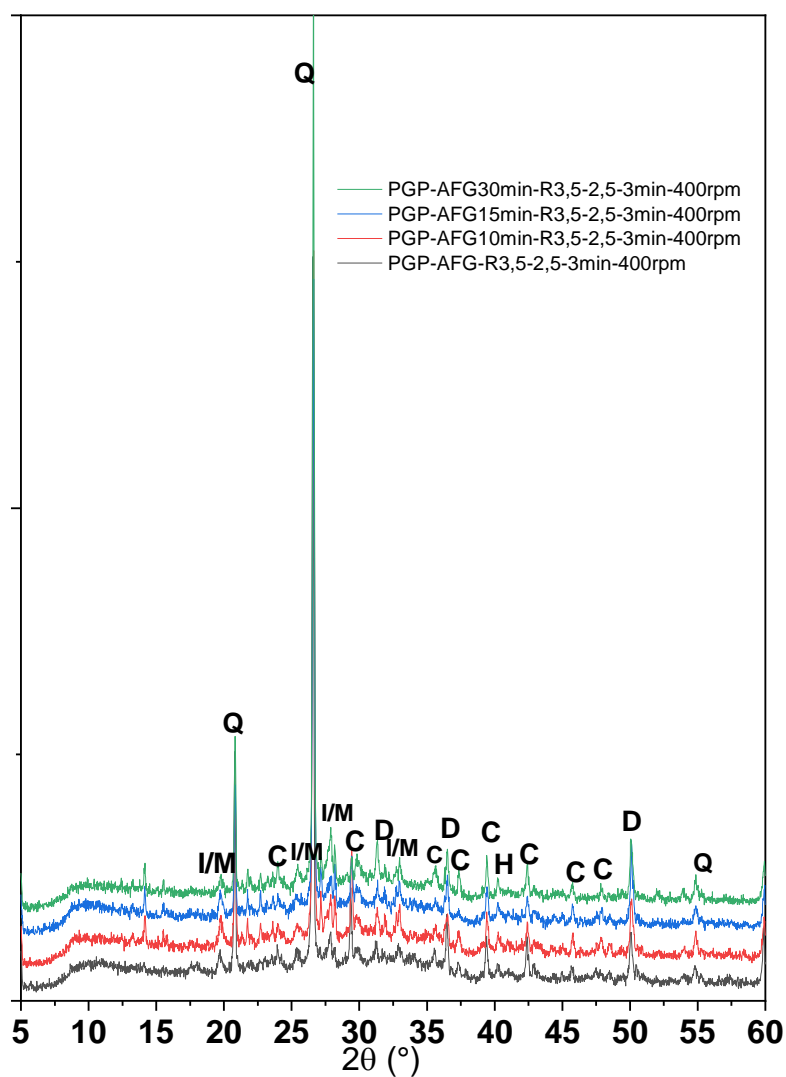


Figure III-12 : Diffractogrammes des poudres pré-géopolymères à base d'AFG produites par mécanosynthèse indirecte.

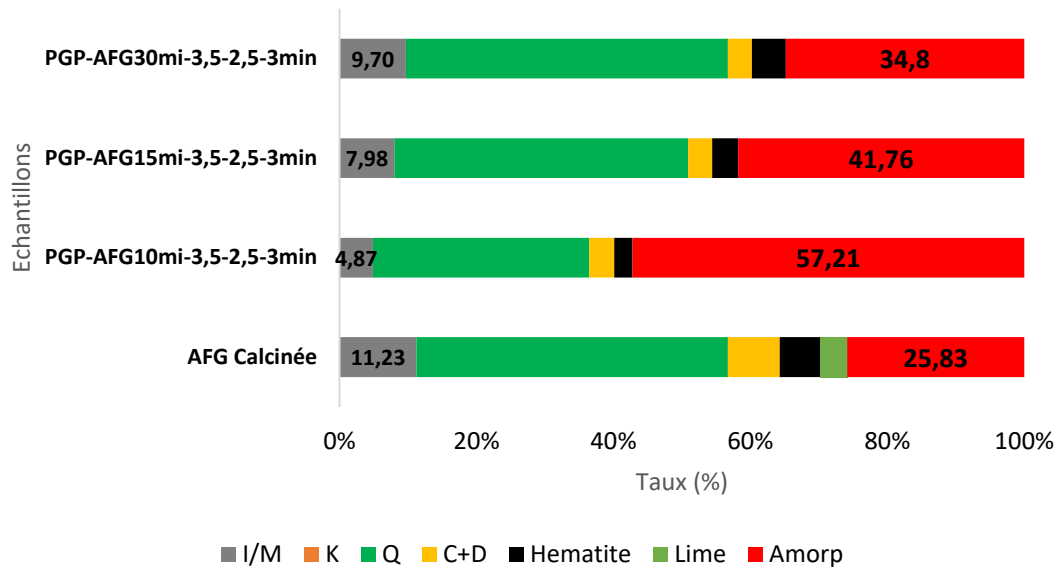


Figure III-13 : Quantification des phases cristallines et du taux d'amorphisation pour les PGP-AFG produites par mécanosynthèse indirecte.

V. Conclusion

La mécanosynthèse a été largement utilisée dans le domaine de la construction pour améliorer la réactivité des précurseurs utilisés dans ce domaine, notamment les CV, le MK et le laitier. Ce procédé a montré son efficacité, dans la majorité des cas, à améliorer les performances mécaniques des mélanges contenant ces précurseurs activés par mécanosynthèse.

Dans le cas des matériaux géopolymères, cette technique a été très peu testée. Dans cette étude, nous avons visé deux objectifs principaux qui sont l'amélioration des précurseurs utilisés ainsi que la production d'une poudre pré-géopolymère, stockable et facile à transporter. Ce nom de poudre pré-géopolymère (PGP), vient du fait que celle-ci doit être un précurseur complet aux géopolymères.

Dans ce chapitre, nous avons étudié la faisabilité d'élaboration des poudres pré-géopolymères par le procédé de mécanosynthèse. L'effet de plusieurs paramètres a été étudié pour optimiser nos formulations. Quatre précurseurs au total ont été testés pour vérifier la faisabilité d'élaboration de PGP, quelle que soit la nature du précurseur.

Les principales conclusions à tirer de ce chapitre sont énumérées ci-dessous :

- Les observations par DRX des matières premières et des poudres pré-géopolymères produites par mécanosynthèse montrent l'apparition de nouvelles structures cristallines,

révélant que les structures de base des précurseurs bruts avaient rompu pour en construire d'autres.

- Les résultats de quantification des phases minérales par la méthode de Rietveld a mis en évidence une augmentation du taux d'amorphisation induite par le procédé de mécanosynthèse.
- L'observation par spectroscopie infrarouge met en évidence des déplacements de la bande relative à la liaison Si-O-T, dans la majorité des PGP, vers des nombres d'onde inférieurs. Ce caractère est souvent relié à la polycondensation, qui représente une étape importante de la réaction de géopolymérisation. Ce décalage peut être indicateur de l'initiation de la réaction de géopolymérisation.
- L'utilisation de la mécanosynthèse indirecte conduit à un taux d'amorphisation qui atteint 57,21 %, alors qu'il ne dépassait pas initialement 4 %.

Dans les chapitres qui suivent, les poudres pré-géopolymères produites dans ce chapitre sont testées dans des applications de pâtes, de mortiers et d'enrobés bitumineux.

Par ailleurs, le chapitre suivant portera sur une étude comparative des propriétés physico-chimiques et mécaniques des pâtes produites à base des PGP avec celles des pâtes produites par méthode classique.

Table des matières

I.	Introduction	114
II.	Caractérisation des pâtes géopolymères.....	114
1.	Identification des phases minérales par DRX.....	114
1.	Suivi de la cinétique de la réaction de géopolymérisation par infrarouge <i>in situ</i>	124
1.	Définition des zones géopolymères par infrarouge <i>in situ</i>	135
2.	Détermination de la coordination de l'élément Si par ²⁹ Si MAS-RMN.....	137
3.	Observation de la microstructure par microscopie électronique à balayage (MEB)	141
4.	Résistance mécanique des pâtes géopolymères	150
III.	Confection des matériaux géopolymères par mécanosynthèse indirecte à base d'AFG	156
1.	Caractérisation des pâtes géopolymères à base d'AFG produites par mécanosynthèse indirecte.....	156
1.1.	Identification/quantification des phases minérales par DRX	156
1.2.	Suivi de la cinétique de réaction par spectroscopie infrarouge	157
1.3.	Microstructure des pâtes géopolymères produites par mécanosynthèse indirecte (MEB)	159
1.4.	Résistance à la compression	160
IV.	Conclusion.....	161

Chapitre IV : Etude comparative des propriétés physico-chimiques et mécaniques des pâtes géopolymères produites à base de poudres pré-géopolymères obtenues par mécanosynthèse avec celles des pâtes produites par la méthode classique.

Chapitre IV: Etude comparative des propriétés physico-chimiques et mécaniques des pâtes géopolymères produites à base de poudres pré-géopolymères obtenues par mécanosynthèse avec celles des pâtes produites par la méthode classique.

I. Introduction

Ce chapitre présente les résultats des caractérisations physico-chimiques et mécaniques des pâtes géopolymères, obtenues à base des poudres pré-géopolymères produites dans le chapitre précédent, ainsi qu'une étude comparative avec les pâtes géopolymères produites par la méthode classique.

II. Caractérisation des pâtes géopolymères

Avant d'exposer les résultats, il est à signaler que pour le cas du métakaolin, la confection des pâtes géopolymères avec de la chaux n'était pas possible. Celles-ci gonflent et s'éclatent quelques minutes après leur préparation. Seuls les résultats pour le cas des pâtes produites à base des PGP seront présentées.

1. Identification des phases minérales par DRX

Les diffractogrammes des pâtes géopolymères classiques et celles fabriquées à partir des PGP à base de CV après 7 jours de séchage sont présentés dans la Figure IV-1.

Les pâtes confectionnées par méthode classique (Figure IV-1 (a)) à base de cendres volantes montrent un léger déplacement de la large bosse des CV brutes observée entre $14-34^\circ$ (2θ). Les maxima des positions du halo sont décalés de 23° pour les CV brutes à 27 , 26 et 25° (2θ) pour les PâteGP-CV-R2.5-CIs, PâteGP-CV-R4-CIs et PâteGP-CV-R8-CIs respectivement. Cette déviation est souvent reliée dans la littérature à la formation de l'aluminosilicate alcalin hydraté N-A-S-H, produit caractéristique de la réaction de géopolymérisation [61,92,162].

On remarque également que plus la teneur en NaOH est élevée, plus la position maximale du halo est élevée. Cette tendance peut être attribuée à la meilleure solubilité des particules des cendres volantes dans une concentration élevée d'hydroxyde de sodium [89].

Les phases cristallines présentes dans les CV brutes (quartz et mullite) persistent après la géopolymérisation. Par conséquent, on peut supposer que l'action de la géopolymérisation est attribuée plutôt à la phase amorphe/vitreuse des cendres volantes [18,61,90,92,162].

Ces résultats sont en accord avec de nombreux travaux antérieurs, qui ont confirmé que les liants géopolymériques sont souvent formés par le durcissement d'un gel d'aluminosilicate amorphe [18,61,90,92,162].

Hanjitsuwan *et al.* [61] ont étudié l'effet du NaOH sur les propriétés des pâtes géopolymères à base de cendres volantes. Les auteurs ont activé les CV avec une solution alcaline, composée de silicate et d'hydroxyde de sodium. Différentes concentrations de NaOH ont été testées. Il s'est avéré que le composant vitreux des cendres volantes était le premier à se dissoudre et formait une nouvelle phase de gel aluminosilicate alcalin, accompagné d'un large déplacement de la bosse des CV. Les auteurs ont conclu que des concentrations plus élevées de NaOH avaient une meilleure capacité à dissoudre les particules de cendres volantes, ce qui a entraîné un degré de géopolymérisation plus élevé et de meilleures propriétés mécaniques.

Les pâtes préparées à base des PGP-CV (Figure IV-1 (b, c et d)) ont adopté la même tendance, avec quelques petits changements.

Les larges bosses observées dans les pâtes à base des PGP se déplacent vers des valeurs 2θ plus élevées (côté droit). Pour les échantillons PâteGP-R2.5, broyés à 5, 10 et 15 minutes (Figure IV-1 (b)), le halo observé pour les CV entre 14 et 34° se déplace et est observé entre $21-39^\circ$, $19-42^\circ$ et $21-48^\circ$ respectivement. Pour les PâteGP-R4 broyés à 5, 10 et 15 minutes (Figure IV-1 (c)), le halo se déplace vers les marges $18-39^\circ$, $19-39^\circ$ et $17-38^\circ$ respectivement. Un déplacement du halo vers $18-38^\circ$, $19-38^\circ$ et $19-40^\circ$ est enregistré pour les PâteGP-R8, broyés à 5, 10 et 15 minutes respectivement (Figure IV-1 (d)). On remarque que la teneur en NaOH et les temps de broyage les plus élevés impliquent la valeur de déplacement de la bosse la plus élevée. Cela confirme que le broyage à haute énergie améliore la réactivité des CV et génère une plus grande amorphisation (comme déjà montré dans la Figure III-3), favorisant ainsi leur solubilisation dans la solution alcaline [60,80,89,193].

L'amélioration de la réactivité des CV est souvent associée à l'état nanostructuré des CV et à l'augmentation de la surface spécifique et le taux d'amorphisation sous l'effet du broyage à haute énergie [38,193].

Rajak *et al.* [193] ont étudié l'effet du temps de broyage sur les propriétés de cendres volantes de classe F. Les auteurs ont souligné que la surface spécifique des cendres volantes broyées était plus élevée que celle des cendres volantes brutes. Celle-ci a augmenté de $7,31$ à $28,08 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ après

2,5 heures de broyage. Une diminution du pourcentage de cristallinité et de la taille des cristallites des différents constituants des cendres volantes a été également rapportée dans l'étude.

Par ailleurs, la Figure IV-1 (b, c et d), met en évidence la présence de quelques pics de phases zéolitiques correspondant à de la sodalite, de la faujasite, de la zéolite P et de la zéolite A. Les phases de sodalite apparaissent dans les PâteGP-CV-R2,5-5min-400rpm et PâteGP-CV-R2,5-10min-400rpm. Les phases faujasites sont révélées dans les échantillons PâteGP-CV-R4-5min-400rpm, PâteGP-CV-R4-10min-400rpm et PâteGP-CV-R8-15min-400rpm.

La réaction de géopolymérisation est souvent accompagnée par la formation de phases zéolitiques. Le type des zéolites formées dépend du rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ du système [86,92,138,161,194]. Les environnements siliceux élevés ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 4$) favorisent la formation de faujasite. Une teneur élevée en Al tend à former les zéolites de nature chabazite [64,138]. Une faible teneur en silice favorisent la formation de la sodalite, qui est si stable thermodynamiquement qu'elle cristallise rapidement et facilement avec une forte teneur en NaOH [86,92,138,161,194].

Rožek *et al.* [86] ont effectué des études spectroscopiques sur des géopolymères à base de cendres volantes. Différents rapports molaires $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (3, 4 et 5) et différentes teneurs en eau (30, 40 et 50 %) (wt %) ont été testés. Les auteurs ont confirmé que les géopolymères fabriqués avec une forte teneur en NaOH favorisent la cristallisation de la phase sodalite. Ils ont également déclaré que la formation de sodalite était également favorisée par la diminution du rapport Si/Al.

De plus, on note la présence de la zéolite A dans l'échantillon PâteGP-R2.5-15min-400rpm et de la zéolite P dans l'échantillon PâteGP-R8-15min-400rpm.

Il a été souvent rapporté dans la littérature que la géopolymérisation pouvait être accompagnée par la formation de phases zéolitiques telles que la sodalite, la faujasite, la zéolite P et la chabazite [25,161,162].

Chapitre IV : Etude comparative des propriétés physico-chimiques et mécaniques des pâtes géopolymères produites à base de poudres pré-géopolymères obtenues par mécanosynthèse avec celles des pâtes produites par la méthode classique.

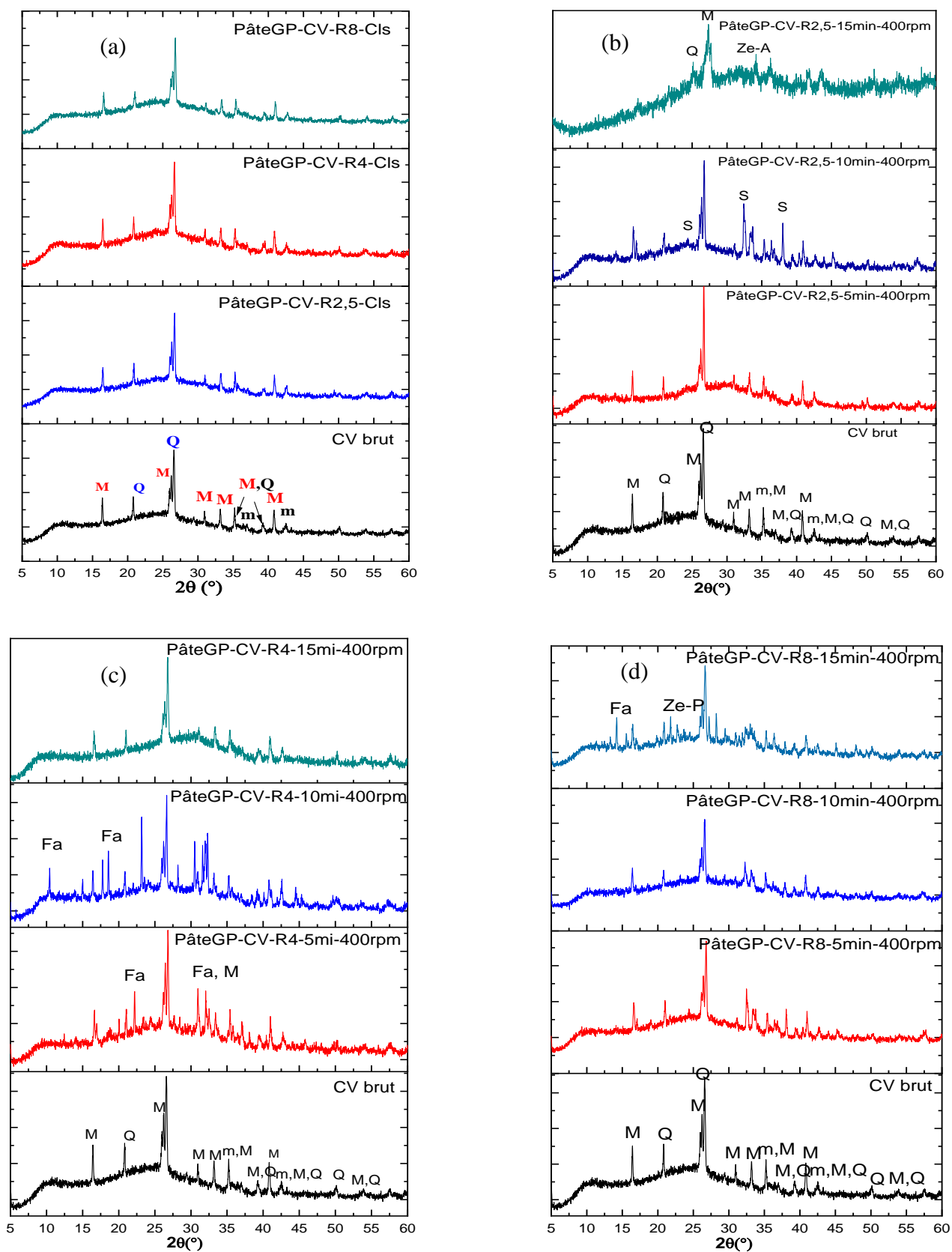


Figure IV-1 : Diffractogrammes des pâtes géopolymères à base de CV classique (a) et mécanosynthèse pour les rapports $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ de 2,5 (b), 4(c) et 8(d). Fa : Faujasite-Na-Syn PDF 00-039-1380, S :

Chapitre IV : Etude comparative des propriétés physico-chimiques et mécaniques des pâtes géopolymères produites à base de poudres pré-géopolymères obtenues par mécanosynthèse avec celles des pâtes produites par la méthode classique.

Sodalite (PDF 00-024-1045), Q : Quartz (PDF 00-005-0490), m: magnétite (00-025-1376), M : Mullite (PDF 00-015-0776), Ze-P: Zéolite P (PDF 01-089-6322).

La Figure IV-2 représente les différents diffractogrammes des pâtes géopolymères obtenues par la méthode classique (a) et par hydratation des poudres pré-géopolymères obtenues par mécanosynthèse à base de LHF (b).

Les pâtes géopolymères confectionnées par la méthode classique (Figure IV-2 (a)) montrent l'apparition de nouvelles phases, notamment la tobermorite et le silicate de calcium hydraté.

On note également des intensités importantes des pics du C-S-H pour l'échantillon PâteGP-LHF-R2,5-Cl_s qui diminuent en augmentant le rapport Na₂SiO₃/NaOH. Un petit décalage de 4° (2θ) du halo caractéristique de la phase amorphe est noté [195,196]. Ceci permet de suggérer que le gel géopolymère N-A-S-H et le gel de silicate de calcium hydraté (C-S-H) coexistent dans les pâtes produites [197,198].

Zhang *et al.* [197] ont rapporté dans leur étude de la structure des produits d'hydratation, générés par activation alcaline de laitier de haut fourneau granulé, une forte déformation du halo caractéristique de la phase vitreuse observé par DRX. Cette déformation a été reliée à la formation du réseau N-A-S-H caractéristique du gel géopolymère. Une apparition des pics caractéristiques du silicate de calcium hydraté (C-S-H) a été également observée. Les auteurs ont confirmé dans leur étude la coexistence du gel N-A-S-H (amorphe) caractéristique du gel géopolymère et le C-S-H en complétant leur étude par plusieurs techniques complémentaires.

Les diffractogrammes des pâtes géopolymères à base des PGP-LHF (Figure IV-2 (b)) montrent un caractère semblable à celui observé pour les pâtes géopolymères classiques. L'apparition des phases, notamment l'hydrotalcite, la tobermorite orthorombique (PDF 00-010-0374) (5 CaO. 6SiO₂.2,5H₂O), la gehlénite tétragonale (Al₂O₃.3CaO.2SiO₂) (PDF 00-002-0823) et le C-S-H (PDF 00-003-0548) ainsi qu'une formation de l'hydrate du silicate d'aluminium et de calcium (C-A-S-H) (PDF 00-015-0171), a été enregistrée.

L'hydrotalcite rhomboédrique (PDF 00-014-0191) (Mg₆Al₂CO₃(OH)16.4H₂O) est couramment observée comme faisant partie des principaux produits de la réaction de l'alcali-activation du laitier, lorsque ce dernier a une teneur en MgO supérieure à 5 % en poids [164,199]. Le laitier utilisé dans cette étude en contient environ 8 %.

Chapitre IV : Etude comparative des propriétés physico-chimiques et mécaniques des pâtes géopolymères produites à base de poudres pré-géopolymères obtenues par mécanosynthèse avec celles des pâtes produites par la méthode classique.

Erfanimanesh et Sharbatdar [199] ont mené une étude structurale et microstructurale des pâtes géopolymères à base de laitier de haut fourneau. Les auteurs ont rapporté dans leur travail que les pâtes géopolymères produites à base de laitier montrent un caractère amorphe, accompagné de l'apparition de nouvelles phases telles que l'hydrotalcite, la calcite et le silicate de calcium hydraté.

Le déplacement du halo situé entre 20 et 37° (2θ) est visiblement plus important pour les géopolymères produits à base des PGP-LHF, traduisant un taux plus élevé de géopolymérisation [43,92,173].

On note également un élargissement plus fort du halo pour les pâtes produites à plus basse vitesse de broyage, montrant ainsi une meilleure amorphisation. Ce résultat est en accord avec les résultats trouvés par granulométrie laser qui ont montré qu'une vitesse de broyage de 200 tr/min donne lieu à un broyage plus efficace, créant un taux plus important d'amorphisation et ne favorisant pas d'agglomération des particules.

L'échantillon PâteGP-LHF-R2,5-5min-200rpm montre l'apparition également de C-A-S-H, montrant ainsi la coexistence des trois composés C-S-H, C-A-S-H et N-A-S-H. L'élargissement et le déplacement du halo situé entre 20 et 37° (2θ) a été à son maximum pour cet échantillon. Cette coexistence (C-S-H, C-A-S-H et N-A-S-H) pourrait améliorer les performances mécaniques des produits géopolymères [198,200].

Yip *et al.* [200] ont été les premiers à étudier la possibilité de coexistence des composés C-A-S-H et N-A-S-H, en menant une étude d'alcali-activation de métakaolin et de laitier de haut fourneau. Les auteurs ont conclu que la formation simultanée de C-A-S-H et de N-A-S-H contribue à combler les écarts entre les différentes phases et les particules qui n'ont pas réagi, ce qui donne lieu à de meilleures performances mécaniques.

Chapitre IV : Etude comparative des propriétés physico-chimiques et mécaniques des pâtes géopolymères produites à base de poudres pré-géopolymères obtenues par mécanosynthèse avec celles des pâtes produites par la méthode classique.

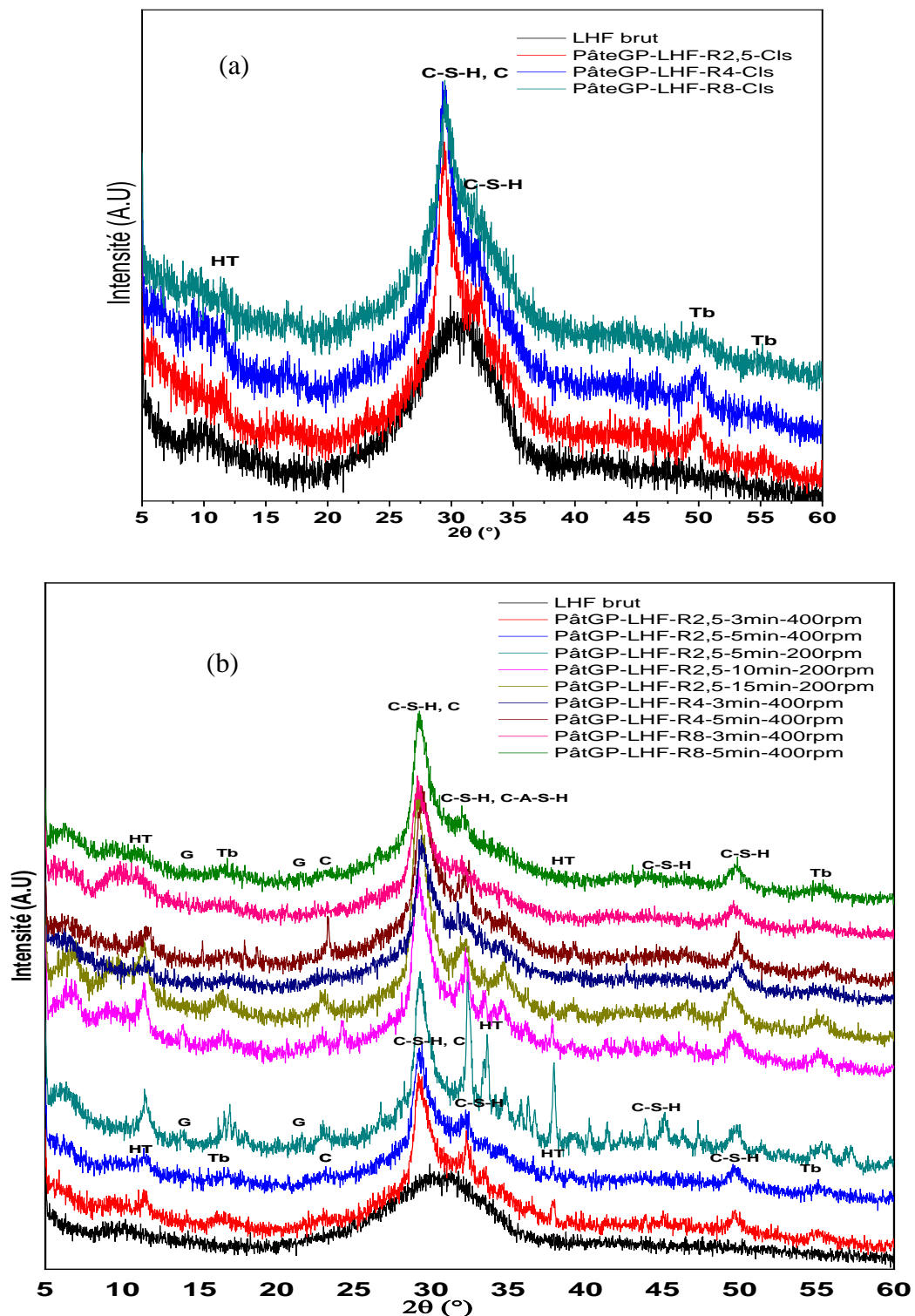


Figure IV-2 : Diffractogrammes des pâtes géopolymères à base de LHF par la méthode classique (a) et mécanosynthèse (b). C-S-H : Calcium silicate hydrate (PDF 00-003-0548), HT : Hydrotalcite (PDF 00-014-0191), Tb : Tobermorite (PDF 00-011-0374), G : Gehlénite (PDF 00-002-0823), C-A-S-H : Calcium Aluminum Silicate hydrate (PDF 00-015-0171).

Chapitre IV : Etude comparative des propriétés physico-chimiques et mécaniques des pâtes géopolymères produites à base de poudres pré-géopolymères obtenues par mécanosynthèse avec celles des pâtes produites par la méthode classique.

Les pâtes géopolymères produites à base de MK (Figure IV-3 (a) et (b)) ont gardé la même structure que le MK brut. On note l'apparition du C-S-H et du C-A-S-H, suite à la réaction d'activation alcaline par la chaux vive. Les pics du C-S-H sont plus visibles avec des rapports CaO/MOH plus importants. Les échantillons avec le KOH montrent l'apparition de C-A-S-H également. On note aussi une diminution des pics correspondant au quartz, indiquant une amorphisation sous l'effet du broyage. Plusieurs recherches précédentes ont rapporté la formation de C-S-H en présence de chaux avec une activation alcaline (2 θ) [201].

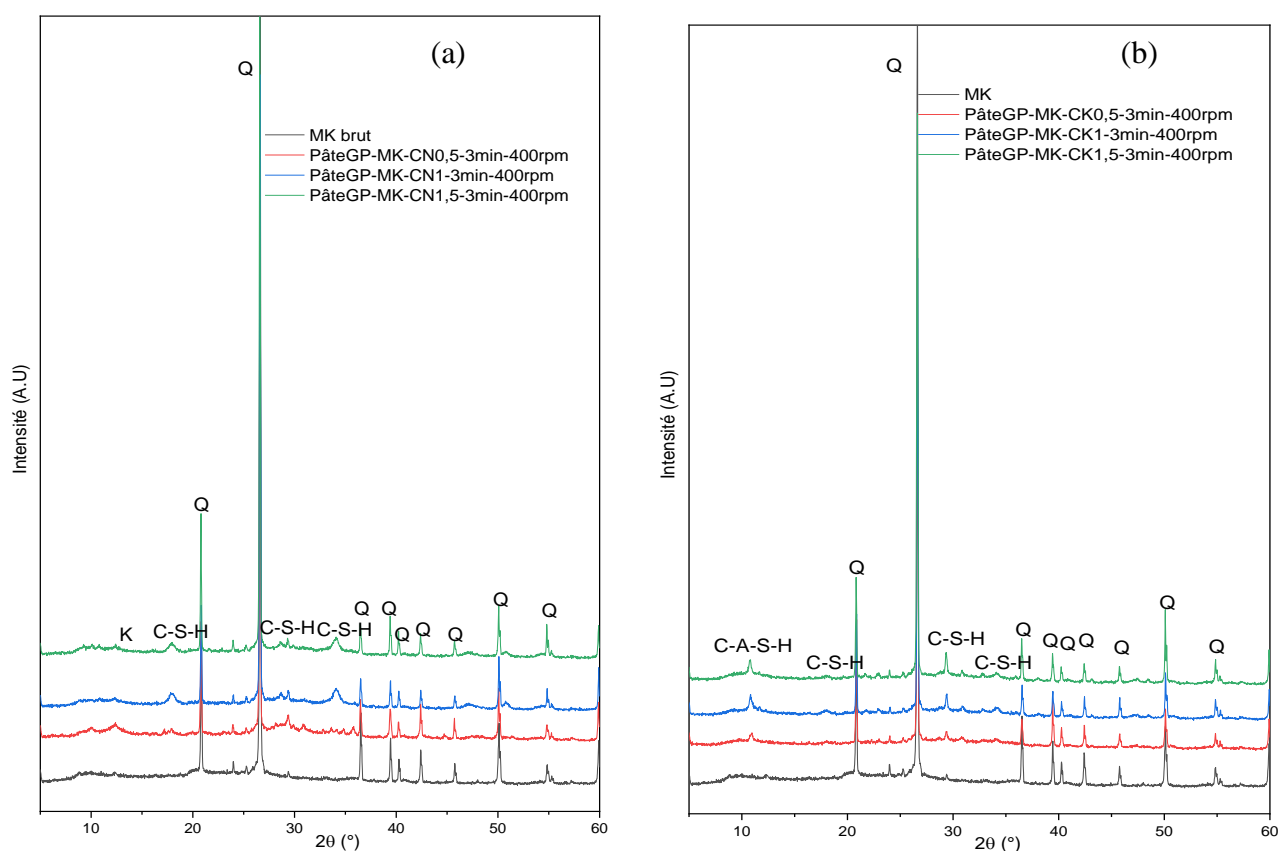


Figure IV-3 : Diffractogrammes des pâtes géopolymères à base de MK activé par CaO et NaOH (a) et KOH (b). K : Kaolinite (PDF 01-078-2110), Q : Quartz (PDF 00-005-0490), C-S-H : Calcium silicate hydrate (PDF 00-003-0548), C-A-S-H : Calcium Aluminum Silicate Hydrate (PDF 00-015-0171).

Les diffractogrammes des pâtes géopolymères à base d'AFG (Figure IV-4) présentent un changement dans la structure de la matière brute.

Pour les pâtes produites par méthode classique (Figure IV-4 (b)), on note une légère diminution des pics relatifs à l'illite/muscovite, indiquant que ces phases ont été consommées pour former

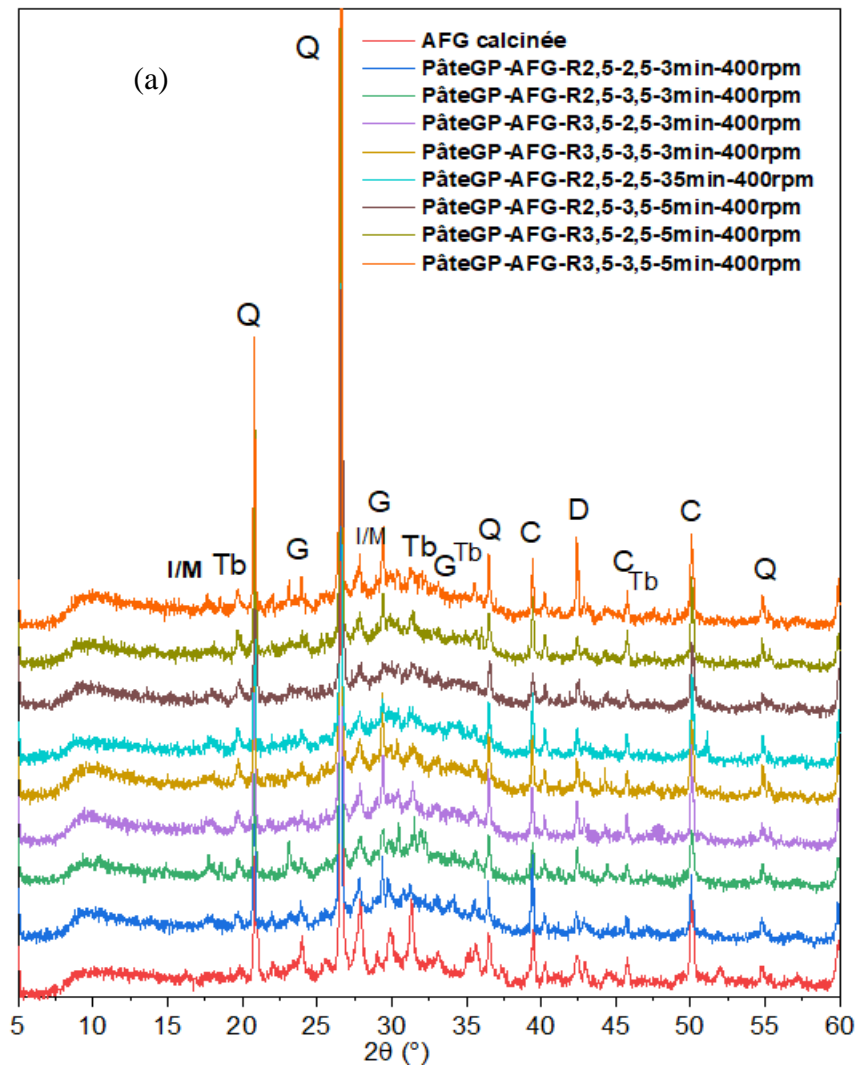
Chapitre IV : Etude comparative des propriétés physico-chimiques et mécaniques des pâtes géopolymères produites à base de poudres pré-géopolymères obtenues par mécanosynthèse avec celles des pâtes produites par la méthode classique.

d'autres entités. Une apparition de nouvelles phases a été observée, notamment le calcium silicate hydrate (C-S-H), la tobermorite (Tb) et la gehlénite (G).

Pour les pâtes géopolymères obtenues par hydratation des poudres pré-géopolymères (Figure IV-4 (a)), on relève l'apparition d'une large bosse (halo) située entre 20 et 40 °(2 θ), centrée vers 30° (2 θ). Une forte diminution des pics de l'illite a été remarquée, prouvant que l'illite a été consommée dans la réaction d'alcali-activation sous l'effet du broyage. En outre, on remarque l'apparition de tobermorite qui est une forme de C-S-H, et qui apparaît souvent avec la réaction de géopolymérisation quand le précurseur est riche en CaO. La gehlénite apparaît également, avec des intensités plus importantes dans les pâtes par mécanosynthèse. Les teneurs élevées en gehlénite et tobermorite sont obtenues pour les échantillons PâteGP-AFG-R3,5-2,5-3min-400rpm et PâteGP-AFG-R3,5-3,5-3min-400rpm.

L'apparition des phases, telles que la tobermorite et la gehlénite, ont été souvent rapportées comme principales structures qui accompagnent la réaction de géopolymérisation pour les précurseurs riches en CaO, et confèrent aux produits géopolymères de meilleures résistances mécaniques [5,202].

Aziz *et al.* [202] ont étudié la structure des géopolymères à base de laitier de haut fourneau. Les auteurs ont noté l'apparition de tobermorite et de calcite comme principaux composés accompagnant la réaction de géopolymérisation. Les matériaux ayant le taux le plus élevé de ces phases ont montré les meilleures valeurs de résistances mécaniques. Aziz *et al.* ont montré que ces structures améliorent la résistance mécanique des géopolymères produits.



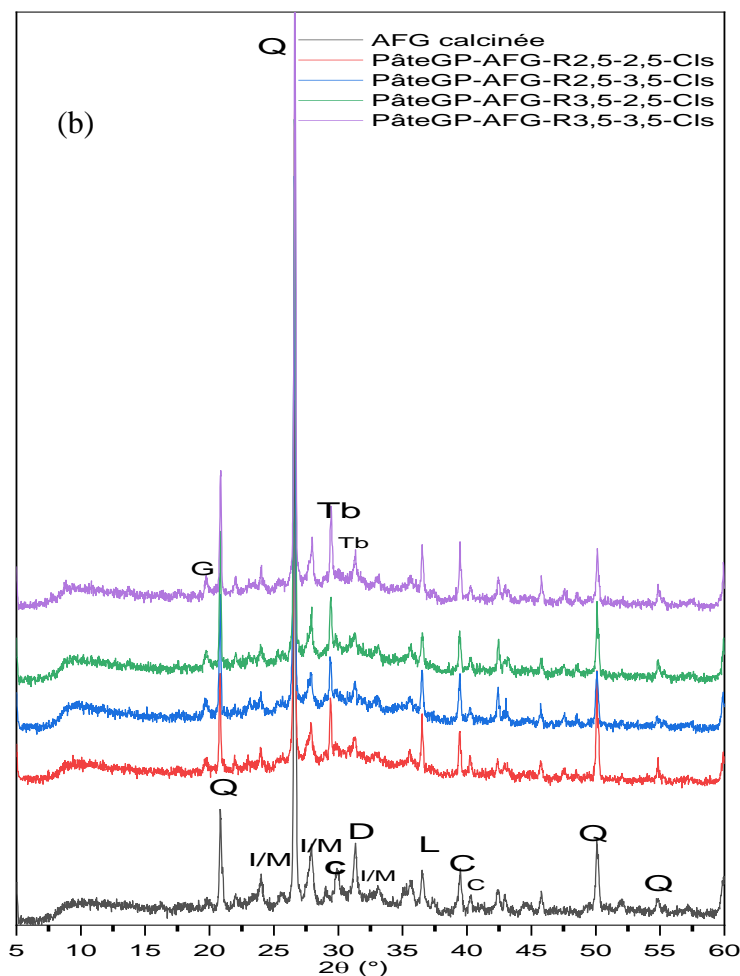


Figure IV-4 : Diffractogrammes des pâtes géopolymères à base d'AFG de poudres obtenues par mécanosynthèse (a) et classique (b). I/M : Illite/Muscovite (PDF 01-078-5136) / (PDF 00-074-4856), D : Dolomite (PDF 00-036-0426), K : Kaolinite (PDF 01-078-2110), C : Calcite (PDF 00-003-0526), L : Lime (PDF 00-002-1088), C-S-H : Calcium silicate hydrate (PDF 00-003-0548), Tb : Tobermorite (PDF 00-011-073), G : Gehlénite (PDF 00-019-0210), C-A-S-H : Calcium Aluminum Silicate hydrate (PDF 00-015-0171).

2. Suivi de la cinétique de la réaction de géopolymérisation par infrarouge *in situ*

Pour mieux comprendre la progression structurale des poudres pré-géopolymères pour former la pâte géopolymère finale, celles-ci ont été hydratées par de l'eau en respectant le rapport eau/PGP qui a été défini pour chaque précurseur et la réaction a été suivie à l'aide de la spectroscopie IRTF *in situ*, pendant les premières heures de réaction (13h, un spectre toutes les 10 minutes). Les spectres enregistrés sont présentés dans la Figure IV-5. Seuls les intervalles de temps qui reflètent les changements majeurs ont été sélectionnés.

