

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République
Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة أمحمد بوقرة بومرداس
Université M'hamedBougara de Boumerdès



Faculté des Sciences - Département de Chimie

Domaine : Science de la matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Mémoire de projet de fin d'études en vue de l'obtention du Diplôme de Master

Présenté et soutenu par

BENTERKIA Meriem

Le 15 juillet 2019

Thème

‘Influence du type d'activant et les conditions de conservation sur les propriétés des matériaux alcali-activés ’

M ^r IREKTI Amar	Maitre de conférences /B - UMBB	Président
M ^r OUALIT Mehena	Maitre de conférences /A-UMBB	Promoteur
M ^r HAMIDOUCHE Fahim	Maitre de conférences /B - UMBB	Examineur
M ^{me} DJEBRA Nadia	Maitre de conférences /B - UMBB	Examinatrice
Mr. Ghezraoui Hichem	Ingénieur / CETIM	Invité

Remerciements

Je remercie DIEU tout puissant pour m'avoir donné la santé, le courage et la force pour avoir achevé ce travail.

Ma grande reconnaissance à nos enseignants, transmetteurs du savoir, qui ont été consciencieux, justes et loyaux envers nous. Qu'ils trouvent le courage et la patience de pouvoir continuer honorablement leur dur et noble métier.

Je tiens à remercier sincèrement mon promoteur Monsieur MEHENA OUALIT qui s'est toujours montré à l'écoute et a toujours été disponible. Son encadrement, ses précieux conseils, l'aide et le temps qu'il a bien voulu me consacrer ont été de réels atouts tout au long de la réalisation de ce mémoire.

Je remercie particulièrement mon encadreur Monsieur GHEZRAOUI Hicham, ingénieur de laboratoire au CETIM. Pour son aide quotidien et ses précieux conseils et pour l'autonomie qu'il m'a permis d'acquérir des connaissances sur les techniques d'investigation et les manipulations réalisées au laboratoire.

Mes remerciements s'adressent à Monsieur BELLAL, directeur de laboratoire au CETIM, d'avoir accepté ma demande de stage et Madame ZABOUT sous directrice de laboratoire, pour leur conseils et orientations pendant toute ma période de stage.

Un remerciement spécial à M^{me} TEKLET Fatima, ingénieur au laboratoire au CETIM, qui a contribué au bon déroulement de mon stage dans une ambiance chaleureuse et amicale.

Mes remerciements s'adressent aussi au Groupe béton et liant, à Mr SAFSSAF sous directeur de laboratoire liant et béton, Mr AGOUMILECHA Aziz chef de service granulats et béton, sans oublier Mr KOURAICHI Mohamed et Hamza MORSSLI et les M^{lle} (s) Sabrina et Silya, M^{me} Siham, et tous les gens qui travaillent dans ces deux départements. Grâce à vous, je me suis sentie comme chez moi.

J'exprime également mes sincères remerciements aux autres membres des équipes du laboratoire chimie analytique et minéralogie.

Je remercie aussi tous ceux qui m'ont aidé lors de mes expérimentations ou lors des analyses.

A M^{me} le chef de laboratoire de l'entreprise Aigle qui m'a donné la solution alcaline silicate de sodium. Un remerciement spécial à Mr KADDOUR Saïd chef de service chez l'entreprise Henkel à Rouïba pour son aide. A M^{me} KHANFER enseignante à l'université des sciences et de la technologie Houari-Boumediene (USTHB) pour les analyses de la DRX.

J'exprime mes vifs remerciements à Monsieur IREKTI, président de jury, pour l'honneur qu'il m'a fait en président le jury de soutenance.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements aux membres du jury pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être membres de jury et de bien vouloir juger ce travail.

Je remercie très chaleureusement mes parents, mes sœurs Sarra. Ikram, Asma,

Mes frères, Mohamed et Youssef Salah-edinne

Et

Toutes mes amies.

A toute la promotion Master chimie des matériaux

2018/2019.

Enfin, Merci à tous et à toutes ayant contribué de près ou de loin à réaliser ce travail.

Sommaire

Remerciment
Liste des figures
Liste des tableaux

Introduction générale [1](#)

Chapitre I : Liant alcali-activés

I.Historique_	3
II.1. les matériaux alcali-activés et les géopolymères	5
II.1.1. les matériaux alcali-activés	5
I.1.Les géopolymères	5
II.2.Les principaux précurseur pour formuler un liant alcali-activé.....	5
II.2.1. Définition.....	5
II.2.2.Les types de précurseurs.....	6
III.Les activants.....	8
II.1.Définition.....	8
III.2.Les activateurs alcalins	8
III.2.1.Silicate alcalin.....	10
III.2.2.Carbonate alcaline.....	11
III.2.3.Sulfates alcalin.....	12
IV.La chimie de l'activation alcalin.....	13
IV.1.L'effet de la nature de l'activateur.....	13
IV.1.1.La concentration de l'activateur alcalin.....	14
IV.2.Imfluence de la température de maturation.....	14
V.Les application des MAA	15

Chapitre II: laitier vitrifié

Introduction.....	17
II.Laitier de haut fourneau	17
II.1.Description physico-chimique	18
II.2.La chimie du laitier	19
III.La cinétique de laitier vitrifié	21
IV.Hydratation des laitier vitrifiés	21
IV.1.Processus d'hydratation	21
IV.2.Mécanismes de dissolution	22
IV.2.Mécanismes de précipitation	23
IV.3,Evaluation de l'hydraulicité	24
V.Activation alcaline	24

Chapitre I: Matériels et méthodes expérimentales

I.Introduction	25
I.Préparation et traitement mécanique de la matière première	25
I.1.Le précurseur	25
I.1.1.La fragmentation.....	25
I.1.1.1.Concassage dans un broyeur à disc	26
I.1.1.2.baroyage dans broyeur à bille	26
II.Caractérisation de la poudre de laitier	27
II.1.Analyse chimique et minéralogique	27
II.2.Caractérisation physique de la poudre de laitier	27
II.2.1.Lamasse volumique.....	27
II.2.2.La finesse de mouture de laitier	28
II.2.3.Granularite des fillers(tamisage dans un jet d'air).....	31
II.2.4.Controle de la pouzzolanicité (essai de chaux saturée).....	31
III.Activation alcaline de laitier de Haute Fornoue	33
III.1.1. les activants alcalins	33
III.1.1.1.La solution d'hydroxyde de sodium	33
III.1.2.La solution du silicate de sodium.....	34
IV.Méthodes expérimentales	35
IV.1.Formulation des matériaux alcali-activés à base de LHF	35
IV.1.1.La pâte à base de laitier de Haute Fournaux.....	35
IV.1.2.Préparation des éprouvettes	36
IV.1.3.Modes de conservation	37
IV.2.Caractérisation des matériaux obtenus.....	38
IV.2.1.Caractérisation physico-mécanique.....	39
IV.2.1.1.Masse volumique apparente et porosité accessible à l'eau NEP1854.....	39
IV.2.1.2.Résistance à la compression	40
IV.2.2.Analyses chimiques	42

Chapitre II: Résultats et discussion

I.Introduction	44
II.Caractérisation du laitier.....	44
II.1.Analyse granulométrique de la poudre de laitier	44
II.2.La finesse de mouture	44
III.Etude macroscopique des matériaux alcali-activés	45
III.1.L'effet du rapport massique S/L sur la maniabilité des pâtes.....	45
III.2.L'efet d'activant sur le changement de couleur	46
III.3.L'effet du rapport S/L l'oxydation des MAA	47
IV.Caractérisation physique des MAA.....	48
IV.1.La porosité	48
V.Influence de l'activant sur les propriétés mécaniques des MAA	50
V.1.La solution d'hydroxide de sodium NaOH.....	51

V.1.1.Influence de la concentration	51
V.2.1.Influence du taux de silicate alcalin	52
IV.3.L'effet de type d'activant:Etude comparative.....	52
V.Influence du mode de conservation des échantillons	53
V.1.Echantillons activés par NaOH.....	53
V.1.1.Conservation à l'air libre ($T^0 = 20; H = 50\%$).....	53
V.1.2.Conservation des éprouvettes sous l'eau	54
V.1.3.Conservation des éprouvettes dans l'étuve à 60°C	56
V.2.Echantillons activés par la solution de silicate de sodium	57
V.2.1.Conservation des éprouvettes a l'air libre.....	57
V.2.2.Conservation des éprouvettes dans l'étuve à 60°C	58
V.3.Etude comparative.....	60
VI.1.1.Effet de la porosité sur le comportement mécanique	61
VII.Caractérisation chimique	62
VII.1.Analyse par diffraction des rayons X(DRX).....	62
Conclusion générale	64

Bibliographie

Liste des Tableaux

Partie théorique

Chapitre I : Liant alcali-activés

Tableau I.1 : Activants courants des liants alcali-activés, en fonction des principaux précurseurs disponibles	8
Tableau I.2 : Facteurs qui influencent l'activation alcaline	13

Chapitre II: laitier vitrifié

Tableau II.1 : Composition moyenne des laitiers français (J. Alexandre Paris, 1988).....	18
Tableau II.1 : Composition moyenne des laitiers français (J. Alexandre Paris, 1988).....	18

Partie expérimental

Chapitre I:Matériels et méthodes expérimentales

Tableau I.1 : Analyse chimique du laitier granulé	26
Tableau I.3 : Quantité de chaux par 1g de pouzzolane durant 30 jours	32
Tableau I.4 : Caractéristiques de la solution de silicate de sodium.	34
Tableau I.4 : Les masses des éprouvettes	39
Tableau I.5 :Les codes des éprouvettes selon le type d'activant et le milieu de conservation.	40
Tableau II.1 : Les résultats de l'analyse de la surface spécifique de la poudre de laitier	44
Tableau II.2 : La macroscopie des différentes éprouvettes obtenues	44
Tableau II.3 : La porosité accessible à l'eau de différents échantillons des MAA.....	48
Tableau II.4 : Valeurs des résistances à la compression des MAA conservés à l'air libre (T°=20 ; H%=50%)	52
Tableau II.5 : Résultats des résistances à la compression (MPa) des différents échantillons des MAA conservés sous l'eau	54
Tableau II.6 : Résultats de la résistance en compression des éprouvettes de MAA	

conservées dans l'étuve à 60 ⁰ C	56
Tableau II.7 : Valeurs des résistances en compression des éprouvettes conservées dans le laboratoire (conditions contrôlées).....	57
Tableau II.8 : La résistance à la compression des différentes éprouvettes conservées dans l'étuve à 60 ⁰ C.....	58
Tableau II.9: influence de mode de conservation sur les éprouvettes HL ₃ et SL ₅	59
.....	38

Liste des Tableaux

Partie théorique

Chapitre I : Liant alcali-activés

Tableau I.1 : Activants courants des liants alcali-activés, en fonction des principaux précurseurs disponibles9

Tableau I.2 : Facteurs qui influencent l'activation alcaline.14

Chapitre II: laitier vitrifié

Tableau II.1 : Composition moyenne des laitiers français (J. Alexandre Paris, 1988).19

Partie expérimental

Chapitre I: Matériels et méthodes expérimentales

Tableau I.1 : Analyse chimique du laitier granulé27

Tableau I.2 : Quantité de chaux par 1g de pouzzolane durant 30 jours.33

Tableau I.3 : Caractéristiques de la solution de silicate de sodium.35

Tableau I.4 : Les masses des éprouvettes40

Tableau I.5 : Les codes des éprouvettes selon le type d'activant et le milieu de conservation.41

Chapitre I: Résultats et discussions

Tableau II.1 : Les résultats de l'analyse de la surface spécifique de la poudre de laitier45

Tableau II.2 : La macroscopie des différentes éprouvettes obtenues45

Tableau II.3 : La porosité accessible à l'eau de différents échantillons des MAA49

Tableau II.4 : Valeurs des résistances à la compression des MAA conservés à l'air libre ($T^{\circ}=20$; $H\%=50\%$)53

Tableau II.5 : Résultats des résistances à la compression (MPa) des différents échantillons des MAA conservés sous l'eau55

Tableau II.6 : Résultats de la résistance en compression des éprouvettes de MAA conservées dans l'étuve à 60°C 57

Tableau II.7 : Valeurs des résistances en compression des éprouvettes conservées dans le laboratoire (conditions contrôlées).58

Tableau II.8 : La résistance à la compression des différentes éprouvettes conservées dans l'étuve à 60°C 59

Tableau II.9: influence de mode de conservation sur les éprouvettes HL₃ et SL₅60

Liste des figures

Partie théorique

Chapitre I : Liant alcali-activés

Figure I.1: Renovation des routes avec Pyrament®	3
Figure I.2 : Histogramme du nombre des travaux publiés sure les géopolymères	4
Figure I.3 : Précurseurs des liants alcali-activés (des aluminosilicates aux aluminosilicates de Cqlicium).....	6
Figure I.4: Terminologie de Davidovits (Davidovits, 1999)	12
Figure I.5 : Modèle de Davidovits de la structure de géopolymère (Davidovits, 1999).	13
Figure I.6 : Application des géopolymères dans l'élaboration du ciment Pyrament	14
Figure I.7 : Application des géopolymères dans l'industrie du fusible et dans la décoration (Davidovits, 2002b)	14
Figure I.8 : Poutres en béton géopolymère préfabriqué (Architecture & Design, 2013)	15
Figure I.9 : E-Crete TM dans un port à Melbourne, Australie: a) 25MPa trottoir à travers de Westgate Freeway extension. b) 55MPa panneaux préfabriqués à travers du pont Salmon Street. (J. S. J. Van Deventer et al, 2012)	15

Chapitre II: laitier vitrifié

Figure II.1 : Schéma de fonctionnement d'un haut-fourneau	18
Figure II.2 : Micrographie électronique de particules de laitier de haut-fourneau broyés. (H. Wan et al., 2004).....	18
Figure II.3 : Spectre DRX d'un laitier vitrifié (J. P. H. Prearson Spain, 1986).	18
Figure II.4 : Laitier cristallisé : (a) Roches ; (b) concassé	20
Figure II.5 : Schématisation de l'attaque hydroxylique sur les sites d'aluminium (R. Dron LCPC, 1984).	20
Figure II.6 : Schématisation du passage en solution des silicates (R. Dron LCPC, 1984). ...	21

Partie expérimental

Chapitre I:Matériels et méthodes expérimentales

Figure I.1 : Laitier cristallisé : (a) Roches ; (b) concassé	25
Figure I.2: : (a) laitier avant le broyage (b) broyeur à disque	26
Figure I.3 : (a) broyeur à bille, (b) laitier broyé et tamisé	26
Figure I.4 : Diffractogramme de la poudre de LHF	27
Figure I.5 : essais de le chatelier.	28
Figure I.6 : Appareil de Blaine	29
Figure I.7 : (a) le piston ; (b) l'Appareil de Blaine	30
Figure I.8 : l'appareillage de l'analyse Granularité des fillers	32
Figure I.9 : essai de la saturation de LHF par la chaux CaO	33
Figure I.10 : Les différentes étapes de malaxage	36

Figure I.11 : Coulage et vibration des éprouvettes	37
Figure I.12 : Aspect des éprouvettes après démoulage	37
Figure I.13 : Milieux de conservation des éprouvettes	38
Figure I.14 : Balance hydrostatique pour déterminer la porosité accessible à l'eau.	40
Figure I.15 : L'essai de compression des éprouvettes.	41
Figure I.16 : l'appareil de Diffraction des rayons X	42
Figure I.17 : Laitier cristallisé : (a) Roches ; (b) concassé	43

Chapitre II: Résultats et discussion

Figure II.1 : Courbe granulométrique du Laitier d'ALHADJAR.	44
Figure II.2 : Aspect des éprouvettes selon le type d'activant	46
Figure II.3 : Changement de couleur des différentes éprouvettes conservées à l'air libre	48
Figure II.4 : Effet de la concentration de NaOH sur la résistance en compression des MAA 50	
Figure II.5 : Effet du taux de silicate alcalin sur la résistance en compression	51
Figure II.6 : Evolution des résistances à la compression des échantillons selon le nature de l'activant (solutions alcalines de NaOH de molarité 7M et la solution de sodium silicate SiO ₂ Na ₂ O à un pourcentage de Na ₂ O= 6%) à différents âges	52
Figure II.7 : Evolution de la résistance à la compression des échantillons des MAA conservés à l'air libre	53
Figure II.8 : Evolution de la résistance à la compression des échantillons des MAA conservés sous l'eau	54
Figure II.9 : Images montrant la lixiviation des MAA conservés sous l'eau pendant 2h	55
Figure II.10 : Evolution de la résistance à la compression des éprouvettes de MAA conservées dans l'étuve à 60 ⁰ C	56
Figure II.11 : Evolution de la résistance à la compression des éprouvettes conservées dans des conditions contrôlées	58
Figure II.12 : Valeurs des résistances en compression des éprouvettes conservées dans le laboratoire (conditions contrôlées).	59
Figure II.13 : Effet des conditions de conservation sur les résistances à la compression des MAA	60
Figure II.14 : Evolution de la porosité et la résistance en compression des MAA en fonction du rapport L/S	61
Figure II.15 : Evolution de la porosité et la résistance des différents échantillons	62
Figure II.16 : Diffractogrammes des échantillons activés par la solution alcaline d'hydroxyde de sodium à différentes concentrations 3M et 7M.	63

LISTE DES ABREVIATIONS

Al: Aluminium.

A.C/(S+A)² : $Al_2O_3 \cdot CaO / (SiO_2 Al_2O_3)^2$.

CASH: Silicate de calcium-aluminium hydraté, $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$.

CV: Cendres volantes.

CEM II: Ciment de deuxième classe, (Ciment portland composé)

CEM III: Ciment de troisième classe, (ciment de haute Fornoue).

CEM V: Ciment de Cinquième classe (ciment au laitier et aux cendres).

CETIM : Centre d'Etude et de services Technologiques de l'Industrie des Matériaux de Construction.

CSH: Silicate de calcium hydraté, $CaO-SiO_2-H_2O$.

CO₂: Dioxyde de carbone.

CP : Ciment Portland.

E/L : Eau sur liant.

EN 933-10 :

GP : Géopolymère.

H %: Humidité.

H₂O : Eau.

HL₃ : éprouvette à base de laitier de haute Fornoue activé par la solution alcaline à une molarité de 3M.

HL₅ : éprouvette à base de laitier de haute Fornoue activé par la solution alcaline à une molarité de 5M.

HL₇ : éprouvette à base de laitier de haute Fornoue activé par la solution alcaline à une molarité de 7M.

HR : Humidité relative.

K : Potassium.

KPa : Kilo Pascale.

LAA : Liant alcali-activé.

LHF : Laitier de haut fourneau.

MAA : matériaux alcaline-activé.

MK : Métakaolin.

MPa : Méga Pascale.

NASH: Gel $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$.

NF : Norme Françaises.

N : NaOH.

PV : Poudre de verre.

S/L : solution alcaline sur la poudre de Laitier.

SL₅ : éprouvette à base de laitier de haute Fornoue activé par la solution alcaline à une molarité de 5M.

SL₆: éprouvette à base de laitier de haute Fornoue activé par la solution alcaline à une molarité de 6M.

SL₇ : éprouvette à base de laitier de haute Fornoue activé par la solution alcaline à une molarité de 7M.



Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

A l'échelle mondiale, les industries cimentaires produisent près de 3,6 milliards de tonnes de ciment et émettent près de 3,24 milliards de tonnes de CO₂ annuellement, ce qui constitue 5% à 7% des émissions totales de gaz à effet de serre dans le monde. (Wang et al., 2016).