Pour les échantillons produits à base de CV (Figure IV-5 (a-c)), plusieurs bandes d'absorption ont été détectées. Les pics dans la gamme de 3200-3400 et 1560-1640 cm^{-1} sont attribués aux vibrations des groupes hydroxyle. Les bandes entre 1380-1426 cm^{-1} correspondent à la vibration d'étirement des groupes O-C-O dans le groupe carbonate (CO_3^{2-}) ; ceci peut être interprété par la teneur élevée en NaOH (réaction du NaOH avec CO_2 pour former Na_2CO_3) [203]. Les bandes détectées dans la gamme de 958-1000 cm^{-1} sont liées aux vibrations des groupes Si-O-T (T=Si, Al) [25].

Le spectre PâteGP-CV-R2,5-Cl (Figure IV-5 (a)) montre que la bande caractéristique des CV (1027 cm^{-1}), qui s'est décalée vers des nombres d'onde inférieurs dans les spectres des PGP, continue de se déplacer dans le même sens. La formation de nouvelles bandes est également remarquée à 917 cm^{-1} immédiatement, celles-ci correspondent à l'étirement asymétrique des liaisons Si-O-Al [91]. L'intensité de la bande caractéristique des CV diminue au cours du temps au profit de la nouvelle bande. Cela peut s'expliquer par la dissolution des cendres volantes dans la solution alcaline au fil du temps et la formation d'une nouvelle phase de gel enrichie en Al [91]. La diminution de cette bande était plus rapide pour la PâteGP-CV-R2,5-Cl. Cela peut s'expliquer par une dissolution plus rapide des CV pour l'échantillon ayant la plus forte teneur en NaOH [26,204].

Les échantillons produits par mécanosynthèse suivent le même comportement que les échantillons classiques, avec l'apparition de nouvelles bandes après 300 min pour la PâteGP-CV-R2.5-5min-400rpm (Figure IV-5 (b)), dans la gamme 864-816 cm^{-1} , qui peuvent être attribuées à l'étirement Si-O et à la flexion OH (Si-OH) [161,162,193]. De nouvelles bandes apparaissent dans l'intervalle de nombre d'onde qui s'étend de 685-674 cm^{-1} pour la PâteGP-CV-R8-15min-400rpm. Celles-ci peuvent être attribuées à l'étirement symétrique de Si-O-Si et Al-O-Si. Ces bandes sont typiques des phases zéolitiques et de gel N-A-S-H formées par la réaction de géopolymérisation [161,162,193]. On remarque que les bandes caractéristiques des groupes hydroxyles trouvées dans les plages 3400-3200 cm^{-1} et 1640-1560 cm^{-1} ont diminué en intensité au cours du temps pour tous les échantillons.

On constate également que la bande caractéristique des CV brutes à 1027 cm^{-1} se déplace vers des nombres d'onde inférieurs pour tous les échantillons. Des valeurs de déplacement différentes pour chaque échantillon sont enregistrées, accompagnées d'une diminution d'intensité. Cette déviation est causée par une réduction de la force de liaison chimique, indiquant la substitution

des liaisons Si-O-Si par des liaisons Si-O-Al ; ceci peut être dû à la formation d'une structure de gel géopolymère N-A-S-H [191].

Rees *et al.* [92] ont examiné les spectres ATR-IRTF *in situ* aux premiers stades de la formation d'un gel géopolymère à base de cendres volantes. Les auteurs ont activé les cendres volantes avec une solution alcaline composée de silicate de sodium et d'hydroxyde de sodium et ont suivi la progression de la réaction. Les spectres IRTF des échantillons ont été collectés à un intervalle de 1 min pendant 3 jours. Les auteurs ont noté que la bande principale dans le spectre IRTF de CV centrée à 1055 cm^{-1} a été réduite en intensité avec le temps et déplacée vers des nombres d'onde plus faibles. Ils ont expliqué cette tendance par la formation d'une nouvelle phase de gel enrichie en Al (N-A-S-H) caractéristique des géopolymères.

Le déplacement de la position de la bande Si-O-T, accompagné d'une diminution de l'intensité des groupes H-O-H observés à $1640\text{-}1560\text{ cm}^{-1}$ et des groupes Si-O-H à 3200 cm^{-1} , était représentatif de la formation d'un réseau géopolymère [29]. Les larges bandes dans la région de $3200\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées aux vibrations d'étirement et de déformation des groupes OH et H-O-H des molécules d'eau faiblement liées qui ont été adsorbées sur la surface ou piégées dans les grandes cavités entre les anneaux des produits de gel géopolymérique [88,92]. La réduction d'intensité de ces bandes, accompagnée du déplacement de la bande Si-O-T vers des nombres d'onde plus faibles, indique un degré croissant de polymérisation [69,190].

Gouny *et al.* [205] ont étudié l'effet des espèces siliceuses dans le liant géopolymère. Les auteurs ont utilisé la technique de spectroscopie ATR-IRTF *in situ* pour observer les transformations induites pendant les premières heures de formation du liant. Le suivi du mouvement des bandes des échantillons pendant 13 h a donné des informations sur le réarrangement du réseau, en particulier la bande centrée à environ 980 cm^{-1} , qui correspond à la bande de vibration Si-O-T (T = Si ou Al). Le déplacement de cette bande vers des nombres d'onde plus faibles au fil du temps a été relié à la réaction de géopolymérisation.

Les spectres infrarouges enregistrés pendant les premières heures de séchage des échantillons produits à base de LHF sont illustrés dans la Figure IV-5 (d), (e), (f) et (g). Les échantillons produits par mécanosynthèse ainsi que ceux produits classiquement montrent la même tendance. On remarque que la principale bande du LHF brut qui apparaît vers 930 cm^{-1} se déplace instantanément dans un premier lieu vers des nombres d'onde plus petits. Ce shift, comme déjà

mentionné pour le cas des cendres volantes, est révélateur des substitutions des liaisons Si-O-Si par des liaisons Si-O-Al, confirmant ainsi la formation du réseau géopolymère. On note que le déplacement des bandes Si-O-T est plus important dans le cas du laitier. Le déplacement de la bande Si-O-T vers des nombres d'onde plus petits est typiquement plus important dans le cas des laitiers activés que dans le cas des cendres [206].

La bande Si-O-T continue de se déplacer vers le côté droit des plus petits nombres d'onde, et son intensité augmente au fur et à mesure, jusqu'à ce qu'elle atteigne son maximum, pour des temps variables pour chaque échantillon, 100 minutes pour l'échantillon classique PâteGP-LHF-R2,5-Cl_s (Figure IV-5 (g)), Pâte-GP-LHF-R2,5-5min-400rpm (Figure IV-5 (e)), 400 minutes pour la Pâte-GP-R2,5-3min-400rpm (Figure IV-5 (d)), et dès 10 minutes pour la PâteGP-LHF-R2,5-5min-200rpm (Figure IV-5 (f)). Ce résultat indique que la dissolution du LHF est plus rapide pour l'échantillon classique que pour les échantillons broyés à 3 minutes pour 400 tr/min [27,91,92]. La dissolution est plus rapide avec une vitesse de broyage plus basse de 200 tr/min, indiquant ainsi l'efficacité du broyage à 200 tr/min. Ceci peut être expliqué par le fait qu'un broyage à très grande vitesse (400 tr/min), favoriserait l'agrégation des particules du laitier, rendant ainsi l'hydratation de ces poudres pré-géopolymères moins efficace et incomplète [207].

Ensuite, on note l'apparition d'une nouvelle bande dans la région entre 930-939 cm⁻¹, qui augmente en intensité au cours du temps et se déplace cette fois-ci inversement vers des nombres d'onde plus élevés. Ce comportement est souvent rapporté comme caractéristique de la formation du silicate de calcium hydraté C-S-H [206–208]. Ces déplacements spectraux divergents observés sont reliés à la formation de différentes espèces tétraédriques dans les produits d'hydratation générés [29,209].

Les résultats trouvés par la spectroscopie infrarouge sont en accord avec les conclusions faites en se basant sur la DRX et confirment ainsi la probabilité de coexistence des réseaux géopolymères et C-S-H.

Cao *et al.* [208] ont étudié les transformations structurales du laitier alcali-activé par DRX, IRTF et MEB. Ils ont activé un laitier de haut fourneau avec l'hydroxyde de sodium et le silicate de sodium. Les auteurs ont observé à l'aide d'un suivi infrarouge, allant de 30 minutes jusqu'à 1200 minutes, que la bande caractéristique de la liaison Si-O-T fait deux mouvements différents. Elle se déplace dans un premier temps vers des nombres d'onde plus grands et par la suite, elle se

déplace vers des nombres d'onde plus petits. Les auteurs ont relié ces deux déplacements par la création de deux réseaux différents, qui sont le réseau géopolymère et de silicate de calcium hydraté (C-S-H).

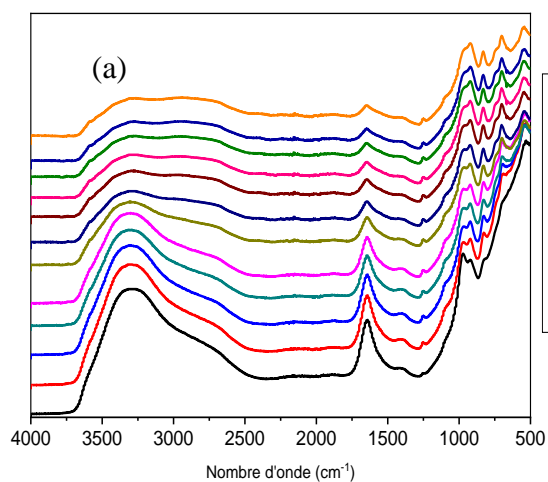
Les pâtes géopolymères à base de MK (Figure IV-5 (h-j)) suivent la même tendance que celle des échantillons géopolymères produits à base de CV. Comme remarqué dans les spectres des poudres pré-géopolymères, la bande principale du MK brut, qui se situe vers 1049 cm^{-1} , s'était déplacée vers des nombres d'onde inférieurs. Après hydratation, cette bande continue de se déplacer vers les nombres d'onde inférieurs. Ce déplacement caractéristique de la réaction de polycondensation, accompagné d'une diminution de l'intensité des bandes caractéristiques des groupes H-O-H observés à $1640\text{-}1560\text{ cm}^{-1}$ et des groupes Si-O-H à 3200 cm^{-1} , est représentatif de la formation d'un réseau géopolymère. Le déplacement est plus important avec les taux de CaO plus faibles.

L'échantillon PâteGP-MK-CK1,5-3min-400rpm (Figure IV-5 (j)) montre un comportement différent. En effet, la bande principale du MK se déplace de 1049 cm^{-1} vers 1019 cm^{-1} , puis se déplace vers le sens opposé à partir de 60 minutes, et stabilise vers 1030 cm^{-1} . Cette bande très connue caractérise les entités C-S-H [175]. L'échantillon PâteGP-MK-CK0,5 (Figure IV-5 (h)) montre le déplacement le plus important dans la série des échantillons à base de MK et de CaO, avec un déplacement maximal de 1049 à 960 cm^{-1} .

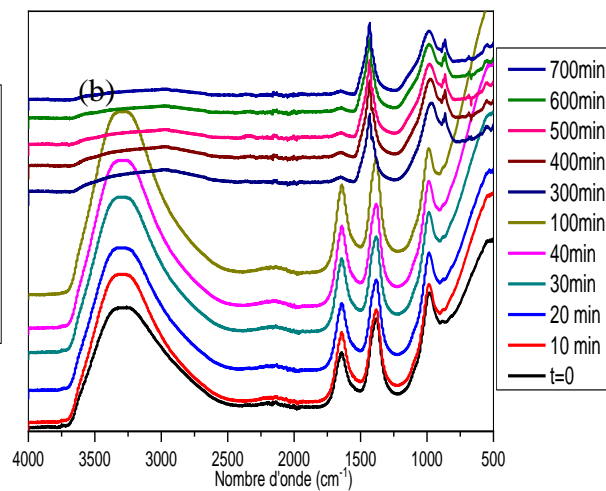
On note également l'apparition des bandes relatives aux carbonates dans la région $1380\text{-}1430\text{ cm}^{-1}$, correspondant à O-C-O [137,209].

Les échantillons à base d'AFG (Figure IV-5 (k-n)), montrent plusieurs bandes : des bandes dans les gammes $3640\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ et $1640\text{-}1605\text{ cm}^{-1}$, qui sont liées aux vibrations des groupes O-H, des bandes de l'ordre de $1390\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$, attribuées à la vibration d'étirement du groupe O-C-O relative aux carbonates détectés par DRX (calcite et dolomite). On note que le pic principal de l'AFG, qui apparaît vers 1015 cm^{-1} , correspondant à des vibrations d'étirement asymétrique et de flexion de Si-O-T (T= Si ou Al), se déplace vers des nombres d'onde inférieurs. Ce déplacement est plus important pour les échantillons produits par mécanosynthèse. On relève l'apparition d'une autre bande entre $1080\text{-}1096\text{ cm}^{-1}$, qui comme le cas du LHF peut être expliqué par la formation des entités C-S-H et C-A-S-H [208].

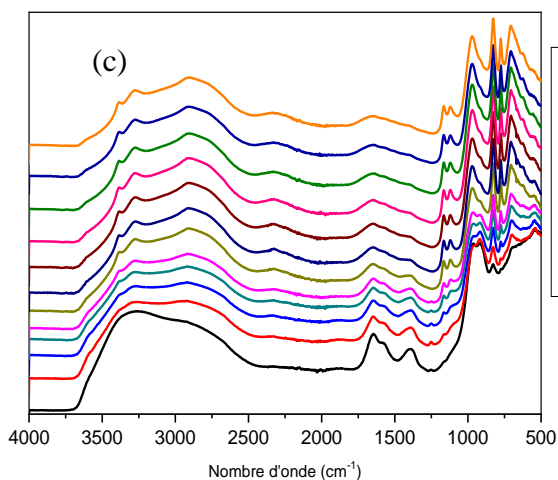
Chapitre IV : Etude comparative des propriétés physico-chimiques et mécaniques des pâtes géopolymères produites à base de poudres pré-géopolymères obtenues par mécanosynthèse avec celles des pâtes produites par la méthode classique.



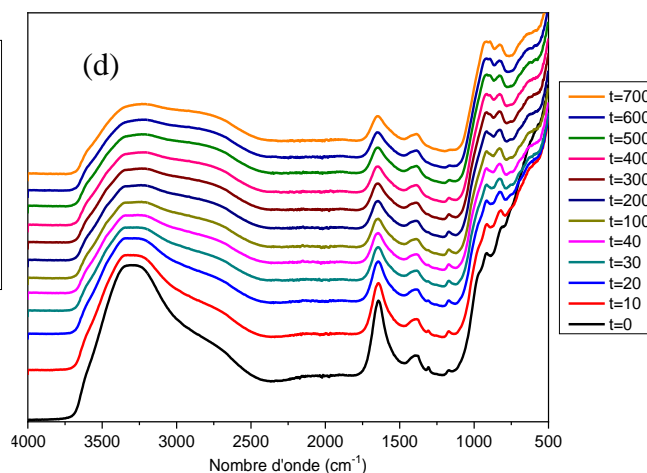
PâteGP-CV-R2,5-ClS



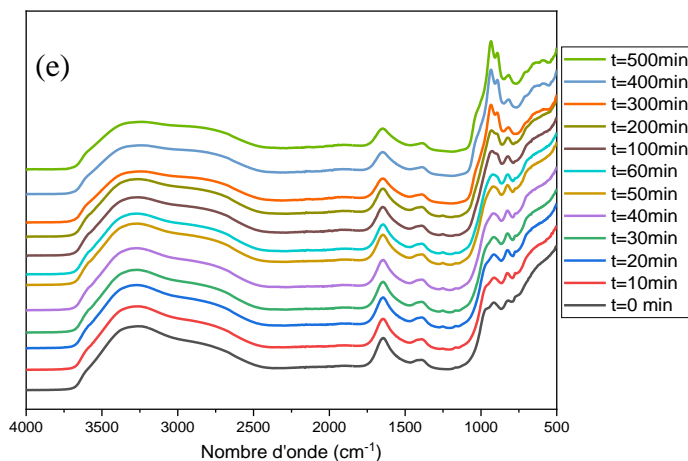
PâteGP-CV-R2,5-5min-400rpm



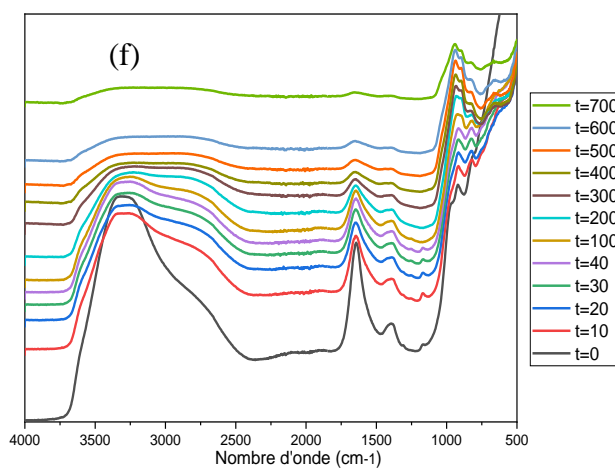
PâteGP-CV-R8-15min-400rpm



PâteGP-LHF-R2,5-3min-400rpm

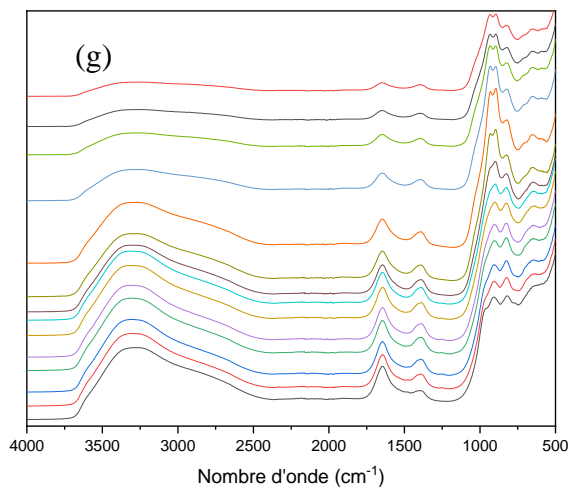


PâteGP-LHF-R2,5-5min-400rpm

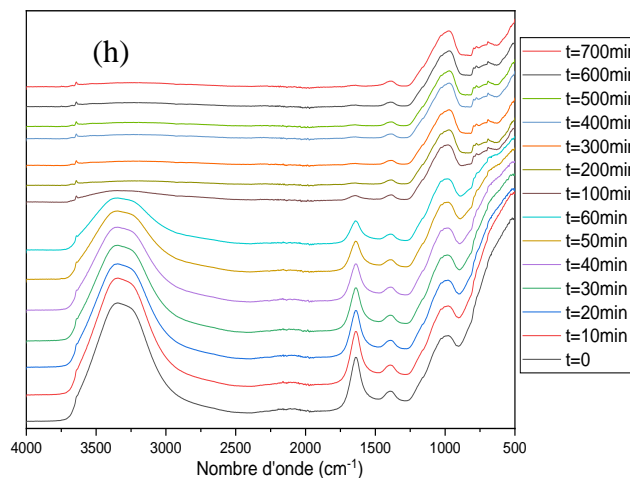


PâteGP-LHF-R2,5-5min-200rpm

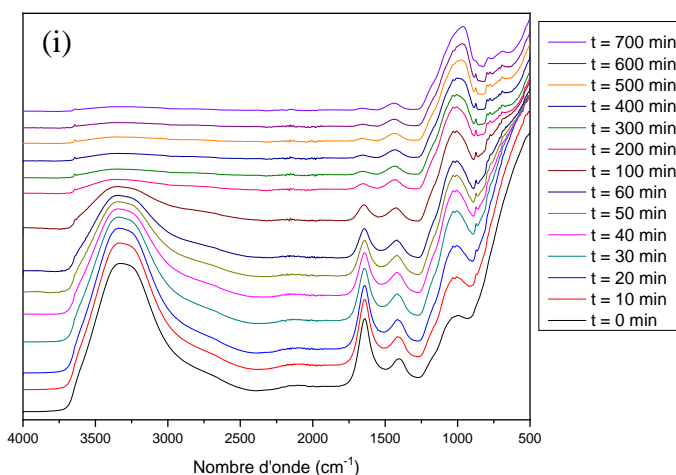
Chapitre IV : Etude comparative des propriétés physico-chimiques et mécaniques des pâtes géopolymères produites à base de poudres pré-géopolymères obtenues par mécanosynthèse avec celles des pâtes produites par la méthode classique.



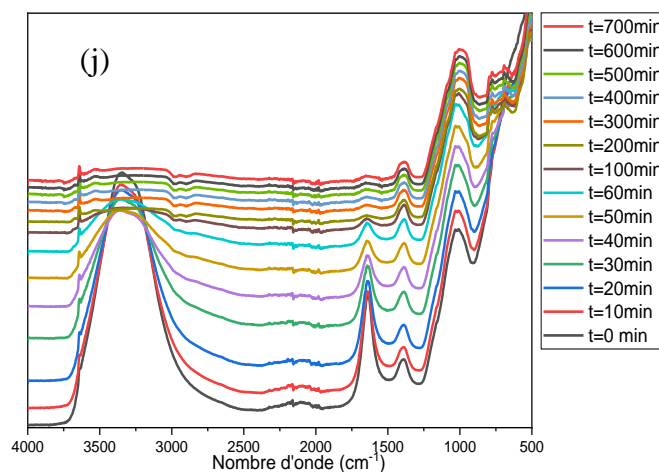
PâteGP-LHF-R2,5-Cl3



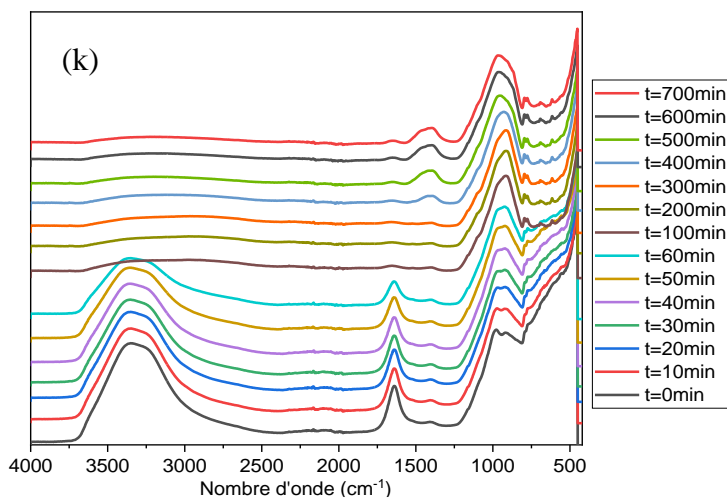
PâteGP-MK-CK0,5-3min-400rpm



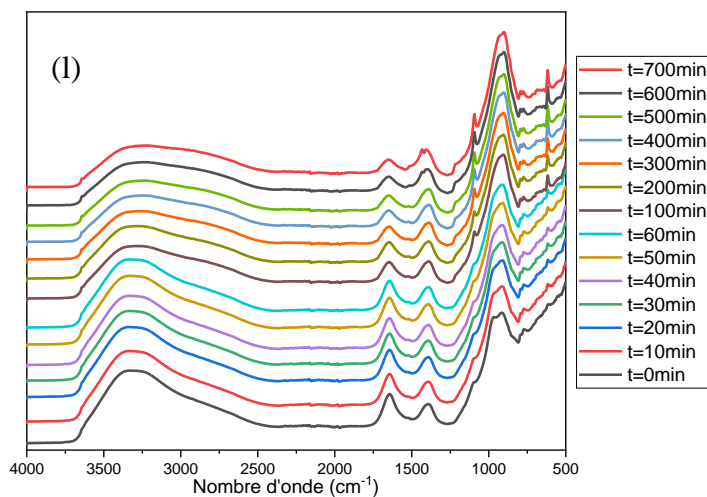
PâteGP-MK-CN1-3min-400rpm



PâteGP-MK-CK1,5-3min-400rpm



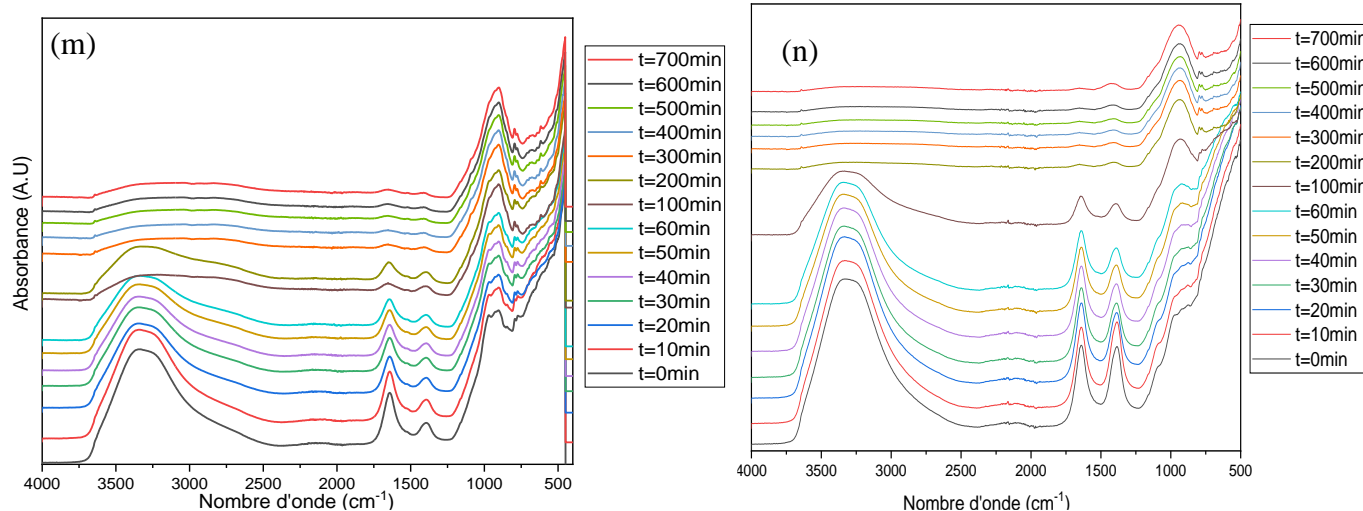
(k)



(l)

PâteGP-AFG-R2,5-3,5-Cl_s

PâteGP-AFG-R2,5-2,5-3min-400rpm



PâteGP-AFG-R3,5-2,5-3min-400rpm

PâteGP-AFG-R3,5-2,5-5min-400rpm

Figure IV-5 : Spectres de suivi infrarouge des pâtes géopolymères à base de CV (a-c), LHF (d-g), MK (h-j) et AFG (k-n).

La Figure IV-6 (a-e) résume le suivi du déplacement de la bande Si-O-T de $t=0$ à $t=250$ min pour toutes les pâtes géopolymères. Ces figures mettent en évidence deux caractères différents de la bande Si-O-T selon la teneur en CaO. Un premier correspond à un déplacement vers des nombres d'onde inférieurs pour les échantillons pauvres en calcium. Un deuxième correspond au déplacement de la bande Si-O-T vers des nombres d'onde inférieurs dans un premier lieu, puis revient vers des nombres d'onde supérieurs pour les échantillons riches en calcium.

Dans le paragraphe qui suit, les résultats et discussions seront regroupés pour les deux types de précurseur (pauvres en CaO CV et MK/ riches en CaO LHF et AFG).

Pour les échantillons à base de CV (Figure IV-6 (a)), on remarque que la bande Si-O-T prend la position la plus basse pour les échantillons synthétisés par le procédé de mécanosynthèse, par rapport à la méthode conventionnelle. Ceci peut être justifié par l'augmentation de la substitution des liaisons Si-O-Si par Si-O-Al, favorisant ainsi la formation d'une structure géopolymère [43,205,210,211].

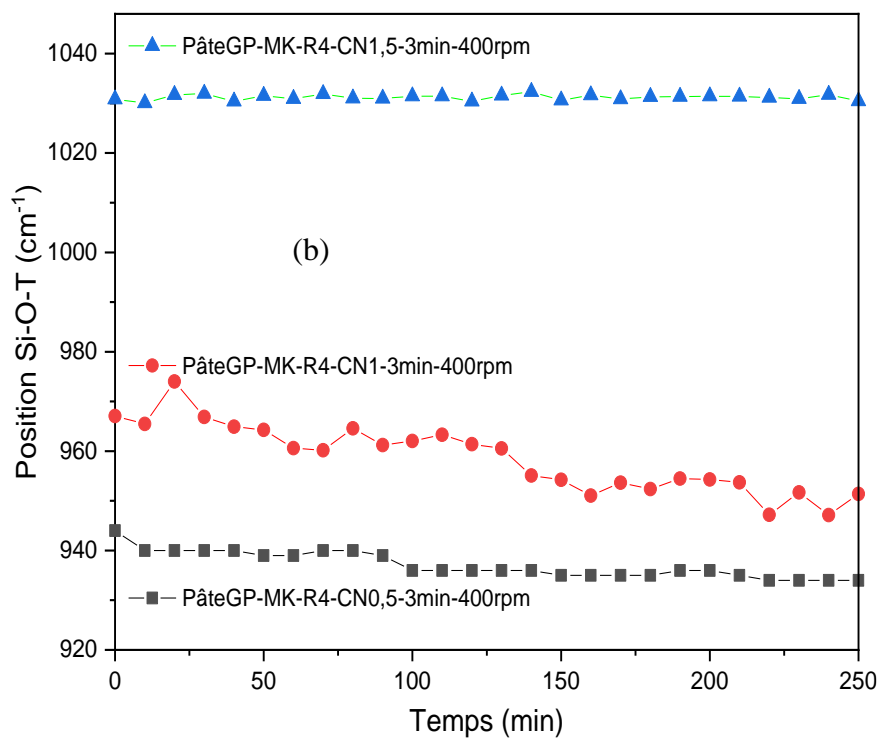
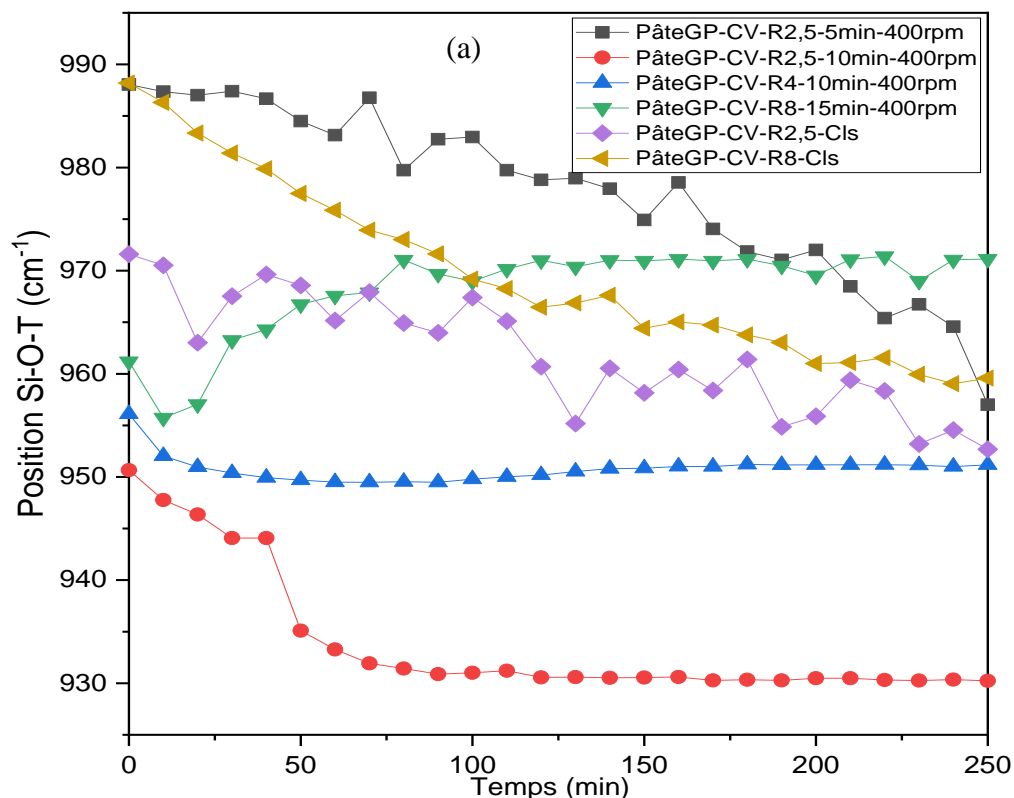
On note une diminution de la valeur du nombre d'onde Si-O-T au cours du temps pour les échantillons PâteGP-CV-R2.5-Cl_s, PâteGP-CV-R4-Cl_s et PâteGP-CV-R8-Cl_s, PâteGP-CV-R2,5-5min-400rpm, PâteGP-CV-R2,5-10min-400rpm, PâteGP-CV-R4-10min-400rpm et PâteGP-CV-

R8-10min-400rpm (Figure IV-6 (a)) en passant de 972 à 951 cm^{-1} , 976 à 975 cm^{-1} , 988 à 960 cm^{-1} , 988 à 956 cm^{-1} , 951 à 930 cm^{-1} , 956 à 950 cm^{-1} et 977 à 959 cm^{-1} avec un décalage total de 21, 1, 28, 32, 21, 6 et 18 cm^{-1} respectivement. Cette diminution est due à la réaction de polycondensation caractéristique de la géopolymérisation [29,92]. Pour l'échantillon PâteGP-CV-R4-10min-400rpm, on note un comportement différent des autres échantillons. En effet, on relève un décalage de la bande Si-O-T vers les nombres d'onde inférieurs dans un premier temps. Puis celle-ci se déplace pour revenir vers des nombres d'onde supérieurs. Cela peut être lié à des changements dans les états vibrationnels et rotationnels de diverses liaisons. Cette variation peut être comprise comme une augmentation de la covalence dans les liaisons du matériau et la formation d'entités Si-O-Si. Cela indique la création d'un autre type de réseau aluminosilicate riche en Si, tel que les zéolites observés par DRX [29,211].

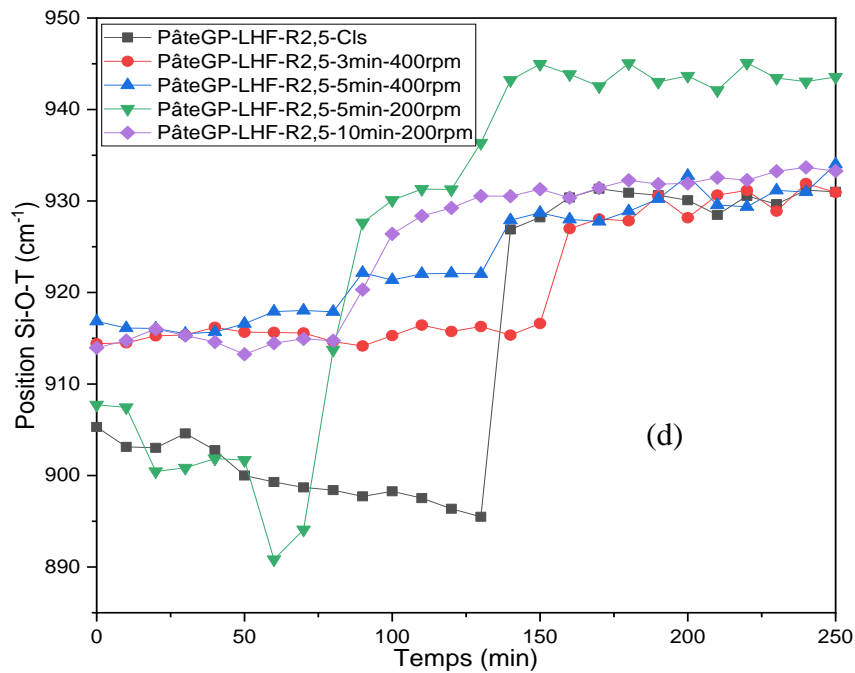
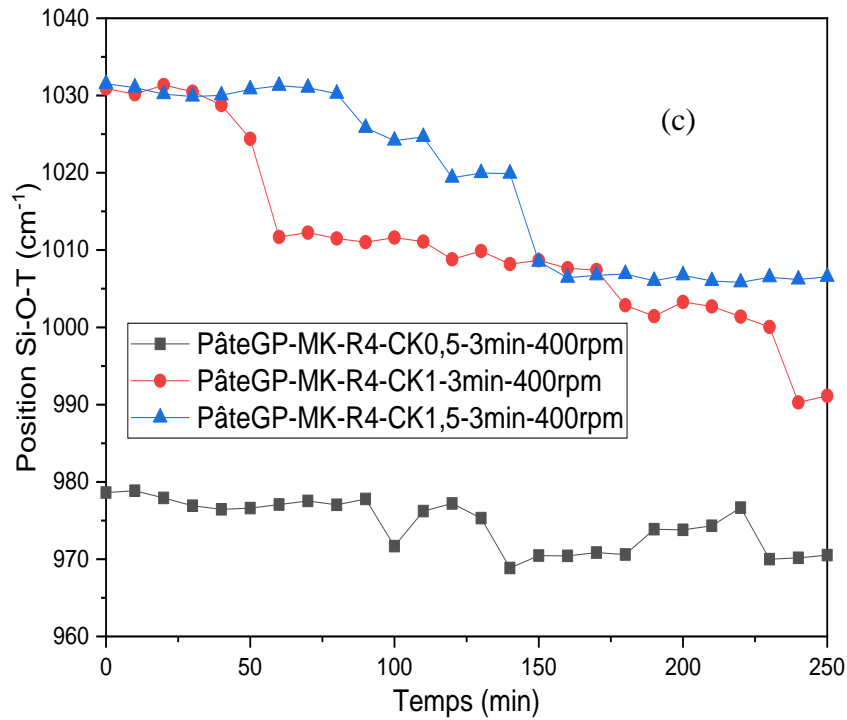
Les échantillons à base de MK (Figure IV-6 (c,d)) suivent le même comportement que ceux produits à base de CV. Ces courbes confirment la suggestion faite auparavant, indiquant ainsi que le déplacement est moins important pour les échantillons à forte teneur en CaO.

Les courbes de la position de Si-O-T en fonction du temps des échantillons à base de LHF (Figure IV-6 (b)) et à base d'AFG (Figure IV-6 (e)) montrent toutes un premier déplacement de la bande Si-O-T vers des nombres d'onde inférieurs, avec un déplacement maximal pour les échantillons PâteGP-LHF-R2,5-Cl, PâteGP-AFG-3,5-2,5-Cl, PâteGP-AFG-2,5-3,5-3min-400rpm et PâteGP-R3,5-2,5-3min-400rpm, qui continue de se produire le plus longtemps par rapport aux autres échantillons, montrant ainsi un degré de géopolymérisation plus important [27,29,43,91,92]. L'échantillon PâteGP-LHF-R2,5-5min-200rpm adopte un caractère plutôt similaire à celui de l'échantillon PâteGP-LHF-R2,5-Cl, produit par la méthode classique. Le déplacement de la bande Si-O-T s'arrête dès 60 minutes. Ceci peut être relié à un degré de géopolymérisation faible [27,29,43,91,92]. Les autres échantillons font un petit déplacement et semblent rester dans une même position pendant un certain temps, puis se déplacent vers des nombres d'onde supérieurs.

Chapitre IV : Etude comparative des propriétés physico-chimiques et mécaniques des pâtes géopolymères produites à base de poudres pré-géopolymères obtenues par mécanosynthèse avec celles des pâtes produites par la méthode classique.



Chapitre IV : Etude comparative des propriétés physico-chimiques et mécaniques des pâtes géopolymères produites à base de poudres pré-géopolymères obtenues par mécanosynthèse avec celles des pâtes produites par la méthode classique.



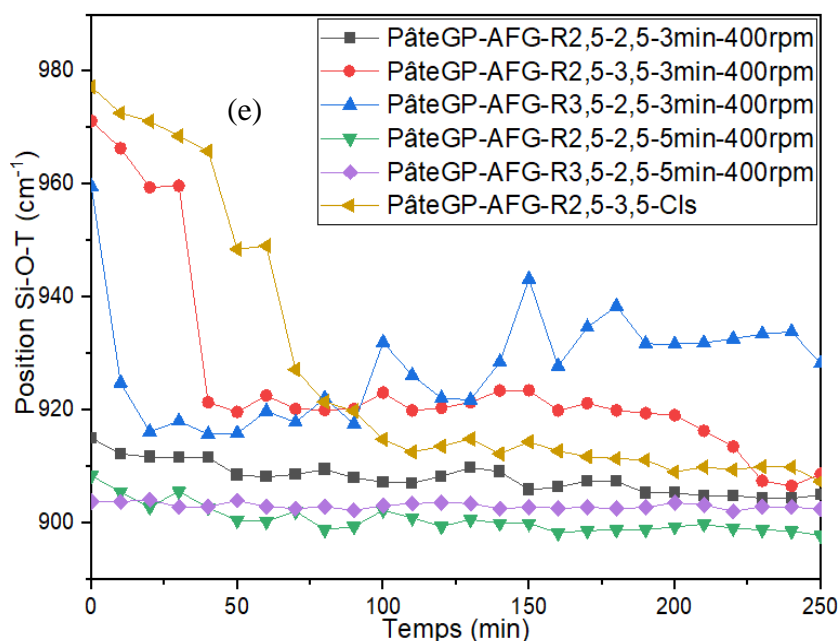


Figure IV-6 : Position de la bande Si-O-T en fonction du temps pour CV (a), MK (b et c), LHF (d) et AFG (e).

3. Définition des zones géopolymères par infrarouge *in situ*

Le déplacement total de la bande Si-O-T en fonction de la pente de la courbe de tendance du suivi de la position dans le temps peut mettre en évidence la formation de géopolymères ou d'autres structures.

De nombreux travaux antérieurs ont montré que le déplacement de la bande Si-O-T en fonction de cette pente peut donner une idée sur les liaisons formées et donc de la nature du réseau créé [29,43,83,205]. Il a été montré que les valeurs de déplacement élevées ($> 35 \text{ cm}^{-1}$) avec la pente des courbes des suivis du déplacement de la bande Si-O-T dans le temps ($> -0,15 \text{ cm}^{-1}/\text{min}$) fournissent des informations sur la formation de différents types de liaisons chimiques et donc sur la coexistence de différents réseaux aluminosilicates (tels que les zéolites) ; tandis que les valeurs de déplacement faibles ($< 15 \text{ cm}^{-1}$) et la pente ($< -0,05 \text{ cm}^{-1}/\text{min}$) indiquent la formation d'un réseau type gel. L'intersection de ces deux zones est associée à la formation du réseau géopolymère [29,43,83,205].