La fabrication des liants hydrauliques ordinaires (ciment Portland) est consommatrice de quantités importantes d'énergie. En effet, pour produire une tonne

de clinker, il faut environ 4200 KJ du fait des températures élevées pour la clinkérisation (1450-1500 °C). Cette fabrication s'accompagne d'importantes émissions de CO₂ (Davidovits, 1991).

D'autre part, la production annuelle de laitier est de 680443 tonnes, ce dernier est un produit de la fabrication de la fonte aux complexes sidérurgiques, dont 260000 tonnes formé de laitier granulé, qui ne trouve pas de réelle utilisation, ce laitier est stocké sur des sites agricoles portant ainsi préjudice à l'équilibre écologique de l'environnement.

Dans ce cadre, des recherches sur de nouveaux liants pouvant être utilisés pour la construction et les travaux de génie civil sont à l'ordre du jour. Parmi ces nouveaux liants, des composés connus sous l'appellation de matériaux alcali-activés (MAA).

Les matériaux alcali-activés (MAA) sont considérés comme une alternative pour réduire l'utilisation du ciment Portland. Ces matériaux, développés il y a plus de quarante ans, présentent des propriétés mécaniques similaires ou supérieures à certains bétons de ciment Portland.

De plus, ces matériaux semblent avoir une bonne durabilité face aux environnements agressifs tels que les acides, les sulfates.... Les MAA sont le résultat de l'activation par une solution alcaline (ex: NaOH, silicate de sodium...) de matériaux siliceux ou silico-alumineux, qui sont le plus souvent des déchets industriels (laitier, cendres volantes, poudre de verre, etc) ou des matériaux naturels qui subissent un léger traitement thermique.

Les MAA sont d'une grande importance puisqu'ils présentent une résistance mécanique élevée, une chaleur d'hydratation faible et une bonne résistance aux attaques chimiques et sont bénéfiques sur le plan environnemental pour des applications dans le domaine du génie civil (Fernández-Jiménez et al., 1999).

C'est dans cette optique que s'inscrit notre étude qui consiste à formuler et caractériser des matériaux alcali-activés à base d'un précurseur local (laitier de haut fourneau) en utilisant différents activants. L'influence des conditions de conservation des échantillons sur les propriétés physico-mécaniques a été également évaluée.

La partie expérimentale de ce travail a été réalisée au sein du Centre d'Etude et Services Technologiques de l'Industrie des Matériaux de Construction (CETIM) sis à Boumerdès.

Ce manuscrit s'articule autour de deux parties distinctes :

Partie 1 : Consacrée à la synthèse bibliographique, divisée en deux chapitres.

- Le premier chapitre est consacré à une revue bibliographique sur les matériaux alcali-activés à savoir les types de précurseurs et les activants utilisés ainsi que le domaine d'application de ces matériaux.
- Le second chapitre présente un rappel bibliographique sur l'origine de la formation du précurseur que nous avons utilisé «Laitier de Haut Fourneau», le mécanisme de son hydratation, le processus de dissolution ainsi que sa réactivité.

Partie 2 : Consacrée à la partie expérimentale. Elle est constituée de deux chapitres :

- Chapitre I : présente les matières premières et les méthodes expérimentales utilisées.
- Chapitre II : Traitement et interprétation des résultats obtenus.

Enfin, ce manuscrit s'achève par une conclusion générale et des perspective

HAPITRE I. LES LIANTS ALCALI-ACTIVES

I. Historique

Les ciments d'activation alcaline ne sont pas une nouveauté en soi, des études (Barsoum, Ganguly et Hug 2006; MacKenzie et al. 2011; Davidovits, 2006) ont montré que l'activation alcaline était utilisée dès l'Égypte antique.

D'après Davidovits, certaines pyramides sises en Égypte seraient fabriquées à partir de calcaire local contenant 5 à 10% d'argiles kaolinitiques, de natron (carbonate de sodium) et de chaux. En présence d'eau, l'argile, le natron et la chaux forment une colle dite « géopolymérique ».

Les études par rayons X de Barsoum et al montrent l'existence entre les grains de calcaire d'un composé très minoritaire de type $(\text{NaSi}_6\text{Al}_4\text{MgCa}_7)\text{C}_{11}\text{O}_{32}\text{-Cl}(\text{OH})_{32}$ mais sans preuve de son caractère liant. Il est plus probable que le liant soit proche d'un silicate de calcium-aluminium hydraté, ce qui est assez proche d'un géopolymère issu d'un précurseur riche en calcium comme les laitiers de hauts fourneaux.

Dans les années 70, le professeur Joseph Davidovits élabore un cadre général pour la compréhension du mécanisme chimique et dépose le terme géopolymère ainsi que de nombreux brevets (Davidovits 1991; Davidovits 1995; Davidovits 1996; Davidovits et Sawyer 1985) entre 1972 et 1996. Cela a permis de développer l'intérêt pour des applications industrielles du géopolymère.

Dès les années 80, la société Lone Star Industries Inc. présente un ciment Pyrament®, un mélange de géopolymère et de ciment Portland utilisé entre autre pour paver des installations militaires américaines (Figure 1).



Figure I. 1: Renovation des routes avec Pyrament®

Depuis plus de cinquante ans, on observe un intérêt croissant pour les géopolymères; ce qui se traduit par de nombreux travaux de recherches. On observe une croissance très importante de publications sur la science des géopolymères, en particulier depuis les années 2000 (Figure 2).

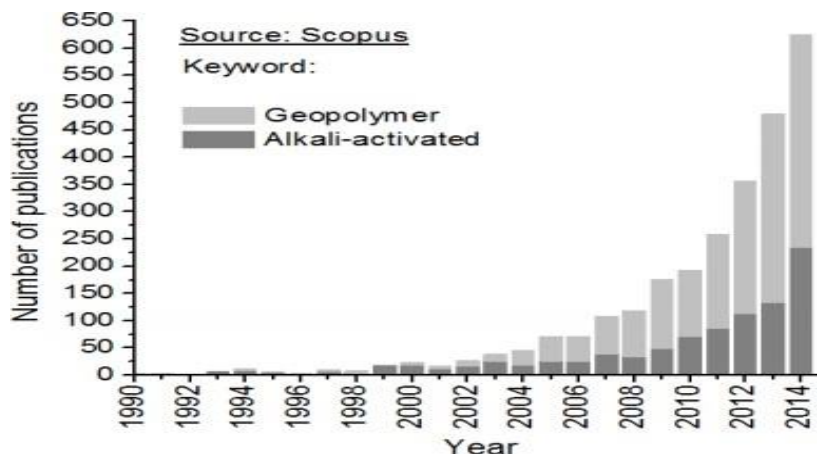


Figure I. 2: Histogramme du nombre des travaux publiés sure les géopolymères.

Depuis les années 2000, de nombreuses thèses ont été soutenues dans le monde sur les géopolymères et l'activation alcaline, on en recense une cinquantaine entre les Etats Unis, l'Australie, la France, le Royaume Uni, l'Espagne et les Pays Bas.

Cette revue bibliographique est délicate à faire et est biaisée par le fait qu'il n'y a pas de consensus sur les termes à utiliser (geopolymer, alkali activated binders, inorganic binders...).

Le terme « geopolymer » nous semblait être le terme le plus restrictif pour toucher principalement les recherches sur les ciments d'activation alcaline purs et permettant d'exclure les réactifs pouzzolaniques. On peut donc penser que cette revue montre le nombre minimum de travaux publiés.

II. Les matériaux alcali-activés et les géopolymères

Il existe encore certains débats sur les appellations à utiliser pour les liants alcali-activés et les géopolymères. Sans chercher à entrer dans les détails, il a été décidé d'adopter certains principes tels que rapportés par le TC RILEM 224-AAM (Provis and van Deventer, 2014). Ainsi, on considère que :

Les matériaux alcali-activés

Les liants alcali-activés concernent une classe large de précurseurs formés d'une poudre de silicate (avec plus ou moins de calcium) réagissant grâce à un activant composé d'une source d'alcalins utilisés sous forme solide ou liquide.

Les liants alcali-activés sont moins calciques que les ciments portland traditionnels ou les liants alumineux et sulfo-alumineux.

Les géopolymères

Les géopolymères représentent une sous-catégorie des liants alcali-activés, pour laquelle le précurseur est essentiellement un aluminosilicate contenant très peu de calcium.

Les aluminosilicates présentent une organisation de chaînes de silice, avec des ponts Si-O-Si et Si-O-Al pour former une réticulation et donc une structure tridimensionnelle (Barbosa et al, 2000). L'existence de chaînes d'atomes et de réticulation évoque celle des polymères organiques à base de carbone (d'où le nom de géopolymères).

Les principaux précurseurs pour formuler un liant alcali-activé

Définition

Les précurseurs étant des verres (matériaux fondus puis refroidis rapidement: cendres volantes CV, laitiers de hauts fourneaux LHF) ou des matériaux amorphes (pas de passage par un stade fondu : métakaolin MK).

Les précurseurs peuvent avoir des natures variées, avec plus ou moins de calcium dans leur composition : les laitiers de hauts-fourneaux en contiennent abondamment de l'ordre de 40%, alors que les aluminosilicates comme les méta-kaolins et les cendres volantes silico-alumineuses (classe F) en ont peu (quelques pourcents).

Les précurseurs des géopolymères (GP) et des liants alcali-activés (LAA) ont souvent des quantités inférieures de matière réactive. Dans un diagramme ternaire $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Figure 3), les principaux précurseurs sont le long d'une ligne partant de 0% de calcium (zone du MK) et allant jusqu'à environ 40-45% de calcium (zone du LHF) ; Cette augmentation de la quantité de calcium des précurseurs permet d'améliorer leur comportement hydraulique.

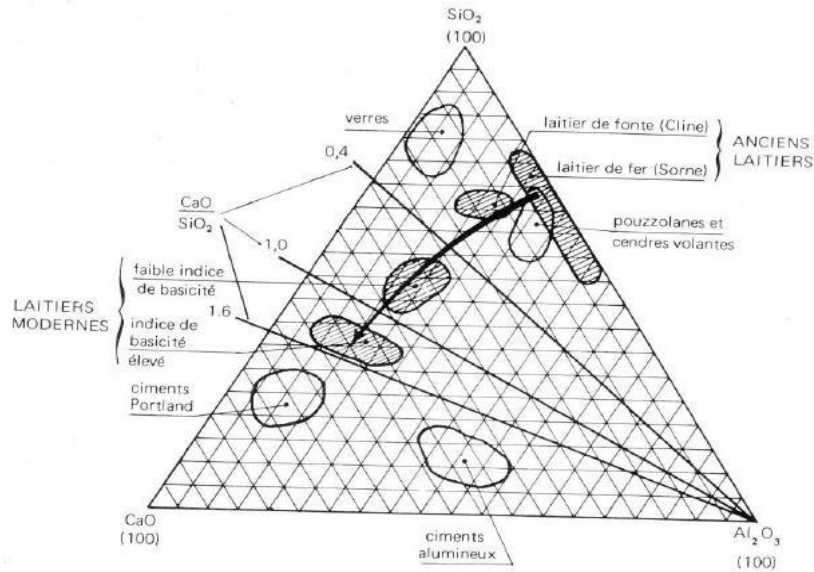


Figure I. 3 : Précurseurs des liants alcali-activés (des aluminosilicates aux aluminosilicates de calcium).

Les types de précurseurs

Il existe de nombreux types de précurseurs très différents les uns des autres de par leurs compositions chimiques et minéralogiques, les principaux précurseurs sont :

Les cendres volantes : elles sont recueillies dans les centrales thermiques fonctionnant au charbon et sont généralement utilisées pour la finesse de leurs particules, ce qui accroît leur réactivité. Pour qu'une variété de cendres volantes à faible teneur en calcium puisse avoir des propriétés liantes optimales, elle doit avoir un pourcentage de matière non liante inférieure à 5%, une teneur en Fe_2O_3 inférieur ou égale à 10% et celle en CaO qui doit être très faible. La teneur en aluminosilicate doit être comprise entre 40-90 % de particules d'un diamètre équivalent inférieur à 45 μm (Xu and van Deventer, 2002).

Il existe trois types de classe de cendres volantes :

- Les cendres volantes de classe C (proviennent du lignite et sont riches en CaO) ;
- Les cendres volantes de classe F (pauvres en CaO, proviennent de la combustion de la houille et sont les plus utilisées pour l'élaboration des géopolymères à cause de leur faible teneur en CaO) (Xu and van Deventer, 2002) ;
- Les cendres volantes de classe N qui sont des aluminosilicates naturels ou synthétiques dont la somme des oxydes de silicium, aluminium et de fer est supérieur à 70 % et le taux de SO₃ est inférieur à 4 % (Tironi et al., 2013).

Le meta-kaolin: il est obtenu par amorphisation des argiles kaolinitiques entre 500 et 800 °C (Elimbi et al., 2011). Le traitement au delà de 950 °C conduit à la formation d'un matériau qui a une structure cristalline de type spinelle Al ou celle de la mullite (Davidovits, 1988). La méta-kaolinite est une bonne source d'alumine et de silice. Elle a une grande réactivité au contact des solutions alcalines et peut être utilisée pour mieux comprendre le mécanisme de la géopolymérisation (Barbosa et al., 2005). La grande réactivité de ce matériau est liée à l'état de désorganisation de son réseau cristallin (Sindhunata, 2006).

Le laitier granulé de haut fourneau : c'est un sous produit de l'industrie métallurgique ayant des propriétés hydrauliques. Il est obtenu par refroidissement rapide (trempe) de certaines scories fondues provenant de la fusion du minerai de fer dans le haut fourneau. Il est composé principalement de silicates, aluminosilicates et de silicate de calcium. Il existe différents types de scories ("air-cooled blast furnace slag, expanded or foamed slag, pelletised slag", et laitier granulé de haut fourneau) dont la production dépend de la méthode utilisée. Le laitier granulé de haut fourneau est généralement utilisé pour produire du ciment géopolymère (Sindhunata, 2006).

Les laitiers activés produisent notamment des C-A-S-H (Shi et al., 2006), ce qui n'est pas le cas des méta-kaolins ou des cendres volantes. En effet, les aluminosilicates présentent une organisation de chaînes de silice, avec des ponts Si-O-Si et Si-O-Al pour former une réticulation et donc une structure tridimensionnelle (Barbosa et al., 2000).

III. LES ACTIVANTS

III.1 Définition

Les activateurs incluent principalement des hydroxydes, des silicates, des carbonates ou des sulfates alcalins qui peuvent fournir des cations dits « métaux alcalins » (1^{ère} colonne du tableau périodique : Li, Na, K, Rb, Cs, Fr), et ainsi augmenter le pH de la solution et accélérer la dissolution du précurseur solide.

Les activateurs alcalines

Les activateurs sont nécessaires car les précurseurs utilisés sont au mieux hydrauliques latents (LHF, CV classe C), au pire pratiquement inerte en présence d'eau à pH neutre.

Les LHF semblent plus faciles à activer que les aluminosilicates probablement car ils sont hydrauliques latents. Les principaux sels alcalins (1^{ère} colonne du tableau périodique) de type hydroxydes, silicates, carbonates ou sulfates fonctionnent généralement avec le LHF.

Les cations les plus fréquents sont le sodium et le potassium, les autres n'étant généralement pas utilisés pour des raisons de coût ou de dangerosité (caractère radioactif du Fr par exemple).

Les activateurs alcalins les plus utilisés sont la soude (NaOH), le silicate de sodium ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$) et dans une moindre mesure le carbonate de sodium (Na_2CO_3).

Le Tableau 1 résume les activateurs courants des liants alcali-activés, en fonction des principaux précurseurs disponibles.

Tableau I.1 : Activants courants des liants alcali-activés, en fonction des principaux précurseurs disponibles (Provis et van Deventer, 2014).

Précurseur Activant	Laitier de hauts Fourneaux	Métakaolin	Cendres volantes Silico-alumineuses (classe F)
Hydroxydes alcalins	Acceptable	Acceptable	Acceptable
Corrosif Coût intermédiaire Dommageable environnement	Cinétique rapide (mais moins efficaces que silicates)	Cinétique lente	Cinétique très lente
Silicates alcalins	Souhaitable	Souhaitable	Souhaitable
Corrosif Coût élevé Dommageable environnement	Cinétique très rapide Grande efficacité	Cinétique rapide à très rapide	Cinétique souvent lente, améliorée par la température
Sulfates alcalins	Acceptable	Inefficace si utilisé seul	Inefficace si utilisé seul
Non corrosif Coût faible Peu dommageable environnement	Très lent si utilisé seul Mieux avec une source d'alcalins (incluant clinker)	Nécessite une source de pH (clinker par exemple)	Nécessite une source de pH (clinker par exemple)

Souhaitable : Activant à privilégier, pour ses performances techniques, économiques et/ou environnementales.

Acceptable : Activant permettant de fabriquer un liant alcali-activé présentant des performances acceptables, sans être le meilleur disponible.

Inefficace : Activant ne permettant pas d'obtenir facilement un matériau consolidé, sauf s'il est utilisé en combinaison avec un autre activant (ciment/clinker portland par exemple).

Silicates alcalins

Définition

Les silicates alcalins sont généralement sous la forme de solutions aqueuses, plus ou moins visqueuses, composées de SiO_2 , M_2O et d'eau. Les plus fréquents sont les silicates de sodium, essentiellement pour des raisons de coûts.

Le ratio $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$

Les silicates alcalins sont caractérisés par le module $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ et leur teneur en eau ; Plus le module est élevé, moins il y a d'alcalins, si bien que les modules autour de 3 sont trop peu alcalins pour activer correctement les précurseurs.

La diminution du module à des valeurs de 2 et moins est alors préférable pour permettre une bonne activation du système. Cependant, il peut être difficile de réaliser des solutions de silicate de sodium stables à des modules inférieurs à 1,7 à cause de précipitation de composés silicatés dans la solution. On trouve donc commercialement des méta-silicates de sodium de module 1, mais ces derniers ont un coût élevé.

Mécanisme de silicate alcalin avec le précurseur

Les silicates alcalins sont particulièrement efficaces (en général plus que les hydroxydes) car ils contiennent déjà de la silice en solution, ce qui permet d'amorcer plus facilement la formation de produits de réaction.

Les hydroxydes et silicates alcalins, de par leur pH élevé, attaquent le réseau vitreux du laitier et favorisent la dissolution et la précipitation d'hydro calcite et de C-A-S-H.

Caractérisation de liants alcali-activés

Ils sont caractérisés par une prise peut être rapide et le développement des résistances également, si bien qu'il est possible d'atteindre plus de 20 MPa à 1 jour. Le maintien de la rhéologie est néanmoins difficile au-delà de 30 minutes (principalement avec les LHF), sauf si des additifs sont utilisés. Par ailleurs, ces activants sont fortement corrosifs et peuvent être difficiles à utiliser ailleurs que dans des conditions très surveillées.

Carbonates alcalins

L'avantage principal des carbonates alcalins est :

- Ils ne sont pas corrosifs, donc moins dangereux à utiliser que les hydroxydes et silicates alcalins.
- Disponibles à l'état solide, ils sont également meilleur marché que les silicates alcalins.
- ils sont essentiellement efficaces avec les précurseurs de type LHF, selon un mécanisme de production différée de soude (Bernal et al, 2015), car leur pH d'équilibre dans l'eau est trop faible pour attaquer directement le réseau vitreux du laitier. Ils doivent donc être utilisés en grande quantité pour améliorer la cinétique de réaction, sauf s'ils sont couplés à un activant plus alcalin (hydroxyde, silicate ou ciment/clinker).

Carbonates alcalins avec les aluminosilicates

Les carbonates semblent inefficaces pour activer les précurseurs aluminosilicates car ils ne sont pas en mesure de fournir le pH nécessaire à la destruction du réseau vitreux/amorphe des cendres volantes ou des méta-kaolins.

Sulfates alcalins

Ces activateurs sont partiellement efficaces pour les laitiers, mais pratiquement inefficaces pour les précurseurs aluminosilicates à cause de leur faible pH. Ils doivent donc être utilisés en combinaison avec un autre activateur, ou avec un additif permettant d'augmenter le pH (clinker par exemple).

IV. LA CHIMIE DE L'ACTIVATION ALCALINE

L'activation alcaline des matériaux aluminosilicates est un processus complexe qui n'a pas encore été complètement décrit. La réaction des matériaux aluminosilicates dans un environnement fortement alcalin résulte d'une part, de la rupture des liaisons Si-O-Si, Si-O-Al et Al-O-Al; et d'autre part, de la formation de deux nouvelles phases dont le mécanisme semble être un processus qui nécessite une solution. La pénétration d'atomes d'Al dans la structure originale de Si-O-Si, représente une caractéristique importante de cette réaction.

Les gels aluminosilicates (précurseurs de la zéolite) sont essentiellement formés. Leur composition peut être caractérisée par la formule $M^+ [-(Si-O)_zAl-O]n \cdot wH_2O$, où z et M^+ représentent, respectivement, le rapport molaire Si/Al et un cation monovalent et où n est assimilé au degré de polymérisation. Les figures 4 et 5 montrent les chaînes élémentaires en fonction du rapport Si/Al (Davidovits, 1999) et un modèle de la structure de géopolymère (Davidovits, 1999). Des gels de CSH et des phases CAH peuvent également être formés en fonction de la composition des matières premières de départ et des conditions réactionnelles. Des molécules d'eau ou H_2O secondaire peuvent également être formées au cours de ces réactions (polycondensation).

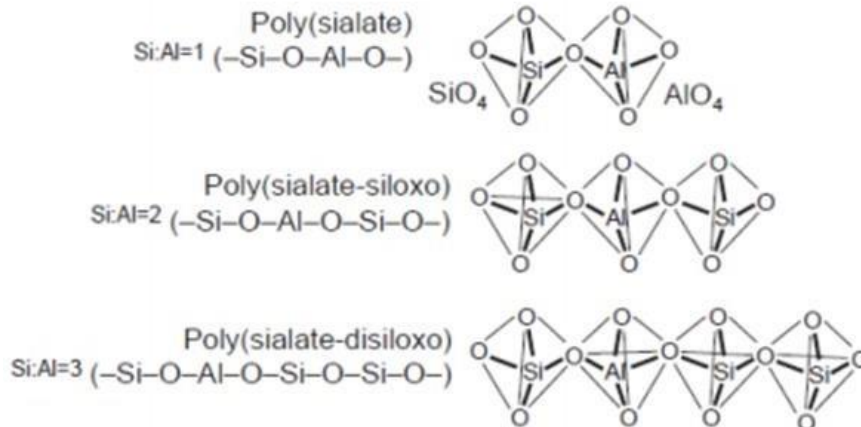


Figure I. 4 : Terminologie de Davidovits (Davidovits, 1999)

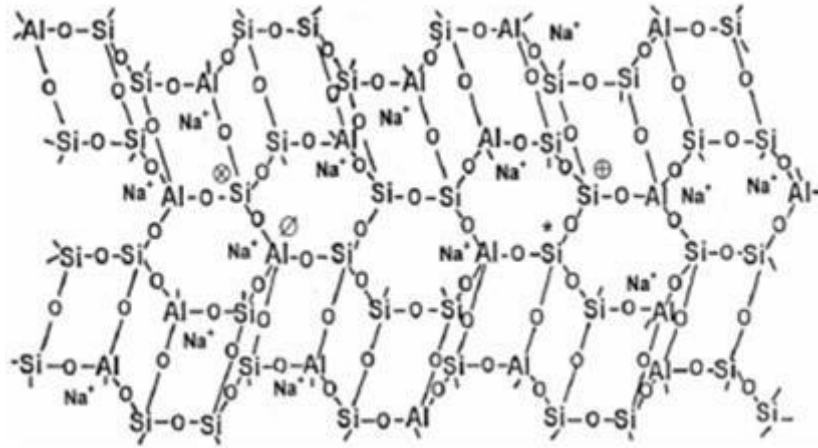


Figure I. 5 : Modèle de Davidovits de la structure de géopolymère (Davidovits, 1999).

Selon la nature des matières premières et des conditions réactionnelles, des substances amorphes (gel) ou partiellement amorphes ou cristallines peuvent être formées.

Il y a de nombreuses variables qui influencent sur le processus d'activation alcaline:

- Le type et la composition des matières premières ;
- La nature et la concentration de l'activateur ;
- La concentration de matières solides ;
- La température de maturation et le temps, etc.

L'effet de la nature de l'activateur

L'effet de la nature de l'activateur sur le processus chimique de formation de polymères inorganiques alcalins, il convient de mentionner à la fois le rôle des cations alcalins qui sont incorporés dans le système que celui des anions tels que les silicates présents dans la solution d'activation.

La taille des cations affecte aussi la morphologie de la structure. Ainsi, les ions K^+ semblent être responsables d'un degré plus élevé de condensation et de résistance mécanique du produit final par rapport aux ions Na^+ , lorsqu'ils sont incorporés dans les mêmes conditions. L'ion métallique K^+ a une basicité plus élevée et est plus grande, ce qui permet un meilleur taux de dissolution et favorise ainsi plus efficacement la réaction de polycondensation pour obtenir des structures plus renforcées et plus denses. (Van Jaarsveld et Van Deventer, 1999 ; Cyr et al., 2012).

L'utilisation de solutions alcalines avec des solutions de silicates de sodium ou de potassium génèrent des cinétiques de réaction plus élevées que les solutions d'hydroxydes alcalins (Caijun Shi et al., 2006).

La concentration de l'activateur alcalin

La concentration de l'activateur alcalin est une des variables fondamentales dans le processus de géopolymérisation, car la solubilité de l'aluminosilicate accroît avec l'augmentation de la concentration des ions hydroxydes, ce qui contribue à l'obtention des matériaux avec des résistances mécaniques plus élevées (Hardjito et al, 2004).

Dans le cas du méta-kaolin, les cations alcalins agissent pour stabiliser l'équilibre de charge électrique de la structure du fait de la substitution d'atomes Si^{4+} par des atomes d' Al^{3+} . Cela se produit durant le processus de dissolution, c'est-à-dire lorsque la concentration élevée d'ions OH^- dans le milieu brise des liaisons covalentes Si-O-Si, Si-O-Al et Al-O-Al présentes dans le métakaolin entraînant le passage des ions d'aluminates et de silicates en solution.

Des groupements Si-OH et Al-OH sont alors formés. Il y a ensuite formation de nouvelles liaisons Si-O-Al et Si-O-Si par des réactions de condensation des espèces chimiques dissoutes donnant lieu à la précipitation d'un gel qui est caractérisé par une structure tridimensionnelle (Davidovits, 1999; C. Shi et al., 2011).

Influence de la température de maturation

Selon les études menées par (Alonso et Palomo, 2001a; Monzó et al., 2008) la température accélère l'activation alcaline d'un mélange solide de métakaolin et d'hydroxyde de sodium entraînant une formation plus rapide (accélération du processus de polymérisation) du produit final. (Alonso et Palomo, 2001a; Alonso et Palomo, 2001b). Le tableau 2 résume les facteurs influençant l'activation alcaline des précurseurs et des activateurs.

Tableau I.2. Facteurs qui influencent l'activation alcaline.

Matières premières	<ol style="list-style-type: none"> 1. Composition chimique 2. Composition minéralogique 3. Composition Microstructure 4. Distribution de la taille des particules
Activateur Alcalin	<ol style="list-style-type: none"> 1. Alcalinité 2. Type et nature de l'ion alcalin 3. Relation Si/cation 4. Relation ionique/cation

V. Les Applications des matériaux alcali-activé

Les matériaux activés sont connus depuis les années 40, ils ont connu un regain d'intérêt sans doute parce qu'on est à la recherche d'un liant moins énergivore et plus écologique que le ciment Portland.

Ces matériaux connaissent néanmoins des applications à une échelle moindre. En effet, ayant racheté du brevet de Davidovits, la compagnie texane Lone Star a développé le PYRAMENT capable de gagner une très haute résistance rapidement. Ce ciment blanc composé de 80% de ciment Portland et de 20% de géopolymère a été utilisé par l'U.S Air Force pour construire des aéroports temporaires pendant la guerre du Golf (figure 6). Bien que cette application ait été couronnée de succès, la compagnie Lone Star a fermé quelques années plus tard pour des raisons financières.



Figure I. 6 : Application des géopolymères dans l'élaboration du ciment Pyrament

Ces matériaux trouvent également leurs applications dans l'industrie de l'automobile, dans la décoration, ... (Davidovits, 2002b) comme le montre la figure 7.



Figure I. 7 : Application des géopolymères dans l'industrie du fusible et dans la décoration (Davidovits, 2002b)

Ils sont également utilisés dans la rénovation structurelle sous forme de composites en fibre à base de géopolymère (Davidovits, 2002b).

Les géopolymères trouvent leurs applications dans l'industrie de la préfabrication, notamment en Australie, où l'université De Queensland a élaboré des poutres en béton géopolymère préfabriqué (figure 8).



Figure I. 8 : Poutres en béton géopolymère préfabriqué (Architecture & Design, 2013)

La technologie des géopolymères est plus avancée dans des applications préfabriquées en raison de la relative facilité dans la manipulation des matériaux sensibles (par exemple des solutions d'activation alcalines) et la nécessité d'un environnement contrôlé de durcissement à température relativement élevée.

L'Australie est un des pays pionnier dans l'utilisation de géopolymères. Un exemple de commercialisation de béton géopolymère en Australie se montre dans la figure 9. Palomo et Fernández-Jiménez, (2011) ont utilisé les géopolymères à base de cendres volantes pour la fabrication de matériaux avec des propriétés spéciales principalement pour: les travers monobloc de vois ferrés, les matrices légères pour remplacer des cœurs traditionnels dans les panneaux à sandwich et des recouvrements résistants au feu.



Figure I.9 : E-Crete TM dans un port à Melbourne, Australie: a) 25MPa trottoir à travers de Westgate Freeway extension. b) 55MPa panneaux préfabriqués à travers du pont Salmon Street. (J. S. J. Van Deventer et al, 2012)

Ces exemples d'application montrent que les matériaux activés possèdent d'énormes potentiels pour leur utilisation dans le domaine des matériaux de construction.

I. Introduction

Le laitier de haut fourneau LHF est un coproduit de l'industrie sidérurgique issu de la fabrication de la fonte. Un refroidissement rapide, comme la granulation, confère au laitier des propriétés hydrauliques. Il s'agit d'un matériau courant aujourd'hui puisque son utilisation est normalisée en France et en Europe en tant que constituant principal de certains types de ciments (CEM II, CEM III, CEM V) ou en tant qu'addition pour béton.

Le laitier est un liant à hydraulicité latente, il a besoin d'un activateur chimique pour s'hydrater.

On a abordé dans ce chapitre l'origine et la formation d'un sédiment (Laitier de Haut Fourneau), les mécanismes de son hydratation, le processus de dissolution ainsi que leur réactivité.

II. Le Laitier de haut-fourneau LHF

Les laitiers de haut-fourneau sont des sous-produits de l'industrie sidérurgique. Lorsque le minerai de fer est porté à une température de 1500°C dans un haut-fourneau (Figure II.1), celui-ci produit de la fonte ainsi qu'une gangue constituée des autres minéraux (Euroslag. cite weeb).

L'utilisation de fondants (chaux et dolomie) permet l'abaissement du point de fusion de la gangue (composée de chaux, d'oxyde de magnésium apporté par la dolomie, d'oxyde de silicium et d'oxyde d'aluminium apportés par le minerai) à une température d'environ 1300°C. De cette manière, on obtient une fonte complète à une température plus basse.

La fonte et la gangue se retrouvent toutes les deux sous forme liquide dans le fond du haut fourneau. Etant donné que la gangue a une masse volumique inférieure à celle de la fonte, elles peuvent être isolées par écoulement séparé, la gangue se trouvant au-dessus de la fonte.

Une fois que la gangue est extraite du four, elle subit différents traitements dont les plus communs sont le refroidissement à l'air ou le refroidissement rapide à l'eau (trempe) pour former des granulés.

Le refroidissement à l'air donne un laitier à structure cristalline qui, après avoir été broyé et tamisé, convient parfaitement comme matériau de construction de type agrégat (utilisé pour des sous-fondations de routes par exemple).

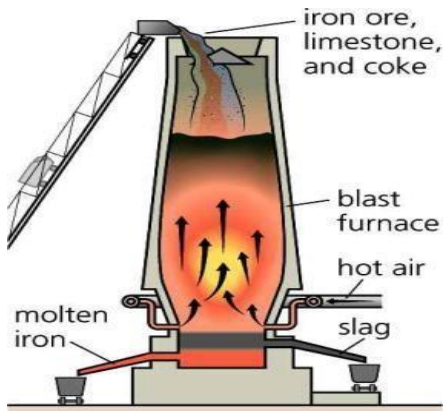


Figure II.1: Schéma de fonctionnement d'un haut-fourneau.

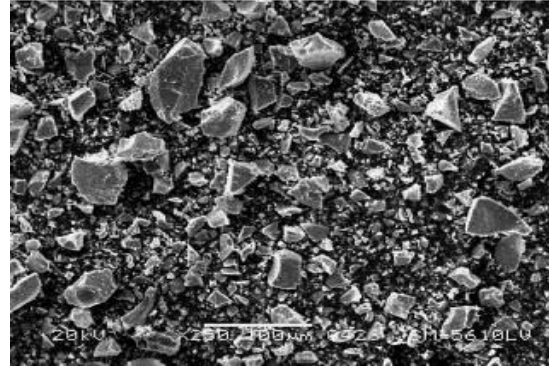


Figure II.2 : Micrographie électronique de particules de laitier de haut-fourneau broyées. (H. Wan et al., 2004).

Description physico-chimique

Le laitier ainsi vitrifié présente une structure vitreuse, irrégulière et riche en énergie (figure II.2). Il convient de préciser ces trois aspects de la structure du laitier vitrifié d'où résultent ses propriétés hydrauliques et sa réactivité.

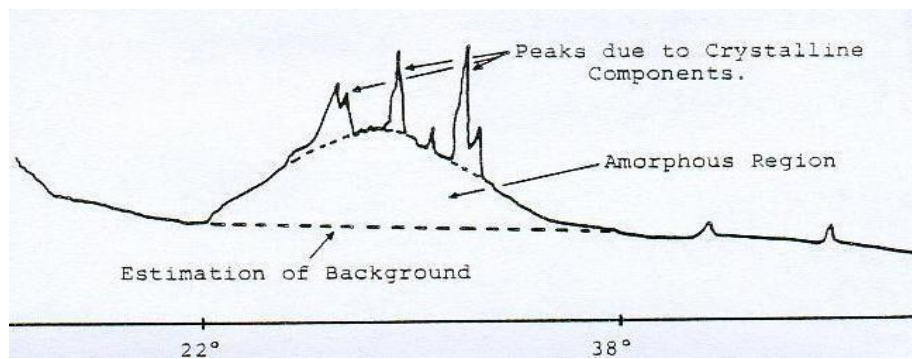


Figure II. 3 : Spectre DRX d'un laitier vitrifié (J. P. H. Prearson Spain, 1986).

Pour être réactif, le laitier doit être vitreux. En effet, dans un verre la matière est désordonnée, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'arrangement atomique, les atomes étant distribués un peu au hasard sans structure ordonnée, contrairement à ce qui se passe dans un cristal dont le réseau possède des caractéristiques géométriques constantes. Un verre est thermodynamiquement instable.

La réactivité du laitier dépend du degré de désordre du verre. Les hétérogénéités sont des zones extrêmement sensibles à l'activation, notamment aux endroits de changement de phase, à l'interface verre/microcristal par exemple (la trempe n'étant pas toujours totale, on peut trouver quelques microcristaux au sein du verre). Au contraire, certains ions formateurs de réseau qui peuvent favoriser des cristallites, c'est-à-dire des arrangements de la matière plus proches de la structure du cristal, conduisent à une augmentation de l'ordre dans la structure du laitier vitreux, donc à une diminution de sa réactivité.

Enfin, le laitier vitreux possède une structure riche en énergie. C'est un liquide surfondu, qui conserve du fait de la trempe, une énergie de cristallisation non dissipée (ordre de grandeur 200 J/g) et qui va lui permettre d'être hydraulique (J. Alexandre Paris, 1988).

La chimie du laitier

Le laitier est essentiellement composé des quatre oxydes CaO, MgO, Al₂O₃, SiO₂ (notés par la suite C, M, A et S respectivement), dont les proportions varient dans les plages indiquées sur le Tableau II.1, qui correspondent à la composition moyenne des laitiers.

Tableau II.1 : Composition moyenne des laitiers français (J. Alexandre Paris, 1988).

Oxyde	Taux (%)
CaO	38 à 46
SiO ₂	31 à 36
Al ₂ O ₃	9 à 18
MgO	4 à 10
Na ₂ O + K ₂ O	0,5 à 2

III. La cinétique du laitier vitrifié

Contrairement au ciment qui s'hydrate rapidement dans l'eau par un mécanisme de dissolution - précipitation, l'hydratation du laitier vitrifié est lente car ce dernier est très peu soluble dans l'eau. L'utilisation d'eau alcalinisée à la place de l'eau pure permet d'augmenter la solubilité du laitier et donc d'accélérer l'hydratation de ce dernier. En effet, la précipitation des hydrates à partir des ions passés en solution sera plus rapide avec des concentrations plus fortes en solution. La précipitation des hydrates conduit à une diminution de la concentration des éléments chimiques dans la solution qui est compensée par la dissolution du laitier. C'est cette répétition de cycles dissolution - précipitation (qui peut durer pendant plusieurs années

dans le cas du laitier jusqu'à consommation totale de ce dernier) qui est à l'origine de la prise et du durcissement du laitier vitrifié (J. Alexandre Paris, 1988). Ainsi l'étape initialement limitante correspond à la cinétique de la dissolution du laitier.

Les travaux de (R. Dron, 1984) montrent que la réactivité des verres (tels que le laitier de haut fourneau) varie comme le rapport $A.C/(S+A)^2$. La solubilisation serait initiée par l'attaque des sites aluminium dans un environnement calcique.

L'aluminium existe dans LHF sous des formes acides du type Al^{3+} et AlO^+ (Figure II.4)

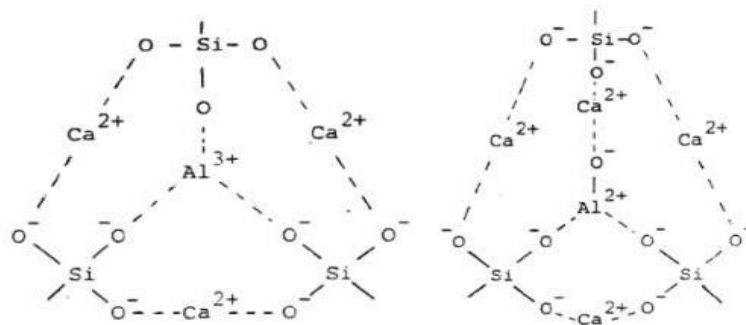


Figure II.4: Schématisation de la structure des sites d'aluminium (R. Dron, LCPC 1984).