Comme le montre la Figure IV-7 (a), les PâteGP-CV-R2,5-ClS, PâteGP-CV-R2,5-5min-400rpm et PâteGP-CV-R8-10min-400rpm tombent dans la zone d'intersection décrite ci-dessus,

Chapitre IV : Etude comparative des propriétés physico-chimiques et mécaniques des pâtes géopolymères produites à base de poudres pré-géopolymères obtenues par mécanosynthèse avec celles des pâtes produites par la méthode classique.

avec des décalages des valeurs Si-O-T de 19, 31,04 et 18,23 cm^{-1} et des valeurs de pente de -0,074, -0,105 et -0,089 $\text{cm}^{-1}/\text{min}$ respectivement, confirmant ainsi la formation du réseau géopolymère [205]. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par l'analyse DRX, qui a indiqué que ces échantillons ne subissent aucune cristallisation de nouvelles phases, et qu'ils conservent les mêmes phases cristallines détectées dans les CV brutes. Les échantillons PâteGP-CV-R8-Cl, PâteGP-CV-R4-10min-400rpm et PâteGP-CV-R8-15min-400rpm sont plus proches de la zone géopolymère avec des valeurs de décalage de 28,56, 6,63 et 5,45 cm^{-1} et des pentes de -0,213, -0,091 et -0,207 $\text{cm}^{-1}/\text{min}$ respectivement. Ceci peut être lié à la formation du réseau géopolymère et d'un autre réseau aluminosilicate simultanément [43,205].

Le reste des échantillons PâteGP-CV-R2.5-10min-400rpm, PâteGP-CV-R4-5min-400rpm, PâteGP-CV-R4-15min-400rpm et PâteGP-CV-R8-5min-400rpm se situent entre la zone du réseau géopolymère et la coexistence de zones de réseaux différents, avec des valeurs de décalage Si-O-T de 20,66, 3,21, 5,22 et 6,41 cm^{-1} respectivement. Ceci permet d'affirmer qu'un réseau de gel d'aluminosilicate alcalin (N-A-S-H) est créé par une réaction d'activation alcaline accompagnée de la cristallisation de phases zéolitiques, en accord avec les résultats DRX présentés précédemment.

Les pâtes géopolymères produites à base de MK (Figure IV-7 (b)) montrent que les échantillons PâteGP-MK-CN1-3min-400rpm, PâteGP-MK-R5-CK1-3min-400rpm et PâteGP-MK-CKO,5-3min-400rpm se situent dans la zone relative aux géopolymères. Le reste des échantillons restent très proche de cette zone.

Pour les pâtes géopolymères montrant la création de deux réseaux simultanément, les deux zones peuvent se chevaucher à certains moments, ce qui rend difficile l'observation des zones géopolymériques qui sont cachées par d'autres réseaux tels que le C-S-H et le C-A-S-H.

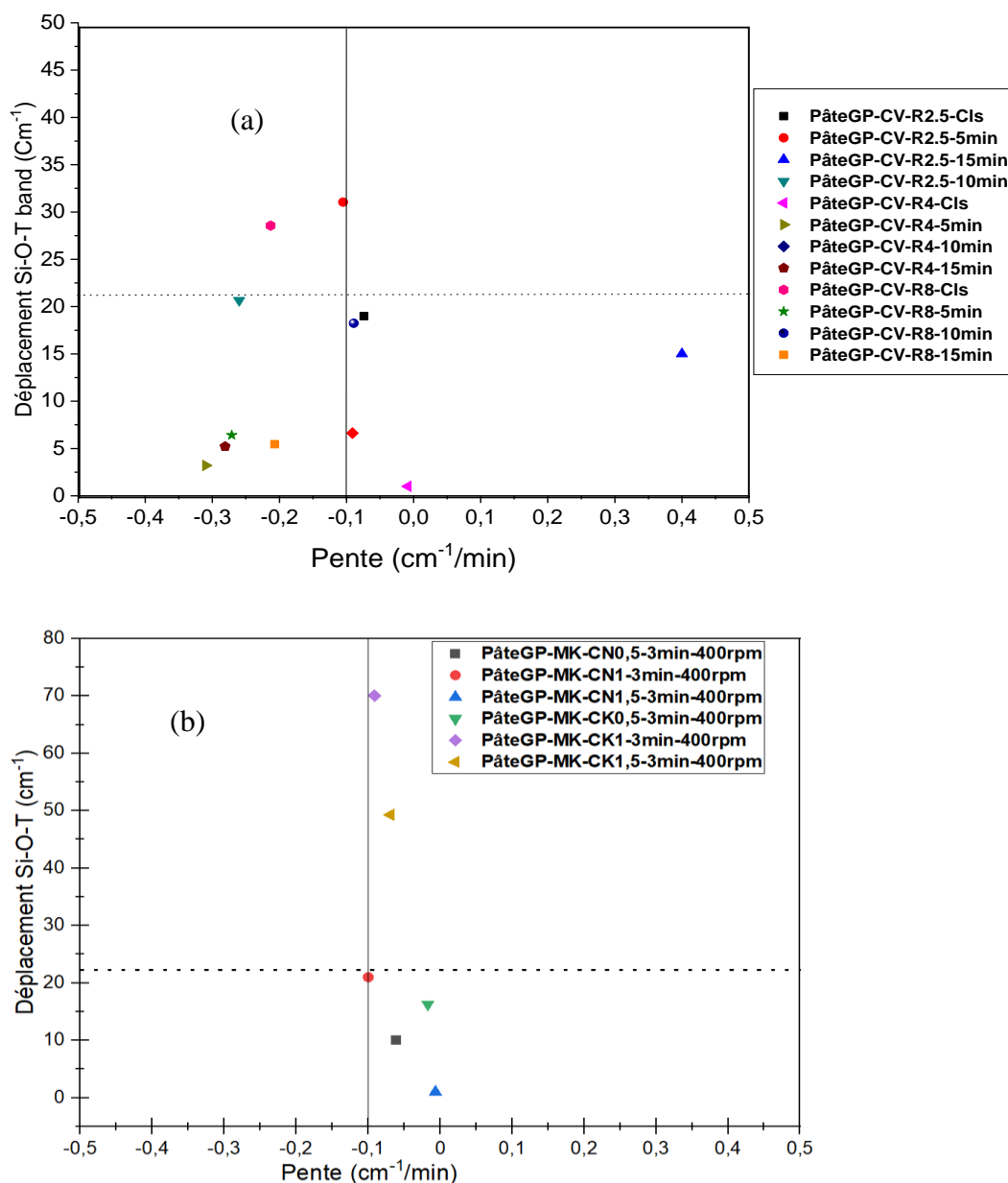


Figure IV-7 : Zones géopolymères pour les géopolymères à base de CV (a) et MK (b).

4. Détermination de la coordination de l'élément Si par ²⁹Si MAS-RMN

La structure des géopolymères n'est pas facile à étudier en se basant seulement sur la diffraction des rayons X (DRX) ou la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (MAS-RMN) permet de mieux comprendre le cadre moléculaire [23,89].

En spectroscopie RMN-MAS du ²⁹Si, le déplacement chimique dépend de l'environnement local du noyau ²⁹Si. L'étude exploratoire de Mägi *et al.* [212] sur des silicates dont la structure

moléculaire est connue a montré que le déplacement chimique du ^{29}Si dépend principalement du degré de condensation de l'unité SiO_4 , une condensation croissante correspondant à un déplacement vers le côté négatif (^{29}Si).

De plus, il a été montré que chaque unité AlO_4 connectée à un groupe SiO_4 augmente le déplacement $\delta(^{29}\text{Si})$ d'environ 5 ppm [5]. L'intensité de la RMN est directement proportionnelle au nombre de noyaux ^{29}Si présents, ce qui permet une détermination quantitative des composants Si. Ainsi, la RMN-MAS ^{29}Si représente une technique précieuse pour l'étude des systèmes amorphes, et dans le domaine des systèmes géopolymériques pour obtenir des informations structurales et cinétiques.

La combinaison des suivis en infrarouge avec la résonance magnétique nucléaire fournit des informations très importantes sur le réseau créé. Pour le cas des cendres volantes, nous avons effectué les analyses RMN pour confirmer la création des réseaux géopolymères.

La Figure IV-8 (a) donne les résultats de l'analyse par MAS-RMN ^{29}Si des CV brutes. Les CV brutes montrent un large signal souvent observé dans les spectres RMN des cendres volantes, indiquant la distribution hétérogène des atomes de Si dans ce type de matrice. Selon la Figure IV-8 (a), le signal apparaissant dans la région de -107 ppm identifié dans les spectres RMN des cendres volantes est attribué à la coordination tétraédrique $[\text{SiO}_4]^{4-}$ Q4. Les signaux apparaissant à des valeurs supérieures ou égales à -107 ppm sont associés à des unités Q4(0Al). La présence de signaux dans cette région a été souvent rapporté dans la littérature, reliée à la phase amorphe [28,213].

Le spectre RMN ^{29}Si de la pâte géopolymère à base de cendres volantes confectionnée par la méthode classique (PâteGP-CV-R2,5-Cl) est illustré dans la Figure IV-8 (b). On note un déplacement principal égal à -95 ppm correspondant à la coordination Q4 (2 Al) et Q4 (3Al). Le déplacement égal à -107 ppm correspondant à la coordination Q4(0Al) n'était plus présent dans les spectres, ce qui indique la dissolution de la phase amorphe dans la solution alcaline [5,214]. Le déplacement de la bande vers -95 ppm met en évidence la pénétration de l'Al dans le squelette $[\text{SiO}_4]^{4-}$, traduisant ainsi une sorte de polycondensation. Ces résultats sont en accord avec les travaux de plusieurs recherches scientifiques menées par d'autres chercheurs [5,26,28,213].

Les spectres RMN des pâtes géopolymères produites par mécanosynthèse, PâteGP-CV-R2,5-5min-400rpm, PâteGP-CV-R2,5-10min et PâteGP-CV-R4-10min illustrés dans la Figure IV-8 (c),

Chapitre IV : Etude comparative des propriétés physico-chimiques et mécaniques des pâtes géopolymères produites à base de poudres pré-géopolymères obtenues par mécanosynthèse avec celles des pâtes produites par la méthode classique.

(d) et (e) respectivement, montrent des déplacements chimiques à -87, -90 et -85 ppm respectivement, correspondant respectivement à Q₄(4Al), Q₄(3Al) et Q₄(4Al) selon le décalage donné dans le Tableau IV-1 d'après Klinowski [215].

La réaction de géopolymérisation est caractérisée par une substitution des atomes Si par Al, pour créer un réseau géopolymère tridimensionnel constitué par un enchaînement de tétraèdres SiO₄ et AlO₄ liés par les atomes d'oxygène comme unités structurales de base. Plusieurs études ont prouvé que le déplacement chimique de δ (²⁹Si) dépend principalement du degré de condensation de l'unité SiO₄, et que chaque unité AlO₄ connectée à un groupe SiO₄ augmente le déplacement δ (²⁹Si) d'environ 5 ppm [24,26,216]. Cela permet de conclure que les échantillons PâteGP-CV-R2,5-5min-400rpm et PâteGP-CV-R4-10min-400rpm montrent une substitution des entités Si par Al plus importante. Pour PâteGP-CV-R8-15min-400rpm, on observe deux signaux vers -85 ppm et -102 ppm, indiquant ainsi la probabilité de la formation de deux réseaux différents [5,23,26]. Les résultats trouvés par RMN confirment ainsi les résultats trouvés par DRX.

Tableau IV-1 : Gamme des déplacements chimiques (²⁹Si) pour les silicates et les aluminosilicates, d'après Klinowski [215].

Q _n	- δ (ppm)	Q _n (1Al)	- δ (ppm)	Q _n (2Al)	- δ (ppm)	Q _n (3Al)	- δ (ppm)	Q _n (4Al)	- δ (ppm)
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O}-\text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}$	66 to 73								
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si} \\ \\ \text{O} \end{array}$	76 to 83	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Al} \\ \\ \text{O} \end{array}$	75						
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si} \\ \\ \text{O} \end{array}$	86 to 91	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Al} \\ \\ \text{O} \end{array}$	85	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Al} \\ \\ \text{O} \end{array}$	80				
$\begin{array}{c} \text{Si} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si} \\ \\ \text{O} \end{array}$	95 to 101	$\begin{array}{c} \text{Si} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Al} \\ \\ \text{O} \end{array}$	95	$\begin{array}{c} \text{Si} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Al} \\ \\ \text{O} \end{array}$	90	$\begin{array}{c} \text{Al} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Al} \\ \\ \text{O} \end{array}$	85		
$\begin{array}{c} \text{Si} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Si} \end{array}$	103 to 120	$\begin{array}{c} \text{Si} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Al} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Si} \end{array}$	97 to 105	$\begin{array}{c} \text{Si} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Al} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Si} \end{array}$	92 to 99	$\begin{array}{c} \text{Si} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Al} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Al} \end{array}$	88 to 94	$\begin{array}{c} \text{Al} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Al} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Al} \end{array}$	83 to 87

Chapitre IV : Etude comparative des propriétés physico-chimiques et mécaniques des pâtes géopolymères produites à base de poudres pré-géopolymères obtenues par mécanosynthèse avec celles des pâtes produites par la méthode classique.

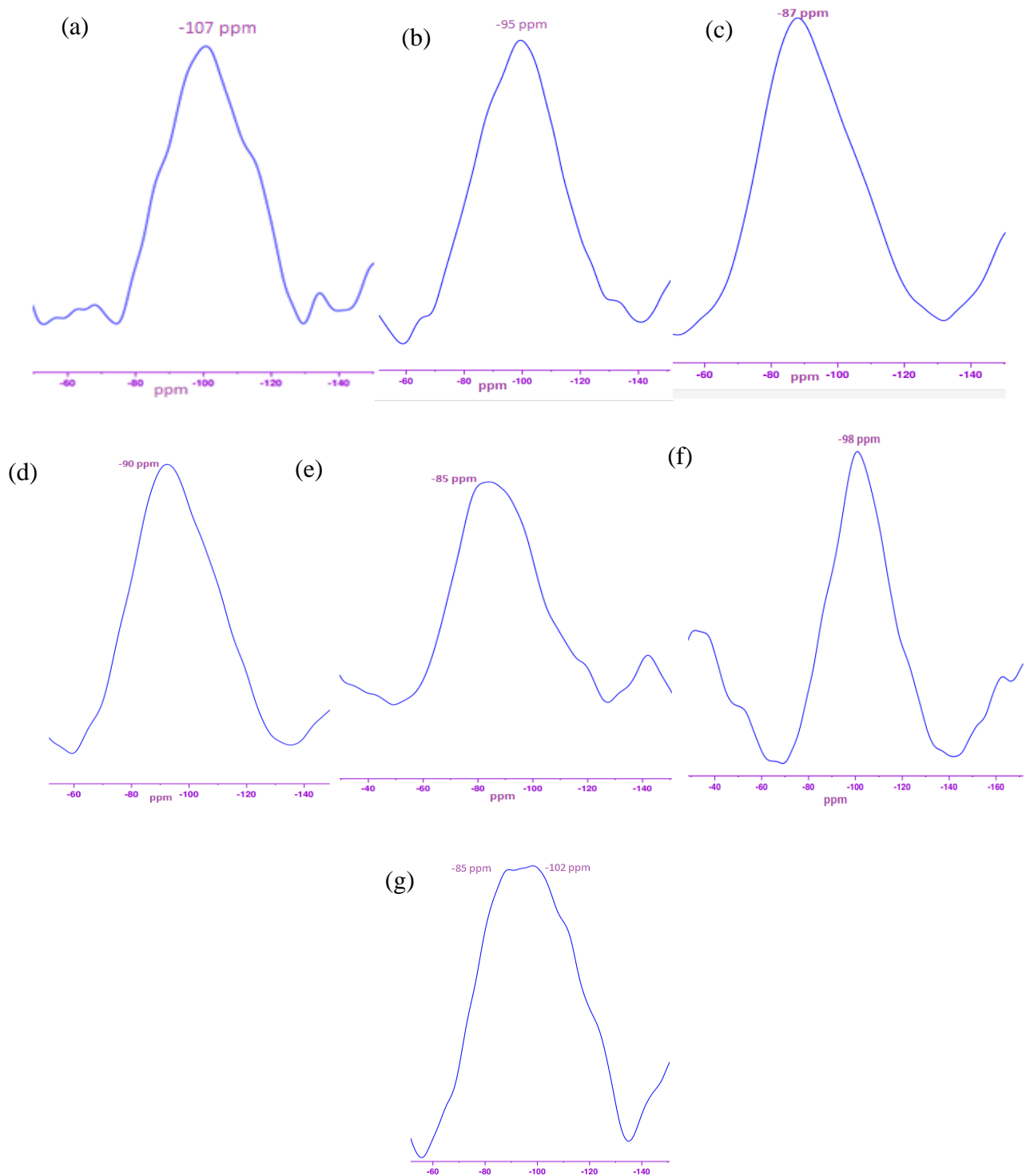


Figure IV-8 : Spectres ^{29}Si MAS-RMN des CV brutes (a), PâteGP-CV-R2,5-Cl_s (b), PâteGP-CV-R2,5-5min-400rpm (c), PâteGP-CV-R2,5-10min-Cl_s (d), PâteGP-CV-R4-10min-400rpm (e), PâteGP-CV-R8-Cl_s (f) et PâteGP-CV-R8-15min-400rpm (g).

5. Observation de la microstructure par microscopie électronique à balayage (MEB)

La Figure IV-9 illustre les micrographies des différentes matières premières ainsi qu'une sélection des pâtes géopolymères confectionnées par méthodes classique et mécanosynthèse.

La Figure IV-9 (a) montre que la plupart des particules de CV visibles ont une forme ronde et lisse de différentes tailles. Certaines d'entre elles sont des hémisphères contenant de petites particules, et d'autres forment des clusters de particules. Ces micrographies permettent de conclure que les CV sont principalement composées de particules vitreuses sphériques de différentes tailles. Les plus petites particules, appelées microsphères, peuvent être denses ou creuses (céosphères) [9].

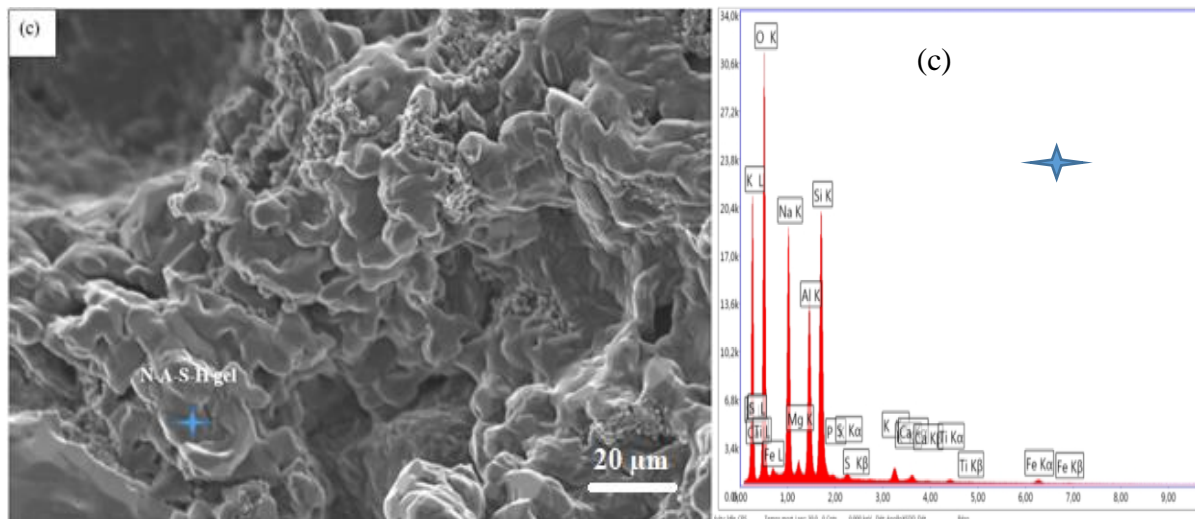
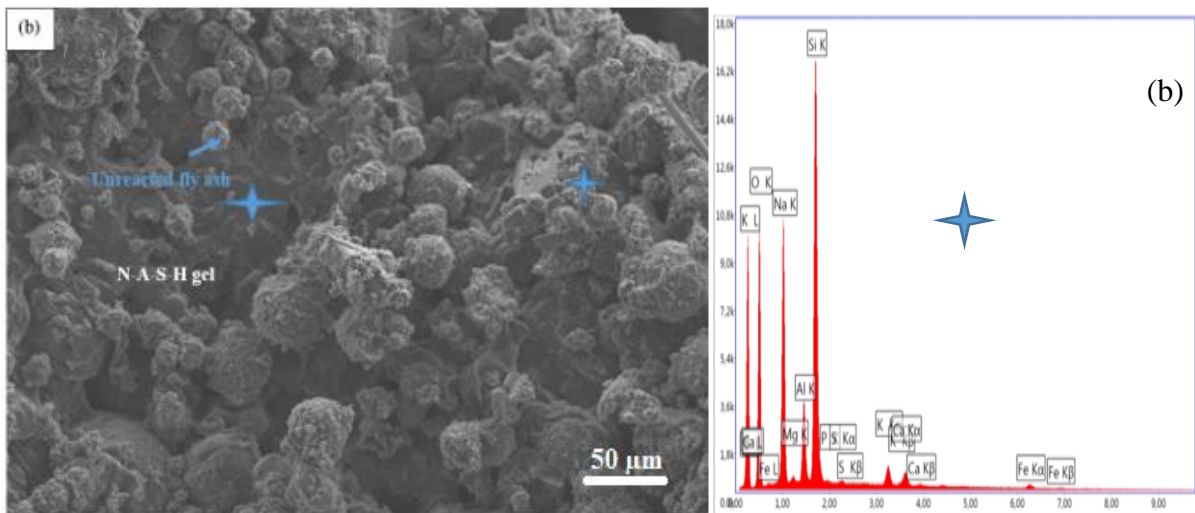
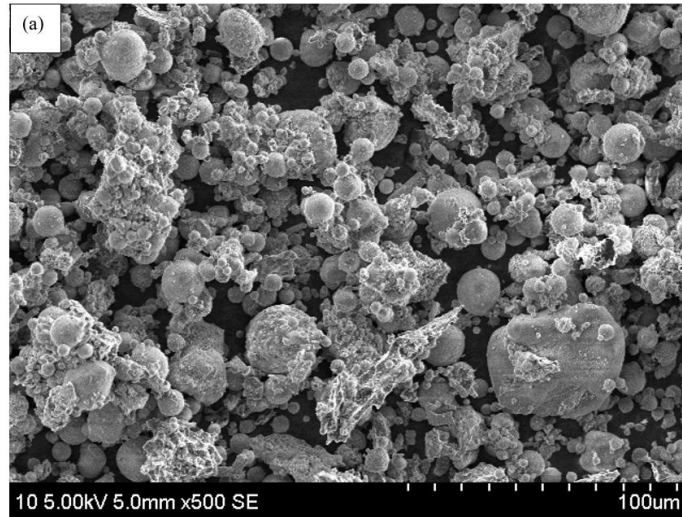
Les micrographies (Figure IV-9 (b, c, d et e)) des échantillons produits à partir de PGP à base de CV mettent en évidence une matrice dense et continue représentative du gel d'aluminosilicate. On constate également que les structures deviennent plus denses avec la diminution des cendres volantes non réagies. Cette tendance peut être interprétée par le broyage, au cours duquel les fragments de cendres volantes induisent une réduction de la taille des particules avec des modifications de forme. Ainsi, le broyage augmente leur surface spécifique ainsi que leur réactivité [38,129]. Ce résultat confirme ce qui a été trouvé précédemment avec l'analyse de la distribution granulométrique.

Les micrographies des échantillons PâteGP-CV-R2,5-10min-400rpm, PâteGP-CV-R4-10min-400rpm et PâteGP-CV-R8-15min-400rpm (Figure IV-9 (d, e et f)) montrent l'existence de petites particules, caractéristiques des zéolites formées comme produit secondaire de la réaction de géopolymérisation. Généralement, dans les micrographies MEB, les gels amorphes de N-A-S-H présentent une forme de gel lisse, tandis que les cristaux de zéolite sont présentés comme des polyèdres réguliers ou irréguliers où les particules peuvent être sphériques ou en forme de plaque irrégulière [84,217].

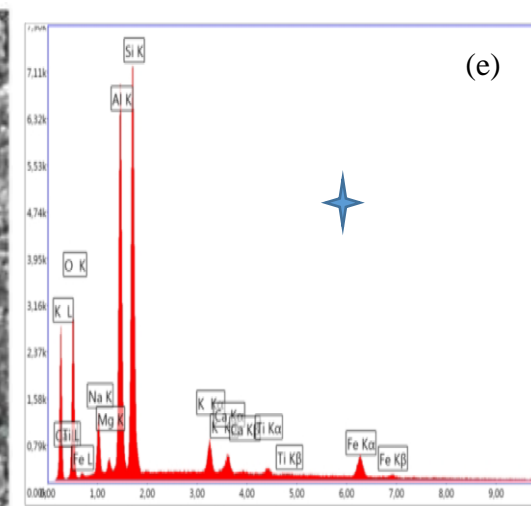
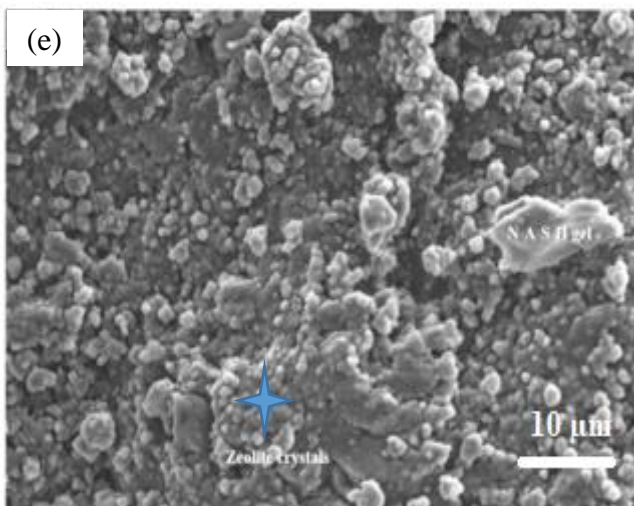
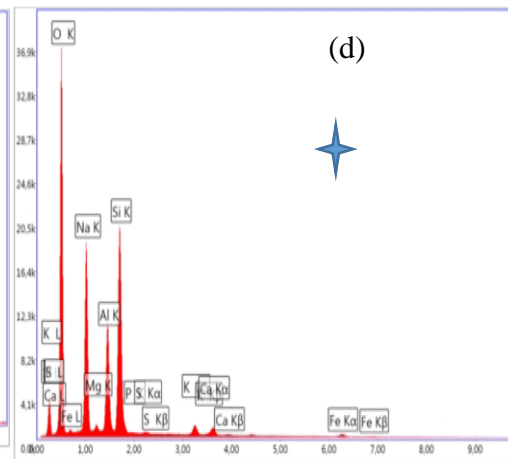
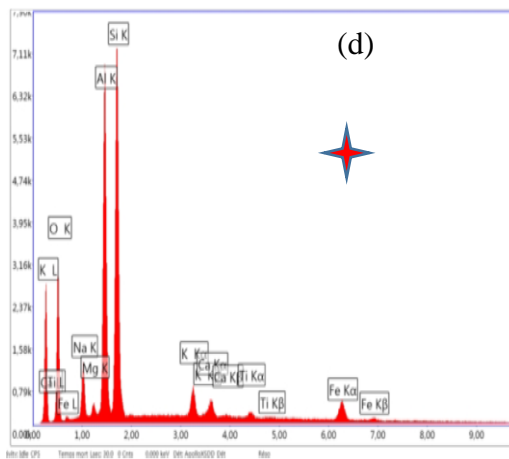
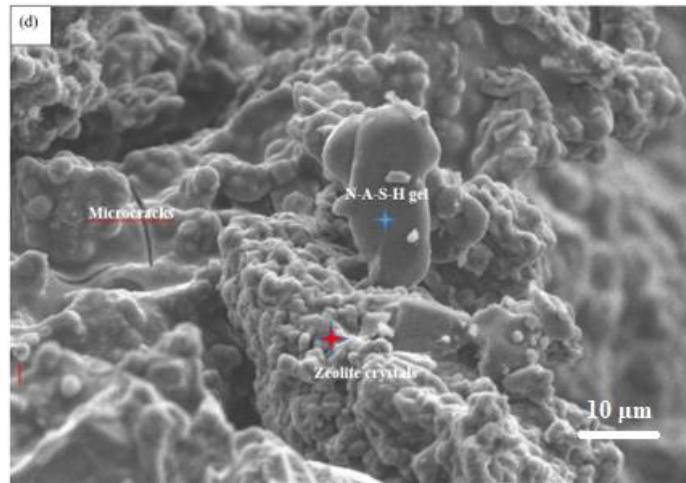
Les spectres EDX montrent des pics dominants de Na, Si, Al et O, qui sont les constituants élémentaires principaux du gel géopolymère N-A-S-H. La Figure IV-9 (d) montre la formation d'un gel riche en Na avec un rapport Na/Al de 2,28, qui provoque un effet de blocage sur l'accélération de la synthèse du géopolymère, et peut impliquer une moindre résistance à la compression [77,218]. La Figure IV-9 (e) révèle l'apparition de nanocristaux, principalement composés de Si, Al et Na, avec un ratio Si/Al et Na/Si de 1,22 et 0,23 respectivement, qui sont des

Chapitre IV : Etude comparative des propriétés physico-chimiques et mécaniques des pâtes géopolymères produites à base de poudres pré-géopolymères obtenues par mécanosynthèse avec celles des pâtes produites par la méthode classique.

ratios caractéristiques de la composition des zéolites [84,86,219], confirmant les résultats trouvés par DRX.



Chapitre IV : Etude comparative des propriétés physico-chimiques et mécaniques des pâtes géopolymères produites à base de poudres pré-géopolymères obtenues par mécanosynthèse avec celles des pâtes produites par la méthode classique.



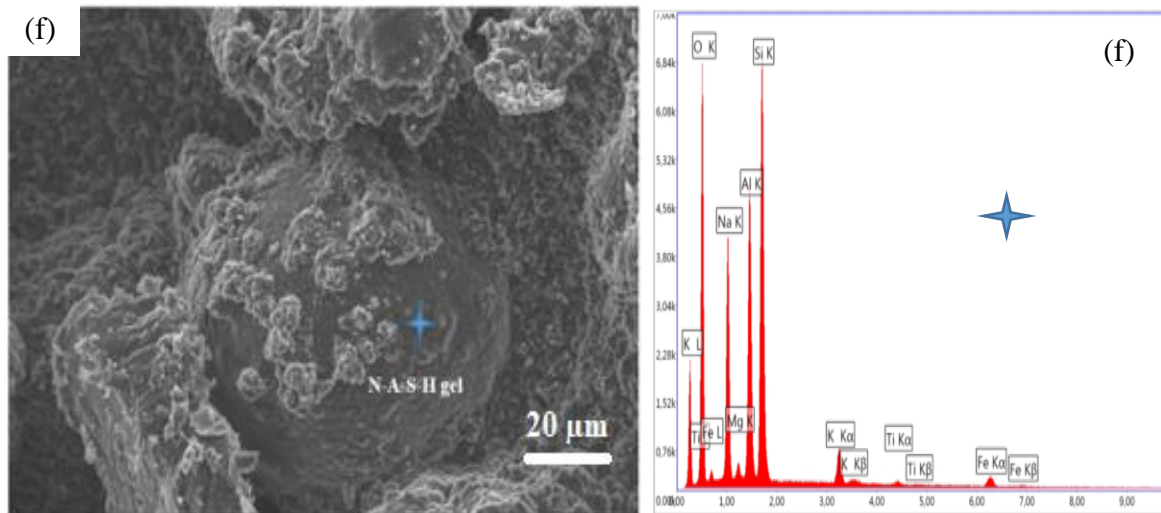
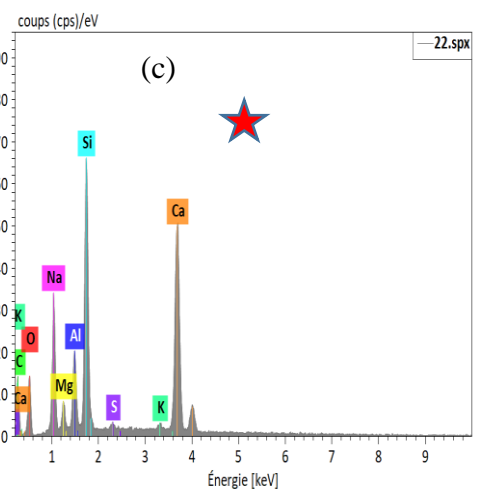
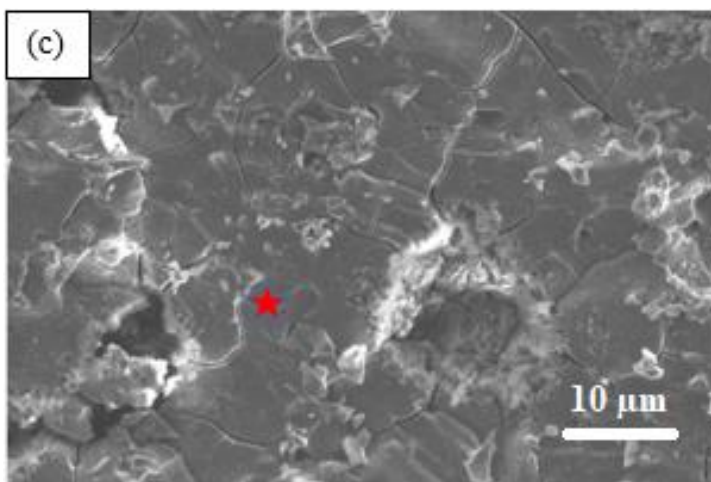
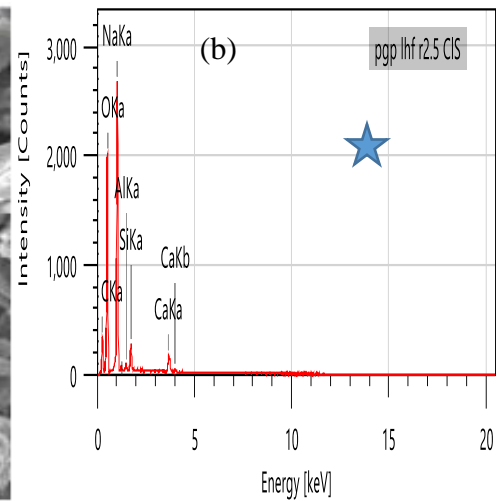
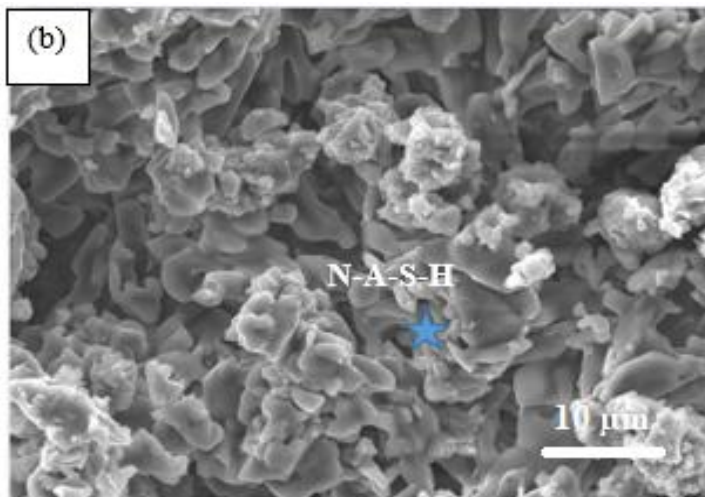
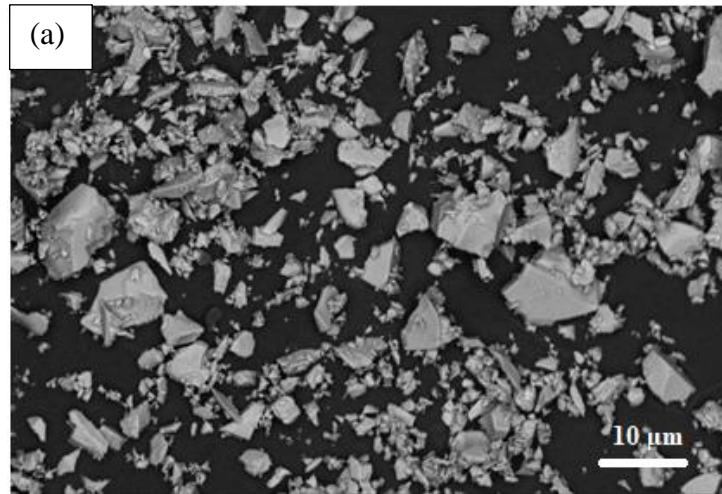


Figure IV-9 : Micrographies avec analyse EDX des échantillons (a) CV brutes, (b) PâteGPGP-CV-R2,5-5-Cl, (c) PâteGP-CV-R2,5-5min-400rpm, (d) PâteGP-CV-R2,5-10min-400rpm, (e) PâteGP-CV-R4-10min-400rpm ET (f) PâteGP-CV-R8-15min-400rpm.

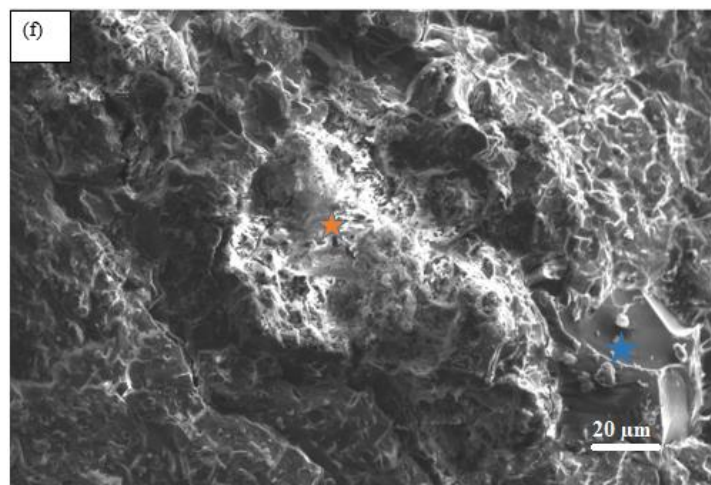
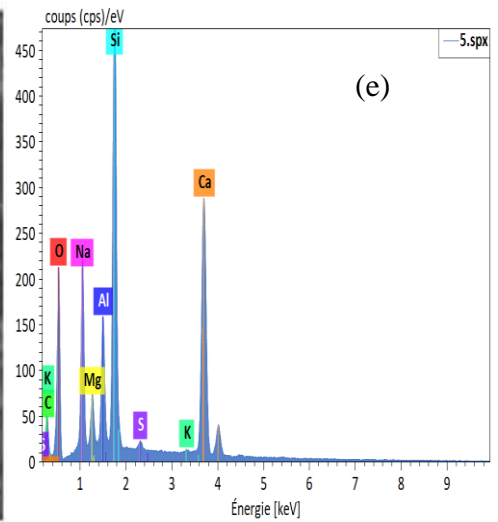
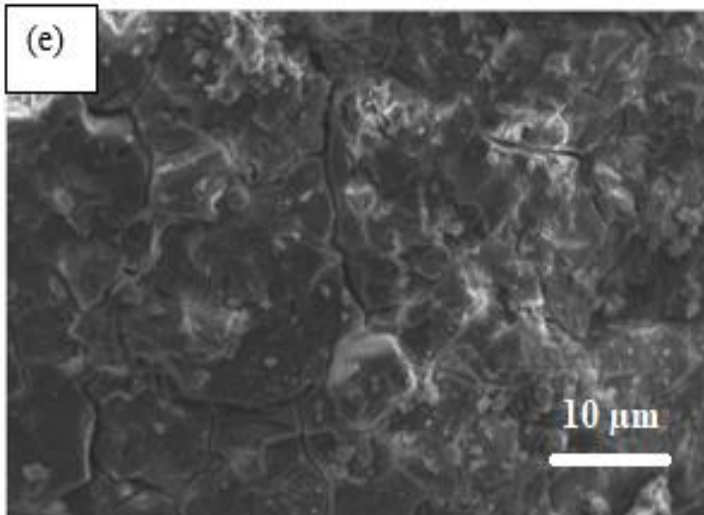
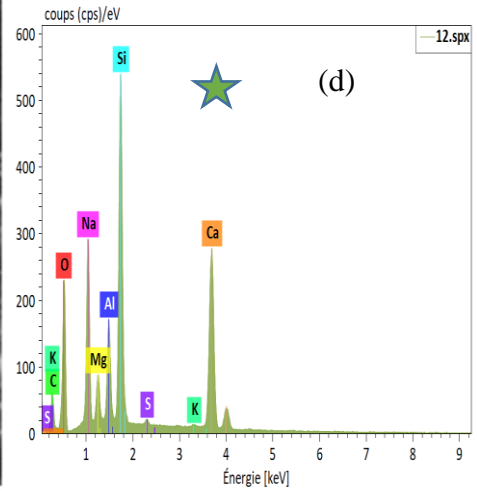
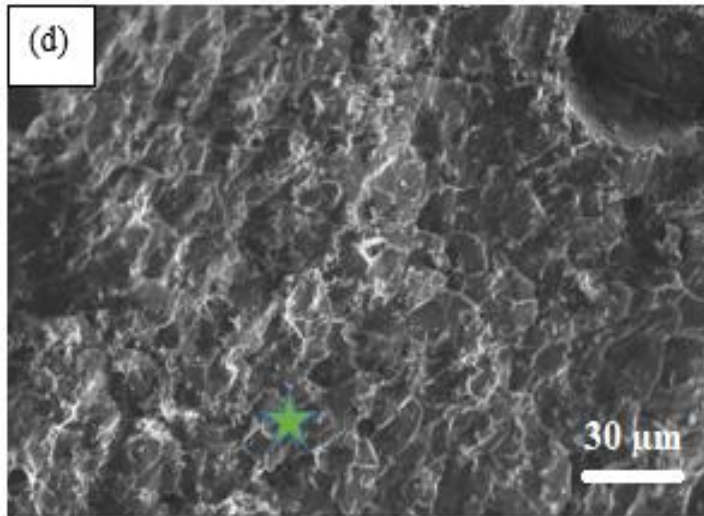
L'image MEB du laitier de haut fourneau (Figure IV-10 (a)) montre que ce dernier est constitué de grains de forme conchoïdale. Les grains de laitier apparaissent avec un aspect lisse et une distribution granulométrique assez large.