L'attaque hydroxylique interviendrait sur ces sites acides par exemple selon les schémas de la Figure II.5.

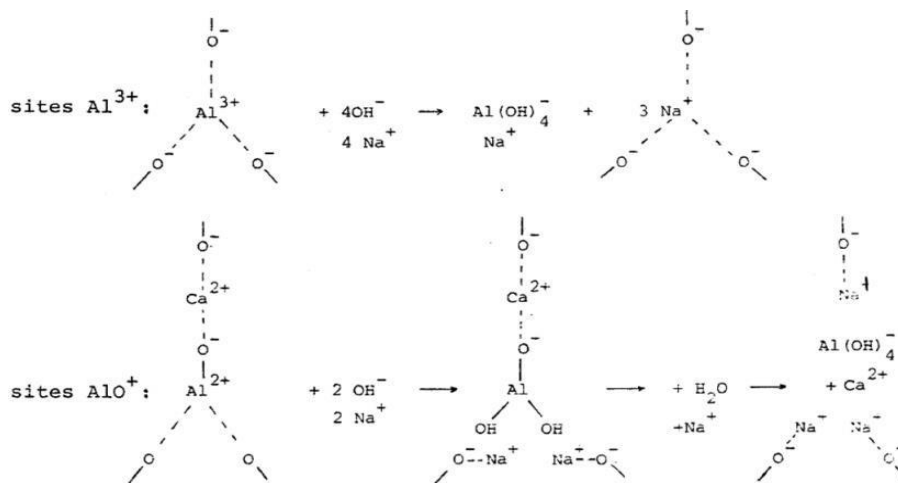


Figure II.5 : Schématisation de l'attaque hydroxylique sur les sites d'aluminium (R. Dron LCPC, 1984).

Les éléments silicatés périphériques seraient ainsi débarrassés du contre-ion aluminium et présenteraient à la surface un groupement Si-O-Na^+ hydrophile. Leur passage en solution pourrait alors intervenir par simple coupure hydrolytique (Figure II.6).

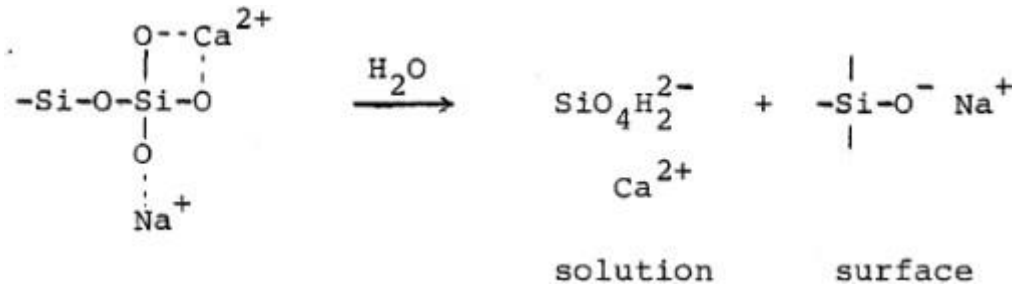


Figure II.6: Schématisation du passage en solution des silicates (R. Dron LCPC, 1984).

Un nouveau site -O-Na^+ serait ainsi créé sur l'élément silicaté suivant, de sorte que les chaînes qui aboutissent au site Al seraient progressivement amputées, élément par élément, avec à chaque fois passage en solution d'un ion silicate ($\text{SiO}_4\text{H}_2^{2-}$) et de son contre-ion Ca^{2+} .

IV. L'hydratation des laitiers vitrifiés

Processus d'hydratation

Le laitier vitrifié n'a pas de propriétés hydrauliques s'il est en contact avec l'eau seulement à cause de la formation d'une couche acide peu pénétrable à la surface du grain. Cette couche inhibe la pénétration de l'eau au sein du grain et empêche de ce fait la dissolution des ions et l'hydratation (J. Alexandre, J. L. Sébilleau Paris, 1988).

En présence d'eau alcalinisée, le laitier vitrifié peut faire prise (L. Zeghichi, B. Mezghiche, R. Chebili, 2005). Le rôle de l'agent activant est de rendre le milieu basique (pH supérieur ou égal à 12) pour permettre la dissolution de la couche acide et accélérer la dissolution du laitier (aluminium, silice, calcium). La concentration de ces composants augmente dans la solution, ce qui entraîne leur précipitation et la formation d'hydrates stables. Comme ils précipitent, la diminution de la concentration autorise la dissolution d'une nouvelle quantité de constituants. Ce cycle [dissolution - augmentation de la concentration - précipitation - chute de la concentration] est répété et conduit à la formation de la structure de la pâte.

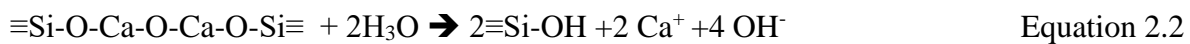
Mécanismes de dissolution

La dissolution du laitier vitrifié peut avoir lieu dans n'importe quel type de solution aqueuse (acide, neutre ou basique) (A. Ouili, 1994). Mais les "scénarios de dissolution" ainsi que les cinétiques de dissolution sont différentes et liées au pH de la solution d'attaque.

Deux types de réaction sont à l'origine de la dissolution de la phase vitreuse du laitier : l'hydrolyse, décrite par les équations 2.1 et 2.2, et l'hydroxylation, décrite par les équations 2.3 et 2.4.

- L'hydrolyse, qui est la desalcalinisation du verre par rupture des liaisons ioniques

Ca-O et échanges H^+/Ca^{2+} :



- L'hydroxylation, qui est la rupture des liaisons ioniques Al-O et covalentes Si-O :



L'hydrolyse est le mécanisme prépondérant dans les milieux acides ($pH < 7$), neutres ou moyennement basiques ($7 < pH < 10$) tandis que pour les solutions basiques ($pH > 10$), c'est essentiellement l'hydroxylation qui a lieu. Lorsque le pH est compris entre 7 et 10, la dissolution est la conséquence de deux processus qui s'enchaînent : tout d'abord a lieu la desalcalinisation de la surface où les ions calcium sont échangés avec les protons H^+ . La dissolution, sélective, lessive la couche de surface du verre qui est alors riche en éléments Si et Al. Cette couche, en jouant le rôle de barrière diffusionnelle, réduit considérablement la vitesse d'extraction du calcium, voire bloque la migration. La cinétique est contrôlée par un mécanisme de diffusion. Le second processus correspond à la corrosion du verre par attaque hydroxylique : les ions OH^- , formés lors de la desalcalinisation, prennent progressivement part à la réaction pour la dissolution de la couche de surface. La cinétique est alors contrôlée par l'interface. Lorsqu'un état stationnaire est atteint, la zone lessivée se détruit par

dissolution aussi vite qu'elle se forme par dissolution sélective, conduisant à une couche d'épaisseur constante.

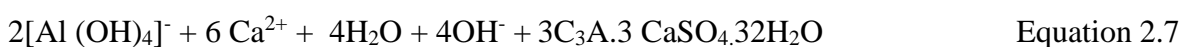
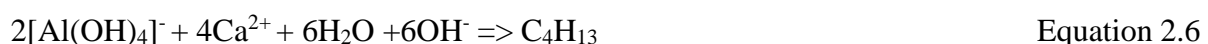
En milieu neutre ou faiblement basique ($7 < \text{pH} < 10$), la cinétique de dissolution est excessivement lente et le système, bien qu'étant "hors équilibre" d'un point de vue thermodynamique, peut être considéré comme figé.

Pour des pH supérieurs à 10, la dissolution du laitier est amorcée essentiellement par l'attaque des ions OH^- sur les sites acides : principalement les sites Al et éventuellement les sites Si. Cela entraîne la destruction du réseau aluminosilicaté par rupture des liaisons ioniques Al-O et des liaisons covalentes Si-O (équations 2.3 et 2.4). Le passage en solution des éléments structuraux Al et Si provoque la déstabilisation de la structure et entraîne la solubilisation des autres éléments : Ca, Mg et Na.

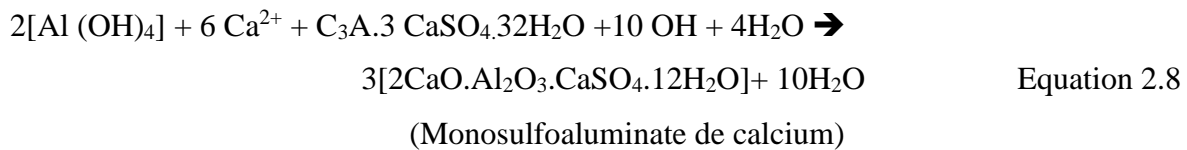
Un pH supérieur à 12 provoque une dissolution suffisamment rapide pour être notable et effective. Un pH 12 constitue le « seuil d'attaque » en milieu basique du laitier vitrifié. Il peut être obtenu en utilisant des agents activateurs tels qu'une base forte (soude, potasse), de la chaux, du clinker Portland qui, en s'hydratant, libère des ions Ca^{2+} , ce qui permet de maintenir le pH au dessus du seuil d'attaque. Le principe de fonctionnement des activateurs est de fournir des ions OH^- à la solution et transformer ainsi l'attaque hydrolytique en attaque hydroxylique.

Mécanismes de précipitation

Lorsque les ions Ca^{2+} entrent en contact avec les espèces dissoutes $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$ et $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ et les ions OH^- présents dans la solution, des silicates de calcium hydratés (équation 2.5) et des aluminates de calcium (équation 2.6) se forment. En présence de sulfates, des sulfoaluminates de calcium se forment (Ettringite selon l'équation 2.7 puis monosulfoaluminate de calcium selon l'équation 2.8).



(Formation de l'ettringite)



Evaluation de l'hydraulicité

Pour être réactif, un laitier doit être vitreux. Sa réactivité dépend d'une part du degré de désordre du verre : plus le désordre est grand, plus l'énergie emmagasinée lors de la trempe est importante et plus la réactivité du laitier augmente.

V. Activation alcaline

L'activation alcaline peut être sodique ou calcique. L'activation sodique peut être obtenue avec de la soude ou un alcalin du type ROH (où le radical R représente l'ion alcalin du métal : Na^+ , K^+) ; avec des sels non silicatés obtenus à partir d'acides faibles (R_2CO_3 , R_2SO_3 , R_2S) : Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Na_2SO_3 , Na_3PO_4 ; avec du NaCl ou du K_2O ; avec du K_2SO_4 ou du Na_2SO_4 ; avec des sels de silicates obtenus à partir d'acides faibles ($\text{R}_2\text{O}(\text{m})\text{SiO}_2$) comme le silicate de soude ("waterglass, 2008") : $\text{Na}_2 \cdot n\text{SiO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, NaOH (L. Zeghichi, B. Mezghiche, R. Chebili, 2005). L'activation calcique est obtenue grâce à une solution de chaux ou à un ajout de clinker Portland qui libère de la chaux en s'hydratant.

Le comportement mécanique et les mécanismes d'hydratation des laitiers de haut-fourneau activés avec des alcalins dépendent de plusieurs facteurs :

- ❖ La concentration et la nature de l'activateur ;
- ❖ La surface spécifique du laitier ;
- ❖ La température de cure.

CHAPITRE I : MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

Introduction

Ce chapitre présente les matières premières, les solutions alcalines nécessaires aux travaux menés au cours de cette étude ainsi que les méthodes utilisées pour l'élaboration des matériaux. Il présente aussi les techniques de caractérisation physico-chimiques, structurales, et les propriétés mécaniques des produits synthétisés.

I. Préparation et traitement mécanique de la matière première

Le précurseur

Le précurseur utilisé dans notre étude est le laitier granulé du haut fourneau, il provient de l'usine sidérurgique d'El-Hadjar d'Annaba. La figure I.1 présente un laitier cristallisé sous forme des roches et son aspect après concassage.



Figure I.1 : Laitier cristallisé : (a) Roches ; (b) concassé

Ce laitier granulé est obtenu à partir d'un refroidissement rapide du laitier fondu dans des bassins d'eau, ce qui provoque la formation d'une grande quantité de phase vitreuse.

La fragmentation

Le concassage et le broyage sont deux opérations essentielles dans le traitement de la roche pour la production de granulats de plus fine granulométrie.

La fragmentation est une opération qui sert à réduire les dimensions des grains du laitier de haut fourneau (LHF) à une granulométrie assez fine de l'ordre de quelques micromètres. Pour cela, on a utilisé deux opérations :

- ❖ Concassage dans un broyeur à disque.
- ❖ Broyage à bille.

Concassage dans un broyeur à disque

Avant de concasser notre laitier granulé, ce dernier est préalablement séché dans une étuve. Cette étape sert à réduire le taux d'humidité dans les échantillons solides de la poudre de LHF afin de faciliter le broyage en évitant le colmatage des grains sur les parois. Le séchage du laitier est effectué pendant 24h à 110 °C.

Après 24h de séchage, on retire notre LHF pour faire le broyage dans un broyeur à disque pendant 30 mn (Figure I.3). En ce moment, le laitier devient poudre avec des particules de dimension inférieures à 1mm. Le laitier obtenu est remis à l'étuve une deuxième fois à 110 °C pendant 24h pour qu'il soit prêt au deuxième broyage.

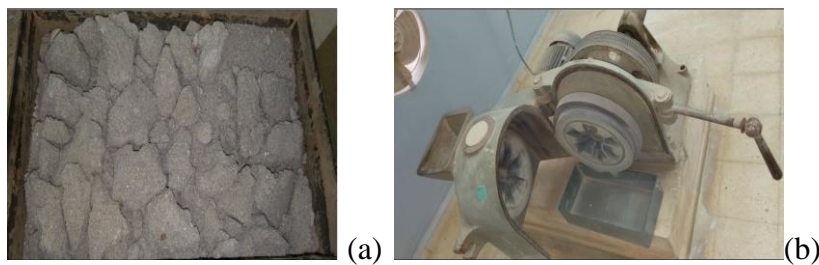


Figure I.2: (a) laitier avant le broyage (b) broyeur à disque.

Broyage dans un broyeur à bille

Le laitier est broyé pendant 150 mn dans un broyeur à bille (Figure I.4). Après ce temps de broyage, on retire notre matériau et on le remet à l'étuve pour éliminer l'humidité absorbée pendant le broyage. Après l'étuvage pendant 24 h, il devient prêt pour le tamisage d'un tamier de 200 μ m.



Figure I.3: (a) broyeur à bille, (b) laitier broyé et tamisé.

II. Caractérisation de la poudre de laitier

Analyse chimique et minéralogique

L'analyse chimique par fluorescences des rayons (FRX) est effectuée au niveau de laboratoire CETIM à Boumerdès. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau I.1

Tableau I.1 : Analyse chimique du laitier granulé.

Teneur (%)									
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂
36,09	12,89	0,50	40,04	6,52	0,35	0,60	1,01	0,02	0,71

L'analyse minéralogique de la poudre de laitier, réalisée par la diffraction des rayons X. le Diffractogramme obtenu est donné dans la Figure I.7.

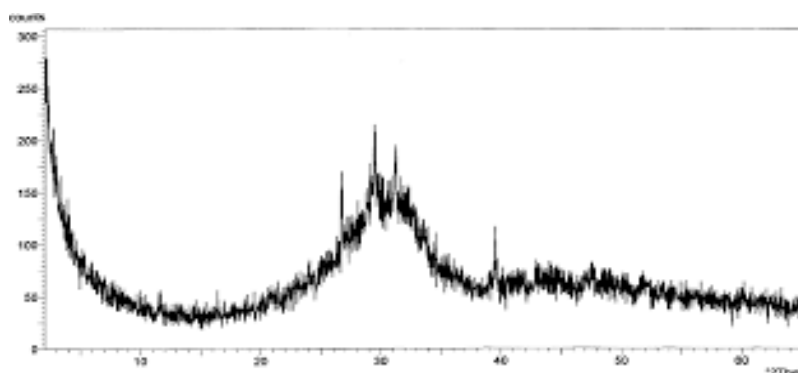


Figure I.4 : Diffractogramme de la poudre de LHF.

D'après ce Diffractogramme, on peut déduire que le laitier utilisé est constitué en majorité de phases amorphes. Cependant, une partie cristalline peut être observée qui peut être attribuée vraisemblablement à la calcite et au fer.

Caractérisation physique de la poudre de laitier

La masse volumique

La détermination de la masse volumique absolue est réalisée à l'aide d'un pycnomètre à partir de deux mesures (Voir figure I.8) :

- ❖ D'abord, mettre une prise d'essai représentatif (environ 100g) dans l'étuve à $100 \pm 5^{\circ}\text{C}$ pour éliminer l'humidité de l'échantillon, après 24h, on pèse notre échantillon on trois fois jusqu'à l'obtention une masse constante.
- ❖ Remplir le volumétre avec le benzène à l'aide d'un entonnoir à long col jusqu'à ce atteindre la graduation 0.
- ❖ Introduire à l'aide d'une spatule 60 g de laitier, en évitant de laisser le laitier se déposer sur les parois. Une fois la totalité du laitier introduite, bouché le volumétre et Incliner le volumétre à 45° par rapport au plan de travail et on roule le volumétre par un mouvement de va-et-vient pour chasser l'air.
- ❖ Laisser reposer verticalement et noter enfin le niveau final $V = 21,9 \text{ ml}$.



Flasque le chatelier contenant LHF



Pycnomètre plonger dans un bain marie de $T = 20 \pm 2^{\circ}\text{C}$

Figure I.5 : essais de le chatelier.

Connaissant la masse de laitier introduite dans le volumétre qu'est $m = 60 \text{ g}$, le volume initial $V_0 = 0 \text{ ml}$ et le volume final $V_1 = 21,9 \text{ ml}$.

La masse volumique absolue est calculée par la formule suivante :

$$M = \frac{n}{V} = \frac{60}{21,9} = 2,739 \text{ g/cm}^3$$

Avec :

n : La masse de l'échantillons (g) ;

V : volume moyen (ml).

La masse volumique absolue de laitier utilisé est $2,739 \text{ g/cm}^3$.

II .2.2. La finesse de mouture de Laitier

La surface spécifique d'un liant se calcule en fonction du temps que met un volume d'air constant pour une pression déterminée et à température connue, à travers une couche de liant tassé dans des conditions définies. La détermination de la finesse de mouture du Laitier est réalisée selon la norme NF196-6.

Equipement et matériaux

- Perméabilimètre de Blaine (figure I.9).
- Balance analytique.
- Densimètres Le Chatelier.
- Etuve de séchage.
- chronomètre.
- Le liant : dans notre cas : Laitier de Haute Fournaux.
-

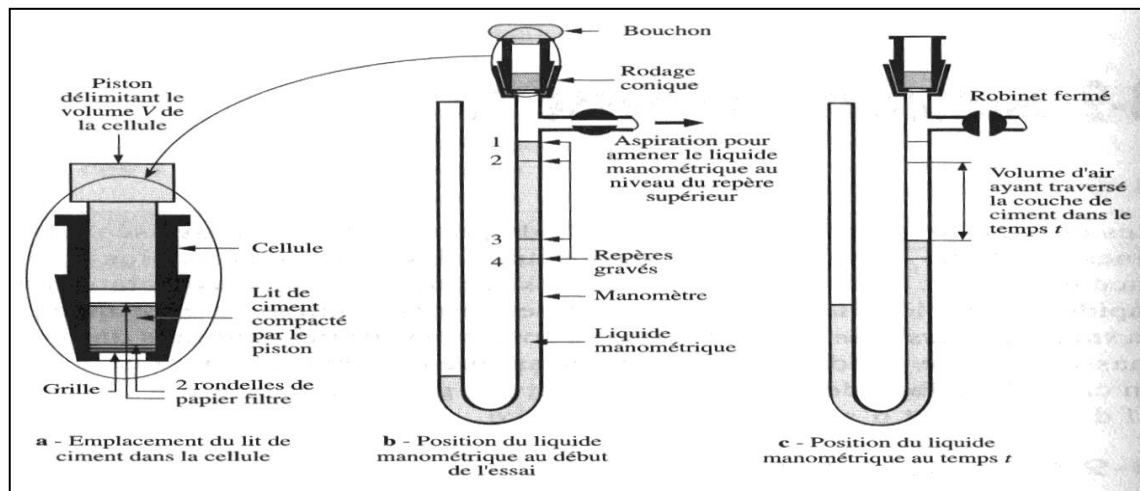


Figure I.6 : Appareil de Blaine.

Mode opératoire

-Peser un échantillon de la poudre de laitier dont la masse est calculée par la formule suivante :

$$M = M_s \cdot P \cdot V \cdot g$$

Où :

- M_s : Masse spécifique de Laitier, g/cm^3 , dans le cas de $20^\circ C$, qui est déjà calculé précédemment ;

$$M = \frac{n}{v} = \frac{60}{21,9} = 2,739 g/cm^3$$

- P : porosité du Laitier ($P = 0,5$) ;
- V : Volume de la cellule du Perméabilimètre de Blaine ($V = 21,9 cm^3$).

$$A.N : M = 2,739 \cdot 0,5 \cdot 1,8607 = 2,548g$$

-Mettre un petit filtre au fond de la cellule de l'appareil et verser la poudre de Laitier préalablement pesée sur le filtre et couvrir la matière à l'aide d'un autre filtre de même dimension;

-Bien tasser la matière dans la cellule par un piston, enlever le piston et installer la cellule dans l'appareil;

-Faire monter le liquide jusqu'au repère supérieur à l'aide de la prise aspirante;

-Fermer le robinet et mesurer le temps mis par le liquide pour descendre du repère M_2 au Repère M_3 (figure I.10).



Figure I.7: (a) le piston ; (b) l'Appareil de Blaine.

-Calculer la surface spécifique d'après la formule suivante :

$$SSB = \frac{K\sqrt{P^3}}{Ms(1-p)\sqrt{\eta}} \sqrt{T}, \quad \text{cm}^2/\text{g}$$

Où:

K: Constante de l'appareil;

P: Porosité de la poudre de laitier (P= 0,5);

Ms: Masse volumique de la poudre de laitier en (g/cm³);

∂: Viscosité de l'aire à la température de l'essai, en poise (d'après le tableau respectifs);

T: Temps mesuré, sec.

Granularité des fillers (tamisage dans un jet d'air)

C'est un essai pour déterminer les caractéristiques géométriques des granulats par tamisage dans un jet d'air. L'essai consiste à diviser et à séparer, au moyen d'une série de tamis (Figure I.11). Un filler en plusieurs classes granulaires de dimensions décroissantes. L'essai est particulièrement bien adapté aux matériaux qui, une fois secs, n'ont tendance ni à s'agglomérer, ni à se charger en électricité statique.

La masse des particules passant au travers de chaque tamis est fonction de la masse initiale du matériau (m = 50g). Les pourcentages obtenus sont utilisés sous forme graphique. Cet essai est défini par la norme NF EN 933-10.

Préparation des prises d'essai

Les échantillons de laboratoire doivent être réduits conformément à la norme EN 932-2, pour obtenir les prises d'essai. La prise d'essai doit avoir une masse de (50,0 ±1,0) g.

Sécher la prise d'essai à (110± 5)⁰C pour l'amener à une masse constante. Laisser refroidir, peser et noter la masse m₁ = 50g.

Mode opératoire

-Fixer le tamis d'essai de 0,063 mm sur l'appareillage et transférer la totalité de la prise d'essai sur le tamis.

-Après avoir couvert le tamis avec le couvercle en plexiglas, faire fonctionner l'appareillage de tamisage dans un jet d'air jusqu'à la fin du tamisage. Une durée minimale de 3mn est

requis. Pendant le tamisage, la pression différentielle dans l'appareillage de tamisage dans un jet d'air doit être de $(3,0 \pm 0,5)$ KPa par rapport à la pression normale de l'air.

-Toute agglomération de particules au cours du tamisage peut être supprimée en tapant le centre du couvercle en plexiglas avec le marteau en plastique.

-Le processus de tamisage est terminé lorsque la masse du matériau retenu ne diffère pas de plus de 0,1% de la masse de la prise d'essai pendant 1min de cette opération de tamisage.



Figure I.8 : l'appareillage de l'analyse Granularité des fillers.

Contrôle de la pouzzolanité (essai de chaux saturée)

L'essai consiste à mesurer la quantité de la chaux par 1g de pouzzolane durant 30 jours à la température ordinaire.

Mode opératoire

-Peser 2g de précurseur minéral (LHF) pulvérisé à une granulométrie inférieure à 100μ , dans un cylindre de 100ml avec un bouchon rodé, on y ajoute 100 ml de solution de chaux (1,1g/L). On bouche et on agite.

-La solution est conservée au repos pendant 24h, en présence de phénophtaléine. On ajoute dans le cylindre 50 ml de chaux et on répète l'opération comme précédemment chaque 2 jours pendant 30 jours. (Figure I.12).



Figure I.9 : essai de la saturation de LHF par la chaux CaO.

La quantité de chaux fixée pendant 30 jours par 1g de pouzzolane est calculée selon la formule suivante:

$$Q_{CaO} = \frac{16 V_0 - (\sum V(i = 1) - 2V_{15}) N_{HCl} \times meq - CaO \times 100}{2}$$

Avec :

V_0 : Volume de HCl nécessaire pour neutraliser 50 ml de la solution de la chaux.

V_i : Volume de laitier minéral (ml)

N_{HCl} : Normalité de la solution de HCl : $N_{HCl} = 0,05N$.

Meq.g.CaO : Masse de l'équivalent gramme de CaO = 0,028.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau I.3.

Tableau I.3: Quantité de chaux par 1g de pouzzolane durant 30 jours.

	Volume (ml)														La somme
Etalon	39,5	39,5	39	39,5	39,5	38,8	38,8	38	38	39,9	39,5	38,2	40,3	38	36,43
(LHF)	30,5	31,2	30,3	30,5	30,4	31,4	29,9	30	30	33,7	33,5	33,5	32,7	32,9	440,5

III. Activation alcaline de Laitier de Haute Fourneau

Dans notre travail expérimental, deux solutions alcalines ont été utilisées pour l'activation d'un laitier granulé du haut fourneau (LHF). Une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) à différentes concentrations et une solution de silicate de sodium. L'objectif de ce travail est d'étudier l'influence du type de l'activant ainsi que le mode de conservation sur les propriétés physico-mécaniques d'un matériau alcali-activé élaboré à base du laitier.

les activant alcalins

La solution d'hydroxyde de sodium

Trois solutions d'hydroxyde de sodium de molarités 3, 5 et 7M sont préparées par dissolution dans l'eau distillée de paillettes de soude caustique ayant une pureté de 99%. Ces trois solutions ont été employées pour activer le laitier. Les quantités de NaOH utilisées sont :

- 3M : 120g de NaOH solide.
- 5M : 200g de NaOH solide.
- 7M : 280g de NaOH solide.

Après avoir versé le NaOH en pastilles dans des récipients, on le fait dissoudre à l'aide d'une agitation magnétique dans l'eau distillée. On couvre bien la solution pour éviter les pertes de matières due à l'évaporation car la réaction est exothermique. Après dissolution complète du NaOH, la solution est versée dans une fiole jaugée de 1L tout en ajoutant de l'eau jusqu'au trait de jauge. Les solutions préparées sont ensuite laissées au repos au minimum 24h avant leur utilisation.

La solution du silicate de sodium

Une solution alcaline de silicate de sodium Na_2OSiO_3 (Formule : $n\text{SiO}_2 ; \text{Na}_2\text{O}$ avec $n \geq 2$) est également utilisée dans cette étude. Elle provient de l'entreprise Agle et Henkle. Une solution plus au moins visqueuse de couleur légèrement blanche. Ses caractéristiques physicochimiques sont données dans le tableau I.4.

Tableau I.4 : Caractéristiques de la solution de silicate de sodium.

Composants chimiques	Spécifications
SiO ₂ (%)	24,4 ± 2 %
Na ₂ O (%)	12,2 ± 1 %
PH	≥ 12
Densité à 20° C	1,480 à 1,495 g/cm ³
Densité en degré Baume à 20° C	40 à 46
le rapport massique SiO ₂ /Na ₂ O	2,2 ± 0,15
Concentration	40 42 %

IV. Méthodes expérimentales

Formulation des matériaux alcali-activés à base de LHF

La pâte à base de Laitier de Haute Fournaux

L'élaboration des pâtes de ciments géopolymère consiste à mélanger chaque solution d'hydroxyde de sodium (3M, 5M et 7M) avec la poudre de Laitier de Haute Fournaux selon un rapport massique solution alcaline/solide (S/L) égal à 0,291, 0, 285, 0,273. Les échantillons obtenus avec l'hydroxyde de sodium sont nommés : HL₃ HL₅, HL₇.

D'autres pâtes de ciments géopolymère sont obtenues en mélangeant le laitier avec la solution alcaline de silicate de sodium à des taux exprimés en pourcentage de Na₂O (5%, 6% et 7% Na₂O) ce qui correspond à des rapports S/L à 0,5 ; 0,6 et 0,7. Les échantillons obtenus avec la solution de silicate de sodium sont nommés : SL₅, SL₆, SL₇).

Les mélanges sont intimement homogénéisés à l'aide d'un malaxeur de marque Zwick/Roell de Toni MIX ; suivant la norme NF EN 196-3. L'élaboration de ces matériaux est effectuée au niveau du laboratoire des liants du centre d'études et technologies de l'industrie des matériaux (CETIM), sis à Boumerdès.

Mode opératoire

- Peser 1000 g de laitier avec une précision de 1 g;
- Verse le volume nécessaire de la solution alcaline (Hydroxyde de sodium où sodium silicate) dans le récipient du malaxeur puis introduire peu à peu la poudre de laitier dans le récipient ; mettre en marche le malaxeur avec une faible vitesse; la durée de cette opération doit être égale à 60 secondes, vitesse moyenne, puis 60 secondes vitesse rapide.
- Repos pendant 90s avec raclage dans les 30 premières secondes ;

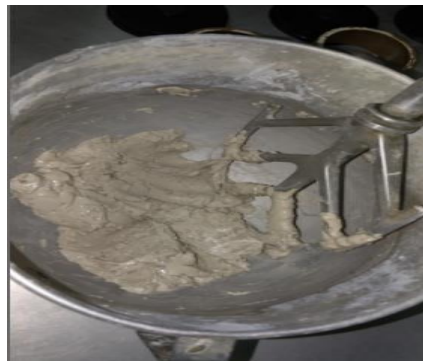
-Malaxer la pâte pendant 60 secondes à vitesse rapide. La durée du malaxage doit être égale à 5 minutes ; d'où il en résulte une pâte homogène (Figure I.13).



Le malaxeur



Les solutions d'hydroxyde de sodium



La pâte obtenue après le malaxage

Figure I.10: Les différentes étapes de malaxage.

Préparation des éprouvettes

Les éprouvettes doivent être moulées immédiatement après la préparation de la pâte. On a utilisé des moules prismatiques de dimension 4×4×16 cm pour couler la pâte de ciment géopolymère ; Les éprouvettes sont préalablement nettoyées à l'aide d'une brosse métallique puis on les étale avec l'huile pour faciliter le démoulage. Le moule et sa hausse fermement fixés à la table à chocs suivant la norme française NF EN 196-3, introduire en une ou plusieurs fois, avec une cuillère convenable, la première de deux couches de pâte (chacune à peu près 300 g) dans chaque compartiment du moule, directement à partir du récipient de malaxage. Étaler la couche uniformément en utilisant la plus grande spatule (figure II.14), qui doit être tenue verticalement, ses épaulements en contact avec la partie supérieure de la

hausse et la tirer une fois dans chaque direction, c'est-à-dire en avant et en arrière le long de chaque compartiment du moule. Ensuite, serrer la première couche de la pâte par 60 chocs. Introduire la seconde couche de la pâte, niveler avec la petite spatule (figure I.14) et serrer à nouveau par 60 chocs. Retirer avec précaution le moule de la table à chocs et ôter la hausse. Enlever immédiatement l'excès de pâte avec la règle métallique, vers la fin, étiqueter ou marquer les moules pour identifier les éprouvettes et leur position relative sur la table à chocs. Enfin on place les moules dans l'atmosphère ambiante du laboratoire (24 ± 3 °C).



Figure I.11 : Coulage et vibration des éprouvettes.

Le démoulage se fait 24 heures après le coulage. L'aspect des éprouvettes obtenues sont illustrées dans la Figure I.15.



Figure I.12: Aspect des éprouvettes après démoulage.

Modes de conservation

Après démoulage, les éprouvettes sont conservées dans trois milieux différents à savoir :

- ❖ Chambre de conservation climatique à une température de 20 ± 1 °C et humidité supérieure à 90%.

- ❖ A l'air libre dans le laboratoire à une température de $20 \pm 2^{\circ} \text{C}$ et $H \geq 50\%$.
- ❖ Dans une étuve à une température de 60°C .

Les deux bouts de chaque éprouvette seront testés en compression afin de déterminer la résistance du matériau pour chaque type de ciment géopolymère à différents âges.



Figure I.13 : Milieux de conservation des éprouvettes.

Caractérisation des matériaux obtenus

Les matériaux obtenus ont été examinés par la détermination d'un ensemble de caractéristiques et d'analyses :

1. Caractérisation physico-mécanique :
 - ❖ La porosité accessible à l'eau selon NF P18.555.
 - ❖ La résistance à la compression à différents âges selon NF EN 196-3.
2. Analyses chimiques :
 - ❖ Diffraction des rayons X (DRX).

Caractérisation physico-mécanique

Masse volumiques apparente et porosité accessible à l'eau NFP 18554

La porosité ouverte est généralement considérée comme un paramètre de premier ordre vis-à-vis de la durabilité des matériaux. La méthode utilisée dans notre travail est conforme NFP 18.554. Le mode de mesure des masses volumiques, porosité, absorption et teneur en eau des gravillons par pesée hydrostatique (Figure I.17). La méthode est basée sur différentes étapes:

1. Détermination dans l'air de la masse sèche de l'échantillon

Sécher à l'étuve à $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ jusqu' à masse constante c'est-à-dire jusqu' à ce que deux pesées successives de l'échantillon, séparées d'une heure, ne diffèrent pas de plus de 0,1%. Le laisser refroidir et le peser, soit M_s sa masse.

2. Détermination dans l'air de la masse de l'échantillon imbibé

Immerger l'échantillon dans l'eau pendant 24h à 20°C à la pression atmosphérique. Peser ensuite l'échantillon après l'avoir épongé soigneusement avec un chiffon absorbant, les gros éléments étant essuyés individuellement, soit M_a sa masse.

3. Détermination dans l'eau de la masse de l'échantillon imbibé

Après la pesée précédente, placer l'échantillon imbibé dans le panier en toile métallique, les suspendre au fléau de la balance , l'immerger dans l'eau à 20°C à l'aide prévu à cet effet, agiter le panier afin d'éliminer toute présence de bulles d'air avant la pesée. Peser ensuite l'échantillon soit M'_a sa masse.

4. Détermination dans l'air de la masse de l'échantillon saturé en eau

Obtenir la saturation en eau complète de l'échantillon par une désorption sous vide (trompe à eau) pendant 2h suivie d'une immersion dans l'eau pendant 24h à 20°C à la pression atmosphérique. Si la porosité est inférieure à 3%, il y a une pression supérieure à 2 MPa.

Peser ensuite l'échantillon après l'avoir épongé soigneusement avec un chiffon absorbant, les gros éléments étant essuyés individuellement : soit M_w sa masse. Les grandeurs peuvent étre calculées par les formules ci-après :



Figure I.14: Balance hydrostatique pour déterminer la porosité accessible à l'eau.

Les masses obtenues sont rassemblé dans le tableau I.4

Tableau I.4 : Les masses des éprouvettes.

CODE	M _h	M _s	M _a	M _{a'}
HL ₃	30,0	26	31,2	16
	25	20,5	24,6	12,3
HL ₅	35	30	38,6	19,8
	24	19	23	10,6
HL ₇	38	30	36	15,8
	26	20	26,3	13,7
SL ₆	115	108,1	113,4	61,5
	31	28,9	34	17
SL ₇	102	94,2	99,7	54
	121	112,6	118,9	63,7

IV.2.1.2. Résistance à la compression

La résistance à la compression est évaluée par écrasement des éprouvettes prismatiques de 4x4x16 cm de pâte durcie à 28 jours d'âge. Les codes des échantillons selon le type d'activant et le milieu de conservation sont donnés dans le tableau I.5.

Tableau I.5 : Les codes des éprouvettes selon le type d'activant et le milieu de conservation.

	3M NaOH	5M NaOH	7M NaOH	5% Na ₂ O	6% Na ₂ O	7% Na ₂ O
A l'air libre	HL ₃ air	HL ₅ air	HL ₇ air	SL ₅ air	SL ₆ air	SL ₇ air
En chambre climatique	HL ₃ eau	HL ₅ eau	HL ₇ eau	-	-	-
A 60°C	HL ₃ étuve	HL ₅ T étuve	HL ₇ étuve	SL ₅ étuve	SL ₆ étuve	SL ₇ étuve

La résistance à la compression est le quotient de la charge maximale supportée par l'éprouvette au cours de l'essai par sa section initiale. Pour chaque formulation, la résistance obtenue est la moyenne de trois essais effectués sur les éprouvettes.

L'essai consiste à placer l'éprouvette sur le plateau d'une presse électro-hydraulique de marque TONICOMP et Sintico (Figure I.18). Pour la suite, elle est soumise à une charge continue et progressive à la vitesse moyenne de 3 mm/min jusqu'à l'écrasement. Les surfaces des échantillons ont été polies à plat pour éviter les charges non uniformes.

**Figure I. 15** : L'essai de compression des éprouvettes.

Analyses chimiques

Afin de mieux interpréter les résultats, des analyses chimiques des éprouvettes ont été réalisées pour quelques échantillons.

Diffractométrie DRX

Les mesures de résistance à la compression γ sont effectuées. Certains fragments d'éprouvettes obtenues après la mesure de la résistance à la compression sont séchés pendant 24h pour éviter le colmatage pendant le broyage, puis tamisés à $80\mu\text{m}$ et les poudres qui en résultent ont fait l'objet d'analyse de DRX.

Le Diffractogramme de rayons X des échantillons ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre (Figure I.19) destiné à la détermination des phases dans les échantillons de matériau polycristallin. L'analyse est réalisée au niveau de laboratoire chimique de CETIM.



Figure I.16 : l'appareil de Diffraction des rayons X.