Les échantillons à base de LHF mettent en évidence une microstructure plus dense et homogène. L'échantillon produit par méthode classique (Figure IV-10 (a)) montre une homogénéité et une microstructure sous forme de gel dense continu, qui est caractéristique du gel géopolymère N-A-S-H [198,220]. L'analyse EDX met en relief un plus haut pourcentage des éléments Na, Al et des traces de Ca, confirmant ainsi la prédominance du gel N-A-S-H et une coexistence avec le C-S-H [175,200,208,221]. Ce résultat indique que le LHF brut a été totalement dissout dans la solution alcaline, induisant un meilleur taux de géopolymérisation.

Les échantillons PâteGP-LHF-R2,5-3min-400rpm (Figure IV-10 (b)), PâteGP-LHF-R2,5-5min-400rpm (Figure IV-10 (b)) et PâteGP-LHF-R2,5-5min-200rpm (Figure IV-10 (c)) révèlent un caractère plutôt similaire. On note une morphologie plus compacte en augmentant le temps de broyage de 3 à 5 minutes. L'analyse EDX met en évidence une augmentation des pourcentages des éléments Na^+ et Ca^{2+} pour les échantillons broyés 5 minutes avec une prédominance de Na par rapport à l'échantillon broyé 3 minutes. Cela indique un meilleur taux de N-A-S-H et une coexistence avec des entités C-S-H et C-A-S-H. La présence de l'élément Mg met en évidence la présence de l'hydrotalcite, confirmant ainsi les résultats trouvés par DRX.



Chapitre IV : Etude comparative des propriétés physico-chimiques et mécaniques des pâtes géopolymères produites à base de poudres pré-géopolymères obtenues par mécanosynthèse avec celles des pâtes produites par la méthode classique.



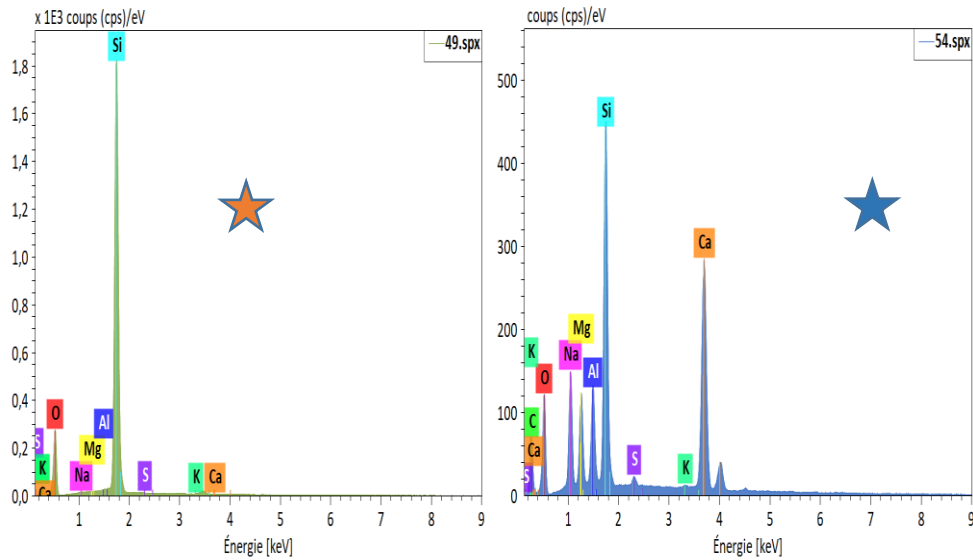


Figure IV-10 : Micrographies avec analyse EDX des échantillons (a) LHF brut, (b) PâteGPGP-LHF-R2,5-ClS, (c) PâteGP-LHF-R2,5-3min-400rpm, (d) PâteGP-LHF-R2,5-5min-400rpm, (e) PâteGP-LHF-R2,5-5min-200rpm et (f) PâteGP-LHF-R8-5min-400rpm.

L'observation du MK flash (Figure IV-11 (a)) par microscopie électronique met en évidence une morphologie assez diversifiée de tailles très hétérogènes, majoritairement faibles. Si on fait un grossissement plus important, on observe une microstructure sous forme de feuillets collés entre eux. Ces observations sont en accord avec ce qui est rapporté dans la littérature sur la microstructure des MK [222].

Les pâtes géopolymères à base de MK montrent l'apparition d'une structure dense continue caractéristique des gels géopolymères. L'échantillon PâteGP-MK-CK0,5-3min-400rpm (Figure IV-11 (b)) montre en EDX un pourcentage important en élément K, indiquant ainsi la formation d'un réseau K-A-S-H caractéristique des géopolymères à base de potassium. Un faible taux en Ca apparaît, indiquant l'existence de C-S-H en faible quantité observée par DRX, montrant des pics de petites intensités du C-S-H. L'échantillon PâteGP-MK-CN1-3min-400rpm (Figure IV-11 (c)) montre un taux important de Na, Al et des traces de Ca, confirmant ainsi la création d'un réseau N-A-S-H en parallèle de C-S-H.

Chapitre IV : Etude comparative des propriétés physico-chimiques et mécaniques des pâtes géopolymères produites à base de poudres pré-géopolymères obtenues par mécanosynthèse avec celles des pâtes produites par la méthode classique.

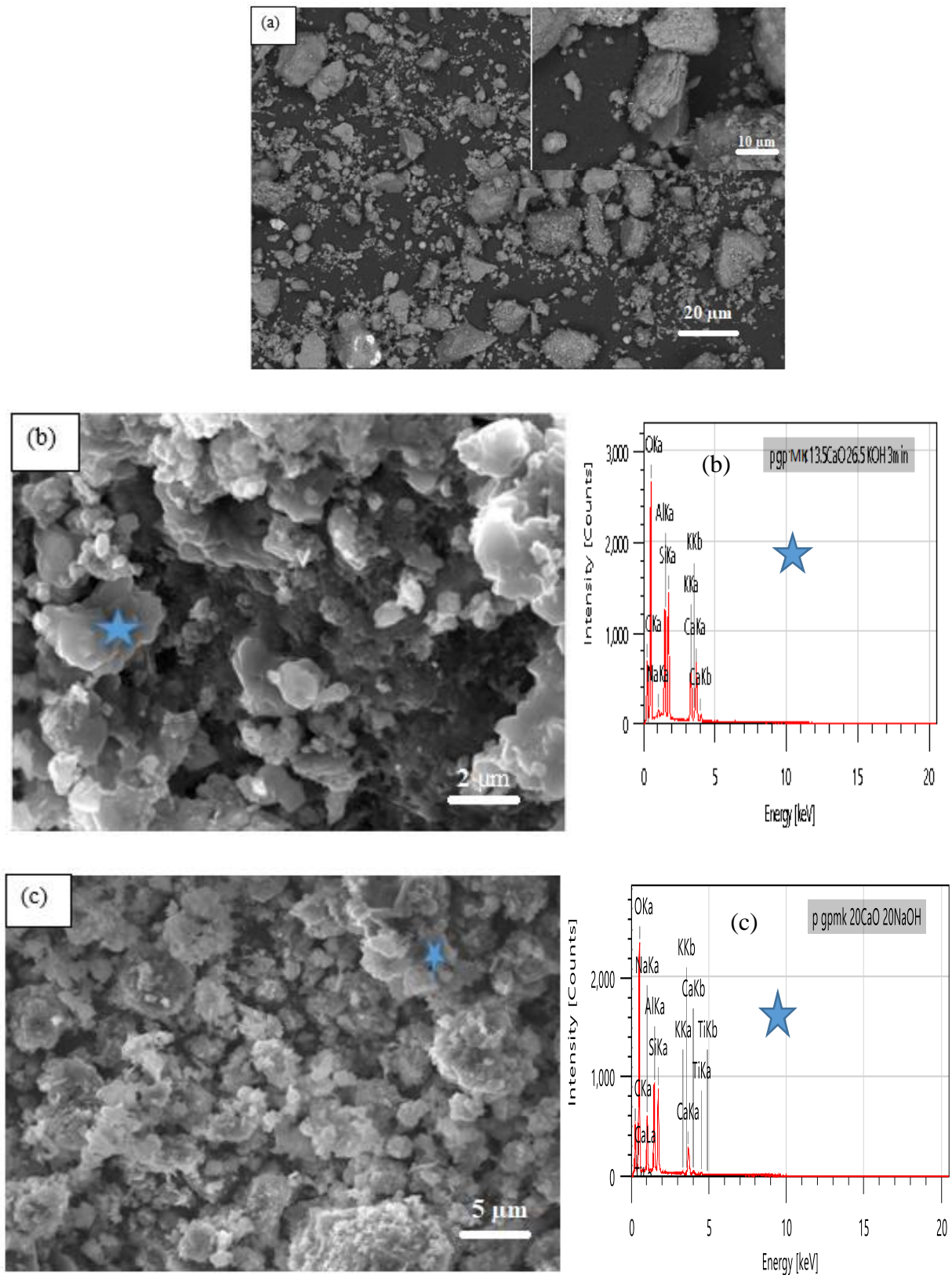
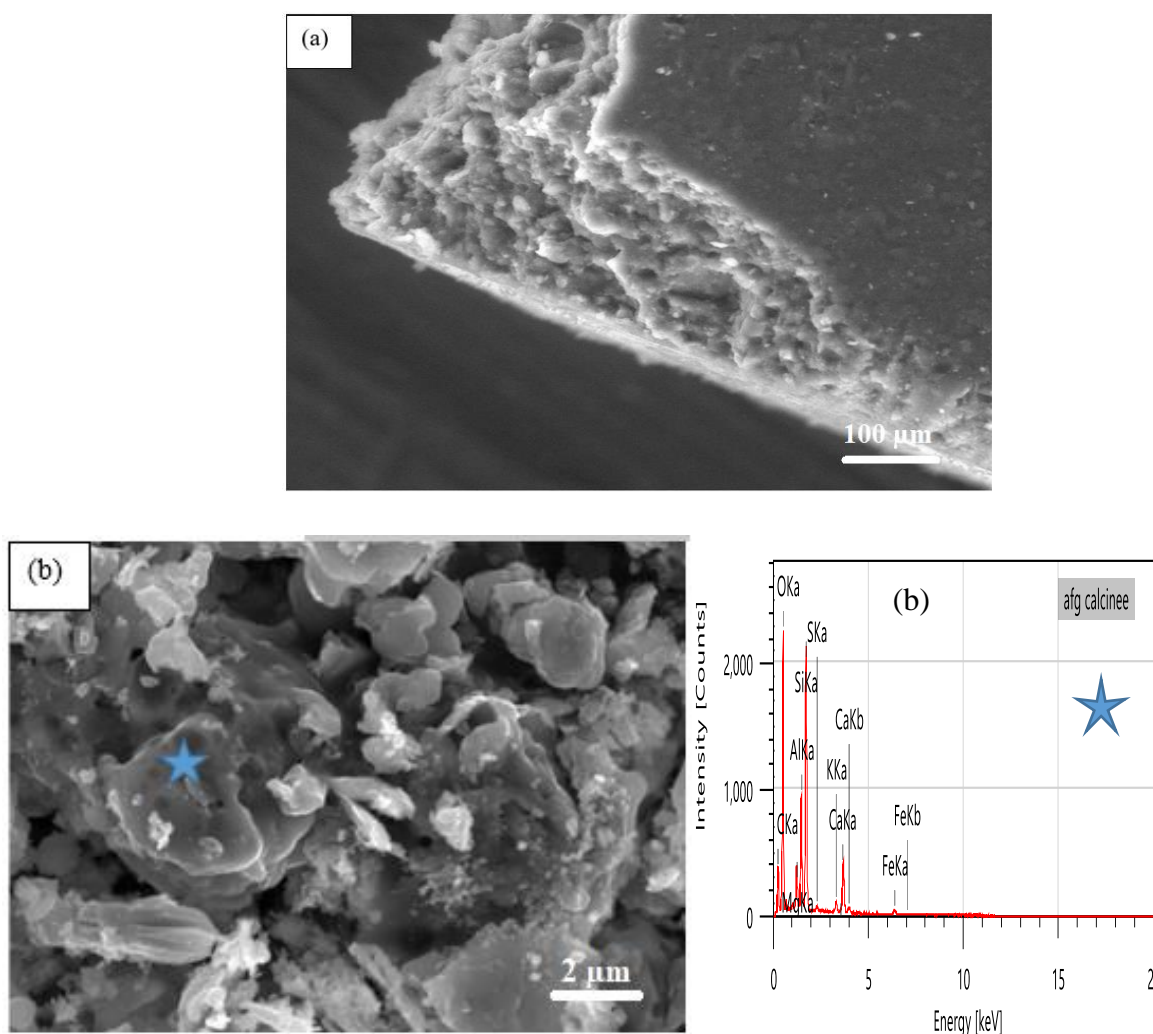


Figure IV-11 : Micrographies avec analyse EDX des échantillons (a) MK brut, (b) PâteGPGP-MK-CK0,5-3min-400rpm et (c) PâteGPGP-MK-CN1-3min-400rpm.

Chapitre IV : Etude comparative des propriétés physico-chimiques et mécaniques des pâtes géopolymères produites à base de poudres pré-géopolymères obtenues par mécanosynthèse avec celles des pâtes produites par la méthode classique.

Les micrographies de l'argile de Fès (Figure IV-12 (a)) montrent que celle-ci a une microstructure de feuillets argileux de grande dimension. L'AFG calcinée (Figure IV-12 (b)), révèle une microstructure plus hétérogène, indiquant ainsi l'amorphisation induite par le traitement thermique à 800 °C. L'analyse par EDX souligne que l'AFG est constituée principalement de Si, Al, K et Ca, confirmant ainsi ce qui a été détecté par FRX.

Les échantillons géopolymères produits à base d'AFG (Figure IV-12 (c et d)), produits par mécanosynthèse, montrent l'apparition d'une microstructure dense et continue. L'analyse EDX met en évidence l'existence de K, Si, Al et Ca, prouvant ainsi une coexistence des réseaux K-A-S-H et C-S-H et C-A-S-H, avec une prédominance du gel K-A-S-H suite au fort pourcentage de l'élément K dans les pâtes géopolymères produites.



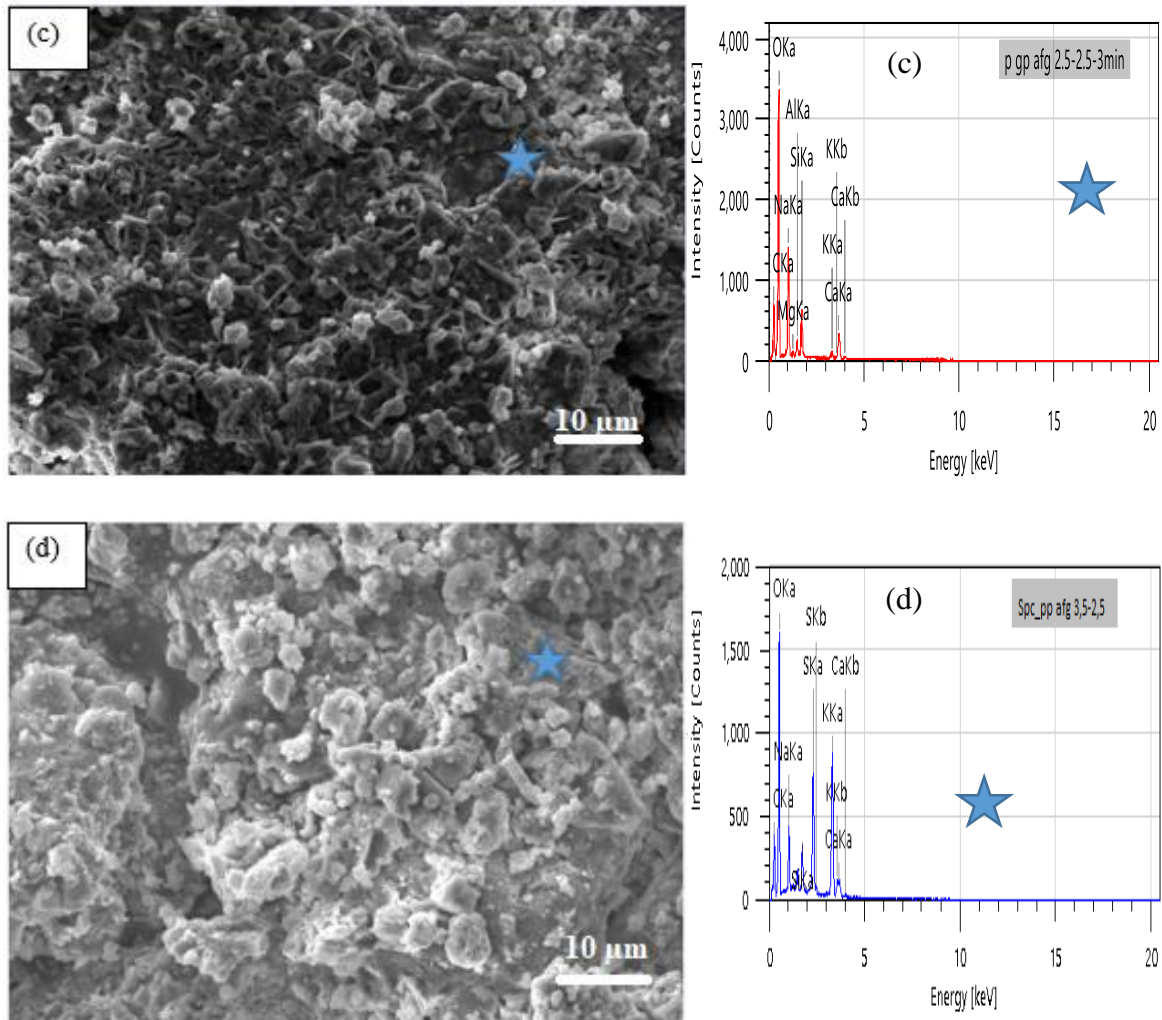


Figure IV-12 : Micrographies avec analyse EDX des échantillons (a) AFG brute, (b) AFG brute calcinée, (c) PâteGP-AFG-R2,5-2,5-3min-400rpm, (d) PâteGP-AFG-R 3,5-2,5-3min-400rpm.

6. Résistance mécanique des pâtes géopolymères

Les matériaux synthétisés ont été soumis à des tests de résistance à la compression et à la flexion après 7 et 28 jours de durcissement à 20 °C et 50 % d'humidité relative.

Les résultats d'écrasement des échantillons à base de CV sont présentés dans la Figure IV-13 (a, b, c, d). Les échantillons conventionnels PâteGP-CV-R2,5-CIs, PâteGP-CV-R4-CIs et PâteGP-CV-R8-CIs (Figure IV-13 (a)) présentent des valeurs de résistance à la compression de 15,2, 12,5 et 11,3 MPa après 7 jours de durcissement respectivement et atteignent 21,5, 15,5 et 12 MPa après 28 jours de durcissement.

Chapitre IV : Etude comparative des propriétés physico-chimiques et mécaniques des pâtes géopolymères produites à base de poudres pré-géopolymères obtenues par mécanosynthèse avec celles des pâtes produites par la méthode classique.

Les valeurs de résistance à la compression des échantillons PâteGP-CV-R2,5-5min-400rpm, PâteGP-CV-R4-5min-400rpm et PâteGP-CV-R8-5min-400rpm sont respectivement de 20,8, 7,1 et 0,8 MPa après 7 jours de cure et atteignent 26,5, 15,4 et 2,1 MPa après 28 jours. Les échantillons PâteGP-CV-R2,5-10min-400rpm, PâteGP-CV-R4-10min-400rpm et PâteGP-CV-R8-10min-400rpm (Figure IV-13 (b)) ont des valeurs de résistance à la compression de 3,3, 13,6 et 1,5 après 7 jours de cure respectivement et de 12,8, 19,1 et 2,3 MPa après 28 jours de cure, comme le montre la Figure IV-13 (c).

Les valeurs de résistance à la compression des mêmes échantillons broyés pendant 15 min sont de 14,7, 12,2 et 28,1 MPa pour 7 jours de cure et atteignent 20,8, 12,5 et 30 MPa après 28 jours de cure respectivement. Par conséquent, PâteGP-CV-R2,5-CIs, PâteGP-CV-R2,5-5min-400rpm, PâteGP-CV-R4-10min-400rpm et PâteGP-CV-R8-15min-400rpm (Figure IV-13 (b)) donnent les meilleures valeurs de résistance à la compression pour chaque série d'échantillon. Ces résultats confirment la formation d'un réseau géopolymère : comme montré précédemment, les échantillons PâteGP-CV-R2,5-CIs et PâteGP-CV-R2,5-5min-400rpm tombent dans la zone géopolymère et les échantillons PâteGP-CV-R4-10min-400rpm et PâteGP-CV-R8-15min-400rpm sont proches de cette zone (cf. Figure IV-7 (a)).

Les échantillons PâteGP-CV-R2,5-10min-400rpm, PâteGP-CV-R4-5min-400rpm et PâteGP-CV-R8-5min-400rpm donnent des valeurs de résistance plus faibles (3,3, 7,1 et 0,8 MPa après 7 jours de cure). Ceci peut être expliqué par la présence intense de cristaux zéolitiques qui affectent la résistance à la compression. En particulier, l'existence intensive de zéolites diminue la résistance à la compression [86]. L'échantillon PâteGP-CV-R2,5-15min-400rpm confère une assez bonne résistance à la compression de 14,7 MPa après 7 jours, ce qui peut être justifié par la formation d'un réseau de gel amorphe observé par DRX. Cette observation a été confirmée par le suivi du déplacement de la bande Si-O-T qui a montré que cet échantillon se situe dans la zone du réseau de gel.

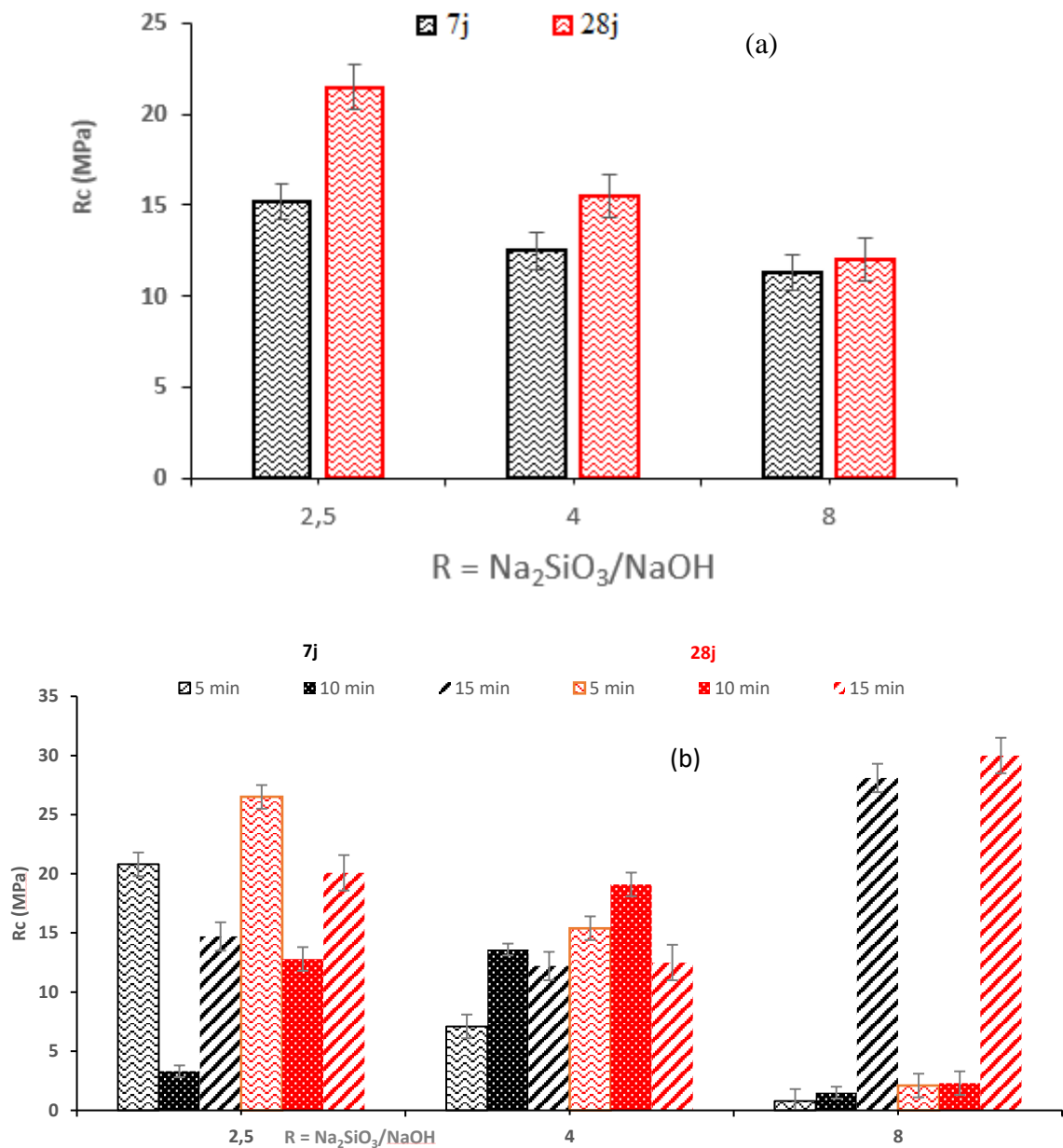


Figure IV-13 : Résistance à la compression des pâtes géopolymères à base de CV obtenues par la méthode (a) classique et (b) par mécanosynthèse à 7 et 28 jours de séchage.

Les échantillons à base de LHF (Figure IV-14 (a) et (b)) montrent de hautes résistances mécaniques. Pour les échantillons classiques, on note des résistances à la compression de 56 MPa, 51 et 45 MPa pour PâteGP-LHF-R2,5-Cl_s, PâteGP-LHF-R4-Cl_s et PâteGP-LHF-R8-Cl_s respectivement après 7 jours de cure.

Chapitre IV : Etude comparative des propriétés physico-chimiques et mécaniques des pâtes géopolymères produites à base de poudres pré-géopolymères obtenues par mécanosynthèse avec celles des pâtes produites par la méthode classique.

Les échantillons produits par mécanosynthèse montrent des résultats de compression moins bonnes que celles avec la méthode conventionnelle, allant de 19 jusqu'à 42 MPa. Pour les échantillons broyés à 400 tr/min, on note une meilleure résistance mécanique pour l'échantillon PâteGP-LHF-R2,5-5min-400rpm, une diminution de la vitesse de broyage a permis d'améliorer la résistance mécanique des échantillons, mais une augmentation des temps de broyage produit l'effet inverse. Ceci peut être relié à la granulométrie des poudres pré-géopolymères, qui met en évidence une agglomération des particules pour les vitesses et temps de broyage plus grands, ce qui ne permet pas une meilleure hydratation et ainsi une meilleure dissolution des entités formées pour créer le réseau géopolymère [133,160]. Pour les deux procédés de confection, le ratio $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ de 2,5 donne lieu aux meilleures performances mécaniques. La valeur de résistance optimale pour les échantillons mécanosynthétisés est enregistrée pour la formule PâteGP-LHF-R2,5-5min-200rpm à 7 jours de séchage dans les mêmes conditions. Les résultats de suivi IRTF *in situ* ont mis en évidence pour les échantillons à base de LHF une coexistence de deux réseaux différents : un Na-riche réseau (N-A-S-H = réseau géopolymère) et un Ca-riche réseau (C-S-H et/ou C-A-S-H), au vu du déplacement de la bande caractéristique Si-O-T (T=Si, Al) vers des nombres d'onde inférieurs puis supérieurs, respectivement.

Les échantillons PâteGP-LHF-R2,5-Cl et PâteGP-LHF-R2,5-min-200rpm avaient montré les valeurs de déplacement (Figure IV-6) vers les nombres d'onde inférieurs les plus importants, indiquant ainsi un degré de polymérisation plus important et donc un taux N-A-S-H plus important. L'échantillon PâteGP-LHF-R2,5-Cl continuait de se décaler vers le côté droit plus lentement dans le temps que celui produit par mécanosynthèse, indiquant ainsi un taux de géopolymérisation plus important. Ce comportement peut être dû à une meilleure dissolution du LHF dans la solution alcaline pour le produit classique que celui produit par mécanosynthèse [27,91,92,206,208]. Ceci justifie la meilleure résistance mécanique trouvée pour cet échantillon, suite à la forte teneur en N-A-S-H qui permet une meilleure amélioration de la résistance mécanique dans le temps, qui est justifiée avec une résistance à la compression d'environ 67 MPa après 28 jours de séchage.

Chapitre IV : Etude comparative des propriétés physico-chimiques et mécaniques des pâtes géopolymères produites à base de poudres pré-géopolymères obtenues par mécanosynthèse avec celles des pâtes produites par la méthode classique.

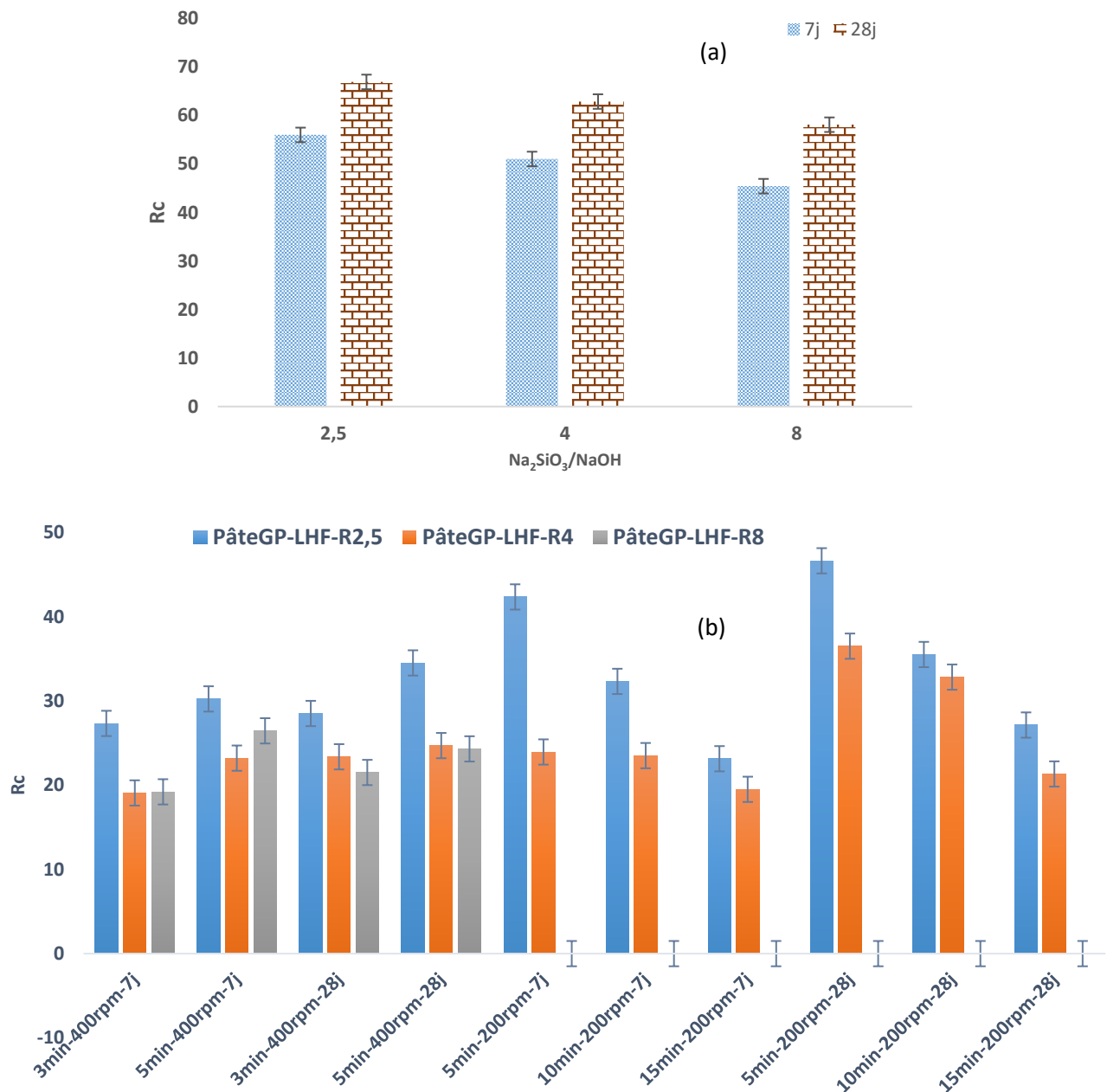


Figure IV-14 : Résistance à la compression des pâtes géopolymères à base de LHF obtenues par la méthode (a) classique et (b) par mécanosynthèse à 7 et 28 jours de séchage.

Les échantillons à base de MK (Figure IV-15) montrent des résistances mécaniques moyennes. Les échantillons à base de KOH ont donné lieu à de meilleures résistances mécaniques. Ceci est en accord avec ce qui a été rapporté dans la littérature par plusieurs chercheurs scientifiques [13,22,43]. Les meilleures performances mécaniques ont été enregistrées pour les échantillons

Chapitre IV : Etude comparative des propriétés physico-chimiques et mécaniques des pâtes géopolymères produites à base de poudres pré-géopolymères obtenues par mécanosynthèse avec celles des pâtes produites par la méthode classique.

PâteGP-MK-CK0,5-3min-400rpm et PâteGP-MK-CN1-3min400rpm, d'une valeur de 31,45 et 24,5 MPa respectivement pour les deux types d'activateur.

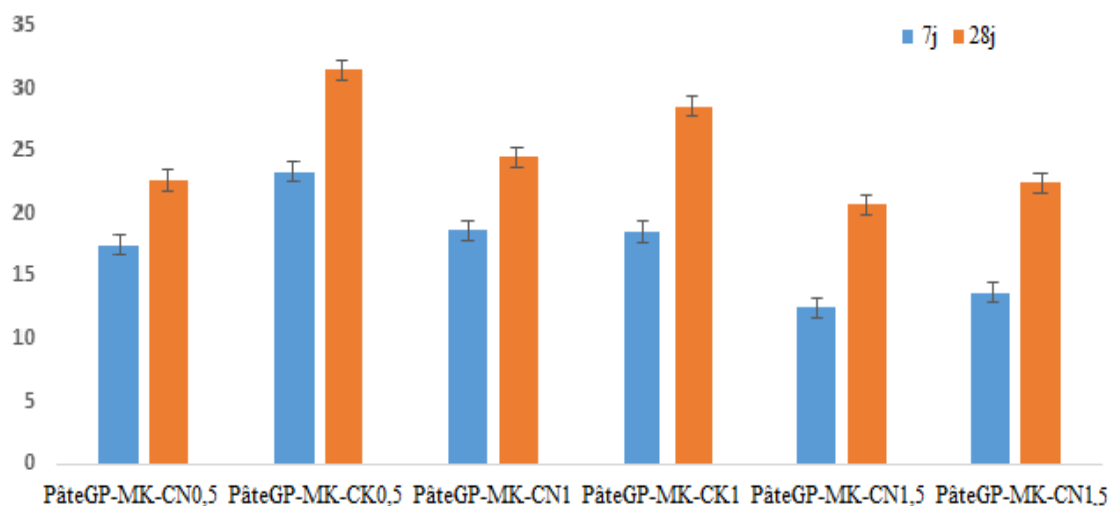


Figure IV-15 : Résistance à la compression des pâtes géopolymères à base de MK à 7 et 28 jours de séchage.

Les résistances mécaniques des pâtes géopolymères produites à base d'AFG sont représentées dans la Figure IV-16. On note une très faible résistance mécanique pour les échantillons classiques, ne dépassant pas 8 MPa pour toutes les formules à 7 jours de séchage.

Les argiles kaolinitiques sont les plus utilisées dans le domaine des géopolymères, grâce à leur structure T-O qui permet de les activer facilement avec un traitement thermique. Par contre, les autres différents minéraux argileux possédant une structure T-O-T, comme le cas de l'illite, sont considérés comme argiles très peu réactives [209], à cause de la difficulté rencontrée pour activer ce genre de minéraux. Ceci a été confirmé avec les analyses DRX et IRTF présentées dans les paragraphes au-dessus, montrant la persistance de cette phase après traitement thermique et activation alcaline.

Les échantillons obtenus par mécanosynthèse montrent des résistances mécaniques plus élevées que celles des échantillons produits par méthode classique. On note qu'un temps de broyage de 3 minutes montre de meilleures résistances à la compression. Ceci est en accord avec ce qui a été trouvé par granulométrie laser, qui met en évidence une forte agglomération des particules au-delà de 3 minutes de broyage des poudres pré-géopolymères à base d'argile. La valeur optimale des résistances à la compression est de 64,14 MPa et 12,49 MPa pour Pâte-GP-

AFG-R3,5-2,5-3min-400rpm et PâteGP-*AFG-R2,5-3,5-Cl*s, indiquant ainsi un énorme écart entre les deux méthodes de confection.

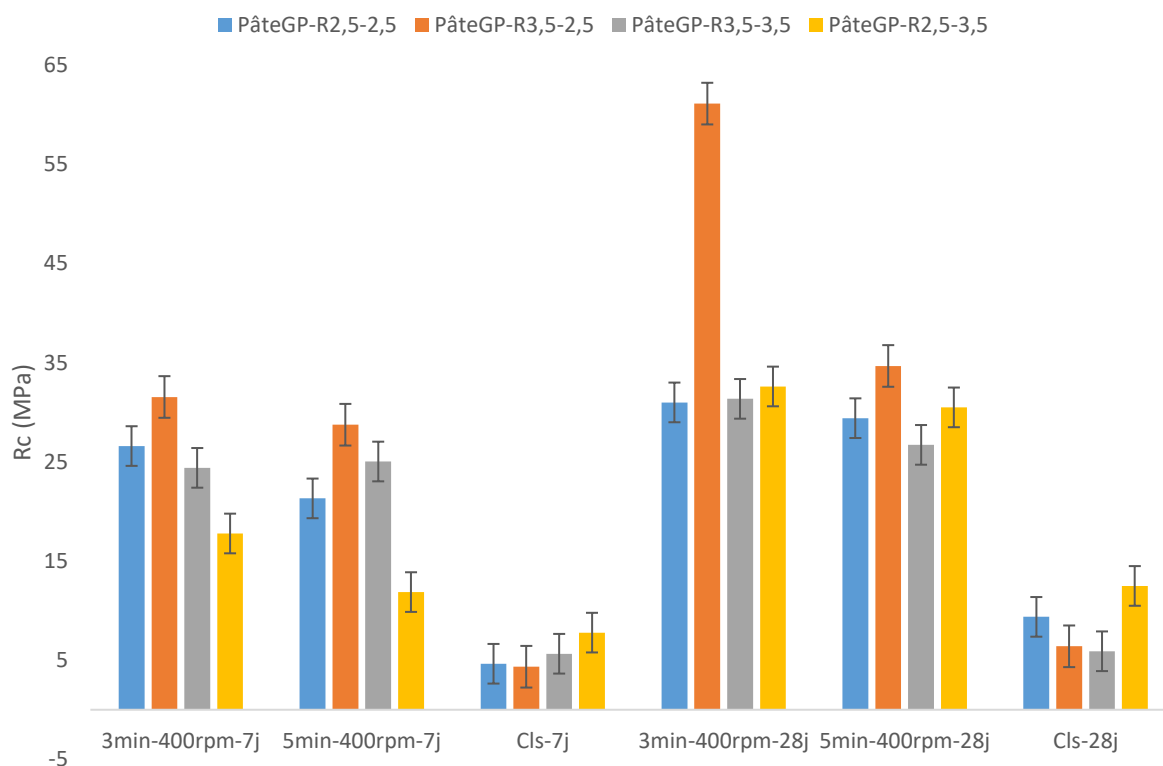


Figure IV-16 : Résistance à la compression des pâtes géopolymères à base d'AFG à 7 et 28 jours de séchage.

III. Confection des matériaux géopolymères par mécanosynthèse indirecte à base d'AFG

1. Caractérisation des pâtes géopolymères à base d'AFG produites par mécanosynthèse indirecte

1.1. Identification/quantification des phases minérales par DRX

Pour le cas de l'argile de Fès, nous avons testé le procédé de mécanosynthèse indirecte pour essayer d'améliorer la réactivité de l'argile illitique AFG. La formule qui a présenté les meilleures performances mécaniques a été choisie pour tester le procédé de mécanosynthèse indirecte.

Afin de comprendre l'effet de la mécanosynthèse indirecte sur les produits géopolymères, une analyse structurale et microstructurale des échantillons a été faite et les résultats sont présentés ci-dessous.

Les pâtes géopolymères (Figure IV-17) suivent la même tendance, montrant aussi une diminution des pics relatifs à l'illite. Les diagrammes DRX des échantillons broyés pendant 10, 15 et 30 minutes révèlent une diminution des intensités des pics des minéraux argileux et du quartz, associée à des effets d'élargissement significatifs. Les phases illite/muscovite montrent une diminution progressive de l'intensité de leurs pics et un élargissement accru avec l'augmentation du temps de broyage jusqu'à 15 minutes. Au-delà de 15 minutes de broyage, on note une remontée des intensités des pics I/M, traduisant une recristallisation de ces structures sous l'effet du broyage (cf. résultats Rietveld dans la Figure III-11). Ces résultats permettent de conclure que la mécanosynthèse indirecte a permis de créer des défauts cristallins dans la structure de la phase illitique, ce qui rend son activation thermique plus efficace et permet à ce traitement thermique d'amplifier ces défauts pour atteindre une amorphisation de cette phase [155,170].

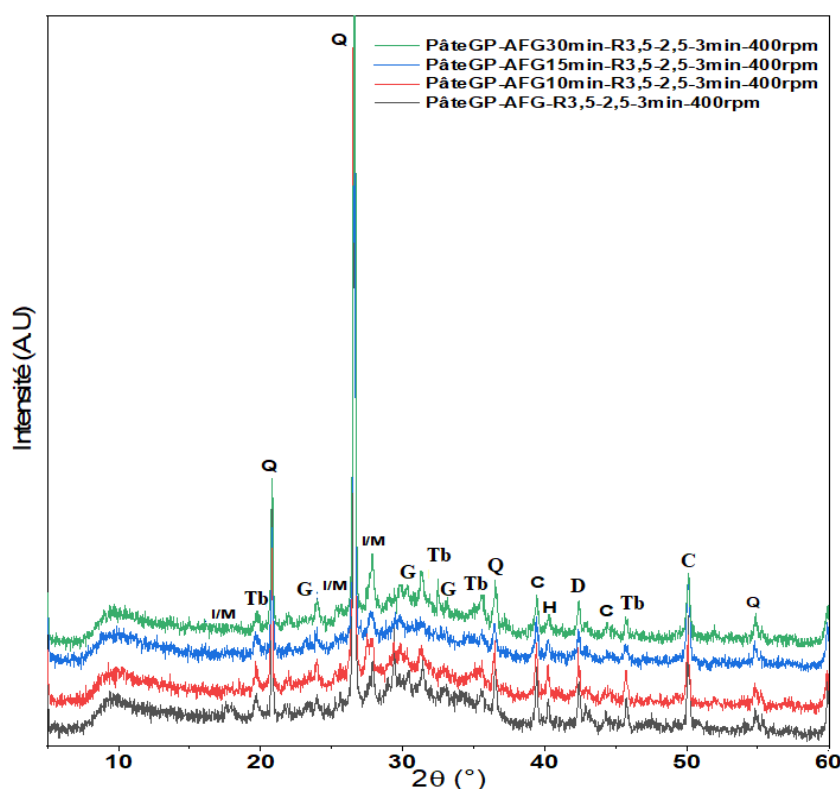


Figure IV-17 : Diffractogrammes des pâtes géopolymères produites par mécanosynthèse indirecte.

1.2. Suivi de la cinétique de réaction par spectroscopie infrarouge

Pour suivre l'effet du procédé de mécanosynthèse indirecte sur la cinétique de formation des matériaux géopolymères, les spectres d'un suivi infrarouge pour le cas de la formule PâteGP-

Chapitre IV : Etude comparative des propriétés physico-chimiques et mécaniques des pâtes géopolymères produites à base de poudres pré-géopolymères obtenues par mécanosynthèse avec celles des pâtes produites par la méthode classique.

AFG10min-R3,5-2,5-3min-400rpm sont illustrés dans la Figure IV-18. Le suivi de la position de la bande Si-O-T dans le temps est également exposé pour la même formule.

Le suivi infrarouge montre que la réaction de polycondensation pour l'échantillon produit par mécanosynthèse indirecte est plus rapide. Ceci est mis en évidence par une position de la bande Si-O-T à $t=0$ min, plus basse (913 cm^{-1}). Pour la PâteGP-*AFG10min-R3,5-2,5-3min-400rpm*, on constate également que la bande Si-O-T continue de se déplacer vers le côté droit dans le temps. L'échantillon produit par mécanosynthèse directe montre un comportement inverse dès les premières 30 minutes de la réaction. Ceci indique que le phénomène de substitution des éléments Si par Al se poursuit dans le temps [27,29,43,91,209].

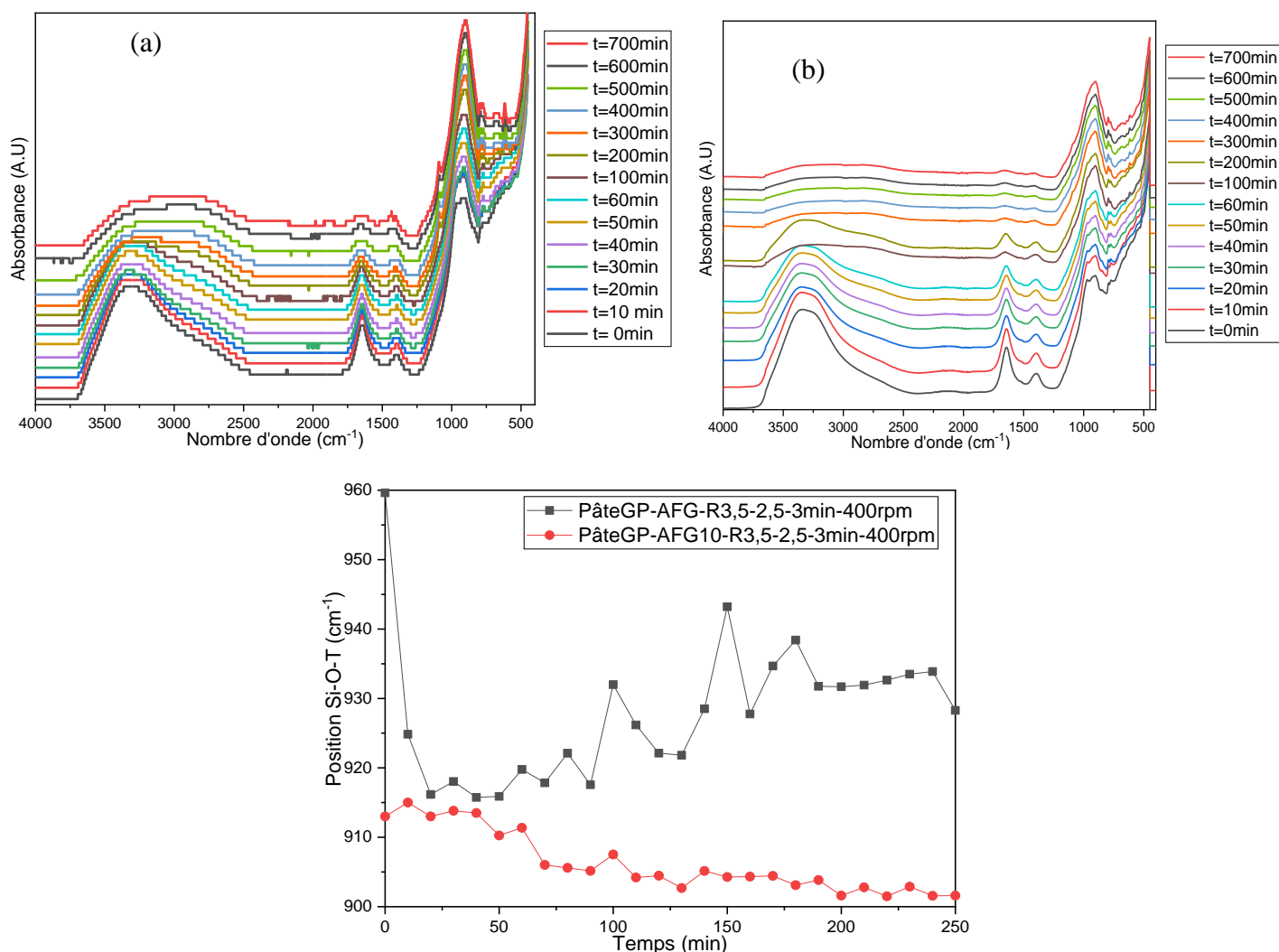
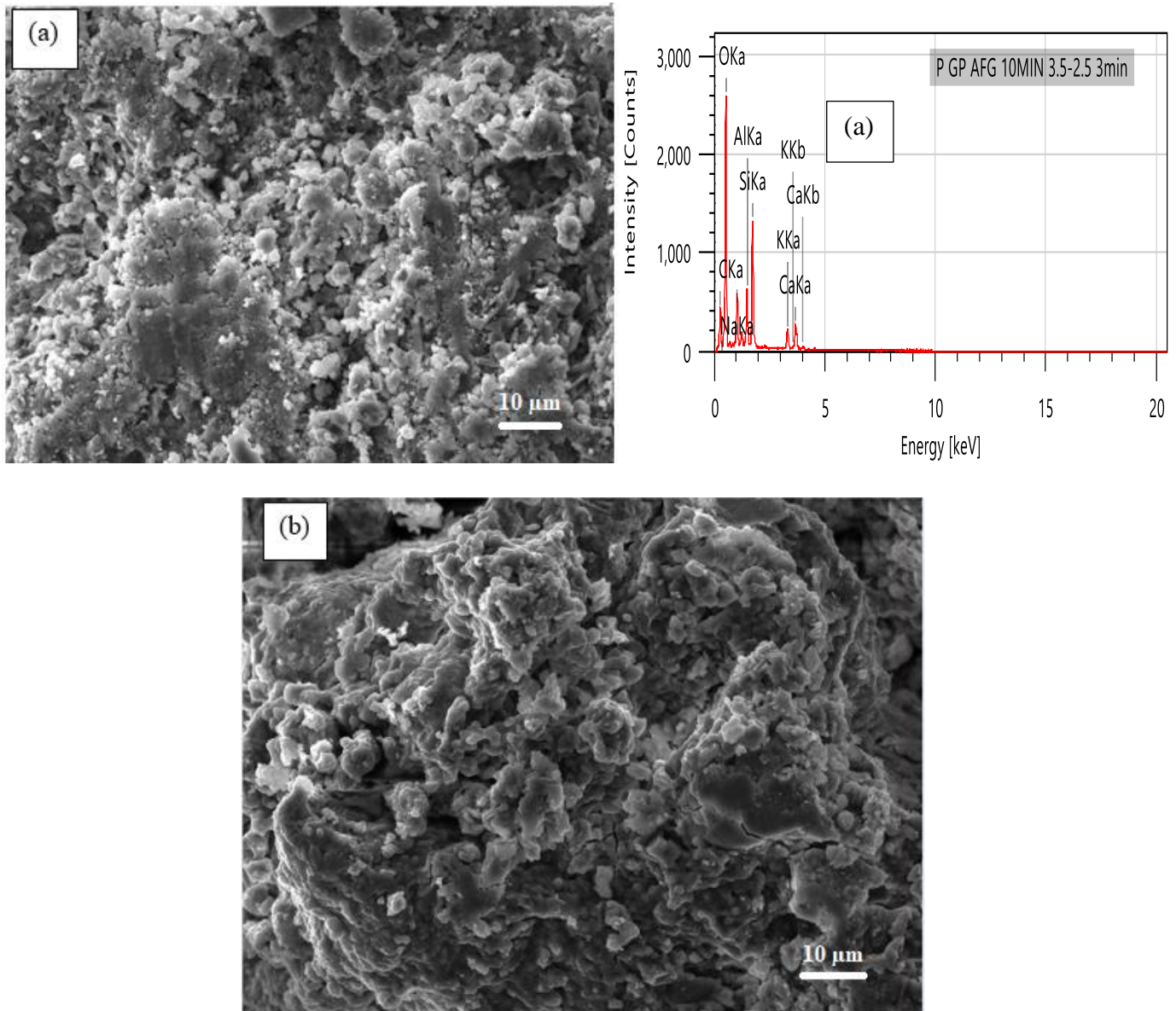


Figure IV-18 : Spectres des suivis infrarouges et suivi de la position Si-O-T en fonction du temps des échantillons (a) PâteGP-*AFG10min-R3,5-2,5-3mi-400rpm* et (b) PâteGP-*AFG-R3,5-2,5-3min-400rpm*.

1.3. Microstructure des pâtes géopolymères produites par mécanosynthèse indirecte (MEB)

Les images MEB de la Figure IV-19 montrent que la microstructure devient plus homogène et plus dense que ce qui a été remarqué pour la même formule par mécanosynthèse directe. Le broyage pendant 15 minutes met en évidence l'apparition de quelques défauts dans la microstructure, notamment des micro-fissures.



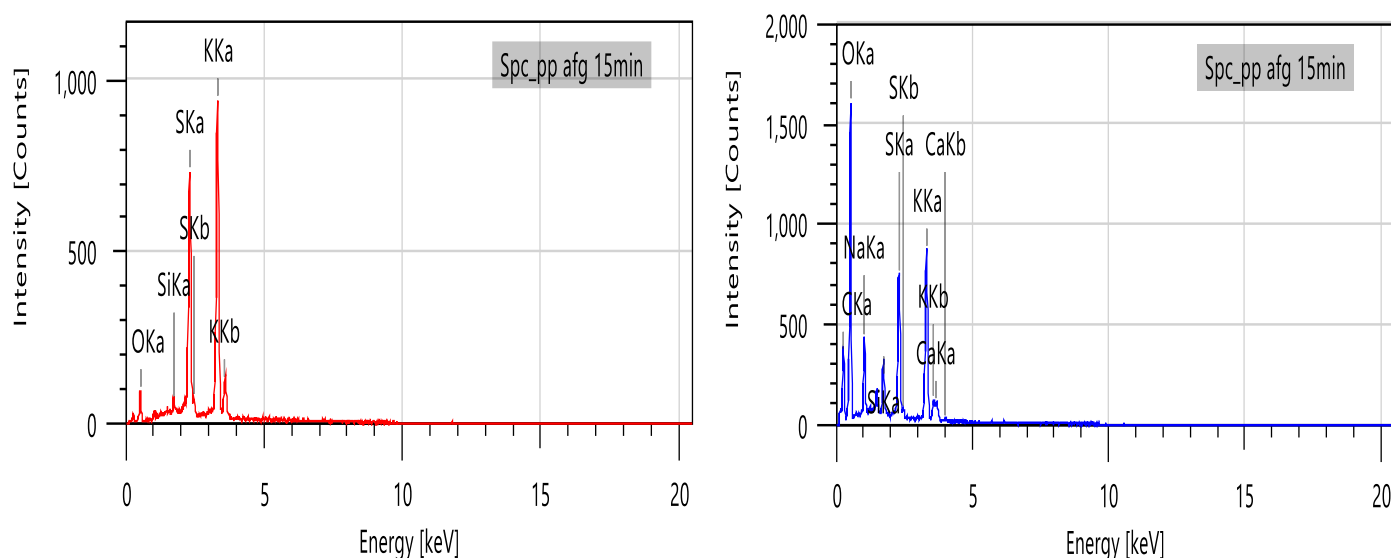


Figure IV-19 : Micrographie et analyse EDX des échantillons (a) PâteGP-AFG10min-R3,5-2,5-3min-400rpm et (b) PâteGP-AFG15min-R3,5-2,5-3min-400rpm.

1.4. Résistance à la compression

Les résultats mécaniques des pâtes géopolymères, confectionnées à base des PGP-AFG obtenues par mécanosynthèse indirecte, sont présentés dans la Figure IV-20.

En comparant les résultats, on note une augmentation de la résistance mécanique pour les temps de broyage de 10 et 15 minutes, atteignant 72,15 et 64,57 MPa, pour les échantillons PâteGP-AFG10min et PâteGP-AFG15min respectivement. Cela induit ainsi un gain de 20 MPa au bout de 7 jours de séchage pour la formule avec 10 minutes de broyage. Ce résultat peut être relié au plus grand taux d'amorphisation de la formule PGP montré dans la Figure III-13, atteignant 57,21 % pour la formule PGP-AFG10min-3,5-2,5-3min, suivie de la formule PGP-AFG15min-3,5-2,5-3min avec 41,76 % de taux d'amorphisation. La formule produite avec un broyage de 30 minutes montre la valeur d'amorphisation la plus faible (34,8 %), induisant ainsi une résistance mécanique plus faible [158].

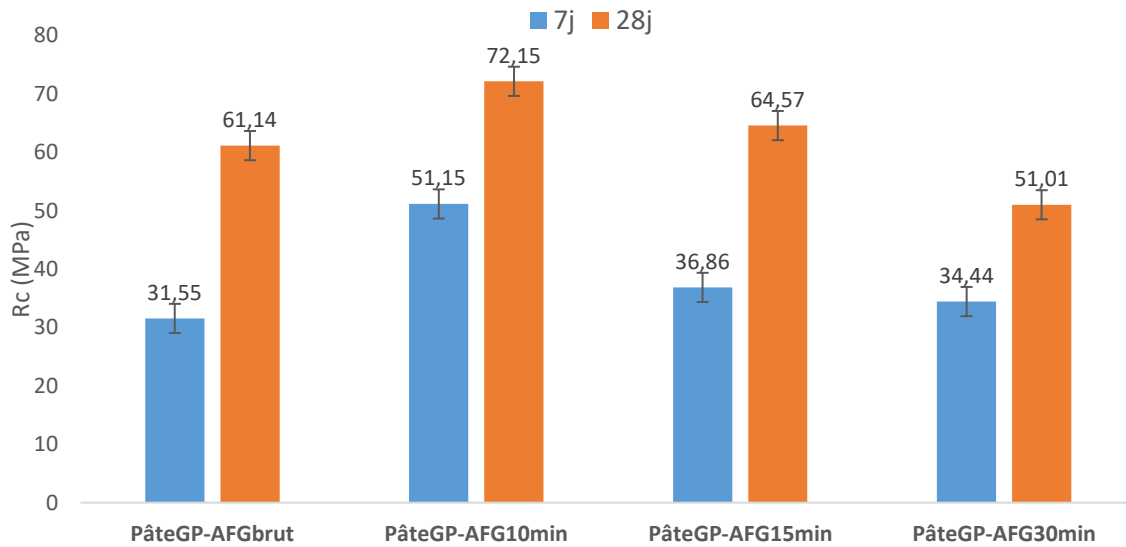


Figure IV-20 : Résistances à la compression des pâtes géopolymères produites par mécanosynthèse indirecte à 7 et 28 jours de séchage.

IV. Conclusion

Ce travail s'est concentré sur l'étude des propriétés physico-chimiques et mécaniques des pâtes géopolymères produites à partir des poudres pré-géopolymères. Une étude comparative de ces propriétés avec celles des géopolymères conventionnels a été menée.

L'analyse DRX a montré une certaine amorphisation induite par le broyage à haute énergie pour les échantillons produits par mécanosynthèse. L'apparition de nouvelles phases a été observée telles que des phases zéolitiques pour les échantillons à base de CV et des phases de tobermorite, géhlénite, C-S-H et C-A-S-H pour le LHF.

L'analyse IRTF *in situ* a démontré deux caractères différents selon le précurseur utilisé (riche ou pauvre en CaO) :

- Un déplacement vers le côté des nombres d'onde inférieurs a été enregistré pour les échantillons pauvres en CaO. Ce déplacement est caractéristique des réactions de substitution des éléments Si par Al pendant la réaction de géopolymérisation. Les échantillons produits par mécanosynthèse ont montré des valeurs de déplacement vers des nombres d'onde inférieurs plus importantes, indiquant un taux plus élevé de

substitution des liaisons Si-O-Si par des liaisons Si-O-Al sous l'effet du broyage à haute énergie,

- Un déplacement vers les nombres d'onde inférieurs suivi d'un retour aux nombres d'onde supérieurs. Ce comportement met en évidence la création d'un réseau géopolymère et d'un autre réseau différent simultanément, tels que les zéolites pour le cas des cendres volantes, les réseaux C-S-H et/ou C-A-S-H, tobermorite et gehlénite pour le cas du LHF et d'AFG.

Les tests des propriétés mécaniques ont révélé une amélioration apparente pour les échantillons produits à partir des PGP à base de CV. Pour le cas du LHF, les résistances mécaniques obtenues ont été moins bonnes que celles obtenues classiquement, suite à l'agglomération du LHF qui colle sur les jarres même à des petits temps de broyage. L'utilisation d'un agent de contrôle de broyage pourrait permettre de résoudre ce problème.

Le MK colle également directement dès son contact avec le métasilicate de sodium et l'hydroxyde alcalin dans les jarres. Ceci nous a menés à substituer le métasilicate par de la chaux vive. Les tests de géopolymères par méthode classique à base de MK et de chaux gonflent juste quelques minutes après le mélange et sont expansés directement. Pour les échantillons produits par mécanosynthèse, les résultats mécaniques atteignent jusqu'à 31 MPa après 28 jours de séchage, avec l'hydroxyde de potassium pour un rapport de CaO/KOH de 0,5.

Les résultats obtenus pour l'AFG montrent l'efficacité du procédé de mécanosynthèse indirecte, qui permet de pousser la réaction de géopolymérisation même à base de précurseurs les moins réactifs, comme l'illite. La mécanosynthèse indirecte a permis d'améliorer davantage la structure et les performances mécaniques, qui atteignent plus de 72 MPa après 7 jours de séchage contre 12,5 MPa par méthode classique.

Les résultats obtenus dans ce chapitre permettent de mettre en évidence l'efficacité du procédé de mécanosynthèse pour améliorer la réactivité des précurseurs et produire des PGP prêtes à l'emploi, faciles à transporter et à stocker. Celles-ci donnent lieu à des pâtes géopolymères avec une structure semblable à celle obtenue par la méthode classique, et des performances mécaniques améliorées.

Table des matières

I.	Introduction	164
II.	Essais de formulation des mortiers géopolymères	164
1.	Choix des formules	164
2.	Optimisation de formulation des mortiers géopolymères.....	165
3.	Caractérisation des mortiers géopolymères produits	166
3.1.	Identification des phases minérales par diffraction des rayons X	166
3.2.	Identification des liaisons chimiques par spectroscopie IRTF	168
3.3.	Détermination des propriétés mécaniques (flexion et compression).....	170
III.	Résultats sur les matériaux bitumineux à l'émulsion.....	171
1.	Caractérisation de l'émulsion fabriquée	171
1.1.	Indice de rupture : IREC « modifié »	171
1.2.	Viscosité	174
2.	Formulation des enrobés à l'émulsion.....	175
3.	Maniabilité des enrobés	177
4.	Tenue à l'eau des enrobés.....	178
5.	Résistance à l'orniérage des enrobés	179
IV.	Conclusion.....	182

I. Introduction

L'étude de faisabilité d'élaboration des poudres pré-géopolymères prêtes à l'emploi par mécanosynthèse, menée dans le chapitre III, a prouvé l'efficacité de ce procédé, donnant lieu à des pâtes géopolymères avec une structure semblable à celle obtenue par méthode classique, et des performances mécaniques intéressantes. Nous présentons ici deux applications de ces poudres pré-géopolymères, à savoir la confection de mortiers géopolymères et d'enrobés à l'émulsion. Ce chapitre est divisé en deux grandes parties :

- La première partie est consacrée aux essais de confection des mortiers géopolymères, en incorporant les poudres pré-géopolymères (PGP) à plusieurs rapports massiques PGP/SN (sable normalisé), pour optimiser la formulation. Les propriétés physico-chimiques et mécaniques des matériaux obtenus ont été déterminées,
- La deuxième partie présente les résultats d'essais de formulation des enrobés à l'émulsion, en incorporant la poudre pré-géopolymère à base de laitier, dont les pâtes ont présenté les meilleures performances, notamment mécaniques. En effet, la démarche a consisté à substituer le filler calcaire classiquement employé dans les enrobés à la PGP. Les résultats obtenus sur l'enrobé « géopolymère » ont été comparés à une formule de référence contenant du filler calcaire.

II. Essais de formulation des mortiers géopolymères

1. Choix des formules

Les poudres pré-géopolymères élaborées dans le chapitre III étant nombreuses (cf. Tableau III-1), une formule à base de chaque précurseur a été sélectionnée pour être incorporée dans les mortiers. Ce choix a été fait selon deux critères :

- La disponibilité du précurseur ainsi que la facilité de confection,
- Les performances mécaniques des pâtes suivant le précurseur considéré.

Les formulations ainsi choisies sont rappelées dans le Tableau V-1. Dans le cas des cendres volantes, deux formulations avaient montré de bonnes résistances mécaniques, à savoir celles avec le ratio $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ de 2,5 et 8, broyées pendant 5 et 15 minutes respectivement à 400 tr/min. La formule avec le rapport de 8 présente une structure pâteuse et n'est pas très pratique à intégrer dans les formulations de mortiers. Donc la formule PGP-CV-R2,5-5min-400rpm a été retenue.

Les pâtes confectionnées avec des PGP à base d'argile de Fès ont donné lieu aux meilleures résistances mécaniques, en comparaison avec les autres précurseurs, en particulier en employant le procédé de mécanosynthèse indirecte. Suite à la non disponibilité de la matière première, nous n'avons pas utilisé ce précurseur pour les applications à l'échelle mortier.

Tableau V-1 : Formulations de poudres pré-géopolymères choisies pour application aux mortiers.

Précurseur	ID de l'échantillon	Al-Si/AA	Na ₂ SiO ₃ ou CaO/NaOH ou KOH	Rc de la pâte (MPa)	
				7j	28j
CV	PGP-CV-R2,5-5min-400rpm	2,5	Na ₂ SiO ₃ /NaOH : 2,5	20,80	26,50
LHF	PGP-LHF-R2,5-5min-200rpm	2,5	Na ₂ SiO ₃ /NaOH : 2,5	42,33	46,62
MK	PGP-MK-CK0,5-3min-400rpm	4	CaO/KOH : 0,5	23,35	31,45

2. Optimisation de formulation des mortiers géopolymères

Plusieurs formulations de mortiers ont été testées en variant le rapport massique poudre pré-géopolymère/sable normalisé (PGP/SN) afin de trouver la composition optimale. Le rapport eau/PGP (E/PGP) a été fixé à 0,5. Les formulations ainsi que les différents ID des échantillons sont détaillées dans le Tableau V-2.

Tableau V-2 : Formulations et ID des mortiers produits.

Précurseur	ID de l'échantillon	Masse de PGP (g)	Masse de sable normalisé (g)	Rapport massique PGP/SN	Rapport massique E/PGP	
CV	MGP-CV-R0,3	450	1350	0,3	0,5	
	MGP-CV-R0,5	600	1200	0,5	0,5	
	MGP-CV-R1	900	900	1	0,5	
LHF	MGP-LHF-R0,3	450	1350	0,3	0,5	
	MGP-LHF-R0,5	600	1200	0,5	0,5	
	MGP-LHF-R1	900	900	1	0,5	
MK	KOH	MGP-MK-R0,3	450	1350	0,3	0,5
		MGP-MK-R0,5	600	1200	0,5	0,5
		MGP-MK-R1	900	900	1	0,5

3. Caractérisation des mortiers géopolymères produits

Tous les matériaux confectionnés ont été par la suite caractérisés par DRX et IRTF. Les résistances mécaniques ont été également déterminées à 7 jours et 28 jours de séchage à 20 °C et 50 % d'humidité relative.

3.1. Identification des phases minérales par diffraction des rayons X

La Figure V-1 montre les diffractogrammes des différents mortiers. Les mortiers à base de CV (Figure V-1 (a)) sont principalement constitués de quartz et quelques traces de mullite, qui sont déjà présents dans les structures du sable normalisé utilisé et des CV brutes. On note l'apparition des pics caractéristiques de sodalite à partir d'un ratio PGP/SN de 0,5, et leur intensité décroît lorsque ce ratio augmente. Comme déjà mentionné dans le chapitre III, la sodalite a été souvent rapportée dans la littérature comme étant une phase zéolitique, elle accompagne la réaction de géopolymérisation à base de cendres volantes de classe F [161,190].

Un ratio PGP/SN de 1 donne lieu à l'apparition d'un halo entre 20 et 39° (2 θ), indiquant ainsi l'existence d'un gel géopolymère N-A-S-H [9,70].

Les mortiers à base de LHF sont présentés dans la Figure V-1 (b). Nous notons également la prédominance du quartz, contenu dans le sable normalisé. L'apparition de la phase tobermorite a été enregistrée. Nous relevons une amorphisation qui devient plus importante à partir d'un ratio PGP/SN de 0,5, et qui atteint son maximum à un rapport de 1. Ceci est dû à la réaction de géopolymérisation, induite par l'incorporation de la PGP dans le mélange.

Les mortiers à base de MK (Figure V-1) montrent l'apparition de C-S-H ainsi que la présence d'un petit halo entre 25 et 35° (2 θ), confirmant la formation du réseau géopolymère (N-A-S-H). Ce halo atteint son maximum à un rapport PGP/SN de 1.

Les résultats de diffraction aux rayons X sont en accord avec ceux trouvés pour les pâtes géopolymères. En effet, la sodalite a été présente dans la structure de la pâte géopolymère à base de cendres volantes. La tobermorite a été détectée chez les pâtes géopolymères à base de laitier. Enfin, le C-S-H a été le seul composé formé lors de la réaction de géopolymérisation pour les pâtes à base de MK.

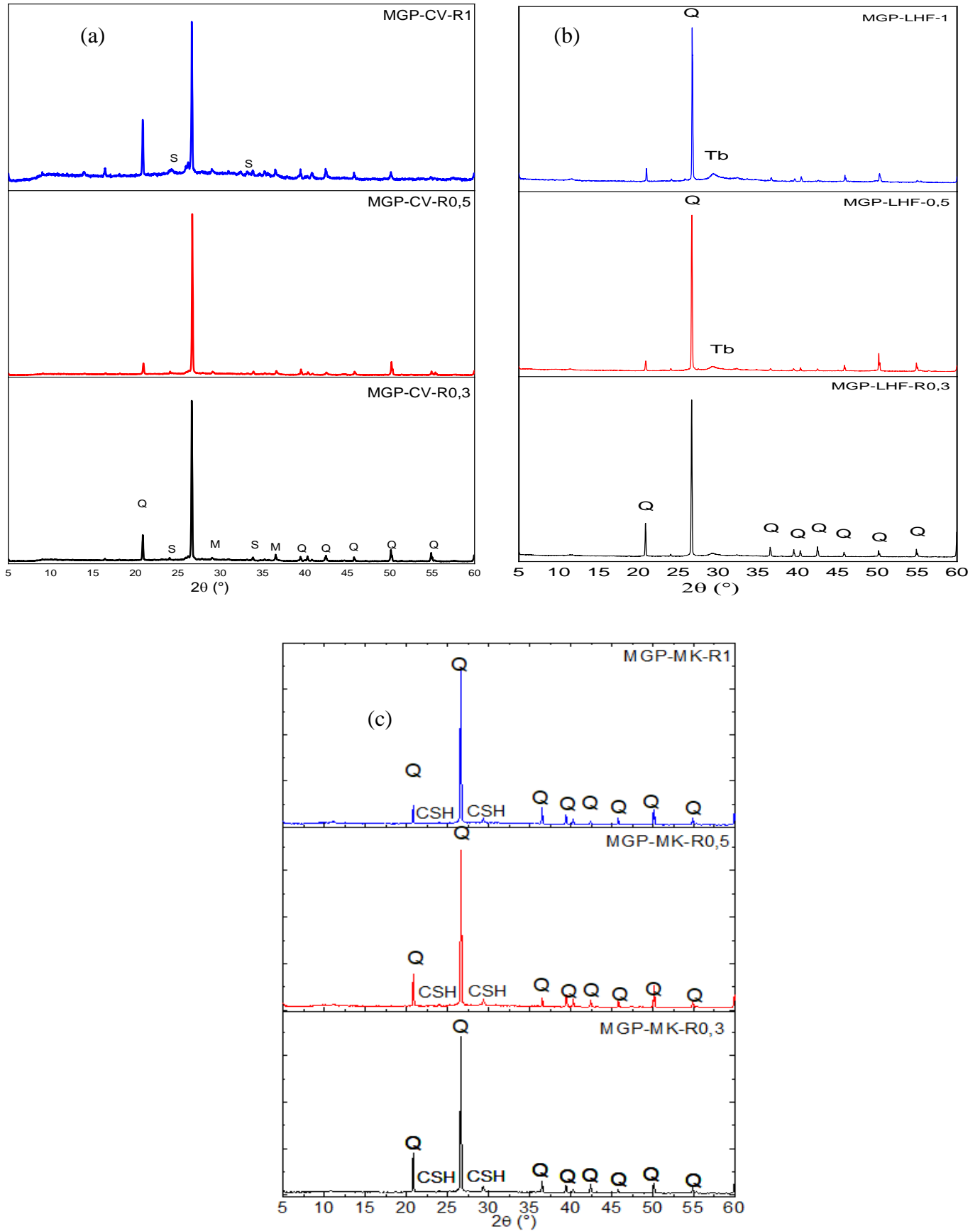


Figure V-1 : Diffractogrammes des MGP à base de CV (a), LHF (b) et MK (c).

3.2. Identification des liaisons chimiques par spectroscopie IRTF

La Figure V-2 montre les spectres infrarouges des mortiers géopolymères à base de CV (a), de LHF (b) et de MK (c). Nous notons les bandes principales à approximativement 3459, 3026, 2163, 1647, 1439, 991, 848 et 772 cm^{-1} pour les échantillons à base de CV (a), 3358, 2984, 1647, 1439, 1391, 936, 891, 653 et 563 cm^{-1} pour ceux à base de LHF (b) et 3405, 1650, 1419, 969, 872 et 695 cm^{-1} . La bande d'intensité distincte dans la région 936-991 cm^{-1} est associée à la vibration d'étirement asymétrique Si-O-T (T = Si, Al) pour tous les matériaux. Il est remarquable qu'avec l'augmentation du ratio PGP/SN, cette bande a tendance à se déplacer vers des nombres d'onde inférieurs. Ce décalage caractérise le phénomène de substitution des éléments Si par des éléments Al. Par ailleurs, plus le ratio PGP/SN augmente, plus l'intensité de cette bande (Si-O-T) augmente, atteignant son maximum de déplacement et d'intensité au ratio PGP/SN de 1 pour tous les matériaux. La variation d'intensité indique la variation de la longueur de chaîne moyenne des polymères d'aluminosilicate [27,91,206]. Plus cette bande augmente, plus la longueur de cette chaîne est importante.

Rees *et al.* [27,91] ont suivi le changement structural induit pendant les premières heures de formation du gel géopolymère par spectroscopie infrarouge. Plusieurs études publiées par ces auteurs montrent la relation entre l'intensité de la bande Si-O-T et le degré de géopolymérisation. Ils ont précisé, en complétant leurs études par plusieurs techniques d'analyses complémentaires, que plus cette bande monte en intensité, plus le degré de polymérisation monte, donnant lieu ainsi à une plus grande chaîne de monomères et donc un plus grand degré de géopolymérisation.

Une bande faible à environ 845 cm^{-1} a été observée, elle peut être attribuée à la vibration de flexion de la liaison Si-OH [26]. La bande à environ 760-772 cm^{-1} correspondrait à la phase cristalline du quartz dans tous les échantillons. D'autres bandes spectrales à environ 1450 cm^{-1} apparaissent dans tous les échantillons de géopolymères. Cette bande (1450 cm^{-1}) est attribuée à l'étirement asymétrique des carbonates. La petite bande à environ 695 cm^{-1} représente le groupe fonctionnel de AlO_2^- . La bande à 593 cm^{-1} indique la présence d'Al en coordination octaédrique.

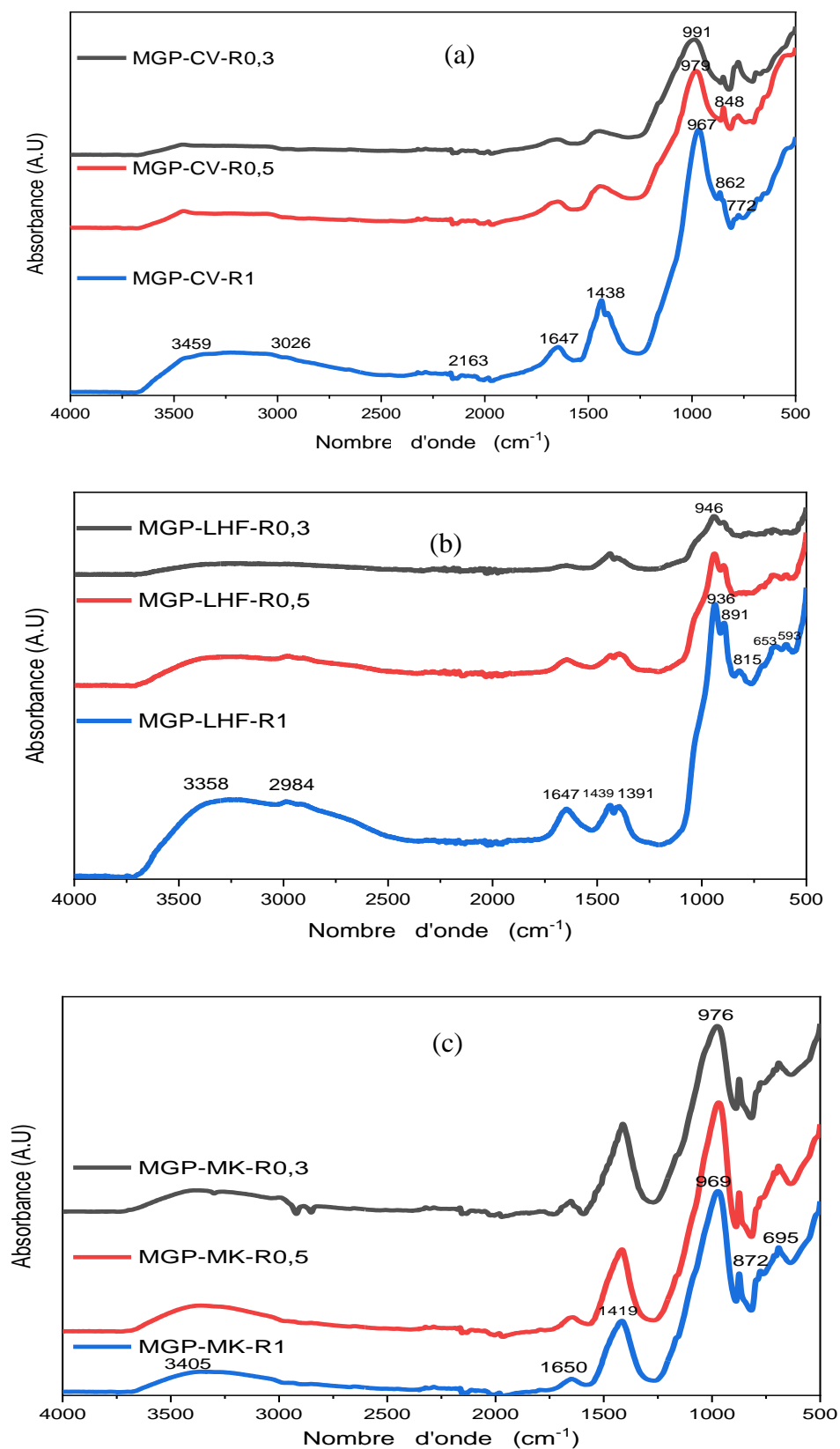


Figure V-2 : Spectres infrarouges des MGP à base de CV (a), LHF (b) et MK (c).

3.3. Détermination des propriétés mécaniques (flexion et compression)

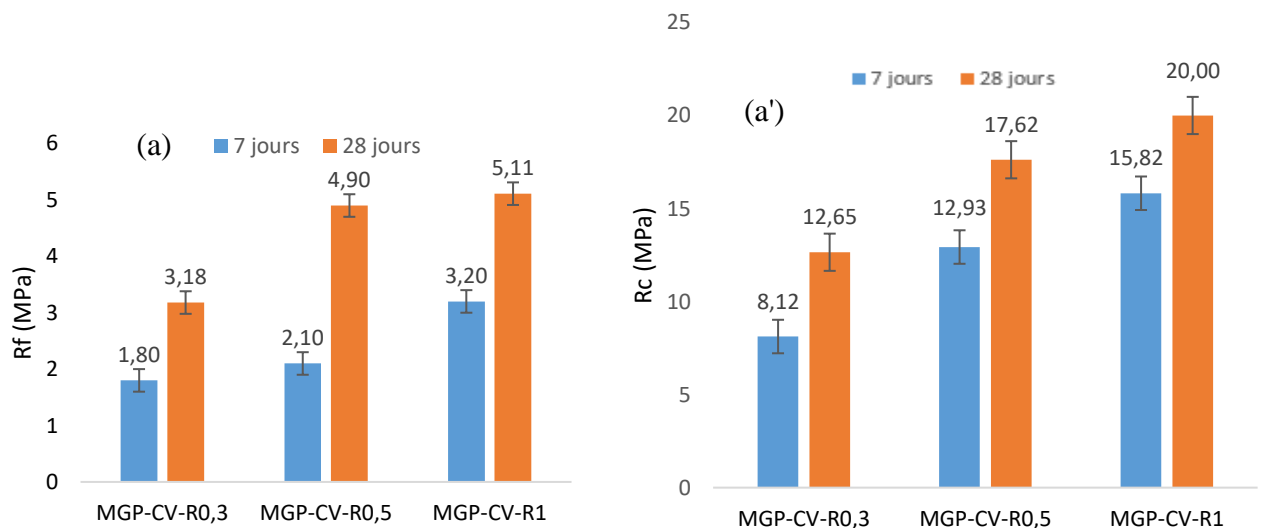
Les résultats des résistances mécaniques sont représentés dans la Figure V-3 pour les différents mortiers produits à base de CV (a, a'), LHF (b, b') et MK (c et c').

Pour les mortiers à base de CV, nous notons une augmentation de la résistance à la flexion (Figure V-3 (a)), passant de 1,80 à 3,20 MPa à 7 jours de séchage et de 3,18 à 5,11 MPa après 28 jours de cure, avec une valeur maximale pour le rapport PGP/SN de 1. Les résistances à la compression (Figure V-3 (a')) suivent la même tendance, avec des valeurs allant de 8,12 à 15,82 MPa après 7 jours de cure et de 12,65 à 20,00 MPa après 28 jours, avec un maximum également pour le ratio PGP/SN de 1.

Les mortiers à base de LHF (Figure V-3 (b,b')) montrent des résistances mécaniques plus importantes : la résistance à la flexion (Figure V-3 (b)) atteint 6,25 MPa après 28 jours de cure pour le rapport PGP/SN de 1, tandis que la résistance à la compression (Figure V-3 (b')) dépasse les 38,00 MPa après 28 jours pour le même ratio PGP/SN.

Le MK, quant à lui, donne lieu à des mortiers avec une résistance à la flexion (Figure V-3 (c)) qui atteint 5,82 MPa et une résistance à la compression (Figure V-3 (c')) de 24,20 MPa après 28 jours de séchage pour le ratio PGP/SN de 1.

Ainsi, les résultats révèlent que les meilleures performances mécaniques sont toujours enregistrées pour le ratio PGP/SN de 1 et pour tous les précurseurs. Ce résultat peut être relié à ceux déjà observés par DRX et IRTF, montrant un taux de géopolymérisation plus important pour ce rapport et pour toutes les PGP testées.