Enfin, la Méthodologie de synthèse et de caractérisation des matériaux est donnée selon l'organigramme ci-après :

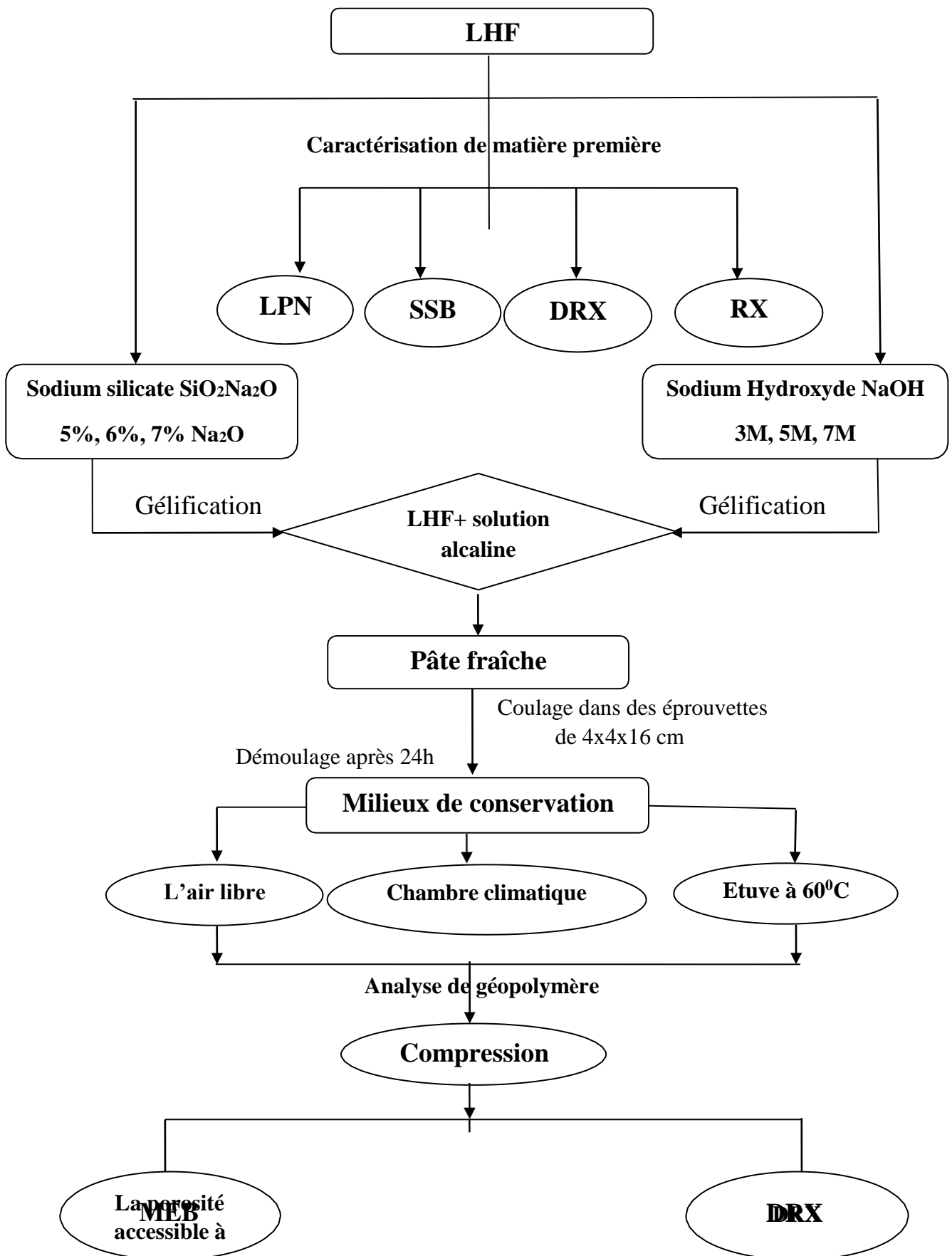


Figure I.17 : Méthodologie de la partie expérimentale.

I. Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus du programme d'essais et une discussion de ses résultats.

II. Caractérisation du laitier

II.1. Analyse granulométrique de la poudre de laitier

La distribution granulométrique de la poudre de laitier utilisé dans notre travail expérimental est illustrée dans la figure II.1.

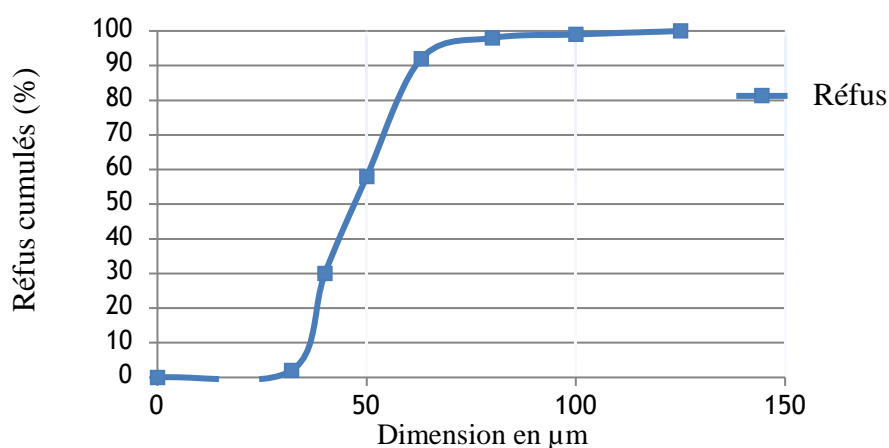


Figure II.1 : Courbe granulométrique du Laitier d'ALHADJAR.

La figure II.1 montre que la totalité des particules de la poudre de laitier ont un diamètre inférieur à 125 μm . On peut constater également que près de 90% des particules ont des dimensions situées entre 30 à 60 μm .

II.2. La finesse de mouture

Les résultats montrés dans le tableau II.1 confirment que la granulométrie de la poudre de laitier LHF est très fine. Donc sa réactivité est grande.

Tableau II.1: Les résultats de l'analyse de la surface spécifique de la poudre de laitier.




Propriété	Masse volumique en (g/cm ³)	Masse de l'échantillon en (g)	Temps, en (S)	Porosité de la poudre de laitier	SSB, en (cm ² /g)
Valeur	2,73 g/cm ³	2,33g	164s	0,5	6789

III. Etude macroscopique des matériaux alcali-activés

l'effet du rapport massique S/L sur la maniabilité des pâtes

D'après le tableau II.2 et ses figures 1, 2 et 3, on observe visuellement que le rapport massique S/L influe sur la maniabilité des différentes pâtes successivement, pour cela, On obtient trois pâtes différentes comme suit :

Tableaux II.2 : La macroscopie des différentes éprouvettes obtenues.

		
Figure1	Figure2	Figure3
Les remarques observées		
Pâte ferme	Pâte plastique	Pâte mous
Rapport massique S/L=0,25	Rapport massique S/L =0,30	Rapport massique S/L =0,35
A 5% de Na ₂ O par rapport à la masse de LHF	A 6% Na ₂ O par rapport à la masse de LHF	A 7% Na ₂ O par rapport à la masse de LHF
Fissures en surface	Moins fissuré en surface	Pas de fissures en surface
Diminution des dimensions des éprouvettes. (retrait important)	Légère diminution des dimensions des éprouvettes (retrait faible).	Pas de diminution de dimensions des éprouvettes, (Retrait nul).
Prise rapide	Prise lente	Prise très lente

A 5% de Na_2O ce qui correspond à un rapport $S/L = 0,25$; nous obtenons une pâte ferme de couleur grise i-e une pâte sèche avec une prise rapide par rapport aux autres pâtes avec l'apparition des fissures sur la surface des éprouvettes, avec un retrait remarquable (Figure 1 à gauche).

A 6% de Na_2O ce qui correspond à un rapport $S/L = 0,30$; nous obtenons une pâte plastique de couleur verte avec une prise lente et moins de fissures sur la surface des éprouvettes, Légère diminution de dimensions des éprouvettes i-e un retrait faible, (Figure 2 au milieu de tableau).

A 7% de Na_2O ce qui correspond à un rapport $S/L = 0,35$; nous obtenons une pâte fluide de couleur verte bleutée. Sa prise est très lente, en revanche, on note la disparition complète de la fissuration sur la section des éprouvettes. (Figure 3 adroite de tableau).

En conclus que : l'augmentation de rapport S/L augmente la fluidité de la pâte de ciment géopolymères avec une influence significative sur les propriétés mécaniques des éprouvettes.

En effet, les trois phénomènes observés à savoir le retrait, la prise et l'apparition des fissures diminuent avec l'augmentation du rapport S/L , cela est dû à la quantité d'eau présente dans le mélange.

La présence des fissures sur la surface des éprouvettes, la prise rapide et le retrait sont dus vraisemblablement à la maniabilité insuffisante des mélanges.

L'effet d'activant sur le changement de couleur

Le type d'activant influe sur la couleur des échantillons, sur la surface ou bien au niveau du cœur des éprouvettes. (La Figure II.2).

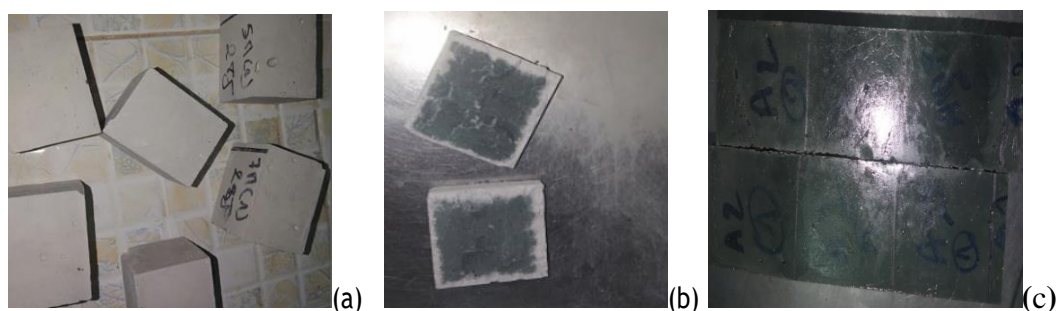


Figure II.2: Aspect des éprouvettes selon le type d'activant.

Les éprouvettes activées avec la solution alcaline d'hydroxyde de sodium conservées à l'air libre (figure III.2.a) sont blanches de l'extérieur et s'orientent en vert en se dirigeant vers le cœur des échantillons (figure III.2.b). En revanche, la couleur des échantillons activés par la solution alcaline silicate de sodium tire vers le vert sur l'ensemble de la section (Figure III.2.c).

Globalement, la couleur des échantillons est différente suivant le type d'activant. Rappelons que le laitier de haut-fourneau est de couleur blanche et les activateurs soit le méta-silicate de sodium où hydroxyde de sodium est transparent. Il n'y a donc, à priori, aucune raison d'avoir un échantillon durci de couleur verte. D'après E. Lang. Blast furnace, 2002, ce phénomène de coloration est dû aux sulfures (SO_3) présents dans le laitier de haut-fourneau qui se transforment pendant l'hydratation en polysulfures complexes de couleur vert bleu. Au contact avec l'air ces produits s'oxydent en sulfates.

L'exposition à l'air entraîne l'oxydation des polysulfures à la surface des éprouvettes de MAA: la surface garde alors sa couleur blanche superficiellement mais à profondément vert avec les éprouvettes à base de laitier activé par la solution alcaline d'hydroxyde de sodium. Par contre, avec le silicate de sodium, l'éprouvette est toute prise la couleur verte. Ce changement est dû à l'augmentation de sulfure présent dans les pâtes des MAA. Si la quantité de sulfures est très faible, la couleur vert bleu ne sera pas visible.

L'effet du rapport S/L sur l'oxydation des MAA

Les échantillons activés par la solution alcaline de silicate de sodium formulés avec des rapports massiques (S/L) respectifs de 0,25, 0,30 et 0,35 ont été exposés à l'air après démoulage. Nous avons remarqué que l'aspect extérieur des échantillons est différent (Figure II.3). En effet, on observe que les éprouvettes dosées avec un rapport S/L= 0,25, leur couleur est grise (Figure II.3. (a)). En revanche, avec des rapports de 0,3 et 0,35 la couleur des échantillons est tirée du vert au vert foncé (figure II.3 b et c)

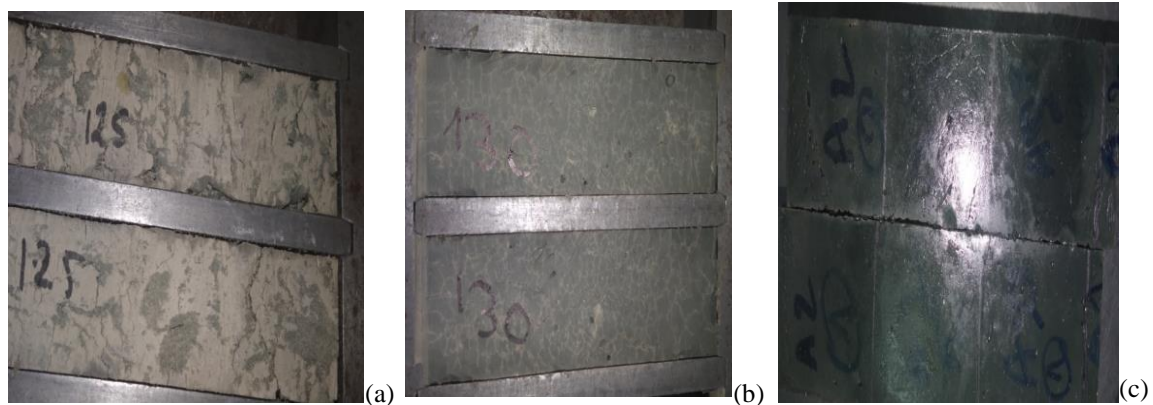


Figure II.3 : Changement de couleur des différentes éprouvettes conservées à l'air libre

La couleur verte sur l'ensemble de la section des échantillons est due à la concentration importante en sulfures dans les pâtes des éprouvettes.

- ❖ Si le rapport $S/L = 0,25$, la quantité de sulfures est faible, la couleur verte bleu ne sera pas visible.
- ❖ Si le rapport $S/L = (0,30 \text{ et } 0,35)$ la quantité de sulfures, dans ce cas est importante, la couleur verte sera très visible.

La coloration est un signe de haute qualité pour leur comportement mécanique des MAA à base de LHF grâce à sa structure dense. Une pâte dense prend plus de temps à s'oxyder à cause de la structure dont les pores sont très fins.

IV. Caractérisation physique des MAA

La porosité

La porosité des différents échantillons des MAA élaborés à base de LHF activé par des solutions alcalines : silicate de sodium (SL_5 et SL_7) et l'hydroxyde de sodium (HL_3 et HL_5 , HL_7) sont donnés dans le tableau II.3.

Tableau II 3 : La porosité accessible à l'eau de différents échantillons des MAA.

Code Ech.	Masse volumique réelle (t/m ³)	Masse volumique imbibée (t/m ³)	Teneur en eau (%)	Taux d'absorption (%)	Porosité (%)
HL₃	1,71	2,05	15,38	20,00	34,21
	1,67	2,00	21,95	20,00	33,33
Moyenne	1,69	2,03	18,67	20,00	33,77
HL₅	1,60	2,05	16,67	28,67	45,74
	1,53	1,85	26,32	21,05	32,26
Moyenne	1,56	1,95	21,49	24,86	39,00
HL₇	1,49	1,78	26,67	20,00	29,70
	1,59	2,09	30,00	31,50	50,00
Moyenne	1,54	1,93	28,33	25,75	39,85
HL₃	2,08	2,18	6,38	4,90	10,21
	1,70	2,00	7,27	17,65	30,00
Moyenne	1,89	2,09	6,82	11,27	20,11
SL₆	2,06	2,18	8,28	5,84	12,04
	2,04	2,15	7,46	5,60	11,41
Moyenne	2,05	2,17	7,87	5,72	11,72

D'après le tableau II.3, on constate que la porosité des matériaux activés par la solution de silicate de sodium (SL₅ et SL₇) est inférieure à celle des matériaux activés par la solution alcaline d'hydroxyde de sodium (HL₃ et HL₅, HL₇) ; cela signifie que ces derniers possèdent un taux de vide important.

La porosité est considérée comme un paramètre de premier ordre vis-à-vis de la durabilité des matériaux. En effet, les MAA activés par la solution de silicate de sodium (SL₅ et SL₇) seront plus durables et plus résistant chimiquement dans les milieux agressifs par rapport à ceux activés par l'hydroxyde de sodium (HL₃ et HL₅, HL₇).

V. Influence de l'activant sur les propriétés mécaniques des MAA

La solution d'hydroxyde de sodium NaOH

1. Influence de la concentration

La concentration de la solution de l'activant alcalin est l'un des paramètres essentiels affectant le processus des MAA, car la solubilité de l'aluminosilicate dépend fortement de la concentration en ions hydroxyde. L'hydroxyde de sodium influe sur la réactivité de précurseur (LHF). En effet, l'augmentation de la concentration de NaOH entraîne une augmentation des résistances mécaniques des matériaux (Figure II.4) et cela à différents âges. Une valeur de 35,6 MPa à 28 jours peut être observée lorsque la concentration de NaOH est égale à 3M. Une résistance maximale de 64,5 MPa à 28 jours a été obtenue avec une concentration de NaOH à 7M. Lorsque la concentration en OH^- est suffisamment élevée, la dissolution du précurseur est accélérée, mais est entravée par des réactions de polycondensation (Zuhua *et al.*, 2009). On peut conclure qu'une augmentation de la concentration en alcali améliore la résistance en compression des MAA.

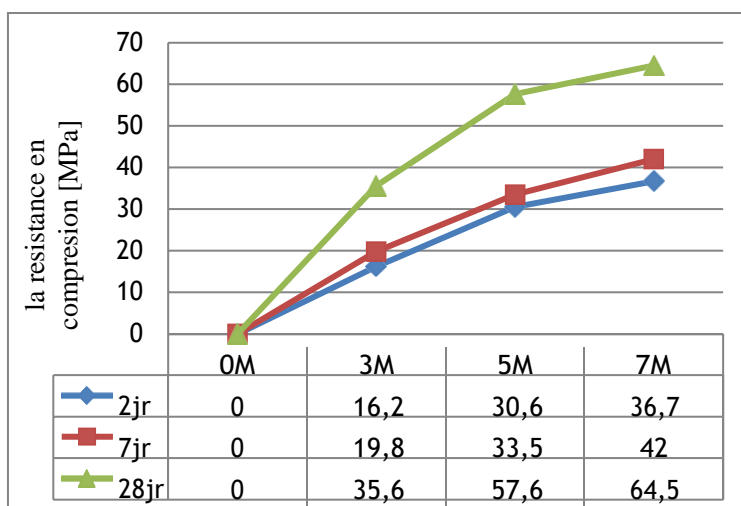


Figure II.4: Effet de la concentration de NaOH sur la résistance en compression des MAA.