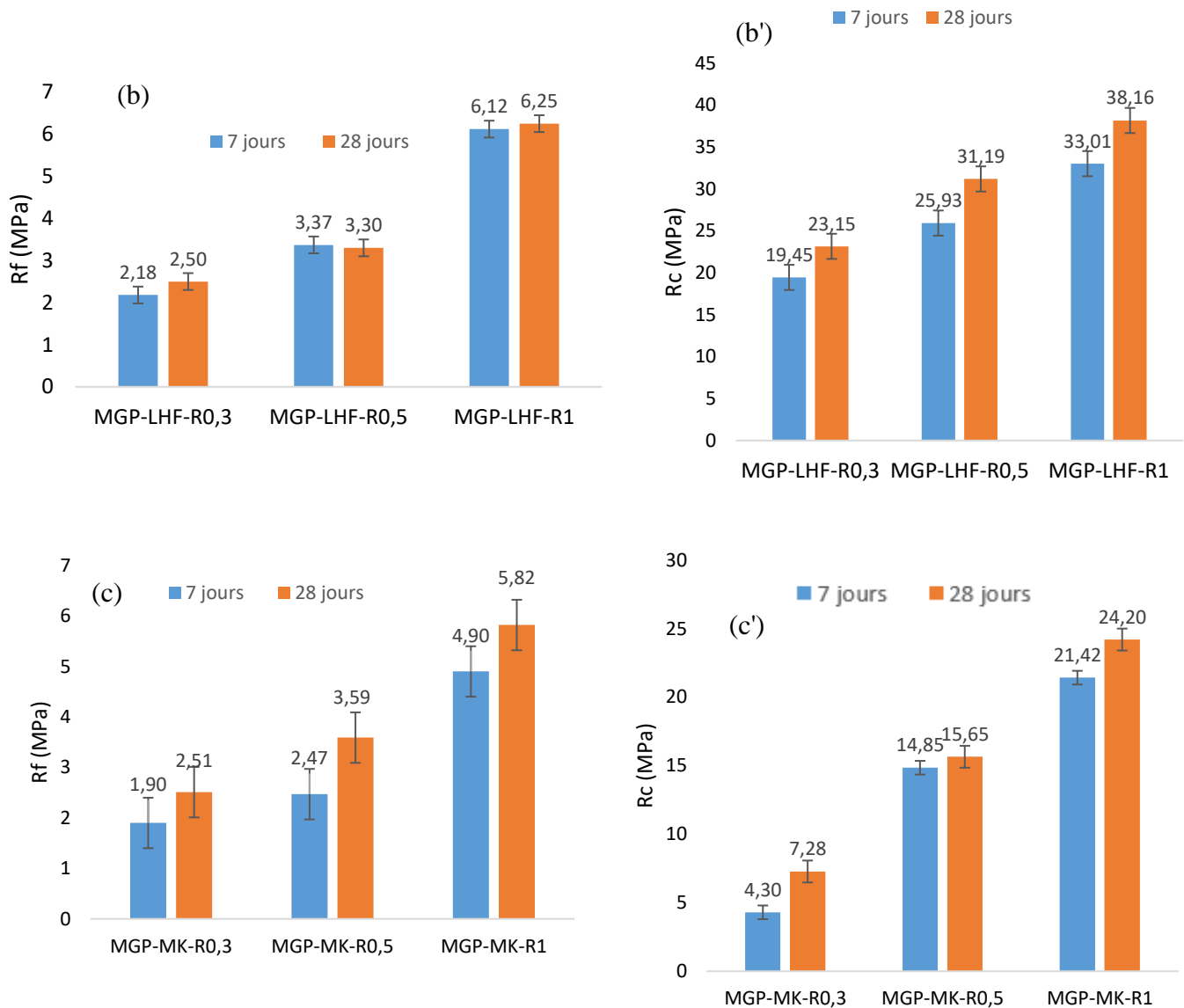


Figure V-3 : Résistances mécaniques des mortiers géopolymères à base de CV (a), LHF (b) et MK (c).

III. Résultats sur les matériaux bitumineux à l'émulsion

1. Caractérisation de l'émulsion fabriquée

1.1. Indice de rupture : IREC « modifié »

L'indice de rupture, tel que défini dans la norme NF EN 13075-1, est déterminé avec le filler siliceux. Dans cette étude, nous avons utilisé le calcaire comme filler car celui-ci est basique, tout comme les PGP-LHF produites par mécanosynthèse, d'où l'appellation « indice de rupture modifié ».

L'IREC modifié de l'émulsion utilisée a été déterminé pour différents fillers, notamment le filler de référence (siliceux), le calcaire, le LHF seul et la poudre pré-géopolymère à base de laitier (PGP-LHF), comme substituants. Trois essais d'IREC pour chaque filler ont été effectués. Les valeurs moyennes des indices de rupture des différents fillers sont présentées.

Les résultats (Figure V-4) montrent une valeur d'indice de rupture (Forshammer) de l'émulsion de 239,04 avec le filler de référence (siliceux). Selon la norme NF EN 13075-1, l'émulsion utilisée dans le cadre de ce travail est une émulsion à rupture lente, car son IREC est supérieur à 170 (cf. sous partie 2.5 du chapitre II).

En remplaçant le filler siliceux par les autres fillers, on note une diminution graduelle de l'indice de rupture « modifié », en partant du filler calcaire, LHF brut et PGP-LHF, respectivement. La valeur IREC enregistrée pour le filler PGP-LHF est la plus faible (40,61). Ceci nous amène à conclure que la rupture devient plus rapide avec le filler PGP-LHF, en comparaison aux autres fillers.

Il existe plusieurs paramètres qui peuvent influencer le mécanisme et la cinétique de la rupture des émulsions, notamment la minéralogie des granulats et du filler, le pH de l'émulsion, la force ionique, la surface spécifique des granulats, la nature et le dosage en tensioactif [140,146].

Le mécanisme de rupture est très difficile à maîtriser, mais l'IREC constitue une propriété très importante qui déterminera les performances mécaniques de l'enrobé final. Ce mécanisme se produit en général en deux étapes : rupture par adsorption et par remontée de pH [140,146].

La rupture des émulsions de bitume est initiée dès son contact avec les granulats minéraux. En effet, les tensioactifs libres n'ayant pas formé de micelles s'adsorbent par interaction électrostatique entre les charges positives de l'émulsifiant et les charges négatives des granulats. Par la suite, les tensioactifs entourant les gouttelettes de bitume entrent également en compétition et sont également attirés par la surface des granulats, conduisant ainsi à la suppression de l'effet de répulsion électrostatique initialement créée par les micelles formées. Ceci donne lieu à la floculation des gouttelettes de bitume, qui vont fusionner par la suite et coalescer entre elles et donc favoriser le retour à l'état de déphasage entre la phase aqueuse et le bitume. La phase aqueuse va ensuite s'évaporer au fil du temps [139,140,146,223].

Le pH joue un rôle très important dans l'équilibre de l'émulsion. Lors du contact, les granulats réagissent avec l'acide de l'émulsion, entraînant ainsi la libération des espèces alcalines du minéral. Ceci provoque une remontée de pH défavorable aux émulsifiants cationiques, qui sont

donc déprotonés et perdent leur caractère tensioactif. Les forces de répulsion électrostatique sont supprimées, induisant ainsi une coalescence des gouttelettes de bitume [139,140,146,223].

Le phénomène de remontée de pH ne se produit pas systématiquement. Celui-ci dépend beaucoup de la nature des granulats utilisés. Dans le cas d'un granulat basique, ce mécanisme se manifestera, mais dans le cas d'un granulat acide il n'y aura pas de remontée de pH [140,146].

En l'occurrence, l'ajout d'un filler riche en éléments alcalins conduit à une forte remontée de pH, qui crée une neutralisation des tensioactifs et donc une floculation des gouttelettes de bitume, puis leur coalescence [139,140,146,223]. La rupture est donc plus rapide pour les PGP-LHF en raison de la remontée de pH.

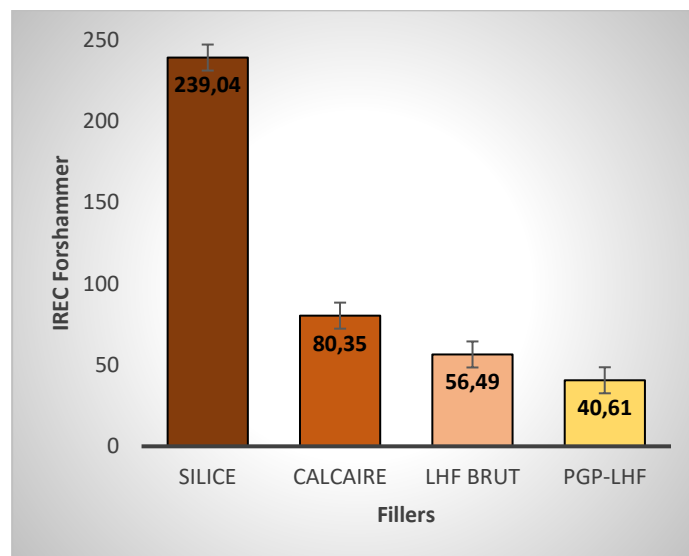


Figure V-4 : IREC « modifié » pour le filler calcaire, le LHF brut et la PGP-LHF.

La Figure V-5 illustre des mastics d'émulsion avec les fillers (a) calcaire, (b) laitier et (c) PGP-LHF. Le mélange émulsion + filler calcaire donne lieu à un mastic mou qui va sécher dans le temps avec l'évaporation d'eau. Le mélange émulsion + laitier formé sèche plus rapidement. L'ajout du filler PGP-LHF entraîne un relargage de la phase aqueuse instantanément et conduit à un mastic malléable, ayant un aspect semblable à de la pâte à modeler. Celui-ci garde la forme, se stocke bien dans un sac hermétique scellé, et sèche dans le temps s'il est en contact avec l'air ambiant. Cet aspect élastique peut jouer un rôle de liant entre les granulats et ainsi améliorer l'enrobage de notre enrobé ainsi que sa cohésion dans le temps.

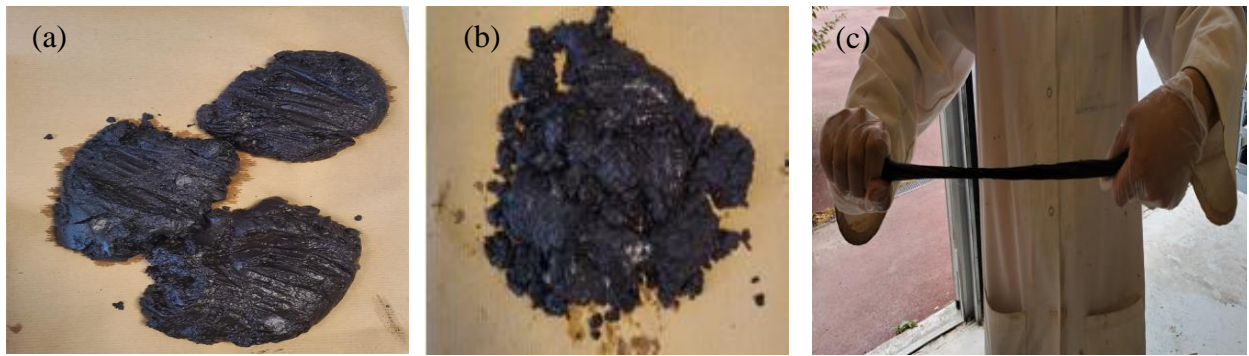


Figure V-5 : Photos du mastic émulsion + (a) calcaire, (b) LHF et (c) PGP-LHF.

1.2. Viscosité

La Figure V-6 montre les essais en rampe de taux de cisaillement réalisés sur l'émulsion seule et les mastics émulsion + filler (a) calcaire (b) LHF et (c) PGP-LHF, avec une géométrie de type cylindre coaxial. L'effet de la nature du filler ainsi que l'effet du pourcentage massique en filler sur la viscosité de l'émulsion en fonction du taux de cisaillement ont été étudiés.

Les graphiques mettent en évidence le comportement rhéofluidifiant de l'émulsion et des mastics. En effet, leur viscosité diminue lorsque le taux de cisaillement augmente [140]. Une teneur de 10 % en filler calcaire et LHF n'induit pas de variation significative de la viscosité de l'émulsion. Dès 20 % de filler, une augmentation de la viscosité de l'émulsion a été observée ; elle est plus importante en présence de LHF. A plus de 40 % en masse de filler LHF, le mastic n'a pas pu être analysé sur le rhéomètre, du fait de son séchage rapide et de la formation d'une pâte rigide qui ne peut être introduite dans le dispositif. Dans le cas du filler PGP-LHF, la viscosité croît rapidement, atteignant 10 Pa.s (vitesse de cisaillement : $0,1 \text{ s}^{-1}$) pour un taux de 10 % de filler et 75 Pa.s pour un taux de 20 %, puis diminue avec le taux de cisaillement et rejoint la courbe de viscosité de l'émulsion initiale. Au-delà de 20 % de filler, l'ajout de PGP-LHF donne lieu à un mastic rigide qui ne peut pas être introduit dans le rhéomètre.

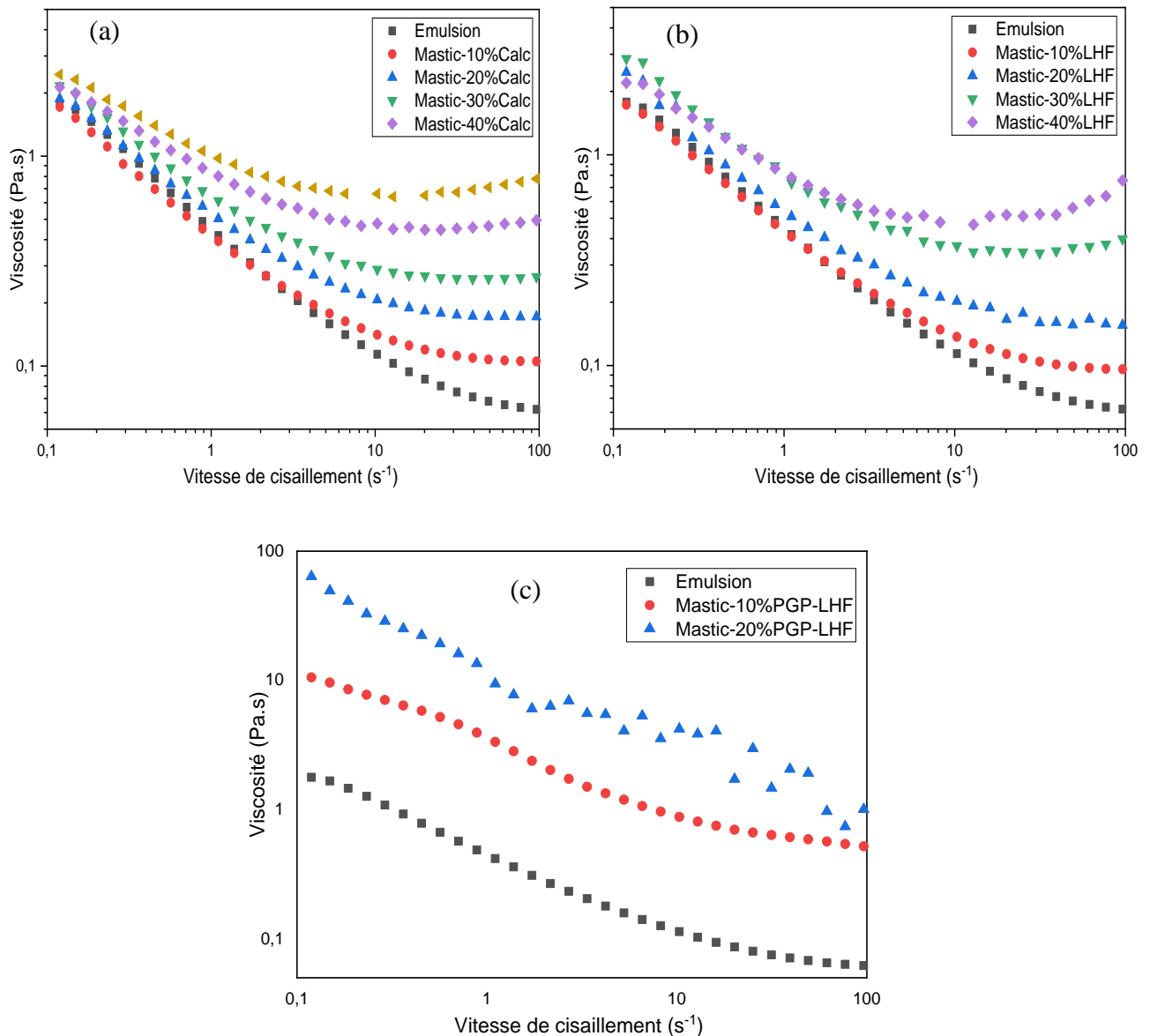


Figure V-6 : Viscosité de l'émulsion et des mastics en fonction de la vitesse de cisaillement. a) Mélanges avec calcaire, b) mélanges avec LHF, c) mélanges avec PGP-LHF.

2. Formulation des enrobés à l'émulsion

Comme décrit dans le chapitre II, le choix des formulations utilisées a été arrêté suivant des références bibliographiques et des travaux de thèse en cours à l'IRC-ESTP Paris (cf. section 3.1). Une teneur en bitume de 5,5 ppc et 2 % de filler ont été fixés pour les deux formules avec les deux types de filler. Plusieurs niveaux d'eau totale ont été testés pour optimiser les formulations. Les mélanges préparés sont présentés dans la Figure V-7.

Dans le cas de la formule avec le filler calcaire, les photographies révèlent un aspect très sec à une teneur en eau totale de 5,5 ppc, et un début de soupe à 9 et 10 ppc. Une teneur en eau totale

de 8 ppc donne lieu à un aspect hydrique normal et une bonne cohésion et qualité d'enrobage. Celle-ci a donc été sélectionnée pour l'enrobé de référence.

Pour la formule avec le filler PGP-LHF à 5 ppc de teneur en eau totale, le mélange paraît un peu sec et peu cohésif, et au-delà de 6 ppc, son aspect est très humide, proche d'une « soupe ». Ceci nous a conduit à choisir une teneur de 5,5 ppc en eau totale pour l'enrobé contenant le filler PGP-LHF. Afin d'acquérir un état hydrique, une cohésion et un enrobage identiques à ceux de l'enrobé géopolymère, nous notons une différence en teneur en eau totale de 2,5 ppc entre les deux formulations.

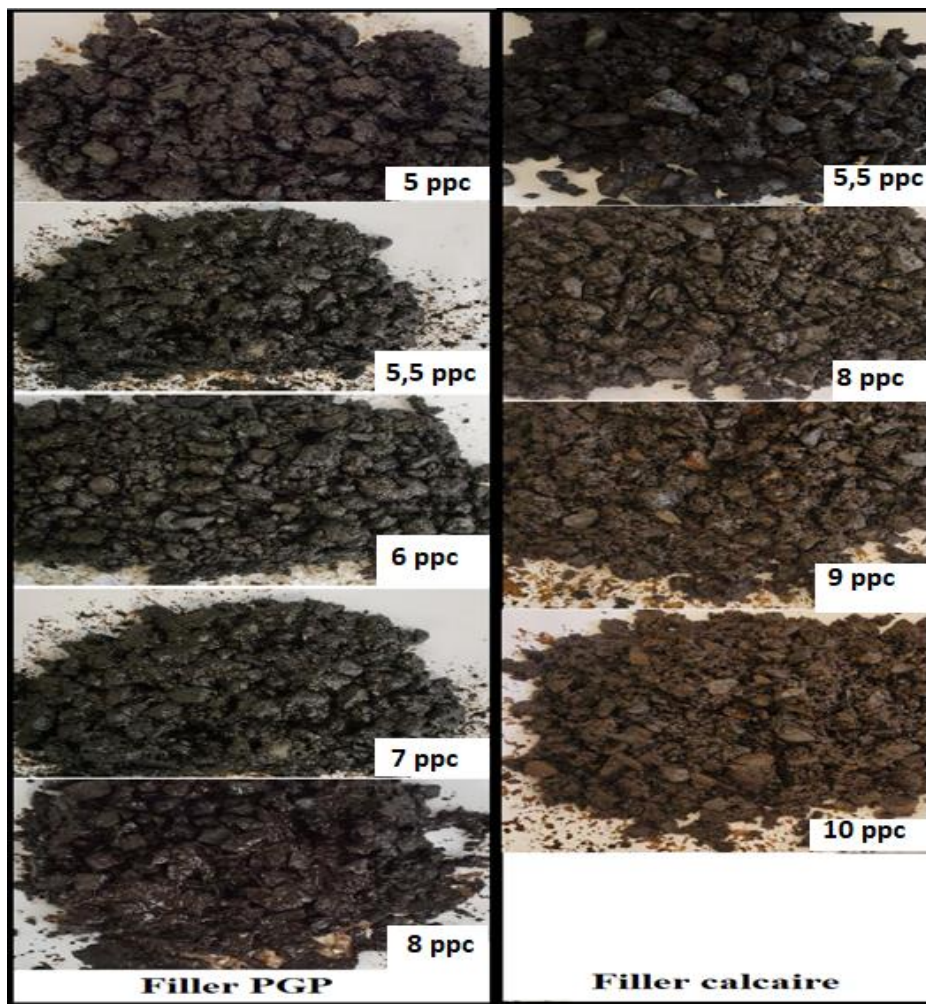


Figure V-7 : Formulations d'enrobés à l'émulsion avec différentes teneurs en eau totale.

3. Maniabilité des enrobés

Les résultats des essais de maniabilité sont présentés dans la Figure V-8 pour les enrobés à l'émulsion avec le filler calcaire (a) et le filler PGP-LHF (b). Nous rappelons que trois temps de mesure ont été enregistrés : 0h (en sortie de malaxage), 4h et 24h (après 4 heures et 24 heures de mûrissement dans une enceinte à 20 °C et 50 % HR). Deux essais (deux moules remplis) pour chaque temps de mesure ont été effectués. La Figure V-8 montre la moyenne des deux essais pour chaque temps de mesure. Elle révèle que les courbes suivent la même tendance. En effet, on note une forme de type pic-plateau des courbes à t0 et t4h, et ce quelle que soit la nature du filler. A t24h, les courbes ont une forme de type pic, traduisant la montée en cohésion des matériaux confectionnés [224].

A t0, nous relevons des valeurs maximales de la force de cisaillement de 62 N pour l'enrobé à base de calcaire (Figure IV.9 (a)) et 74 N pour l'enrobé avec le filler PGP-LHF (Figure IV.9 (b)). La force est donc plus importante pour l'enrobé géopolymère dès la sortie de fabrication. Après 4 heures, les tests de maniabilité indiquent une légère augmentation de la poussée du vérin : 67,5 N pour la formule de référence et 80,5 N pour celle avec le PGP-LHF. Après 24 heures de mûrissement, la force de cisaillement atteint un maximum de 125 N pour le mélange avec le calcaire et 157 N pour celui avec le filler PGP-LHF. Ainsi, la montée en cohésion de l'enrobé géopolymère est proche de celle de l'enrobé de référence pendant les premières heures de mûrissement, et est plus rapide aux temps longs, dénotant une force de cisaillement plus élevée. Ces résultats peuvent laisser présager des performances mécaniques plus importantes pour la formule géopolymère, notamment en termes de résistance à la déformation permanente.

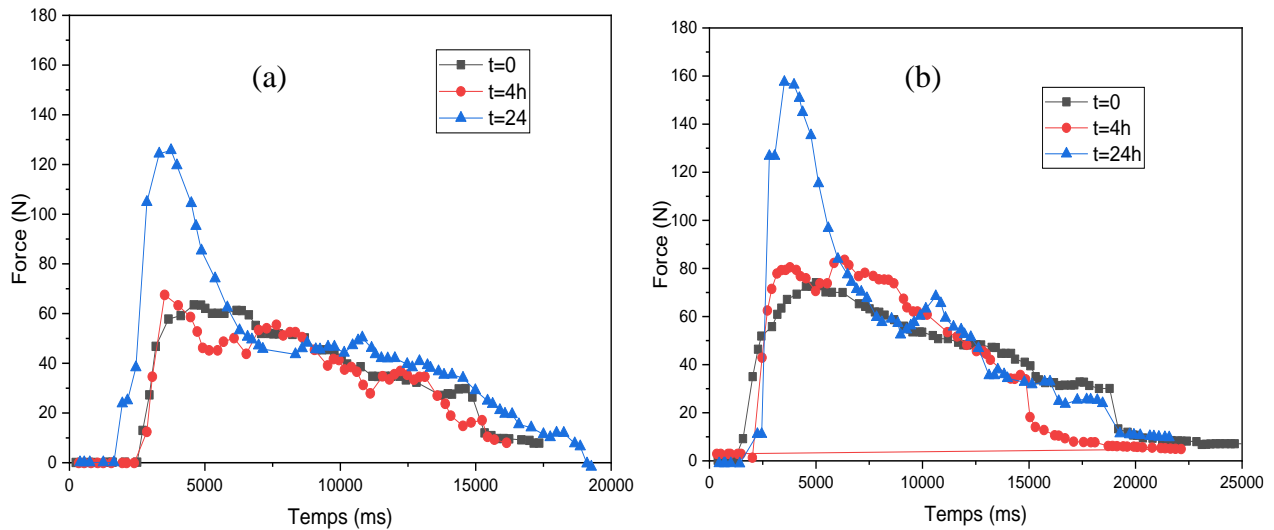


Figure V-8 : Résultats des essais de maniabilité pour les enrobés à l'émulsion avec le filler (a) calcaire et (b) PGP-LHF.

4. Tenue à l'eau des enrobés

Les résultats d'écrasement des éprouvettes, représentés dans la Figure V-9, montrent une valeur moyenne de résistance à la compression (R_c) pour le lot séché à l'air de 3,3 MPa pour l'enrobé à l'émulsion avec le filler calcaire, et de 4,6 MPa pour l'enrobé avec le filler PGP-LHF. Concernant le lot immergé, nous notons une valeur de R_c de 2,1 MPa pour le mélange avec le filler calcaire et 3 MPa pour celui avec le PGP-LHF. Le rapport i/C est quasiment identique entre les deux formules (0,64-0,65). Les résultats révèlent un gain en termes de résistance mécanique de 1 MPa en substituant le filler calcaire par le PGP-LHF. Ce gain peut être relié au développement du réseau N-A-S-H des géopolymères, dans les formulations d'enrobés contenant le filler PGP-LHF. Ce type de réseau confère des résistances mécaniques plus élevées quand il est présent [78]. Nous pouvons conclure ainsi que la substitution du calcaire par le PGP-LHF n'a pas d'impact sur la tenue à l'eau.

Les différentes propriétés sont présentées dans le Tableau V.3.

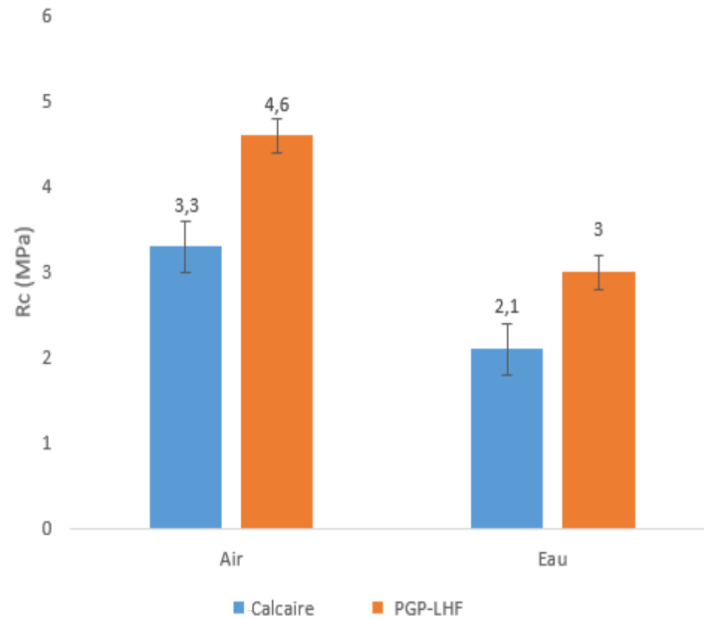


Figure V-9 : Résistance à la compression dans l'air et dans l'eau des enrobés de référence et géopolymère.

Tableau V-3 : Résultats de tenue à l'eau

Formule	Mode de conservation	Résistance (MPa)	i/C	MVA (g/cm ³)	MVR (g/cm ³)	Compacité (%)	% vides
Enrobé-Calcaire	Air (C)	3,3 ± 0,3	0,64	2,46	2,50	95,4	4,6
	Eau (i)	2,1 ± 0,1					
Enrobé-PGP-LHF	Air (C)	4,6 ± 0,2	0,65	2,49	2,50	95,6	4,4
	Eau (i)	3,0 ± 0,2					

5. Résistance à l'orniérage des enrobés

La Figure V-10 présente les images des plaques d'enrobés de référence (a) et géopolymère (b). La photo de la plaque d'enrobé avec le calcaire met en évidence une certaine fragilité, avec des fissurations apparentes en surface et une qualité d'enrobage moyenne (50 à 75 % des granulats enrobés). On note ainsi que les gravillons ont tendance à se décoller de la surface, ce qui indique une moins bonne cohésion.

Dans le cas de la plaque à base de PGP-LHF, on note un meilleur enrobage (75 à 95 % des granulats enrobés) ainsi qu'une forte cohésion.

Pour rappel, les plaques ont été soumises à des cycles de sollicitations dynamiques appliquées par une roue chargée à 5 000 N, équipée d'un pneumatique gonflé à 600 kPa, sous des conditions sévères de 60 °C.

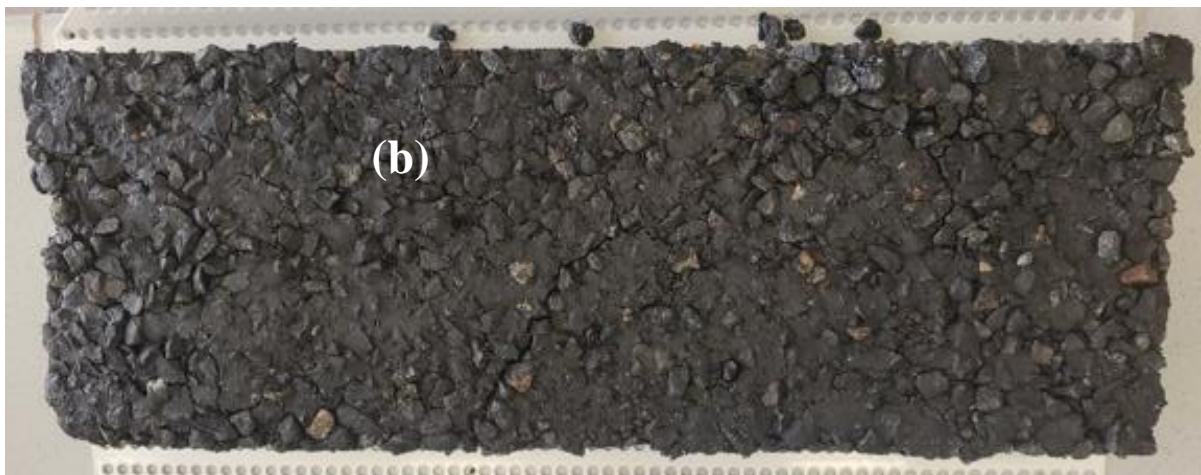


Figure V-10 : Plaques d'enrobés à l'émulsion avec le filler (a) PGP-LHF et (b) calcaire avant l'essai de tenue à l'orniérage.

La Figure V-11 illustre le pourcentage d'orniérage en fonction du nombre de cycles appliqués. L'enrobé à l'émulsion fabriqué avec le filler calcaire (trait rouge) montre une faible résistance à l'orniérage : en effet, le pourcentage d'orniérage dépasse 10 % dès les 100 premiers cycles à l'ambient, atteint 37 % après 19090 cycles, et n'est plus mesurable par le dispositif car les roues ne sont plus en contact avec les plaques.

Dans le cas de l'enrobé fabriqué avec le filler PGP-LHF, nous notons tout d'abord un pourcentage d'orniérage très faible de 1,09 % après les 100 premiers cycles, puis une augmentation très lente de ce pourcentage, atteignant 2,61 % à 1000 cycles, 3 % à 30000 cycles et 4,6 % à 100000 cycles.

Les photos des plaques ayant subi les cycles d'orniérage sont présentées dans la Figure V.12 (a) (avec le filler géopolymère) et (b) (avec le filler calcaire). Nous constatons que les plaques d'enrobé avec calcaire sont complètement déformées sous l'effet de la température (60 °C) et du passage des roues de l'orniéreur, après à peine 19090 cycles. Les plaques d'enrobé avec le filler géopolymère ont gardé leur forme initiale même après 100000 cycles, ne montrant aucun signe de fissuration, ni de déformation. Ceci peut être relié aux performances mécaniques acquises par le produit géopolymère et sa stabilité thermique à 60 °C, qui reste favorable durant le mûrissement de ces matériaux. Plusieurs travaux, qui ont étudié l'effet de la température de cure sur les résistances mécaniques des matériaux géopolymères, ont souvent rapporté qu'une température de cure entre 60 et 70 °C reste l'optimal et donne lieu aux meilleures valeurs de résistances mécaniques enregistrées [9,40,72,160,225].

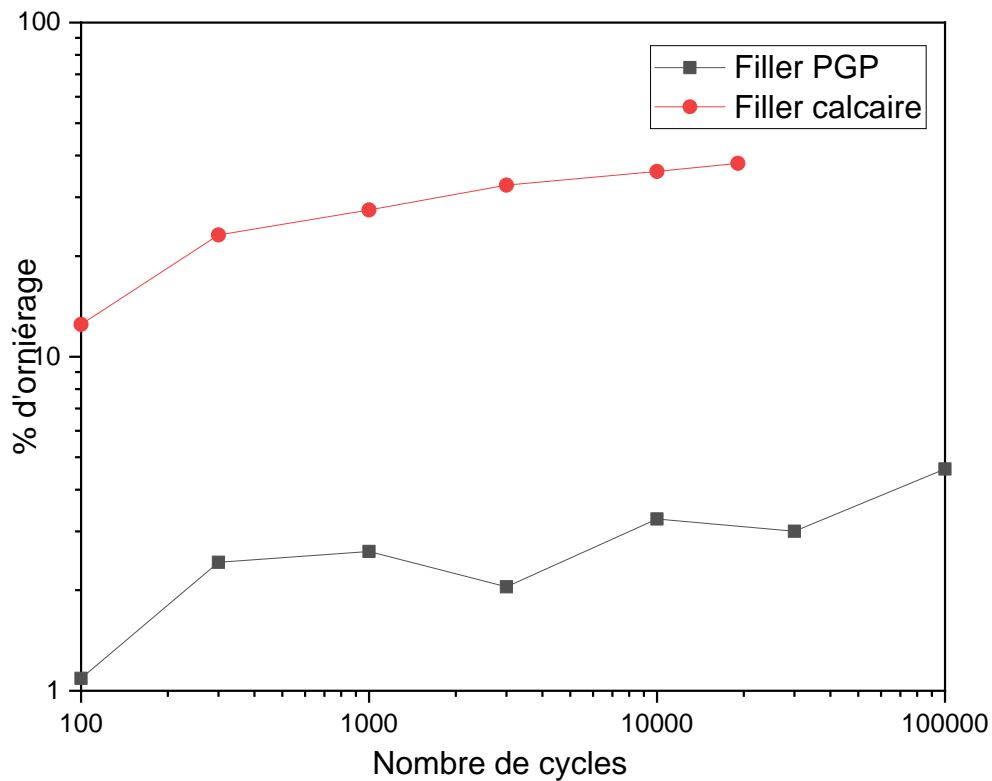


Figure V-11 : Résultats d'orniérage des enrobés à l'émulsion.



Figure V-12 : Plaques d'enrobés à l'émulsion avec le filler (a) PGP-LHF et (b) calcaire après l'essai d'orniérage.

IV. Conclusion

L'étude de faisabilité menée dans le chapitre III a mis en évidence l'obtention de poudres pré-géopolymères par mécanosynthèse avec une structure semblable à celle des matériaux géopolymères produits par la méthode classique. Dans ce chapitre, les poudres ayant conduit à des pâtes avec les meilleures performances mécaniques ont été incorporées dans des mortiers et des enrobés à l'émulsion.

Plusieurs formulations de mortiers géopolymères ont été testées, en variant le rapport PGP/SN de 0,3 à 1. Les caractérisations structurales montrent la création du réseau géopolymère tridimensionnel, confirmée par l'apparition d'un halo dans la gamme de 2θ entre 20 et 40°, ainsi qu'un déplacement de la bande Si-O-T vers des nombres d'onde inférieurs. Les résistances à la compression sont les plus élevées avec un ratio PGP/SN de 1 pour tous les précurseurs testés, atteignant 38 MPa pour le LHF après 28 jours de cure à 20 °C et 50 % d'humidité relative.

Le mélange d'émulsion et de poudre pré-géopolymère à base de laitier donne lieu à une sorte de pâte à modeler très malléable. L'enrobé géopolymère à l'émulsion a une teneur en eau totale inférieure à celle nécessaire pour l'enrobé avec le filler calcaire. Les résultats de tenue à l'eau soulignent un léger gain en termes de résistance à la compression pour les éprouvettes avec le filler PGP-LHF. Les essais d'orniérage traduisent une très bonne résistance à la déformation permanente de l'enrobé avec le filler géopolymère. Les plaques d'enrobés fabriquées avec le filler calcaire se déforment assez rapidement et de profondes ornières apparaissent dès les 100 premiers cycles, et elle est complètement endommagée après 19000 cycles. Dans le cas de la formule avec le filler

PGP-LHF, les plaques tiennent la forme même après 100.000 cycles d'orniérage, grâce au réseau géopolymère (N-A-S-H) qui est favorisé autour de 60 °C et qui donne lieu à des performances mécaniques améliorées.

Les résultats rapportés dans ce chapitre montrent ainsi l'intérêt d'utiliser ces poudres pré-géopolymères produites par le procédé de mécanosynthèse dans certaines applications.

Conclusion générale

Ce travail de thèse avait pour objectif de produire des poudre pré-géopolymères prêtes à l'emploi par le procédé de mécanosynthèse afin d'améliorer les propriétés mécaniques et d'élargir la gamme d'applications de ce type de matériaux.

La première partie de ce manuscrit consistait à étudier la faisabilité d'élaboration des poudres pré-géopolymères par mécanosynthèse, en testant l'effet de plusieurs paramètres, notamment le type de précurseur (laitier de haut fourneau, cendres volantes, métakaolin et argile marocaine), la nature des activateurs alcalins (NaOH, KOH, Na₂SiO₃, CaO), les rapports précurseur/activateur (Na₂SiO₃ ou CaO)/(NaOH ou KOH), le temps de broyage et la vitesse de broyage.

Une caractérisation des poudres PGP produites montre une déformation structurale observée par DRX, avec l'apparition de certaines phases, qui sont des précurseurs aux géopolymères telles que les phases zéolitiques. L'effet du broyage sur la structure des précurseurs étudié par la méthode de Rietveld a mis en évidence une augmentation du taux d'amorphisation par l'introduction du procédé de mécanosynthèse, ce qui laisse présager une amélioration des résistances mécaniques par la suite.

La deuxième partie a été consacrée à l'application des poudres pré-géopolymères produites par mécanosynthèse pour confectionner des pâtes géopolymères, dont les propriétés physico-chimiques et mécaniques ont été comparées à celles des matériaux produits par la méthode classique. Les observations faites par DRX montrent l'apparition de nouvelles phases telles que les zéolites pour les échantillons à base de CV et des phases de C-S-H et C-A-S-H pour les échantillons riches en CaO.

Le suivi de la cinétique de la réaction de géopolymérisation par infrarouge *in situ* a révélé deux caractères différents, selon la composition du précurseur utilisé :

- Les précurseurs pauvres en CaO montrent un déplacement de la bande caractéristique des liaisons Si-O-T (T=Si, Al) dans chaque précurseur vers le côté des nombres d'onde inférieurs, indiquant ainsi une substitution des éléments Si par Al. Ce déplacement, accompagné d'une diminution des bandes caractéristiques des liaisons H-O-H, est caractéristique de la réaction de polycondensation. Les déplacements enregistrés pour les échantillons produits par mécanosynthèse ont été plus importants, ce qui indique un taux de substitution plus élevé sous l'effet du broyage à haute énergie,

- Dans le cas des précurseurs riches en CaO, deux mouvements en même temps ont été enregistrés, indiquant la création de plusieurs réseaux à la fois : un déplacement vers les nombres d'onde inférieurs suivi d'un retour vers les nombres d'onde supérieurs. Ces deux comportements différents indiquent la création de deux réseaux différents. Ces suppositions ont été supportées par les observations faites par DRX, qui mettent en évidence la création d'un halo entre 20 et 40° (2 θ), qui est relié dans la littérature à la création de réseau tridimensionnel caractéristique des matériaux géopolymères. De plus, l'apparition d'autres réseaux a été enregistrée, notamment le C-S-H, le C-A-S-H,
- Dans le cas des échantillons à base de cendres volantes, ce déplacement vers les nombres d'onde supérieurs a été observé pour le cas des échantillons contenant des phases zéolitiques. Ces observations ont été approuvées par résonance magnétique nucléaire du ²⁹Si. Les résultats montrent la disparition du déplacement chimique observé vers -107 ppm pour les CV brutes correspondant à la coordination Q₄(0Al), suite à la dissolution de la phase amorphe dans la solution alcaline, et l'apparition de déplacements chimiques vers -95 ppm et -87 ppm, correspondant aux Q₄(2Al) et Q₄(4Al) pour les échantillons PâteGP-CV-R2,5-Cl_s et PâteGP-CV-R2,5-5min-400rpm respectivement. Ce décalage met en évidence la pénétration de l'Al dans le squelette [SiO₄]⁴⁻, traduisant ainsi une sorte de polycondensation. Cela confirme ainsi les conclusions faites par suivi infrarouge, sur le fait que le taux de substitution de éléments Si par Al a été plus important pour les pâtes produites à partir des PGP obtenues par mécanosynthèse. L'échantillon PâteGP-CV-R8-15min-400rpm montre deux déplacements chimiques, confirmant la probabilité déjà posée de la coexistence de deux réseaux différents.

Les résultats de caractérisations structurales et microstructurales ont démontré la possibilité de produire des pâtes géopolymères semblables à celles produites par la méthode classique, en utilisant le procédé de mécanosynthèse.

Par ailleurs, l'utilisation du procédé de mécanosynthèse indirecte a montré son efficacité pour améliorer la réactivité de l'argile illitique. Ce procédé a permis avec de courtes durées de broyage ne dépassant pas 10 minutes, de produire des poudres pré-géopolymères avec des taux d'amorphisation dépassant 60 % alors qu'il ne dépassait pas 4 % initialement. Celles-ci après hydratation donnent lieu à des pâtes géopolymères avec d'excellentes résistances mécaniques, qui atteignent plus de 72 MPa après 28 jours de séchage à 20 °C et 50 % d'humidité relative, contre 12,5 MPa obtenue par méthode classique.

Conclusion générale et perspectives

Après avoir validé le procédé de mécanosynthèse pour l'élaboration des poudres pré-géopolymères, les formulations ayant donné lieu aux pâtes avec les meilleures performances mécaniques ont été incorporées dans des applications de mortiers. Plusieurs rapports PGP/SN ont été testés pour optimiser la formulation des mortiers. Les caractérisations structurales montrent l'apparition d'un halo dans la gamme de 2θ entre 20 et 40°, ainsi qu'un déplacement de la bande Si-O-T vers des nombres d'onde inférieurs. Ces constatations sont toujours reliées dans la littérature au réseau tridimensionnel caractéristique des matériaux géopolymères. Les résultats confirment la possibilité de confectionner des mortiers à base de PGP avec des résistances à la compression atteignant 38 MPa pour le cas du LHF après 28 jours de séchage à 20 °C et 50 % d'humidité relative pour un rapport PGP/SN de 1.

Pour ouvrir de nouvelles voies d'application de ce type de matériaux, les PGP ont été également incorporées dans des formulations d'enrobés bitumineux en tant que filler. Les résultats préliminaires d'incorporation des poudres pré-géopolymères dans des formulations d'enrobés à l'émulsion montrent une teneur en eau totale inférieure à celle nécessaire pour la formulation d'un enrobé avec un filler calcaire d'environ 2,5 ppc, des résistances mécaniques prometteuses et une bonne tenue à l'orniérage. Les plaques d'enrobés fabriquées avec le filler PGP-LHF montrent un léger pourcentage d'orniérage de 4,61 %, même après 100.000 cycles.

Ce travail a permis ainsi de proposer une nouvelle méthode d'élaboration de poudres pré-géopolymères prêtes à l'emploi, stockables et faciles à transporter. Celles-ci peuvent être incorporées dans des formulations de pâtes, mortiers et d'enrobés bitumineux, et donnent lieu à des matériaux géopolymères, avec des performances mécaniques prometteuses.

Perspectives

Ce travail de thèse a permis de prouver la faisabilité de poudres pré-géopolymères par mécanosynthèse. Mais il convient par la suite de compléter cette étude en traitant l'effet d'autres paramètres de broyage, tels que le ratio bille/poudre ainsi que l'ajout d'un agent de contrôle de broyage. Celui-ci peut améliorer le contact des billes et de la poudre et optimiser les défauts cristallins créés, et donc éviter les problèmes d'agglomération et de collage rencontrés dans les jarres qui limitent l'amélioration des performances mécaniques. L'ajout d'alcool (éthanol) a été testé comme agent de contrôle. Une amélioration a été remarquée au niveau de l'homogénéité de distribution granulométrique et du collage dans les jarres, surtout dans le cas du laitier. Ce travail

Conclusion générale et perspectives

a été initié lors de la thèse de Bouchenafa [2], puis revérifié dans le cadre de cette thèse, mais cette étude n'a pas été complétée et approfondie pour pouvoir être exposée ici.

Une étude spectroscopique approfondie par RMN-MAS des éléments ^{29}Si et ^{27}Al est primordiale pour vérifier la coordination des Si et Al dans le réseau créé et pour affirmer la création des réseaux géopolymères N-A-S-H/K-A-S-H pour toutes les formulations testées.

La durabilité des pâtes géopolymères produites par méthode classique a été largement étudiée dans la littérature. Il convient également de faire pareillement pour les matériaux géopolymères produits à base des PGP obtenues par mécanosynthèse, notamment d'étudier leurs résistances aux sulfates, aux acides et aux montées de température.

Une étude d'impact environnemental versus coût de revient serait très intéressante dans le contexte afin de comparer les émissions de CO_2 et la consommation énergétique du procédé de mécanosynthèse. Ainsi, nous pourrions juger de la viabilité de la mécanosynthèse sur des plans autres que techniques.

Il est également primordial de mener une étude d'adaptation du procédé de mécanosynthèse à l'échelle industrielle, ceci en utilisant des broyeurs industriels et en adaptant les paramètres étudiés dans le cadre de ce travail de thèse à ce type de broyeur.

Références bibliographiques

Références bibliographiques :

- [1] C. Suryanarayana, *Mechanical alloying and milling*, Marcel Dekker, New York, 2004.
- [2] O. Bouchenafa, *Mécanosynthèse et matériaux de construction : optimisation et application pour la clinkérisation et la géopolymérisation*, Thèse de doctorat, Université Paris-Est, 2019.
- [3] J. Davidovits, *Geopolymers: inorganic polymeric new materials*, *J. Therm. Anal. Calorim.* 37 (1991) 1633–1656.
- [4] J. Davidovits, *Geopolymer: chemistry & applications*, 3rd edition, Institut Géopolymère, Saint-Quentin, 2011.
- [5] J. Davidovits, *Geopolymer: chemistry & applications*, 5th edition, Institut Géopolymère, Saint-Quentin, 2020.
- [6] J. Davidovits, *Properties of geopolymer cements*, in: *Proc. First Int. Conf. Alkaline Cem. Concr.* Kiev, 1994: pp. 131–149.
- [7] F. Škvára, P. Svoboda, J. Doležal, Z. Bittnar, V. Šmilauer, L. Kopecký, R. Šulc, *Geopolymer concrete-an ancient material too?*, *Ceram.-Silikáty.* 52 (2008) 296–298.
- [8] J. Davidovits, L. Huaman, R. Davidovits, *Ancient geopolymer in south-American monument. SEM and petrographic evidence*, *Mater. Lett.* 235 (2019) 120–124.
- [9] S. Alehyen, *Synthèse, caractérisation, microstructure et durabilité des géopolymères à base de cendres volantes*, Mémoire d’habilitation, Université Mohammed V, 2017.
- [10] P. Krivenko, *Why alkaline activation—60 years of the theory and practice of alkali-activated materials*, *J. Ceram. Sci. Technol.* 8 (2017) 323–333.
- [11] J. Davidovits, S.A. Cordi, *Synthesis of new high temperature geo-polymers for reinforced plastics/composites*, *Spe Pactec.* 79 (1979) 151–154.
- [12] H. Kühn, *Slag cement and process of making the same*, Brevet US 900939A, 1907.
- [13] M. Lizcano, H.S. Kim, S. Basu, M. Radovic, *Mechanical properties of sodium and potassium activated metakaolin-based geopolymers*, *J. Mater. Sci.* 47 (2012) 2607–2616.
- [14] F. Pacheco-Torgal, Z. Abdollahnejad, A.F. Camões, M. Jamshidi, Y. Ding, *Durability of alkali-activated binders: a clear advantage over Portland cement or an unproven issue?*, *Constr. Build. Mater.* 30 (2012) 400–405.
- [15] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J.L. Provis, G.C. Lukey, A. Palomo, J.S. van Deventer, *Geopolymer technology: the current state of the art*, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 2917–2933.
- [16] V.D. Glukhovskii, I.A. Pashkov, E.A. Starchevskaya, G.S. Rostovskaya, *Soil-silicate concrete for hydraulic and irrigation structures*, *Hydrotech. Constr.* 1 (1967) 120–124.
- [17] J.L. Provis, *Alkali-activated materials*, *Cem. Concr. Res.* 114 (2018) 40–48.
- [18] J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S. van Deventer, *Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? A reexamination of existing results*, *Chem. Mater.* 17 (2005) 3075–3085.
- [19] J. Davidovits, *Environmentally driven geopolymer cement applications*, in: *Proc. 2002 Geopolymer Conf. Melb.*, 2002.
- [20] J.L. Provis, S.A. Bernal, *Binder chemistry—blended systems and intermediate Ca content*, in: *Alkali Act. Mater.*, Springer, 2014: pp. 125–144.
- [21] A. Palomo, M.W. Grutzeck, M.T. Blanco, *Alkali-activated fly ashes: A cement for the future*, *Cem. Concr. Res.* 29 (1999) 1323–1329.
- [22] H. Xu, J.S.J. Van Deventer, *The geopolymerisation of aluminosilicate minerals*, *Int. J. Miner. Process.* 59 (2000) 247–266.
- [23] A. Fernández-Jimenez, A.G. De La Torre, A. Palomo, G. López-Olmo, M.M. Alonso, M.A.G. Aranda, *Quantitative determination of phases in the alkali activation of fly ash. Part I. Potential ash reactivity*, *Fuel.* 85 (2006) 625–634.
- [24] P. Duxson, *The structure and thermal evolution of metakaolin geopolymers*, Thèse de doctorat, Université de Melbourne, 2006.

Références bibliographiques

- [25] P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, S.W. Mallicoat, W.M. Kriven, J.S. Van Deventer, Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 269 (2005) 47–58.
- [26] L. Weng, K. Sagoe-Crentsil, Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part I—Low Si/Al ratio systems, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 2997–3006.
- [27] C.A. Rees, Mechanisms and kinetics of gel formation in geopolymers, Thèse de doctorat, Université de Melbourne, 2007.
- [28] A. Fernández-Jiménez, A.G. De La Torre, A. Palomo, G. López-Olmo, M.M. Alonso, M.A.G. Aranda, Quantitative determination of phases in the alkaline activation of fly ash. Part II: Degree of reaction, *Fuel*. 85 (2006) 1960–1969.
- [29] A. Autef, E. Prud'Homme, E. Joussein, G. Gasgnier, S. Pronier, S. Rossignol, Evidence of a gel in geopolymer compounds from pure metakaolin, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 67 (2013) 534–544.
- [30] P. Duxson, J.L. Provis, Designing precursors for geopolymer cements, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 3864–3869.
- [31] R. Siddique, M.I. Khan, Fly ash, in: *Suppl. Cem. Mater. Eng. Mater.* Vol 37, Springer Science & Business Media, 2011.
- [32] ASTM C618-19, Standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete, American Society for Testing and Materials (ASTM) international, 2019.
- [33] S.H. Kosmatka, B. Kerkhoff, W.C. Panarese, Fly ash, slag, silica fume, and natural pozzolans, *Des. Control Concr. Mix.* 13 (2002) 57–72.
- [34] T. Oey, C. Huang, R. Worley, S. Ho, J. Timmons, K.L. Cheung, A. Kumar, M. Bauchy, G. Sant, Linking fly ash composition to performance in cementitious systems, in: *World Coal Ash Conf. Nashv.*, 2015.
- [35] J. Roby, Propriétés de bétons de cendres volantes provenant de l'incinération des boues de désancrage des usines de cogénération, Mémoire de Master, Université de Sherbrooke, 2011.
- [36] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, M. Criado, Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model, *Cem. Concr. Res.* 35 (2005) 1204–1209.
- [37] A. Mehta, R. Siddique, An overview of geopolymers derived from industrial by-products, *Constr. Build. Mater.* 127 (2016) 183–198.
- [38] R. Hamzaoui, O. Bouchenafa, S. Guessasma, N. Leklou, A. Bouaziz, The sequel of modified fly ashes using high energy ball milling on mechanical performance of substituted past cement, *Mater. Des.* 90 (2016) 29–37.
- [39] C.R. Ward, D. French, Relation between coal and fly ash mineralogy, based on quantitative X-ray diffraction methods, in: *World Coal Ash Conf. Lexingt.*, 2005.
- [40] P. De Silva, K. Sagoe-Crenstil, Medium-term phase stability of Na₂O–Al₂O₃–SiO₂–H₂O geopolymer systems, *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 870–876.
- [41] E. Garcia-Diaz, Réactivité pouzzolanique des métakaolinites: corrélations avec les caractéristiques minéralo-gitologiques des kaolinites, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1995.
- [42] Q. Wan, F. Rao, S. Song, Reexamining calcination of kaolinite for the synthesis of metakaolin geopolymers-roles of dehydroxylation and recrystallization, *J. Non-Cryst. Solids.* 460 (2017) 74–80.
- [43] A. Gharzouni, Contrôle de l'attaque des sources aluminosilicates par la compréhension des solutions alcalines, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2016.
- [44] G. Batis, P. Pantazopoulou, S. Tsvivilis, E. Badogiannis, The effect of metakaolin on the corrosion behavior of cement mortars, *Cem. Concr. Compos.* 27 (2005) 125–130.

Références bibliographiques

- [45] R. San Nicolas, M. Cyr, G. Escadeillas, Characteristics and applications of flash metakaolins, *Appl. Clay Sci.* 83 (2013) 253–262.
- [46] C. Houzé, Etude de la valorisation des laitiers de l'industrie sidérurgique et de production des alliages silico manganèse, Thèse de doctorat, Université Paris-Est, 2013.
- [47] F. Jacquemot, Accélération du durcissement des liants à base de laitier de haut fourneau pour les produits préfabriqués en béton, Thèse de doctorat, Université de Lille 1, 2014.
- [48] J. Thaarrini, V. Ramasamy, Properties of foundry sand, ground granulated blast furnace slag and bottom ash based geopolymers under ambient conditions, *Period. Polytech. Civ. Eng.* 60 (2016) 159–168.
- [49] P.-Y. Mahieux, Valorisation du laitier LD de Dunkerque dans les liants hydrauliques routiers, Thèse de doctorat, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2008.
- [50] A. Bouaziz, R. Hamzaoui, S. Guessasma, R. Lakhal, D. Achoura, N. Leklou, Efficiency of high energy over conventional milling of granulated blast furnace slag powder to improve mechanical performance of slag cement paste, *Powder Technol.* 308 (2017) 37–46.
- [51] K. Olivier, Etude expérimentale et modélisation de l'auto-cicatrisation des matériaux cimentaires avec additions minérales, Thèse de doctorat, Université Paris-Saclay et Université de Sherbrooke, 2016.
- [52] O.R. Ogirigbo, L. Black, Influence of slag composition and temperature on the hydration and microstructure of slag blended cements, *Constr. Build. Mater.* 126 (2016) 496–507.
- [53] S. Khemakhem, Elaboration de membranes de microfiltration et d'ultrafiltration en céramique à base d'argile tunisienne, Thèse de doctorat, Université de Sfax et Université de Montpellier II, 2005.
- [54] Y. Bentahar, Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, Thèse de doctorat, Université de Nice-Sophia Antipolis et Université Abdelmalek Essaadi, 2016.
- [55] N. Essaidi, Formulation de liant aluminosilicaté de type géopolymère à base de différentes argiles Tunisiennes, Thèse de doctorat, Université de Limoges et Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax, 2013.
- [56] M.F. Brigatti, E. Galan, B.K.G. Theng, Chapter 2 Structures and mineralogy of clay minerals, in: F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly (Eds.), *Dev. Clay Sci.*, Elsevier, 2006: pp. 19–86. [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01002-0](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01002-0).
- [57] F. Bouazza, Adsorption des polluants organiques par des argiles modifiées par la cellulose, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, 2019.
- [58] Z. Bekkouche Benziane, Récupération de matériaux lourds par l'argile de Maghnia modifiée : cas du cuivre et du plomb, Mémoire de Magister, Université d'Oran, 2006.
- [59] F. Hernot, L'argile, son utilisation à l'officine, Thèse de doctorat en pharmacie, Université d'Angers, 2016.
- [60] Jgs. van Jaarsveld, J.S.J. Van Deventer, Effect of the alkali metal activator on the properties of fly ash-based geopolymers, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 3932–3941.
- [61] S. Hanjitsuwan, S. Hunpratub, P. Thongbai, S. Maensiri, V. Sata, P. Chindaprasirt, Effects of NaOH concentrations on physical and electrical properties of high calcium fly ash geopolymer paste, *Cem. Concr. Compos.* 45 (2014) 9–14.
- [62] A. Cherki El Idrissi, Géopolymérisation et activation alcaline des coulis d'injection: structuration, micromécanique et résistance aux sollicitations physico-chimiques, Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Nantes, 2016.
- [63] J. Aupoil, Etude des mécanismes de dissolution/polycondensation lors de la géopolymérisation: réactivité du métakaolin et influence de la solution d'activation, Thèse de doctorat, Université Paris Sciences et Lettres, 2019.

Références bibliographiques

- [64] G. Kovalchuk, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, Alkali-activated fly ash. Relationship between mechanical strength gains and initial ash chemistry, *Mater. Construcción*. 58 (2008) 35–52.
- [65] D.L. Kong, J.G. Sanjayan, K. Sagoe-Crentsil, Comparative performance of geopolymers made with metakaolin and fly ash after exposure to elevated temperatures, *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 1583–1589.
- [66] B.V. Rangan, D. Hardjito, S.E. Wallah, D.M. Sumajouw, Studies on fly ash-based geopolymer concrete, in: *Proc. World Congr. Geopolymer St. Quentin, 2005*: pp. 133–137.
- [67] D. Bondar, C.J. Lynsdale, N.B. Milestone, N. Hassani, A.A. Ramezani-pour, Engineering properties of alkali-activated natural pozzolan concrete, *ACI Mater. J.* 108 (2011) 64–72.
- [68] K. Somna, C. Jaturapitakkul, P. Kajitvichyanukul, P. Chindaprasirt, NaOH-activated ground fly ash geopolymer cured at ambient temperature, *Fuel*. 90 (2011) 2118–2124.
- [69] S. Yaseri, G. Hajiaghahi, F. Mohammadi, M. Mahdikhani, R. Farokhzad, The role of synthesis parameters on the workability, setting and strength properties of binary binder based geopolymer paste, *Constr. Build. Mater.* 157 (2017) 534–545.
- [70] S. Thokchom, K.K. Mandal, S. Ghosh, Effect of Si/Al ratio on performance of fly ash geopolymers at elevated temperature, *Arab. J. Sci. Eng.* 37 (2012) 977–989.
- [71] M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, Alkali activation of fly ash: Effect of the SiO₂/Na₂O ratio: Part I: FTIR study, *Microporous Mesoporous Mater.* 106 (2007) 180–191.
- [72] A.B. Pascual, *Élaboration de nouveaux liants minéraux pour la formulation de bétons écologiques et durables, Mémoire de maîtrise, Université de Sherbrooke, 2014.*
- [73] A.A. Siyal, K.A. Azizli, Z. Man, H. Ullah, Effects of parameters on the setting time of fly ash based geopolymers using Taguchi method, *Procedia Eng.* 148 (2016) 302–307.
- [74] A.M. Al Bakri, H. Kamarudin, M. Bnhussain, I.K. Nizar, A.R. Rafiza, Y. Zarina, The processing, characterization, and properties of fly ash based geopolymer concrete, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 30 (2012) 90–97.
- [75] T. Bakharev, Resistance of geopolymer materials to acid attack, *Cem. Concr. Res.* 35 (2005) 658–670.
- [76] P. Sturm, G.J.G. Gluth, S. Simon, H.J.H. Brouwers, H.-C. Kühne, The effect of heat treatment on the mechanical and structural properties of one-part geopolymer-zeolite composites, *Thermochim. Acta.* 635 (2016) 41–58.
- [77] J.N.Y. Djobo, A. Elimbi, H.K. Tchakouté, S. Kumar, Mechanical properties and durability of volcanic ash based geopolymer mortars, *Constr. Build. Mater.* 124 (2016) 606–614.
- [78] R. Redden, N. Neithalath, Microstructure, strength, and moisture stability of alkali activated glass powder-based binders, *Cem. Concr. Compos.* 45 (2014) 46–56.
- [79] J. Ye, W. Zhang, D. Shi, Effect of elevated temperature on the properties of geopolymer synthesized from calcined ore-dressing tailing of bauxite and ground-granulated blast furnace slag, *Constr. Build. Mater.* 69 (2014) 41–48.
- [80] M. Criado, A.F. Jiménez, A. Palomo, Effect of sodium sulfate on the alkali activation of fly ash, *Cem. Concr. Compos.* 32 (2010) 589–594.
- [81] O.A. Abdulkareem, A.M. Al Bakri, H. Kamarudin, I.K. Nizar, A.S. Ala'eddin, Effects of elevated temperatures on the thermal behavior and mechanical performance of fly ash geopolymer paste, mortar and lightweight concrete, *Constr. Build. Mater.* 50 (2014) 377–387.
- [82] S. Alehyen, M. Zerzouri, M. ELalouani, M. El Achouri, M. Taibi, Porosity and fire resistance of fly ash based geopolymer, *J. Mater. Environ. Sci.* 9 (2017) 3676–3689.
- [83] A. Gharzouni, E. Joussein, B. Samet, S. Baklouti, S. Rossignol, Effect of the reactivity of alkaline solution and metakaolin on geopolymer formation, *J. Non-Cryst. Solids.* 410 (2015) 127–134.

- [84] Y. Liu, C. Yan, X. Qiu, D. Li, H. Wang, A. Alshameri, Preparation of faujasite block from fly ash-based geopolymer via in-situ hydrothermal method, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 59 (2016) 433–439.
- [85] Y.-M. Liew, C.-Y. Heah, L. Li, N.A. Jaya, M.M.A.B. Abdullah, S.J. Tan, K. Hussin, Formation of one-part-mixing geopolymers and geopolymer ceramics from geopolymer powder, *Constr. Build. Mater.* 156 (2017) 9–18.
- [86] P. Rožek, M. Król, W. Mozgawa, Geopolymer-zeolite composites: A review, *J. Clean. Prod.* 230 (2019) 557–579.
- [87] M. Komljenović, Z. Baščarević, V. Bradić, Mechanical and microstructural properties of alkali-activated fly ash geopolymers, *J. Hazard. Mater.* 181 (2010) 35–42.
- [88] X. Guo, H. Shi, W.A. Dick, Compressive strength and microstructural characteristics of class C fly ash geopolymer, *Cem. Concr. Compos.* 32 (2010) 142–147.
- [89] P. Rožek, M. Król, W. Mozgawa, Spectroscopic studies of fly ash-based geopolymers, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 198 (2018) 283–289.
- [90] W.K.W. Lee, J.S.J. Van Deventer, Use of infrared spectroscopy to study geopolymerization of heterogeneous amorphous aluminosilicates, *Langmuir.* 19 (2003) 8726–8734.
- [91] C.A. Rees, J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S. Van Deventer, In situ ATR-FTIR study of the early stages of fly ash geopolymer gel formation, *Langmuir.* 23 (2007) 9076–9082.
- [92] C.A. Rees, J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S. van Deventer, Attenuated total reflectance fourier transform infrared analysis of fly ash geopolymer gel aging, *Langmuir.* 23 (2007) 8170–8179.
- [93] V.F.F. Barbosa, K.J.D. MacKenzie, C. Thaumaturgo, Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers, *Int. J. Inorg. Mater.* 2 (2000) 309–317.
- [94] N.B. Singh, B. Middendorf, Geopolymers as an alternative to Portland cement: An overview, *Constr. Build. Mater.* 237 (2020) 117455.
- [95] S.W. Wijaya, D. Hardjito, Factors affecting the setting time of fly ash-based geopolymer, in: *Mater. Sci. Forum, Trans Tech Publ*, 2016: pp. 90–97.
- [96] A.L. Wijaya, J.J. Ekaputri, Factors influencing strength and setting time of fly ash based-geopolymer paste, in: *MATEC Web Conf.*, EDP Sciences, 2017: p. 01010.
- [97] D. Hardjito, C.C. Cheak, C.H.L. Ing, Strength and setting times of low calcium fly ash-based geopolymer mortar, *Mod. Appl. Sci.* 2 (2008) 3–11.
- [98] J. Davidovits, Geopolymers: man-made rock geosynthesis and the resulting development of very early high strength cement, *J. Mater. Educ.* 16 (1994) 91–91.
- [99] O.A. Abdulkareem, M. Ramli, Optimization of alkaline activator mixing and curing conditions for a fly ash-based geopolymer paste system, *Mod. Appl. Sci.* 9 (2015) 61.
- [100] M. Rowles, B. O'Connor, Chemical optimisation of the compressive strength of aluminosilicate geopolymers synthesised by sodium silicate activation of metakaolinite, *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 1161–1165.
- [101] R. Zhao, J.G. Sanjayan, Geopolymer and Portland cement concretes in simulated fire, *Mag. Concr. Res.* 63 (2011) 163–173.
- [102] P. Duan, C. Yan, W. Zhou, W. Luo, C. Shen, An investigation of the microstructure and durability of a fluidized bed fly ash–metakaolin geopolymer after heat and acid exposure, *Mater. Des.* 74 (2015) 125–137.
- [103] D.B. Nergis, P. Vizureanu, L. Andrusca, D.C. Achitei, Performance of local fly ash geopolymers under different types of acids, in: *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, IOP Publishing, 2019: p. 012026.
- [104] M. Zerzouri, S. Alehyen, R. Hamzaoui, L. Ziyani, A. Loukili, Durability of Moroccan fly ash-based geopolymer binder, *Mater. Lett.* 304 (2021) 130673.

Références bibliographiques

- [105] F. Škvára, T. Jílek, L. Kopecký, Geopolymer materials based on fly ash, *Ceram.-Silik.* 49 (2005) 195–204.
- [106] S.F.A. Zaidi, E.U. Haq, K. Nur, N. Ejaz, M. Anis-ur-Rehman, M. Zubair, M. Naveed, Synthesis & characterization of natural soil based inorganic polymer foam for thermal insulations, *Constr. Build. Mater.* 157 (2017) 994–1000.
- [107] S.A. Rasaki, Z. Bingxue, R. Guarecuco, T. Thomas, Y. Minghui, Geopolymer for use in heavy metals adsorption, and advanced oxidative processes: A critical review, *J. Clean. Prod.* 213 (2019) 42–58.
- [108] S.M. Laskar, S. Talukdar, Preparation and tests for workability, compressive and bond strength of ultra-fine slag based geopolymer as concrete repairing agent, *Constr. Build. Mater.* 154 (2017) 176–190.
- [109] A.D. Cozzi, C.J. Bannochie, P.R. Burchet, C.L. Crawford, C.M. Jantzen, Immobilization of radioactive waste in fly ash based geopolymers, in: *World Coal Ash Conf. Denver*, 2011.
- [110] D.M.J. Sumajouw, D. Hardjito, S.E. Wallah, B.V. Rangan, Fly ash-based geopolymer concrete: study of slender reinforced columns, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 3124–3130.
- [111] S. Ahmari, L. Zhang, Durability and leaching behavior of mine tailings-based geopolymer bricks, *Constr. Build. Mater.* 44 (2013) 743–750.
- [112] T. Sujatha, K. Kannapiran, S. Nagan, Strength assessment of heat cured geopolymer concrete slender column, *Asian J. Civ. Eng. Build. Hous.* 13(5) (2012) 635–646.
- [113] T. Glasby, J. Day, R. Genrich, J. Aldred, EFC geopolymer concrete aircraft pavements at Brisbane West Wellcamp Airport, in: *Concr. Conf. Melb.*, 2015: pp. 1–9.
- [114] A. Hawa, D. Tonnyopas, W. Prachasaree, P. Taneerananon, Development and performance evaluation of very high early strength geopolymer for rapid road repair, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2013 (2013).
- [115] A.D. Vaz, D. Donal Nixon, N. Kaliveer, K.T. Satish, S.M. Amar, M.S. Ramaiah, Geopolymer paver blocks, in: *Proc. Int. Conf. Adv. Civ. Eng.*, Citeseer, 2012: pp. 173–178.
- [116] L. Takacs, The historical development of mechanochemistry, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 7649–7659.
- [117] G. Mucsi, A review on mechanical activation and mechanical alloying in stirred media mill, *Chem. Eng. Res. Des.* 148 (2019) 460–474.
- [118] A. Szegvari, M. Yang, Attritor grinding and dispersing equipment, in: *Semin. Dispers. Pigments Resins Fluid Media Kent*, 1999: pp. 311–345.
- [119] J.S. Benjamin, Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying, *Metall. Trans.* 1 (1970) 2943–2951.
- [120] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, *Prog. Mater. Sci.* 46 (2001) 1–184.
- [121] R. Hamzaoui, O. Bouchenafa, Equivalent cement clinker obtained by indirect mechanochemistry process, *Materials.* 13 (2020) 5045.
- [122] P. Pochet, Etude expérimentale et modélisation des changements de phases sous broyage à haute énergie, Thèse de doctorat, Université de Lille 1, 1997.
- [123] S.F. Cheng, P. Lubitz, Y. Zheng, A.S. Edelstein, Effects of spacer layer on growth, stress and magnetic properties of sputtered permalloy film, *J. Magn. Magn. Mater.* 282 (2004) 109–114.
- [124] T.G. Rijks, S.K.J. Lenczowski, R. Coehoorn, W.J.M. De Jonge, In-plane and out-of-plane anisotropic magnetoresistance in Ni₈₀Fe₂₀ thin films, *Phys. Rev. B.* 56 (1997) 362.
- [125] L. Chaffron, S. Poissonnet, Amorphization of NiZr₂ under ball-milling: validation of the milling intensity, in: *Mater. Sci. Forum*, Trans Tech Publications, 1996: pp. 217–222.
- [126] F. Popa, Elaboration et étude de poudres magnétiques douces (Ni-Fe, Ni-Fe-X, Ni-Fe-XY) à l'état nanocristallin par broyage mécanique de haute énergie, Thèse de doctorat, Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2008.

- [127] S. Rajeshkanna, O. Nirmalkumar, Synthesis and characterization of Cu nanoparticle using high energy ball milling route and compare with scherrer equation, *Int. J. Sci. Engineering Res.* 2 (2014) 30–35.
- [128] G. Faraji, H.S. Kim, H.T. Kashi, Severe plastic deformation: methods, processing and properties, Elsevier, 2018.
- [129] R. Hamzaoui, O. Bouchenafa, O. Ben Maaouia, S. Guessasma, Introduction of milled kaolinite obtained by mechanosynthesis to cement mixture for the production of mortar: Study of mechanical performance of modified mortar, *Powder Technol.* 355 (2019) 340–348.
- [130] E. Gaffet, G. Le Caër, Mechanical milling, in: C. Bréchnignac, P. Houduy, M. Lahmani (Eds.), *Nanomater. Nanochemistry*, Springer Science & Business Media, 2008.
- [131] S. Begin-Colin, F. Wolf, G. Le Caër, Mécanosynthèse d’oxydes nanocristallins, *J. Phys. III.* 7 (1997) 473–482.
- [132] R. Hamzaoui, Mécanosynthèse et propriétés magnétiques d’alliages Fe-Ni, Thèse de doctorat, Université de technologie de Belfort-Montbéliard, 2004.
- [133] G. Mucsi, S. Kumar, B. Csóke, R. Kumar, Z. Molnár, Á. Rácz, F. Máday, Á. Debreczeni, Control of geopolymer properties by grinding of land filled fly ash, *Int. J. Miner. Process.* 143 (2015) 50–58.
- [134] M. Xia, J. Sanjayan, Method of formulating geopolymer for 3D printing for construction applications, *Mater. Des.* 110 (2016) 382–390.
- [135] D. Bridson, T.W. Davies, D.P. Harrison, Properties of flash-calcined kaolinite, *Clays Clay Miner.* 33 (1985) 258–260.
- [136] P. Chindaprasirt, T. Chareerat, S. Hatanaka, T. Cao, High-strength geopolymer using fine high-calcium fly ash, *J. Mater. Civ. Eng.* 23 (2011) 264–270.
- [137] F. Allali, E. Joussein, N.I. Kandri, S. Rossignol, The influence of calcium content on the performance of metakaolin-based geomaterials applied in mortars restoration, *Mater. Des.* 103 (2016) 1–9.
- [138] C. Tennakoon, P. De Silva, K. Sagoe-Crentsil, J.G. Sanjayan, Influence and role of feedstock Si and Al content in geopolymer synthesis, *J. Sustain. Cem.-Based Mater.* 4 (2015) 129–139.
- [139] E.J. Arenas Calderon, Etude de l’élaboration en continu d’émulsions de bitume à taille de gouttes maîtrisée à l’aide de mélangeurs statiques, Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2014.
- [140] L. Boucard, Déstabilisation des émulsions de bitume et évaluation du comportement à l’interface huile/eau, Thèse de doctorat, Université de Nantes, 2016.
- [141] M. Zerzouri, O. Bouchenafa, R. Hamzaoui, L. Ziyani, S. Alehyen, Physico-chemical and mechanical properties of fly ash based-geopolymer pastes produced from pre-geopolymer powders obtained by mechanosynthesis, *Constr. Build. Mater.* 288 (2021) 123135.
- [142] G. Moutaoukil, S. Alehyen, I. Sobrados, M. Fadil, M. Taibi, Optimization of compressive strength of fly ash-based geopolymers using central composite design, *Bull. Mater. Sci.* 44 (2021) 1–15.
- [143] Y.-M. Liew, C.-Y. Heah, H. Kamarudin, Structure and properties of clay-based geopolymer cements: A review, *Prog. Mater. Sci.* 83 (2016) 595–629.
- [144] J.L. Provis, J.S. van Deventer, Geopolymers and other alkali-activated materials, *Lea’s Chem. Cem. Concr.* Elsevier Amst. Neth. (2019) 779–805.
- [145] O. Bouchenafa, R. Hamzaoui, L. Azem, A. Bennabi, J. Colin, Manufacturing equivalent clinker by indirect mechanosynthesis process, in: *1st Int. Conf. Innov. Low-Carbon Cem. Concr. Technol.*, 2019.

- [146] L. Ziyani, Etude des phénomènes physico-chimiques à l'interface émulsion de bitume/substrat minéral - Application à la formulation de Bétons Bitumineux à l'Emulsion (BBE), Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Nantes, 2013.
- [147] NF P 98-257-1, Essais relatifs aux chaussées - Homogénéité des mélanges - Partie 1 : méthode d'essai de détermination de la qualité d'enrobage manuel de matériaux hydrocarbonés à froid, 2004.
- [148] O. Bouchenafa, R. Hamzaoui, A. Bennabi, J. Colin, PCA effect on structure of fly ashes and slag obtained by mechanosynthesis. Applications: Mechanical performance of substituted paste CEMI+ 50% slag/or fly ashes, *Constr. Build. Mater.* 203 (2019) 120–133.
- [149] T.-A. Kua, A. Arulrajah, S. Horpibulsuk, Y.-J. Du, S.-L. Shen, Strength assessment of spent coffee grounds-geopolymer cement utilizing slag and fly ash precursors, *Constr. Build. Mater.* 115 (2016) 565–575.
- [150] O. Bouchenafa, R. Hamzaoui, L. Azem, A. Bennabi, J. Colin, Manufacturing equivalent Clinker by indirect mechanosynthesis process, in: 1st Int. Conf. Innov. Low-Carbon Cem. Concr. Technol., 2019: pp. 1–4.
- [151] S.A. Shakrani, A. Ayob, M.A. Rahim, S. Alias, Properties of pulverized kaolin particles via ball-to-powder weight ratios milling process: XRF and Zetasizer particle size analysis, in: IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci., IOP Publishing, 2020: p. 012070.
- [152] I. Tole, K. Habermehl-Cwirzen, A. Cwirzen, Mechanochemical activation of natural clay minerals: an alternative to produce sustainable cementitious binders—review, *Mineral. Petrol.* 113 (2019) 449–462.
- [153] B. Tomiczek, L.A. Dobrzański, M. Adamiak, K. Labisz, Effect of milling conditions on microstructure and properties of AA6061/halloysite composites, *Procedia Manuf.* 2 (2015) 402–407.
- [154] T.C. Alex, R. Kumar, S.K. Roy, S.P. Mehrotra, Mechanically induced reactivity of gibbsite: Part 1. Planetary milling, *Powder Technol.* 264 (2014) 105–113.
- [155] R. Hamzaoui, F. Muslim, S. Guessasma, A. Bennabi, J. Guillin, Structural and thermal behavior of proclay kaolinite using high energy ball milling process, *Powder Technol.* 271 (2015) 228–237.
- [156] A. Kopp Alves, C.P. Bergmann, F.A. Berutti, High-energy milling, in: *Nov. Synth. Charact. Nanostructured Mater. Eng. Mater.*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2013.
- [157] A.G. Patil, S. Anandhan, Ball milling of class-F Indian fly ash obtained from a thermal power station, *Int. J. Energy Eng.* 2 (2012) 57–62.
- [158] E.I. Diaz, E.N. Allouche, S. Eklund, Factors affecting the suitability of fly ash as source material for geopolymers, *Fuel.* 89 (2010) 992–996.
- [159] K.T. Paul, S.K. Satpathy, I. Manna, K.K. Chakraborty, G.B. Nando, Preparation and characterization of nano structured materials from fly ash: a waste from thermal power stations, by high energy ball milling, *Nanoscale Res. Lett.* 2 (2007) 397–404.
- [160] S. Kumar, R. Kumar, Mechanical activation of fly ash: Effect on reaction, structure and properties of resulting geopolymer, *Ceram. Int.* 37 (2011) 533–541.
- [161] M. Król, P. Rożek, W. Mozgawa, Synthesis of the sodalite by geopolymerization process using coal fly ash, *Pol. J. Environ. Stud.* 26 (2017) 2611–2617.
- [162] S. Alehyen, M.E.L. Achouri, M. Taibi, Characterization, microstructure and properties of fly ash-based geopolymer, *J. Mater. Environ. Sci.* 8 (2017) 1783–1796.
- [163] J. Liu, Q. Yu, Z. Zuo, F. Yang, W. Duan, Q. Qin, Blast furnace slag obtained from dry granulation method as a component in slag cement, *Constr. Build. Mater.* 131 (2017) 381–387.
- [164] E. Adesanya, K. Ohenoja, T. Luukkonen, P. Kinnunen, M. Illikainen, One-part geopolymer cement from slag and pretreated paper sludge, *J. Clean. Prod.* 185 (2018) 168–175.

- [165] S. Puligilla, P. Mondal, Co-existence of aluminosilicate and calcium silicate gel characterized through selective dissolution and FTIR spectral subtraction, *Cem. Concr. Res.* 70 (2015) 39–49.
- [166] E. Adesanya, K. Ohenoja, T. Luukkonen, P. Kinnunen, M. Illikainen, One-part geopolymers cement from slag and pretreated paper sludge, *J. Clean. Prod.* 185 (2018) 168–175. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.007>.
- [167] S. Puligilla, P. Mondal, Co-existence of aluminosilicate and calcium silicate gel characterized through selective dissolution and FTIR spectral subtraction, *Cem. Concr. Res.* 70 (2015) 39–49. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.01.006>.
- [168] B.M. Carpenter, S. Mollo, C. Viti, C. Collettini, Influence of calcite decarbonation on the frictional behavior of carbonate-bearing gouge: implications for the instability of volcanic flanks and fault slip, *Tectonophysics.* 658 (2015) 128–136.
- [169] A. D’Elia, D. Pinto, G. Eramo, L.C. Giannossa, G. Ventrucci, R. Laviano, Effects of processing on the mineralogy and solubility of carbonate-rich clays for alkaline activation purpose: mechanical, thermal activation in red/ox atmosphere and their combination, *Appl. Clay Sci.* 152 (2018) 9–21.
- [170] H. Yang, W. Yang, Y. Hu, C. Du, A. Tang, Effect of mechanochemical processing on illite particles, *Part. Part. Syst. Character.* 22 (2005) 207–211.
- [171] R. Sundaresan, F.H. Froes, Mechanical alloying, *JOM.* 39 (1987) 22–27.
- [172] M. Licheron, V. Montouillout, F. Millot, D.R. Neuville, Raman and ^{27}Al NMR structure investigations of aluminate glasses: $(1-x)\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{MO}$, with $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ and $0.5 < x < 0.75$, *J. Non-Cryst. Solids.* 357 (2011) 2796–2801.
- [173] Q. Wan, F. Rao, S. Song, R.E. García, R.M. Estrella, C.L. Patino, Y. Zhang, Geopolymerization reaction, microstructure and simulation of metakaolin-based geopolymers at extended Si/Al ratios, *Cem. Concr. Compos.* 79 (2017) 45–52.
- [174] N. Shibata, M. Horigudhi, T. Edahiro, Raman spectra of binary high-silica glasses and fibers containing GeO_2 , P_2O_5 and B_2O_3 , *J. Non-Cryst. Solids.* 45 (1981) 115–126.
- [175] S.K. Nath, Geopolymerization behavior of ferrochrome slag and fly ash blends, *Constr. Build. Mater.* 181 (2018) 487–494.
- [176] M. Heikal, M.Y. Nassar, G. El-Sayed, S.M. Ibrahim, Physico-chemical, mechanical, microstructure and durability characteristics of alkali activated Egyptian slag, *Constr. Build. Mater.* 69 (2014) 60–72.
- [177] S.K. Zakaria, N.M. Sharif, A.A. Seman, J.J. Mohamed, M. Yusoff, A.H. Yusoff, N. Ameram, P.T. Teo, Potential recycling of metallurgical slag waste into geopolymer products: A brief review, in: *AIP Conf. Proc.*, AIP Publishing LLC, 2020: p. 020008.
- [178] Z. Aly, E.R. Vance, D.S. Perera, J.V. Hanna, C.S. Griffith, J. Davis, D. Durce, Aqueous leachability of metakaolin-based geopolymers with molar ratios of $\text{Si}/\text{Al} = 1.5\text{--}4$, *J. Nucl. Mater.* 378 (2008) 172–179.
- [179] C.W. Loy, K. Amin Matori, W.F. Lim, S. Schmid, N. Zainuddin, Z. Abdul Wahab, Z. Nadakkavil Alassan, M.H. Mohd Zaid, Effects of calcination on the crystallography and nonbiogenic aragonite formation of ark clam shell under ambient condition, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2016 (2016).
- [180] M. Yousuf, A. Mollah, T.R. Hess, Y.-N. Tsai, D.L. Cocke, An FTIR and XPS investigations of the effects of carbonation on the solidification/stabilization of cement based systems-Portland type V with zinc, *Cem. Concr. Res.* 23 (1993) 773–784.
- [181] F. Wu, H. Li, Effects of high salinity wastewater on the properties of coal gasification residue-based cementitious material, *Therm. Sci.* 25 (2021) 4161–4169.
- [182] J. Xiao, Y.-L. Wen, S. Dou, B.C. Bostick, X.-H. He, W. Ran, G.-H. Yu, Q.-R. Shen, A new strategy for assessing the binding microenvironments in intact soil microaggregates, *Soil Tillage Res.* 189 (2019) 123–130.