L'effet de la solution de silicate de sodium

Influence du taux de silicate alcalin

L'influence de la concentration de la solution de silicate alcalin exprimé en pourcentage de Na_2O par rapport à la masse du précurseur (laitier) sur les résistances en compression à 2, 7 et 28 jours sont données dans la Figure II.5. Il est utile de signaler que les éprouvettes ont été conservées dans le laboratoire ($T=20\pm 2^\circ\text{C}$, $H\geq 50\%$). La figure II.5 montre que le taux de silicate alcalin influe sur le comportement mécanique des matériaux alcali-activé. Plus on augmente le taux d'activant, plus l'activation est efficace jusqu'à une valeur maximale de taux de silicate de 6% qui représente un taux critique. En dépassant cette valeur, les contraintes limites en compression diminuent. Cette diminution est due à la limitation de la mobilité des ions alcalins à cause de leur excès dans le système ce qui conduit à la formation d'un gel moins riche en aluminosilicate traduisant ainsi la chute des résistances en compression.

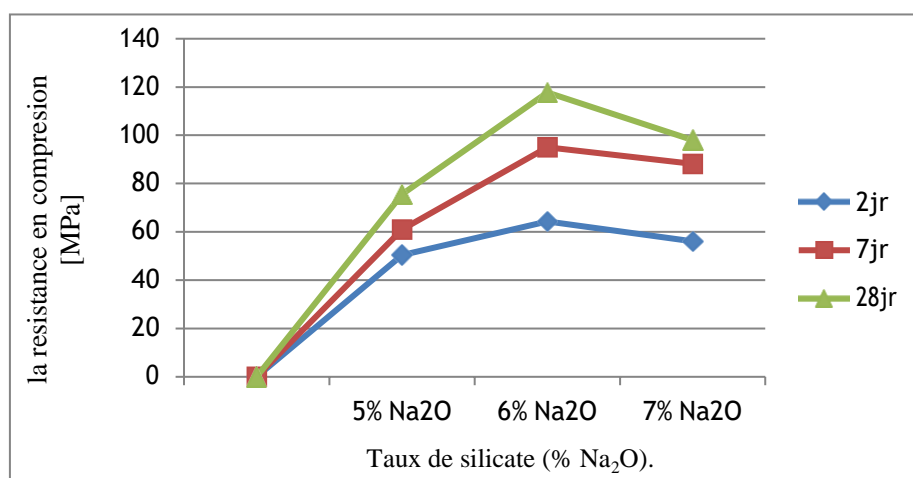


Figure II.5: Effet du taux de silicate alcalin sur la résistance en compression.

On note que, le laitier est totalement réactif. Par ailleurs, plus on augmente le taux d'activant, plus l'activation est efficace comme illustré sur la Figure III.5. Une concentration de 5% Na_2O est nécessaire pour espérer au minimum une résistance minimale de 59,3MPa à 2 jours. Par contre, le démarrage peut être fulgurant, comme l'atteste la résistance obtenue de 64,4 MPa à 2 jours lorsque le taux de silicate alcalin est de 6%.

Les performances mécaniques à 28 jours ont atteint des valeurs très élevées de l'ordre de

117,7 MPa pour un taux de 6% de silicate de sodium exprimé en pourcentage de Na_2O .

IV. 3. L'effet de type d'activant : Etude comparative

La figure III.6 représente l'effet de l'activation chimique du LHF avec les solutions alcalines sodium hydroxyde (NaOH) et la solution alcaline de sodium silicate $\text{SiO}_2\text{Na}_2\text{O}$ à l'âge de 2, 7 et 28 jours.

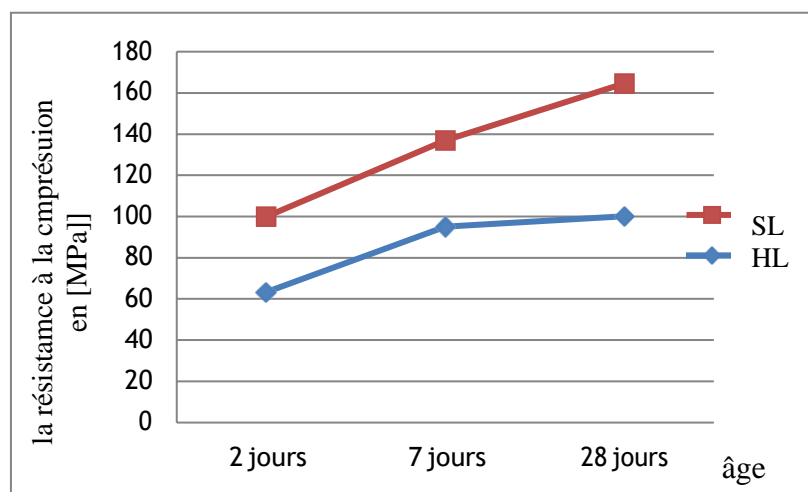


Figure II.6 : Evolution des résistances à la compression des échantillons selon le nature de l'activant (solutions alcalines de NaOH de molarité 7M et la solution de sodium silicate $\text{SiO}_2\text{Na}_2\text{O}$ à un pourcentage de Na_2O = 6%) à différents âges.

L'effet des activateurs est évalué d'une part avec le suivi des résistances à la compression mesurées sur les MAA. Les résultats obtenus indiquent que :

- ❖ Le meilleur activateur parmi ceux utilisés est la solution du silicate de sodium malgré que les deux solutions soient des bases fortes ayant un pH voisin de 13.
- ❖ Le matériau le plus résistant est celui activé par le silicate de sodium, sa résistance est plus élevée que celle de sodium hydroxyde.

La réactivité et les propriétés mécaniques des laitiers activés dépendent de l'alcalin utilisé. Même si une plus grande résistance aux attaques sulfatiques est obtenue avec un alcalin à pH élevé, comme la soude, les résistances mécaniques les plus importantes sont obtenues avec une activation aux silicates de sodium ("waterglass") car ils contribuent, avec la formation d'un gel de silice, à établir une matrice compacte. Bakharev & al., 2000 ont montré que

l'activation avec une solution de silicates de sodium donne des résistances à la comparaison à 28 jours plus élevées par rapport aux activations avec la soude NaOH.

V. Influence du mode de conservation des échantillons

Echantillons activés par NaOH

Les résultats des échantillons activés à l'aide de la solution d'hydroxyde de sodium conservés à l'air libre ($T^{\circ}=20$; $H\%=50\%$), sous l'eau et étuvés à 60°C sont donnés respectivement dans les figures III.7 ; III.8 et III.9.

Conservation à l'air libre ($T^{\circ}=20$; $H\%=50\%$)

Les résultats des résistances à la compression à 2, 7 et 28 jours des MAA conservés à l'air libre ($T^{\circ}=20$; $H\%=50\%$), sont présentés dans le tableau II.4 et la figure II.7.

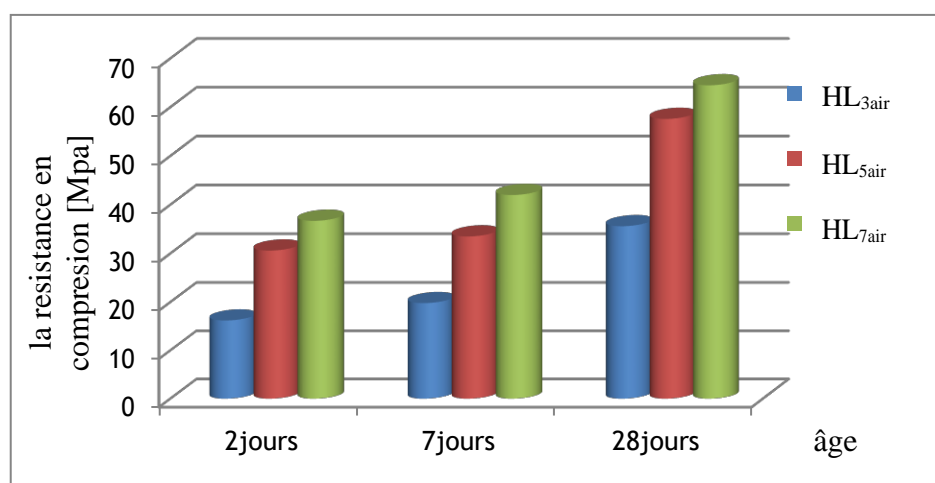


Figure II.7: Evolution de la résistance à la compression des échantillons des MAA conservés à l'air libre.

Tableau II .4: Valeurs des résistances à la compression des MAA conservés à l'air libre (libre ($T^{\circ}=20$; $H\%=50\%$)).

Code échantillon	Compression [MPa]		
	2j	7j	28j
HL _{3air}	16,2	19,8	35,6
HL _{5air}	30,6	33,5	57,6
HL _{7air}	36,7	42	64,5

On peut déduire que la résistance en compression augmente successivement avec l'augmentation de la molarité de l'actifant sodium hydroxyde. On peut remarquer que l'échantillon activé avec une solution 3M (HL_{3air}) possède une résistance de 35,6 MPa à 28 jours. Avec l'augmentation de la molarité à 5M, la contrainte limite en compression de l'éprouvette HL_{5air} devienne 57,6 MPa. La résistance augmente davantage et atteint une valeur remarquable de 64,5MPa à 28jours lorsque on augmente la molarité jusqu'à 7M de la solution. La résistance augmente avec l'augmentation de concentration des ions de sodium dans la solution alcaline de 35,6 MPa à 2 jours jusqu'à 64,5 MPa à 28 jours.

La résistance en compression augmente régulièrement en fonction de l'âge comme suit :

On remarque une résistance à 2 jours de 36,7 MPa, elle atteint 42MPa à 7 jours et valeur maximale estimée à 64,5 MPa à 28 jours pour l'éprouvette de HL_{7air} activé avec une molarité de 7M de la solution alcaline d'hydroxyde de sodium.

Pour l'éprouvette dosée avec 3M (HL_{3air}), la résistance augmente de 16,2 MPa à 2 jours jusqu'à 35,6 MPa à 28 jours.

Pour l'éprouvette formulée avec une concentration de NaOH égale à 5M (HL_{5air}), la résistance augmente de 30,6 MPa à 2 jours jusqu'à 57,6 MPa à 28 jours.

Conservation des éprouvettes sous l'eau

Les résultats des résistances à la compression à 2, 7 et 28 jours des MAA conservés dans une chambre climatique (sous l'eau, $T^0 = 20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ et $H\% \geq 100\%$) sont présentés dans le tableau II.5 et la figure II.8.

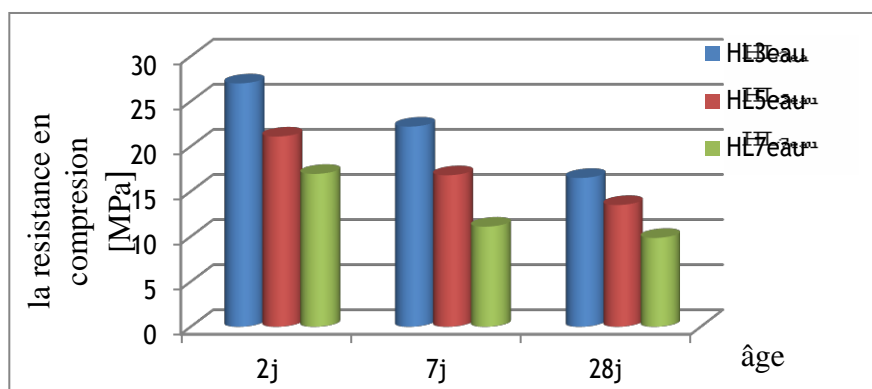


Figure II.8 : Evolution de la résistance à la compression des échantillons des MAA conservés sous l'eau.

Tableau II.5 : Résultats des résistances à la compression (MPa) des différents échantillons des MAA conservés sous l'eau.

Code échantillon	La compression [MPa]		
	2j	7j	28j
HL _{3eau}	27	22,2	16,5
HL _{5eau}	21,1	16,8	13,5
HL _{7eau}	16,95	11,1	9,85

D'apparaît le tableau II.5 et la Figure II.8, on observe que :

La résistance en compression diminue successivement avec l'augmentation de la molarité de l'activant telle que l'éprouvette HL_{3eau} possède une résistance plus au moins élevée de 27MPa par rapport aux éprouvettes HL_{7eau} qui possède une faible résistance en compression de 9,85 MPa à 28 jours.

On remarque aussi une chute de la résistance en compression de l'éprouvette HL_{3eau} de 27MPa à 2 jours jusqu'à 16,5 MPa à 28 jours.

Toutes les éprouvettes présentent une diminution de résistance lorsqu'ils sont en contact avec l'eau. Il existe une diminution de résistance majeure lors de l'immersion des échantillons dans l'eau dû à l'instabilité du gel formé.

La chute spectaculaire de la résistance lorsque les échantillons subissent une cure normale (à T=20±2°C-100%H) est due à une forte lixiviation des alcalis vers la surface inférieure des échantillons à cause de l'humidité élevée comme le montre la figure II.9.



Figure II.9 : Images montrant la lixiviation des MAA conservés sous l'eau pendant 2h.

Ce phénomène de lixiviation des alcalis résulte de la pénétration de l'eau dans le réseau du gel liant ce qui favorise l'entraînement des alcalis à la surface du matériau, conséquence de la fragilisation de la structure du gel et donc des propriétés des échantillons [Cyr *et al.*, 2012].

Ces résultats suggèrent donc qu'une cure à 100% d'humidité relative est néfaste pour la poursuite de murissement des MAA. Il est toutefois important de souligner que l'humidité peut avoir des effets indésirables à savoir fragiliser la structure et diminuer les performances mécaniques surtout à des âges avancés. Comme le confirment nos résultats de résistance qui diminuent dans le temps. Selon [Monzó *et al.*, 2008; Cyr *et al.*, 2012; Alonso et Palomo, 2001b], cette diminution de la résistance à long terme est liée à la perte d'une partie de l'eau de cohésion et à la désintégration du gel de ces MAA, Il faut noter que l'eau dans les MAA n'est pas consommée, il sert principalement comme un transporteur de l'agent d'activation. Elle est, en effet, consommée pendant le processus de dissolution (mise en solution des espèces), mais restituée pendant la condensation des espèces mises en solution.

Les conditions de conservation (20°C-100%HR) des éprouvettes à base de LHF activé par la solution alcaline NaOH ayant donné des résultats moyens affecte négativement le comportement mécanique de ces MAA.

Conservation des éprouvettes dans l'étuve à 60°C

Le tableau II.6 et la Figure II.10 présentent l'évolution de la résistance à la compression des échantillons étuvés à 60 °C dosés avec différentes molarités de solution d'hydroxyde de sodium NaOH (HL₃ étuve, HL₅ étuve, HL₇ étuve).

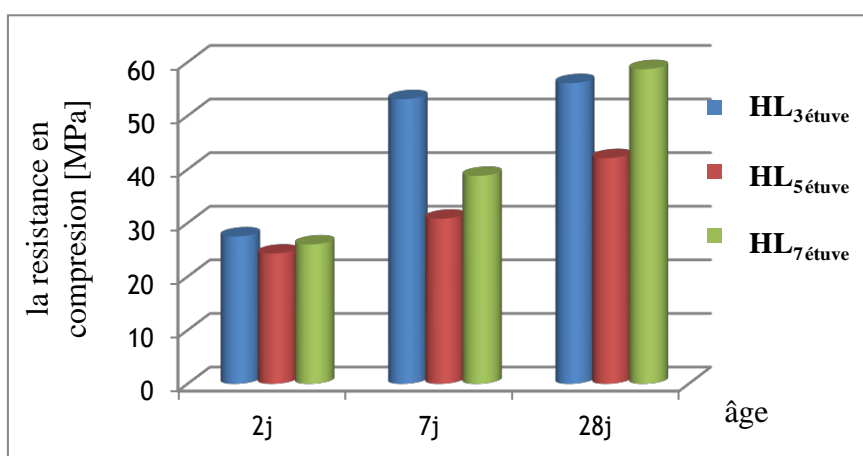


Figure II.10: Evolution de la résistance à la compression des éprouvettes de MAA conservées dans l'étuve à 60°C.

Tableau II.6 : Résultats de la résistance en compression des éprouvettes de MAA conservées dans l'étuve à 60°C.

Code échantillon	La compression [MPa]		
	2j	7j	28j
HL ₃ étuve	27,5	53,1	56,1
HL ₅ étuve	24,3	30,8	42,1
HL ₇ étuve	26	38,8	58,7

D'après les résultats obtenus, on constate que :

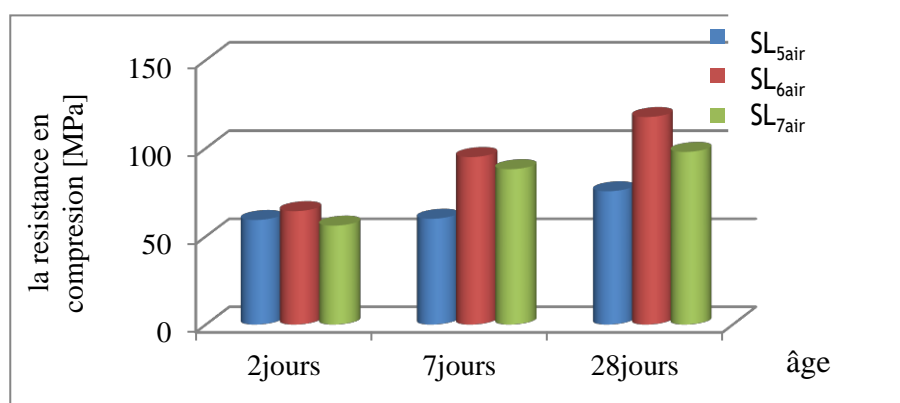
1. La résistance des différents échantillons MAA conservés dans l'étuve à 60 °C augmente en fonction de l'âge.
2. La résistance des échantillons varie en fonction de la concentration de l'activant.
3. Les échantillons dosés à 5M (HL_{5étuve}) possèdent la résistance la plus basse par rapport aux autres échantillons HL_{3étuve} et HL_{7étuve}.

Echantillons activés par la solution de silicate de sodium

Les résultats des échantillons activés à l'aide de silicate de sodium conservés à l'air libre (T°=20 ; H%=50%) et dans étuvés à 60°C sont donnés respectivement dans les figures II.11 ; II.12.

V.2.1 Conservation des éprouvettes à l'air libre

Les résultats de la résistance à la compression des échantillons activés par une solution de silicate de sodium avec différents taux d'alcalin (5% Na₂O, 6% Na₂O et 7% Na₂O) sont donnés dans la figure II.11 et le tableau II.7. Il est utile de signaler que les éprouvettes ont été exposées à des conditions de T=20°C et d'humidité H≥50% pendant 2, 7 et 28 jours.



Figures II.11: Evolution de la résistance à la compression des éprouvettes conservées dans des conditions contrôlées.

Tableau II.7: Valeurs des résistances en compression des éprouvettes conservées dans le laboratoire (conditions contrôlées).