- [183] T.M.H. Costa, M.R. Gallas, E.V. Benvenuti, J.A.H. Da Jornada, Infrared and thermogravimetric study of high pressure consolidation in alkoxide silica gel powders, *J. Non-Cryst. Solids*. 220 (1997) 195–201.
- [184] Y. Weiss, I. Kiflawi, O. Navon, IR spectroscopy: quantitative determination of the mineralogy and bulk composition of fluid microinclusions in diamonds, *Chem. Geol.* 275 (2010) 26–34.
- [185] B.J. Saikia, G. Parthasarathy, Fourier transform infrared spectroscopic characterization of kaolinite from Assam and Meghalaya, Northeastern India, *J Mod Phys.* 1 (2010) 206–210.
- [186] S. Shoval, M. Boudeulle, S. Yariv, I. Lapides, G. Panczer, Micro-Raman and FT-IR spectroscopy study of the thermal transformations of St. Claire dickite, *Opt. Mater.* 16 (2001) 319–327.
- [187] M.X. Peng, Z.H. Wang, S.H. Shen, Q.G. Xiao, Synthesis, characterization and mechanisms of one-part geopolymeric cement by calcining low-quality kaolin with alkali, *Mater. Struct.* 48 (2015) 699–708.
- [188] N.S. Msinjili, N. Vogler, P. Sturm, M. Neubert, H.-J. Schröder, H.-C. Kühne, K.-J. Hüniger, G.J. Gluth, Calcined brick clays and mixed clays as supplementary cementitious materials: Effects on the performance of blended cement mortars, *Constr. Build. Mater.* 266 (2021) 120990.
- [189] M. Rocha, P. Costa, C.A. Sousa, C. Pereira, J.E. Rodríguez-Borges, C. Freire, L-serine-functionalized montmorillonite decorated with Au nanoparticles: A new highly efficient catalyst for the reduction of 4-nitrophenol, *J. Catal.* 361 (2018) 143–155.
- [190] M. Król, J. Minkiewicz, W. Mozgawa, IR spectroscopy studies of zeolites in geopolymeric materials derived from kaolinite, *J. Mol. Struct.* 1126 (2016) 200–206.
- [191] Z. Zheng, X. Ma, Z. Zhang, Y. Li, In-situ transition of amorphous gels to Na-P1 zeolite in geopolymer: Mechanical and adsorption properties, *Constr. Build. Mater.* 202 (2019) 851–860.
- [192] M. Keppert, E. Vejmelková, P. Bezdička, M. Doleželová, M. Čáňová, L. Scheinherrová, J. Pokorný, M. Vyšvařil, P. Rovnaníková, R. Černý, Red-clay ceramic powders as geopolymer precursors: Consideration of amorphous portion and CaO content, *Appl. Clay Sci.* 161 (2018) 82–89.
- [193] D.K. Rajak, A. Raj, C. Guria, A.K. Pathak, Grinding of class-F fly ash using planetary ball mill: A simulation study to determine the breakage kinetics by direct-and back-calculation method, *South Afr. J. Chem. Eng.* 24 (2017) 135–147.
- [194] H.R. Khalid, N.K. Lee, I. Choudhry, Z. Wang, H.-K. Lee, Evolution of zeolite crystals in geopolymer-supported zeolites: Effects of composition of starting materials, *Mater. Lett.* 239 (2019) 33–36.
- [195] Y.J. Zhang, Y.L. Zhao, H.H. Li, D.L. Xu, Structure characterization of hydration products generated by alkaline activation of granulated blast furnace slag, *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 7141–7147. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-3028-9>.
- [196] C.K. Yip, J.S.J. Van Deventer, Microanalysis of calcium silicate hydrate gel formed within a geopolymeric binder, *J. Mater. Sci.* 38 (2003) 3851–3860. <https://doi.org/10.1023/A:1025904905176>.
- [197] Y.J. Zhang, Y.L. Zhao, H.H. Li, D.L. Xu, Structure characterization of hydration products generated by alkaline activation of granulated blast furnace slag, *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 7141–7147.
- [198] C.K. Yip, J.S.J. Van Deventer, Microanalysis of calcium silicate hydrate gel formed within a geopolymeric binder, *J. Mater. Sci.* 38 (2003) 3851–3860.
- [199] A. Erfanimanesh, M.K. Sharbatdar, Mechanical and microstructural characteristics of geopolymer paste, mortar, and concrete containing local zeolite and slag activated by sodium carbonate, *J. Build. Eng.* 32 (2020) 101781.

- [200] C.K. Yip, G.C. Lukey, J.S. Van Deventer, The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation, *Cem. Concr. Res.* 35 (2005) 1688–1697.
- [201] S.-Y. Hong, F.P. Glasser, Alkali binding in cement pastes: Part I. The CSH phase, *Cem. Concr. Res.* 29 (1999) 1893–1903.
- [202] I.H. Aziz, M.M.A.B. Abdullah, M.M. Salleh, E.A. Azimi, J. Chaiprapa, A.V. Sandu, Strength development of solely ground granulated blast furnace slag geopolymers, *Constr. Build. Mater.* 250 (2020) 118720.
- [203] R. Pouhet, M. Cyr, Carbonation in the pore solution of metakaolin-based geopolymer, *Cem. Concr. Res.* 88 (2016) 227–235.
- [204] J.W. Phair, J.S.J. Van Deventer, Effect of silicate activator pH on the leaching and material characteristics of waste-based inorganic polymers, *Miner. Eng.* 14 (2001) 289–304.
- [205] F. Gouny, F. Fouchal, P. Maillard, S. Rossignol, Study of the effect of siliceous species in the formation of a geopolymer binder: Understanding the reaction mechanisms among the binder, wood, and earth brick, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 3559–3569.
- [206] S. Onisei, K. Lesage, B. Blanpain, Y. Pontikes, Early age microstructural transformations of an inorganic polymer made of fayalite slag, *J. Am. Ceram. Soc.* 98 (2015) 2269–2277.
- [207] U. De Filippis, E. Prud'homme, S. Meille, Relation between activator ratio, hydration products and mechanical properties of alkali-activated slag, *Constr. Build. Mater.* 266 (2021) 120940.
- [208] R. Cao, S. Zhang, N. Banthia, Y. Zhang, Z. Zhang, Interpreting the early-age reaction process of alkali-activated slag by using combined embedded ultrasonic measurement, thermal analysis, XRD, FTIR and SEM, *Compos. Part B Eng.* 186 (2020) 107840.
- [209] A. Gharzouni, B. Samet, S. Baklouti, E. Joussein, S. Rossignol, Addition of low reactive clay into metakaolin-based geopolymer formulation: synthesis, existence domains and properties, *Powder Technol.* 288 (2016) 212–220.
- [210] M. Zhang, M. Zhao, G. Zhang, J.M. Sietins, S. Granados-Focil, M.S. Pepi, Y. Xu, M. Tao, Reaction kinetics of red mud-fly ash based geopolymers: Effects of curing temperature on chemical bonding, porosity, and mechanical strength, *Cem. Concr. Compos.* 93 (2018) 175–185.
- [211] E. Prud'Homme, P. Michaud, E. Joussein, J.-M. Clacens, S. Rossignol, Role of alkaline cations and water content on geomaterial foams: monitoring during formation, *J. Non-Cryst. Solids.* 357 (2011) 1270–1278.
- [212] M. Mägi, E. Lippmaa, A. Samoson, G. Engelhardt, A.R. Grimmer, Solid-state high-resolution silicon-29 chemical shifts in silicates, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 1518–1522.
- [213] H. He, J. Guo, J. Zhu, P. Yuan, C. Hu, ²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR spectra of mullites from different kaolinites, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 60 (2004) 1061–1064.
- [214] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements, *Fuel.* 82 (2003) 2259–2265.
- [215] J. Klinowski, Nuclear magnetic resonance studies of zeolites, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 16 (1984) 237–309.
- [216] E. Lippmaa, M. Mägi, A. Samoson, G. Engelhardt, A.R. Grimmer, Structural studies of silicates by solid-state high-resolution silicon-29 NMR, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4889–4893.
- [217] A. Wang, Y. Zheng, Z. Zhang, K. Liu, Y. Li, L. Shi, D. Sun, The durability of alkali-activated materials in comparison with ordinary portland cements and concretes: a review, *Engineering.* 6 (2020) 695–706.
- [218] Y.-K. Cho, S.-W. Yoo, S.-H. Jung, K.-M. Lee, S.-J. Kwon, Effect of Na₂O content, SiO₂/Na₂O molar ratio, and curing conditions on the compressive strength of FA-based geopolymer, *Constr. Build. Mater.* 145 (2017) 253–260.

Références bibliographiques

- [219] Z. Ghasemi, H. Younesi, H. Kazemian, Synthesis of nanozeolite sodalite from rice husk ash without organic additives, *Can. J. Chem. Eng.* 89 (2011) 601–608.
- [220] Y.J. Zhang, S. Li, Y.C. Wang, Microstructural and strength evolutions of geopolymer composite reinforced by resin exposed to elevated temperature, *J. Non-Cryst. Solids.* 358 (2012) 620–624.
- [221] W.G. Valencia-Saavedra, R.M. de Gutiérrez, F. Puertas, Performance of FA-based geopolymer concretes exposed to acetic and sulfuric acids, *Constr. Build. Mater.* 257 (2020) 119503.
- [222] R. San Nicolas, Approche performantielle des bétons avec métakaolins obtenus par calcination flash, Thèse de doctorat, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2011.
- [223] N. Tachon, Nouveaux types de liants routiers à hautes performances, à teneur en bitume réduite par addition de produits organiques issus des agroressources, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2008.
- [224] A. Fabre des Essarts, Etude du comportement des enrobés bitumineux aux températures de mise en œuvre, Thèse de doctorat, Université Paris-Est, 2016.
- [225] O.G. Rivera, W.R. Long, C.A. Weiss Jr, R.D. Moser, B.A. Williams, K. Torres-Cancel, E.R. Gore, P.G. Allison, Effect of elevated temperature on alkali-activated geopolymeric binders compared to portland cement-based binders, *Cem. Concr. Res.* 90 (2016) 43–51.
- [226] SFERB, USIRF, Les émulsions de bitume, RGRA, 2006.

Article scientifique 1, publié dans *Construction and Building Materials*

Physico-chemical and mechanical properties of fly ash based-geopolymer pastes produced from pre-geopolymer powders obtained by mechanosynthesis

Maroua Zerzouri ^{a, b *}, Othmane Bouchenafa ^a, Rabah Hamzaoui ^{a*}, Layella Ziyani ^a, Saliha Alehyen ^b

^a Université Paris-Est, Institut de Recherche en Constructibilité, Ecole Spéciale des Travaux Publics, 28 avenue du Président Wilson, 94234 Cachan Cedex, France

^b Université Mohammed V, Centre des sciences des matériaux, Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Inorganiques et Organiques, Ecole Normale Supérieure de Rabat, Avenue Mohamed Bel Hassan El Ouazzani, BP 5118, Takaddoum-Rabat, Morocco

* Corresponding authors: mzerzouri@estp-paris.eu (M. Zerzouri); rhamzaoui@estp-paris.eu (R. Hamzaoui) / Tel: +33 1 49 08 03 34

ABSTRACT:

This work aims to study the feasibility of preparation of geopolymer pastes, from pre-geopolymer powders obtained by mechanosynthesis and water. These geopolymer pastes (MGP) were compared to the conventional geopolymer pastes (CGP) in terms of structural, microstructural and mechanical properties. CGP were manufactured by the mixture of fly ash as precursor with alkaline activator solution. Pre-geopolymer powders (PGP) were prepared by the high-energy milling of a dry mixture of fly ash and alkaline activators, with different Na₂SiO₃/NaOH mass ratios (2.5, 4 and 8) and milling times of 5, 10 and 15 min. CGP and MGP pastes were analyzed using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), particle size distribution analysis, compressive strength tests and *in situ* attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR), in order to highlight structural, microstructural and mechanical changes that could occur, and to follow geopolymerization kinetics respectively. The results pointed out that the MGP structures are mainly amorphous, with appearance of zeolitic crystals, depending of the chosen formula and the milling time. The *in situ* ATR-FTIR analysis indicated that the fly ash characteristic band (1027 cm⁻¹) shifts towards lower wavenumbers, with a much larger shift for MGP than for CGP.

The compressive strength results showed optimum values of 28 MPa for MGP and 15 MPa for CGP, after 7 curing days at 20°C and 50% of relative humidity.

Keywords: pre-geopolymers, geopolymerization kinetics, mechanosynthesis, mechanical resistance, fly ash.

Article scientifique 2, publié dans *Materials letters*

Durability of Moroccan fly ash-based geopolymer binder

M. Zerzouri ^{1,2}, S. Alehyen ¹, R. Hamzaoui ², L. Ziyani², A. Loukili ³

1 : Université Mohammed V, Centre des sciences des matériaux, Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Inorganiques et Organiques, Ecole Normale Supérieure de Rabat, Avenue Mohamed Bel Hassan El Ouazzani, BP 5118, Takaddoum-Rabat, Morocco.

2 : Université Paris-Est, Institut de Recherche en Constructibilité, Ecole Spéciale des Travaux Publics, 28 avenue du Président Wilson, 94234 Cachan Cedex, France

3 : Université Sidi Mohammed Ben Abdellah, Ecole Supérieure de Technologie (EST), Laboratoire des Procédés, énergie, eau et environnement, Fez, Morocco.

Corresponding author email: mzerzouri@estp-paris.eu.

Abstract:

This study investigates the durability of fly ash-based geopolymer pastes (FA-GP). Thermal behavior was evaluated by heating the FA-GP pastes at 1000 °C for 2 h (FA-GP-1000°C). Acid resistance was studied by immersing specimens in a 5% sulfuric acid solution for a period of 4 months (FA-GP-H₂SO₄). Physicochemical, microstructural and mechanical changes after heat and acid exposure were studied using several analysis methods such as Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) *and compressive strength*. The results showed that the visual appearance of fly ash-based geopolymer samples was well preserved after high temperature exposure, and kept about 37% of its initial compressive strength value. SEM micrographs of acid exposed samples showed very porous structure with some micro-cracks, inducing a decrease of the residual compressive strength of about 33.33 %.

Key words: Fly ash, geopolymer, fire resistance, compressive strength, acid resistance.

Communication scientifique acceptée pour le 2nd Vitrogeowastes Congress, Baeza,

Espagne

Manufacture of metakaolin-based pregeopolymer powders activated with quicklime by mechanosynthesis process

Maroua Zerzouri ^{1,2}, Rabah Hamzaoui ¹, Layella Ziyani ¹, Saliha Alehyen ²

¹ Université Paris-Est, Institut de Recherche en Constructibilité, Ecole Spéciale des Travaux Publics, 28 avenue du Président Wilson, 94234 Cachan Cedex, France.

² Université Mohammed V, Centre des sciences des matériaux, Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Inorganiques et Organiques, Ecole Normale Supérieure de Rabat, Avenue Mohamed Bel Hassan El Ouazzani, BP 5118, Takaddoum-Rabat, Morocco

* Correspondence: M.Z, mzerzouri@estp-paris.eu; R.H, rhamzaoui@estp-paris.eu; L.Z, lziyani@estp-paris.eu; S.A, alehyensali@yahoo.fr / Tel: +33 1 49 08 03 34

Abstract

Geopolymer materials are conventionally synthesized by activating an aluminosilicate precursor using an alkaline solution, generally composed of sodium hydroxide and sodium silicate solution. The introduction of highly concentrated sodium silicate presents a great sanitary risk on sites, limiting the employment of these materials to the prefabricated sector. This study investigates the manufacture of geopolymer powders by substituting the highly concentrated solution by quicklime. Metakaolin, sodium hydroxide and quicklime powders were dry-mixed (with different CaO: NaOH ratios) and subjected to high ball milling. Pre-geopolymer powders were obtained, then hydrated with water, molded and cured at 20 °C and 50 % of relative humidity until the test day.

Raw and synthesized materials were characterized using X-ray diffraction (XRD), in situ attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR), thermogravimetric analysis (TGA) and mechanical properties tests. The results showed a light amorphization, confirmed with the X-ray diffraction analysis, with the appearance of portlandite and calcium silicate hydrate (C-S-H) as products of geopolymerization reaction. The compressive strength of the mechanosynthesized metakaolin-based geopolymers reached 24 MPa after 7 curing days.

Key words: Metakaolin; Geopolymer; mechanosynthesis; quicklime; compressive strength.

Annexe I

I. Emulsion

1. Définition

Une émulsion peut être définie comme un produit thermodynamiquement instable constitué d'un mélange de deux liquides qui sont non miscibles à la base, dont l'un est dispersé dans l'autre sous forme de gouttelettes très fines chargées électriquement grâce à la présence d'un émulsifiant. Il existe deux types d'émulsion : les émulsions dites directes ou « huile dans eau » (H/E) quand la phase huileuse est la phase dispersée, et les émulsions indirectes « eau dans huile » (E/H) quand la phase aqueuse est la phase dispersée. Les émulsions sont généralement obtenues par agitation de mélanges composés d'eau, d'huile et de tensioactif [139].

Une émulsion est thermodynamiquement instable, ce sont les tensioactifs qui permettent de stabiliser le système dans le temps en abaissant la tension interfaciale entre la phase dispersée et la phase continue (les gouttelettes vont moins avoir tendance à se recombinaison pour minimiser l'aire interfaciale), par effet Marangoni (une déplétion locale de tensioactif induit un gradient de tension interfaciale et une diffusion du tensioactif pour contrer le gradient) et par les interactions stériques ou électrostatiques qu'ils génèrent [140].

1.1. Bitume

Le bitume est défini comme un liant hydrocarboné, c'est un produit issu de la distillation fractionnée du pétrole, il constitue la fraction la plus lourde après un premier chauffage à 350 °C à pression atmosphérique et un second chauffage sous vide. Donc le bitume peut être défini comme un résidu pétrolier.

Ce résidu pétrolier est composé de deux principales fractions : les asphaltènes et les maltènes. Les asphaltènes sont constitués de cycles aromatiques et de chaînes aliphatiques et ils constituent la fraction la plus lourde et visqueuse du bitume, tandis que les maltènes sont constitués d'aromatiques à forte masse moléculaire, de résines et de saturés.

1.2. Phase aqueuse

La phase aqueuse est constituée principalement d'eau, de tensioactifs et d'acide.

1.3. Tensioactifs

Les tensioactifs jouent un rôle très important pour la formulation des émulsions de bitume, en effet ces derniers ont la capacité d'abaisser la tension interfaciale entre deux phases non miscibles pour les rendre miscibles. Les tensioactifs ont le caractère amphiphile, c'est-à-dire qu'ils possèdent une partie hydrophile miscible dans l'eau appelée tête polaire, et une partie hydrophobe miscible dans l'huile, qui est en général une chaîne aliphatique. Les tensioactifs ont donc une affinité toute particulière pour l'interface eau/huile et ont tendance à s'y adsorber et à y former des monocouches.

Il existe quatre catégories de tensioactifs en fonction de la nature de la tête polaire. On différencie :

- Les tensioactifs cationiques, pour lesquels la tête polaire est chargée positivement en phase aqueuse,
- Les tensioactifs anioniques, où la tête polaire est chargée négativement en phase aqueuse,
- Les tensioactifs amphotères qui possèdent à la fois une fonction acide et une fonction basique et dont la charge varie suivant le pH,
- Les tensioactifs non ioniques, qui ne possèdent aucune charge (Figure A1).

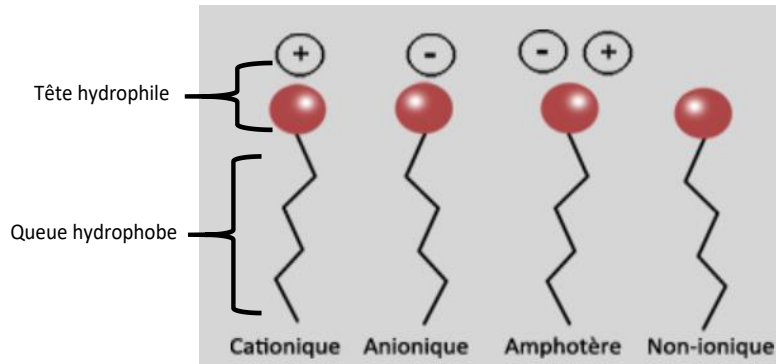


Figure A1 : Types de tensioactif.

Quand les tensioactifs sont ajoutés au mélange des phases aqueuse et huileuse, ils s'auto-assemblent à l'interface huile/eau, leur partie hydrophile reste dans la phase aqueuse et leur partie lipophile s'oriente vers la phase huileuse. En augmentant la concentration des tensioactifs, leur monocouche devient plus dense et la tension interfaciale diminue, et à partir d'une certaine concentration, appelée concentration micellaire critique (CMC), les tensioactifs ont tendance à former des micelles (Figure A2). Selon le type d'émulsion, il y aura formation d'une micelle directe où la partie polaire est orientée vers l'extérieur, ou indirecte dans le cas où la partie polaire est orientée vers l'intérieur.

Dans le cas des émulsions de bitume, les gouttelettes de bitume seront ainsi entourées de tensioactifs en formant des micelles directes, et les têtes chargées seront orientées vers l'extérieur, créant des interactions répulsives entre les gouttelettes, permettant ainsi de stabiliser l'émulsion cinétiquement [140].

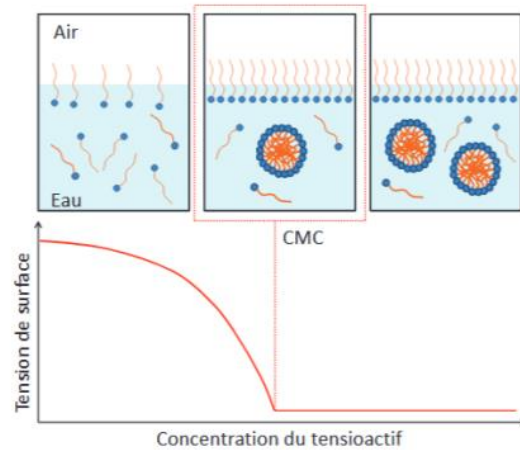


Figure A2 : Tension de surface en fonction de la concentration en tensioactif et étapes de formation des micelles à partir de la CMC.

1.4. Acide

En réalité, les tensioactifs ne sont tous pas chargés naturellement, mais prennent leur charge selon le pH. En effet, ils possèdent une charge positive à pH acide et négative à pH basique. Dans notre cas, le tensioactif choisi est cationique, d'où l'ajout d'acide qui a permis de lui conférer une charge positive [226]. En l'occurrence, l'acide chlorhydrique concentré à 32 % a servi à la protonation de l'agent de surface.

Annexe II

Comme mentionné dans le chapitre II, le choix d'une vitesse de 200 tr/min a été fait parce que les formules dépassant 5 min de broyage avec une vitesse de 400 tr/min collent directement sur les jarres (Figure A3).



Figure A3 : Photo des PGP collées sur les jarres en dépassant 5 min avec une vitesse de 400 tr/min.

Analyse thermogravimétrique de l'argile de Fès :

Comme mentionné dans le chapitre II, le choix de la température de calcination a été fait, en se basant sur l'analyse thermogravimétrique de celle-ci (Figure A4).

La courbe thermogravimétrique de l'AFG est présentée dans la Figure 4. La perte de masse totale de l'AFG brute est de 7,28 mg, ce qui correspond à 18,27 % de la masse initiale :

- Entre 25 et 150 °C : perte de masse de (1,75 %), correspond à la perte d'humidité et à l'élimination de l'eau adsorbée à la surface de l'échantillon (déshydratation de l'eau).
- Entre 400 et 650 °C : une perte d'environ (5,59 %), lié à la décomposition thermique qui est principalement due à la déshydroxylation (l'élimination des groupes hydroxyles –OH structuraux) des minéraux argileux.
- Enfin, entre 650 et 1000 °C : une perte de masse de 10,93 %, qui est essentiellement due à la décarbonatation de l'échantillon argileux.

Pour que le traitement thermique des argiles soit efficace, il faut choisir une température de calcination, pour laquelle la déshydroxylation des minéraux argileux est complète et éviter une nouvelle recristallisation. La température de calcination se situe donc après la déshydroxylation des minéraux argileux (concomitante avec la décarbonatation). La perte de masse de l'AFG (Figure

A4) se stabilise autour de 800 °C. Le protocole de calcination de l'AFG donc sera fixé à une température de 800 °C pour une durée de 2 heures.

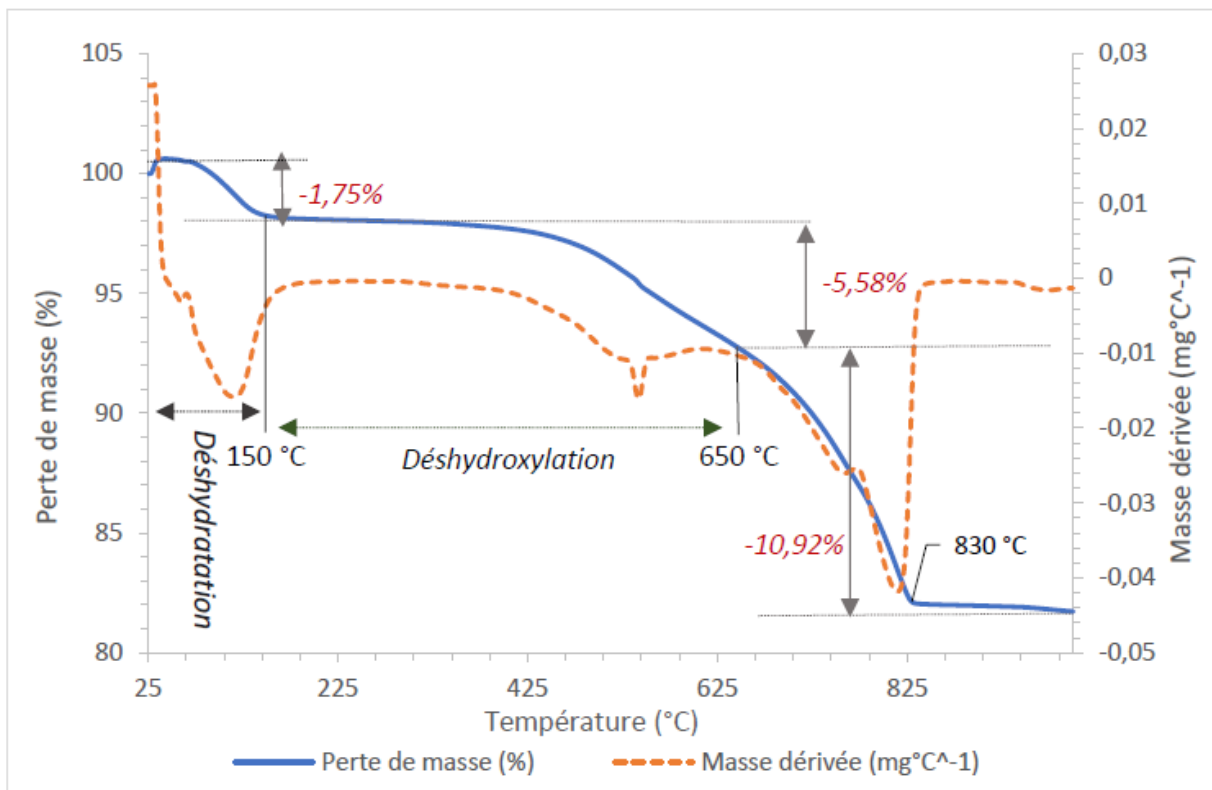


Figure A4 : Analyse thermogravimétrique de l'argile de Fès.

Annexe III

I. Pâtes géopolymères à base de MK par méthode classique

1. Pâtes géopolymères à base d'activateur CaO par méthode classique

Les pâtes géopolymères avec de la chaux par méthode classique se cassent seulement quelques minutes après leur confection (Figure A5).



Figure A5 : Pâtes géopolymères à base de MK et CaO par méthode classique.

2. Exemple de pâte géopolymère à base de Na₂SiO₃ et NaOH par méthode classique

La seule différence dans la structure des pâtes produites par méthode classique avec les activateurs de Na₂SiO₃ et NaOH est qu'il n'y a pas d'apparition de C-S-H (Figure A6). Les résistances mécaniques sont également proches (Figure A7).

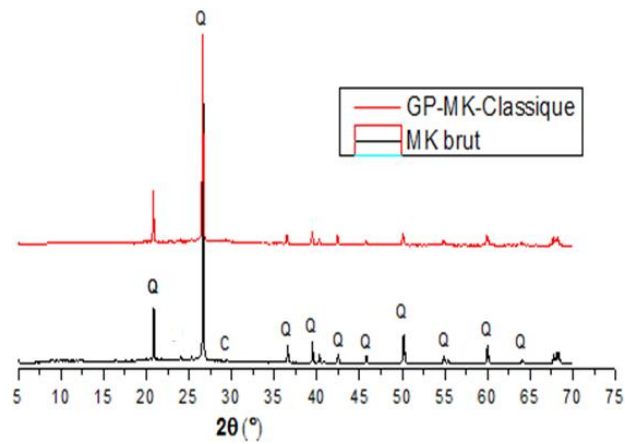


Figure A6 : Diffractogrammes de pâte géopolymère produite par la méthode classique avec NaOH et Na_2SiO_3 comme activateurs.

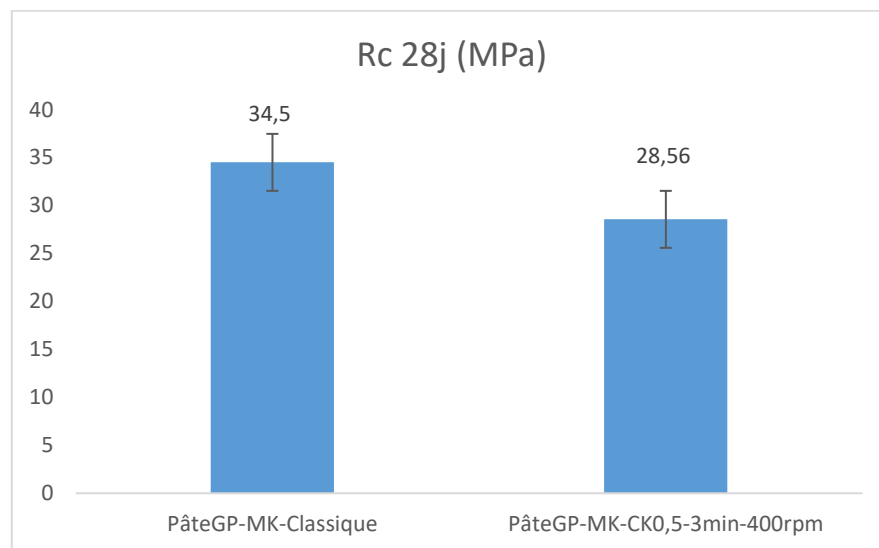


Figure A7 : Résistances mécaniques des pâtes PGP-MK classique et PGP-MK-CK0,5-3min-400rpm.

3. Photos des géopolymères à base d'AFG

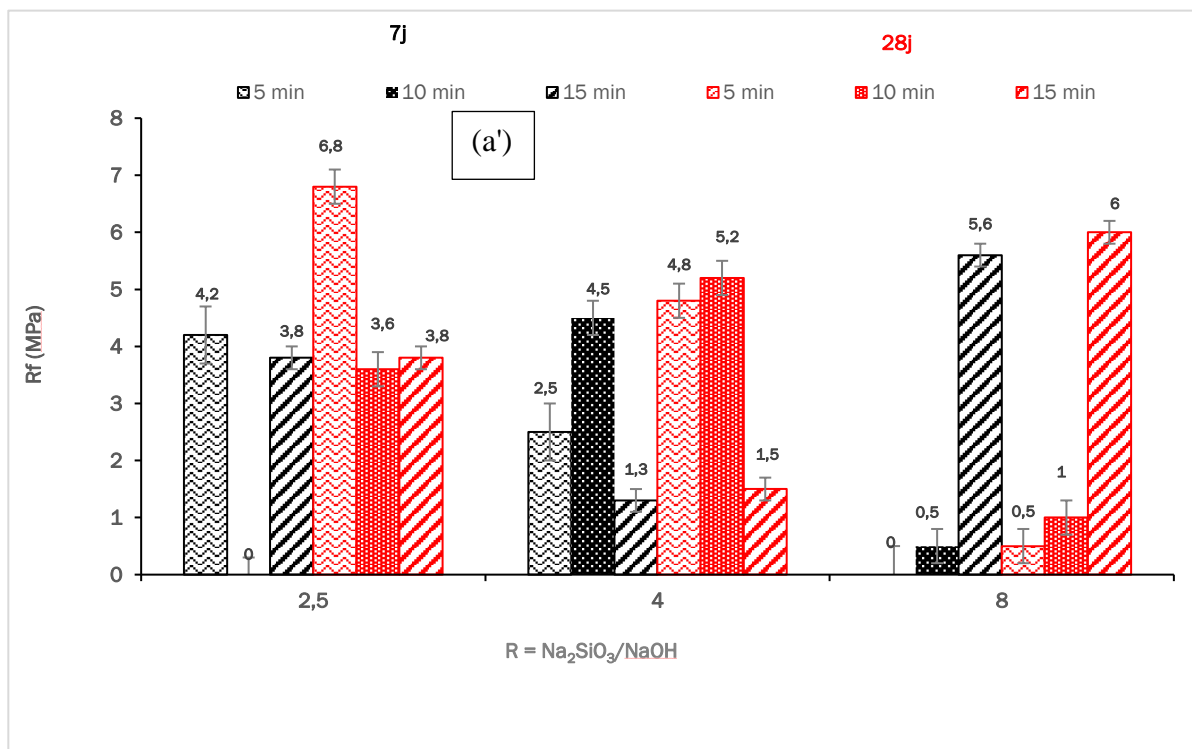
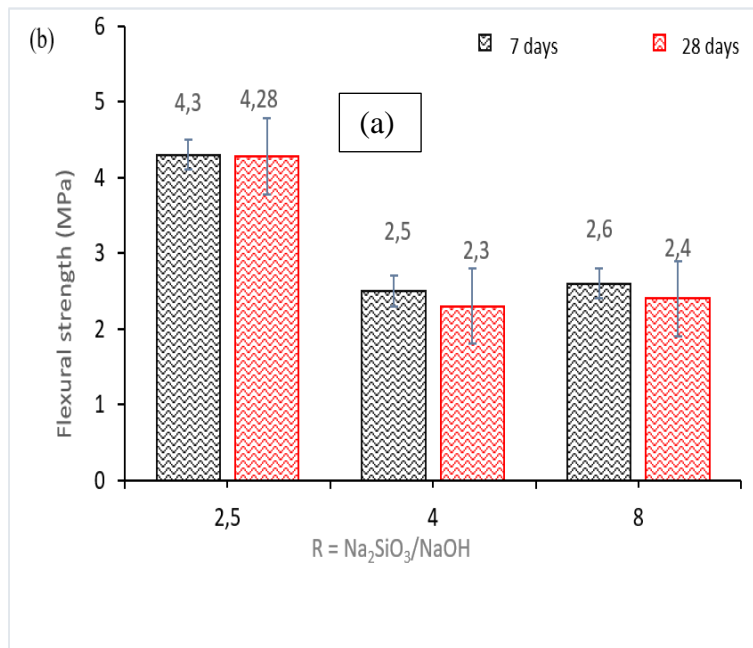
Les photos des différents géopolymères produits à base d'AFG sont présentés dans la Figure A8.

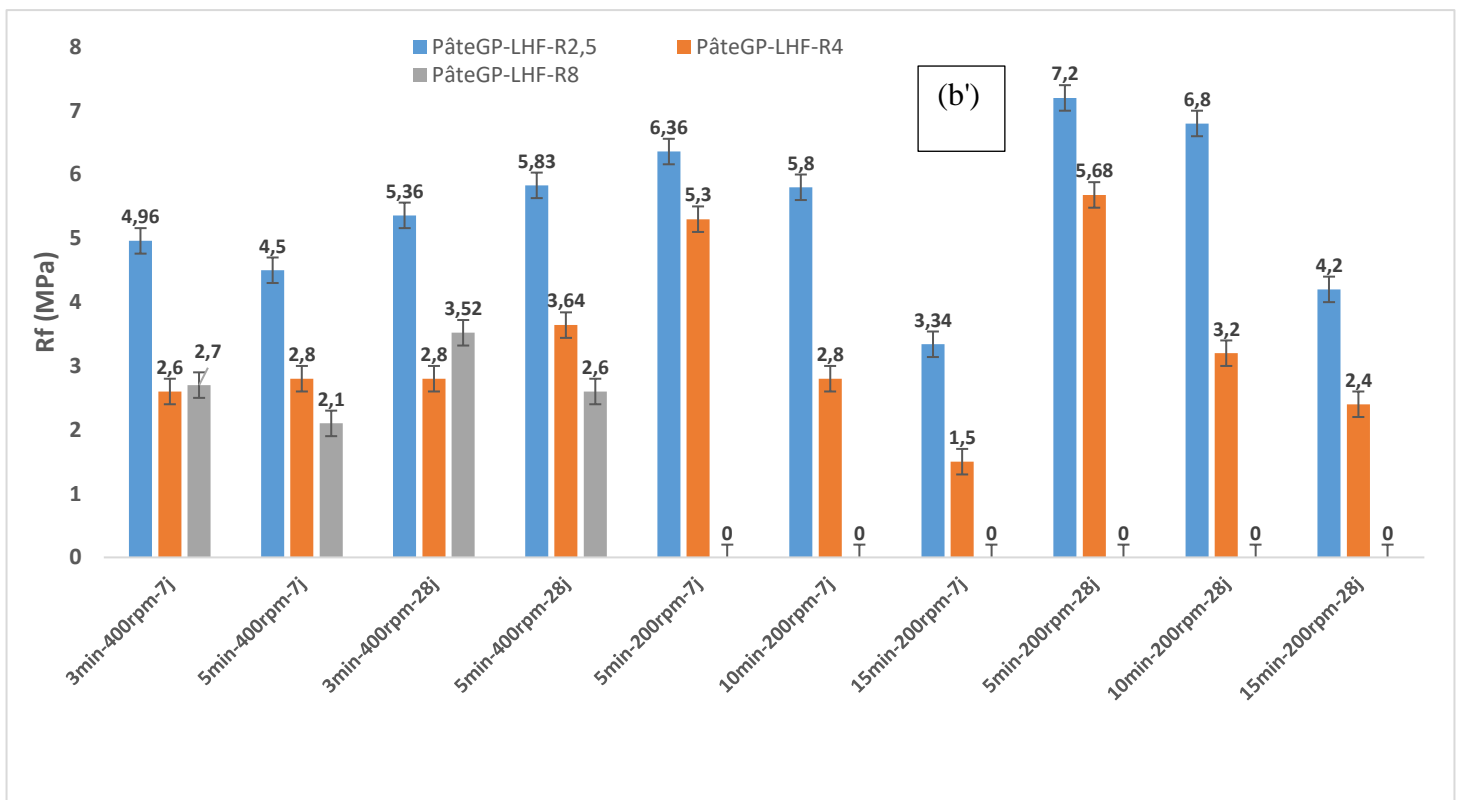
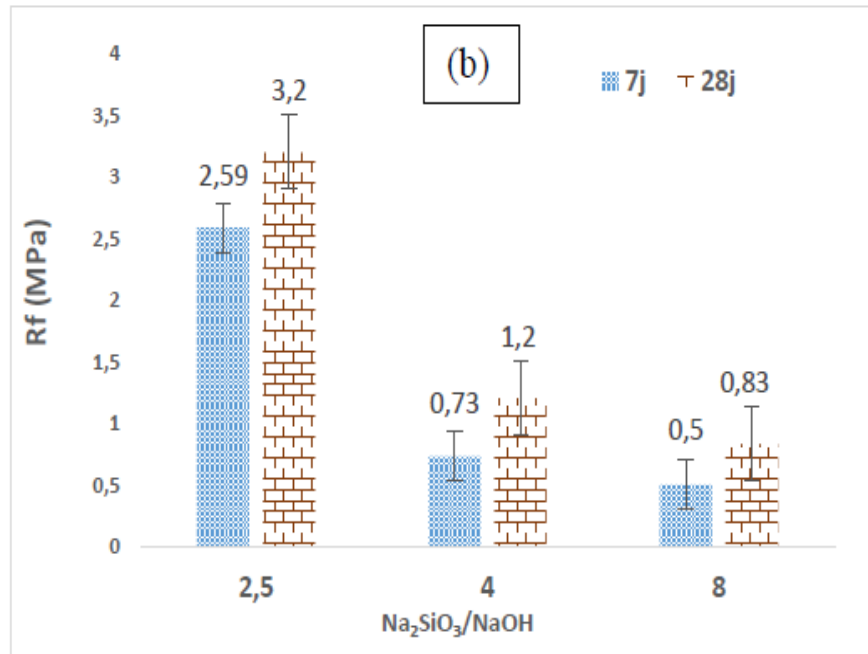


Figure A8 : Photos des différents géopolymères produits à base d'AFG.

4. Les résistances à la flexion des pâtes géopolymères à base de CV, LHF et MK

Les résistances à la flexion des géopolymères à base de CV classique (a) et à base de PGP-CV (a'), de LHF classique (b), à base de PGP-LHF (b') et à base de PGP-MK(c), sont présentés dans la Figure A9.





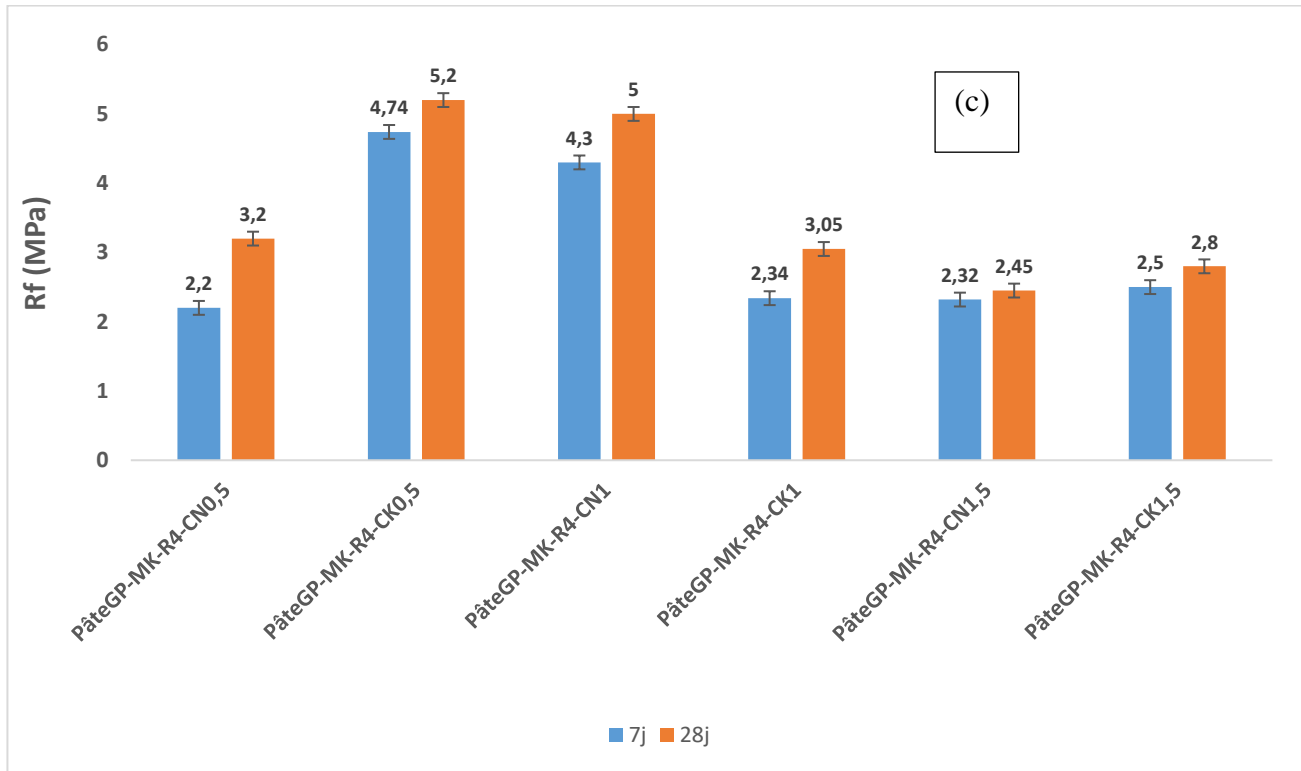


Figure A9 : Résistances à la flexion des géopolymères à base de CV classique (a) et à base de PGP-CV (a'), de LHF classique (b), à base de PGP-LHF (b') et à base de PGP-MK (c).