Code échantillon	La compression [MPa]		
	2j	7j	28j
SL _{5air}	59,3	60	75,6
SL _{6air}	64,3	95	117,7
SL _{7air}	56,1	88,1	97,9

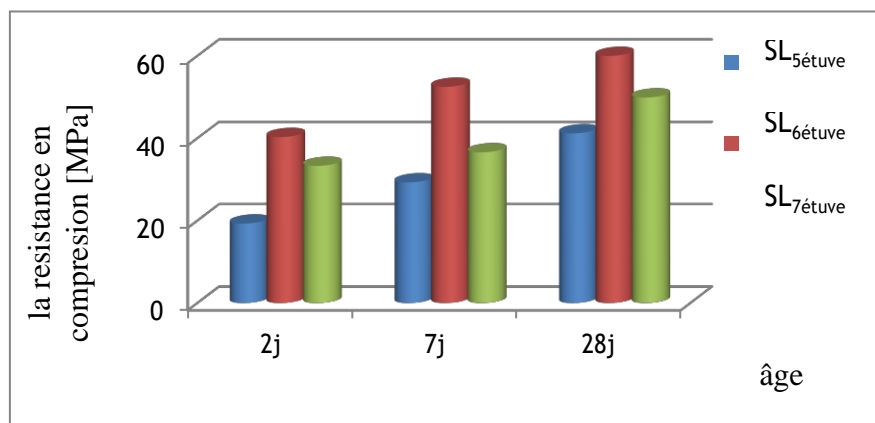
Il apparaît sur la figure II.11 que la résistance à la compression à 28 jours augmente d'une valeur minimale de 75,6 MPa jusqu'à 117,7 MPa suivant le taux de silicate de sodium exprimé en % de Na₂O (5% Na₂O à 6% Na₂O). Lorsque le taux de silicate alcalin dépasse 6% Na₂O et atteint 7% Na₂O (l'éprouvette SL_{7air}), on remarque une diminution de la contrainte limite en compression de 117,7 à 97,9 MPa. La valeur reste néanmoins élevée par rapport à l'échantillon dosé avec 5% de Na₂O (SL_{5air}).

On remarque aussi que le silicate alcalin donne des performances mécaniques excellentes avec des valeurs très élevées.

V.2.2. Conservation des éprouvettes dans l'étuve à 60°C

Le tableau II.8 et la Figure II.12 présentent l'évolution de la résistance à la compression à différents âges des échantillons étuvés à 60 °C en fonction du taux de silicate alcalin

(exprimé en % de Na_2O par rapport au précurseur de LHF).



Figures II.12: Evolution de la résistance à la compression des différentes éprouvettes étuvées à 60°C.

Tableau II.8 : La résistance à la compression des différentes éprouvettes conservées dans l'étuve à 60 °C.

Code échantillon	La compression [MPa]		
	2j	7j	28j
SL ₅ étuve	19,3	29,3	41,2
SL ₆ étuve	40,3	52,5	60
SL ₇ étuve	33,3	36,6	49,9

D'après le tableau II.8 et la figure II.12, on constate que la résistance à la compression augmente régulièrement en fonction de l'âge 2, 7 et 28 jours avec des valeurs respectives de 19,3MPa, 29,3 MPa et 41,2 MPa pour l'éprouvette dosée à 5% de Na_2O (SL₅étuve).

On remarque aussi que la résistance diminue de 60 MPa jusqu'à 49,9 MPa à l'âge de 28jours, lorsque on dépasse le taux de silicate de 6% de Na_2O . En revanche, la valeur reste plus élevée que l'éprouvette formulée à 5% de Na_2O (SL₅étuve).

Etude comparative

La Figure II.13 montre l'influence des conditions de conservation sur les propriétés mécaniques (la résistance à la compression) des matériaux activés par le silicate de sodium (SL₅).

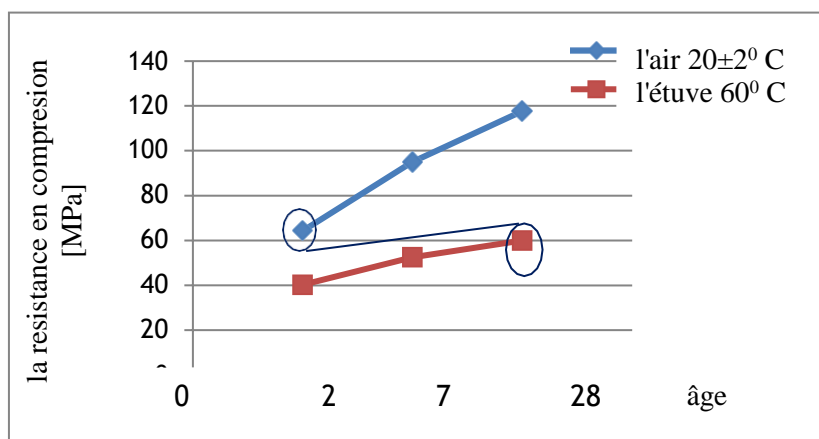


Figure II.13: Effet des conditions de conservation sur les résistances à la compression des

MAA.

Condition De Conservation	Résistance en compression [MPa]					
	Sodium hydroxyde NaOH			Sodium silicate SiNa ₂ O ₃		
	2jours	7jours	28jours	2jours	7jours	28jours
T=20±2°C	16,2	19,8	35,6	59,3	60	75,6
Etuve (60°C)	27,5	53,1	56,1	19,3	29,3	41,2

Tableau II.9 : influence de mode de conservation sur les éprouvettes HL₃ et SL₅.

On remarque clairement que la valeur de la résistance à la compression de l'éprouvette conservée à l'air à 2 jours est presque similaire à la valeur de la résistance de l'éprouvette étuvée à 60 °C à 28 jours. Cela peut être expliqué par le fait que la réaction d'hydratation du laitier est retardée sous l'effet de la température.

D'après (Fernández-Jiménez & al.,1999), l'augmentation de la température de cure (60°C) à des effets différents suivant le type d'activateur utilisé. Les résistances est moins bonne avec les silicates de sodium Na₂SiO₃ comme activateurs lorsque la température augmente (Voir

tableau II.9). L'explication de ce phénomène est basée sur la formation d'une grande quantité de produits d'hydratation à jeune âge, ce qui entraîne une densification conséquente de la matrice et une modification de la microstructure. Donc avec le temps, les processus de diffusion sont plus difficiles et les réactions sont ralenties.

VI.1.1. Effet de la porosité sur le comportement mécanique

Les résultats indiqués dans la figure II.14 (a) montrent une augmentation des performances mécaniques avec l'augmentation du rapport S/L, surtout lorsque ce rapport passe de 0,25 à 0,30. En effet, la résistance à la compression augmente de 60 MPa à 95 MPa soit une augmentation d'environ 63%.

L'augmentation du rapport S/L conduit, en effet, à une augmentation des ions alcalins contenus dans les mélanges donnant lieu à des échantillons qui présentent de meilleures maniabilités. La diminution de la porosité signifie une augmentation des performances mécaniques des matériaux (Figure II.14 b), Ceci est dû à la porosité capillaire qui est constituée d'un réseau de pores plus fin et plus discontinu avec des grains plus resserrés et mieux compactés ce qui engendre de meilleures propriétés mécaniques.

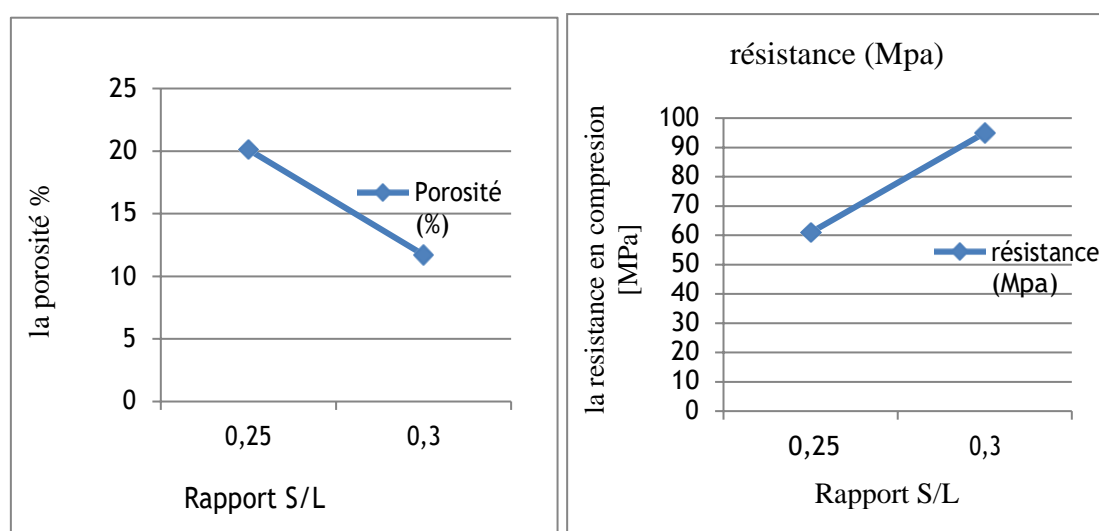


Figure II.14 : Evolution de la porosité et la résistance en compression des MAA en fonction du rapport S/L.

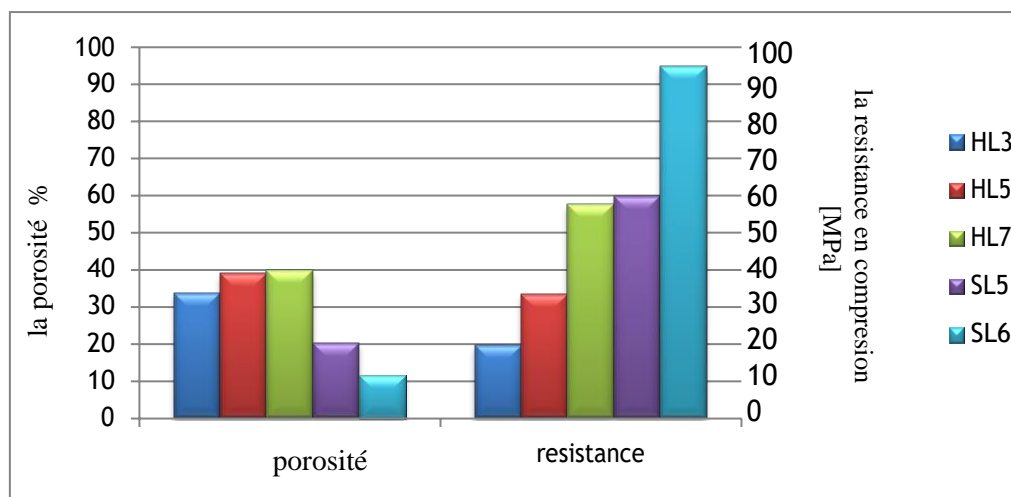


Figure II.15: Evolution de la porosité et la résistance des différents échantillons.

En conclue, d'après la Figure II.15 que les grains de liant sont plus éloignés les uns des autres ce qui produit des échantillons moins denses et moins compacts. À contrario, pour des rapports S/L plus élevés, la porosité capillaire est constituée d'un réseau de pores plus fin et plus discontinue avec des grains plus resserrés et mieux compactés ce qui engendre de meilleures propriétés mécaniques.

VII. Caractérisation chimique

Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X et les observations au microscope électronique à balayage sont les méthodes généralement utilisées pour expliquer les mécanismes de l'activation de laitier avec la solution alcaline.

La figure II.16 montre l'analyse par diffraction de rayons X (DRX) des échantillons de LHF activés par la solution alcaline d'hydroxyde de sodium à différentes concentrations 3M et 7M successivement (HL₃, HL₇).

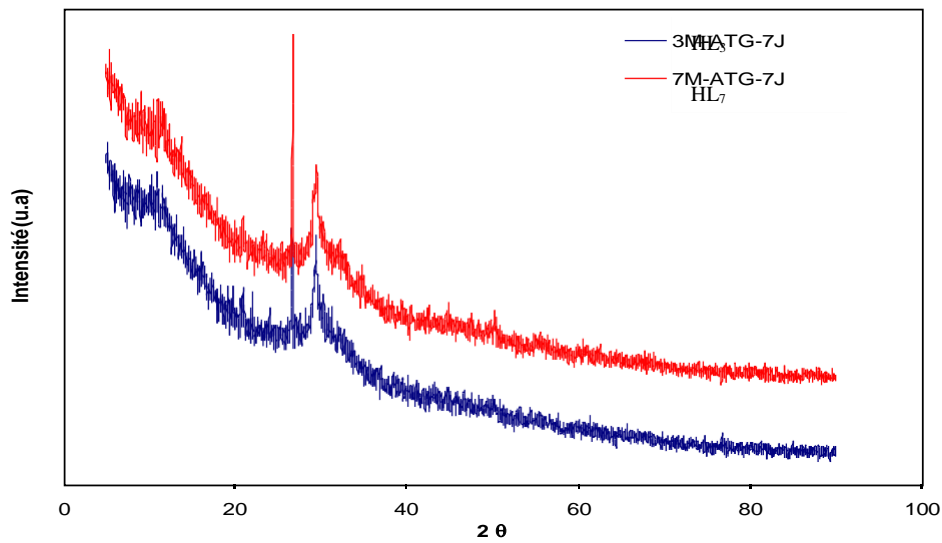


Figure II.16: Diffractogrammes des échantillons activés par la solution alcaline d'hydroxyde de sodium à différentes concentrations 3M et 7M.

D'après les diffractogrammes obtenus, on peut déduire que les deux échantillons sont constitués de phases amorphes importantes. Cependant, on peut également remarquer l'apparition d'une phase cristalline qu'on peut attribuer vraisemblablement à la formation de phase de C-A-S-H. Cette phase se développe davantage avec la concentration de l'activant. Le deuxième pic est attribué à la présence de la calcite formée par l'exposition des échantillons à l'air.

Conclusion générale

Ce travail avait comme objectif, la formulation et la caractérisation physico-mécanique de matériaux alcali-activés à base de laitier de haut fourneau ainsi que l'influence des conditions de conservation sur les propriétés de ces matériaux. Les résultats obtenus nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

Vu son efficacité, la solution de silicate de sodium représente le meilleur activant alcalin parmi ceux utilisés notamment lorsque les échantillons sont conservés dans des conditions contrôlées ($T=20\pm 2^{\circ}\text{C}$, $H\geq 50\%$).

La conservation des éprouvettes dans l'étuve à 60°C , est souhaitable si les performances mécaniques aux jeunes âges sont désirées.

La conservation des éprouvettes sous l'eau fragilise la structure ce qui influe négativement sur les propriétés mécaniques des matériaux alcali-activés à base de laitier.

Les paramètres influant sur le comportement mécanique de ces matériaux alcali-activés à base de laitier de haut fourneau sont :

- Le type de l'activant (silicate de sodium ou l'hydroxyde de sodium);
- La concentration des ions alcalins dans la solution de NaOH ;
- le taux de silicate de sodium ($\%\text{Na}_2\text{O}$) ;
- Le mode de conservation ;
- La finesse de mouture du laitier.

Le silicate de sodium est un activant très efficace pour les MAA à base de LHF. En revanche, l'échantillon présente un retrait plus au moins important suivant le taux du silicate, exprimé en pourcentage de Na_2O , un effet négatif qu'il faut prendre en charge.

L'utilisation de la solution de silicate de sodium a permis d'avoir d'excellentes performances mécaniques avec une valeur maximale de 117,7 MPa à 28 jours avec un taux de 6% Na_2O .

L'activation alcaline par le silicate de sodium de la poudre de Laitier de haut Fourneau (LHF) de l'usine sidérurgique d'El-Hadjar (Annaba), broyé à une finesse de 6789 (cm^2/g) est efficace jusqu'à une valeur maximale de 6% qui représente un taux critique. En dépassant cette valeur, les contraintes limites en compression diminuent. Cette diminution est due à la

limitation de la mobilité des ions alcalins à cause de leur excès dans le système ce qui conduit à la formation d'un gel moins riche en aluminosilicate traduisant ainsi la chute des résistances en compression.

Les résultats de cette étude doivent être soutenus par d'autres essais de durabilité.

.

Liste des références

- Architecture & Design (septembre 2013). Dans <http://www.architectureanddesign.com.au/news/uq-s-global-change-institute-is-first-touse-cement>
- Applications, Market, Trends and Potential Breakthroughs (2002). Dans Geopolymer, Conference, October 28-29, 2002, Melbourne, Australia.
- Alexandre, J. L. Sébilleau. Le laitier de haut-fourneau. Edition Centre technique et de promotion des laitiers, Paris, 1988, 340 p.
- Alonso, S. et Palomo, A. (2001a). Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: Influence of temperature, activator concentration and solids ratio. *Materials Letters*, volume 47, numéro 1-2, p. 55-62.
- Alonso, S. et Palomo, A. (2001b). Calorimetric study of alkaline activation of calcium hydroxide-metakaolin solid mixtures. *Cement and Concrete Research*, volume 31, numéro 1, p. 25-30.
- Barbosa V.F.F., MacKenzie K.J.D. et Thaumaturgo C. (2000), Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers, *International Journal of Inorganic Materials*, 2(4): 309-317.
- Bakharev. T, J.G. Sanjayan, Y. B. Cheng (1999). Alkali activation of Australian slag cements. *Cement and Concrete Research* 29 (1) pp. 113-120.
- Bernal S.A., Provis J.L., Myers R.J., San Nicolas R. et Van Deventer J.S. (2015), Role of carbonates in the chemical evolution of sodium carbonate-activated slag binders, *Materials and Structures* 48:517-529.
- Caijun Shi, Pavel V Krinvenko et Della Roy (2006). Alkali Activated Cements and Concretes. Taylor & Francis, Abingdon, Oxon, 392 p.
- Centre technique et de promotion des laitiers sidérurgiques, (2004).
- Cyr, M., Idir, R. et Poinot, T. (2012). Properties of inorganic polymer (geopolymer) mortars made of glass cullet. *Journal of Materials Science*, volume 47, numéro 6, p. 2782-2797.
- Davidovits, J. (1999). Chemistry of geopolymeric systems. In: Terminology. Dans Proceedings of 99 geopolymer conference, volume 1st. Quentin (France), p. 9-40, 111- 120.
- Davidovits, J. (2002a). 30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Davidovits, J. (2002b). Environmentally driven geopolymer cement applications. Dans Williams, J. R., Geopolymer 2002 3rd International Conference: Turning Potential into Profit. Geopolymer Institute, Melbourne.
- Davidovits, J. (2002b). Environmentally driven geopolymer cement applications. Dans Williams, J. R., Geopolymer 2002 3rd International Conference: Turning Potential into Profit. Geopolymer Institute, Melbourne.

Dans Williams, J. R., Geopolymer (2002). 3rd International Conference: Turning Potential into Profit. Geopolymer Institute, Melbourne.

Davidovits, J. (2008). Geopolymer, chemistry & applications. Institute Géopolymère, Saint Quentin, France,

Davidovits, J. et Davidovics, M. (1996). Patent n° EP 0 815 064 B1, vol. 1.

Davidovits, J. (1999). Chemistry of geopolymeric systems. In: Terminology. Dans Proceedings of 99 geopolymer conference, volume 1St. Quentin (France), p. 9-40, 111- 120.

Dron. R (1974). Mécanisme de la prise du laitier granulé sous activation alcaline - Rapport de recherche n°38 LCPC.

Dron. R, (1984). Structure et réactivité des laitiers vitreux - LCPC.

Hardjito, D., Wallah, S. E., Sumajouw, D. M. J. et Rangan, B. V. (2004). On the development of fly ash-based geopolymer concrete. *ACI Materials Journal*, volume 101, numéro 6, p. 467-472.

Escalante-Garcia. J.I, A. F. Fuentes, A. Gorokhovskiy, P. E. Fraire-Luna, G. Mendoza-Suarez, (2003). Hydration products and reactivity of blast-furnace slag activated by various alkalis. *Journal of American Ceramic Society* 86 (12) pp. 2148-2153

Fernandez-Jimenez. A., J. G., Palomo, F. Puertas. (1999). Alkali-activated slag mortars. Mechanical strength behaviour. *Cement and Concrete Research* 29 (8) pp. 1313-1321

Lang. E. (2002), Blastfurnace cements. In: Structure and performance of cements. 2nd edition, Editions Spon Press, New York, pp. 310325. ISBN 0-419-23330-x.

Monzó, M., Fernández-Jiménez, A., Vicent, M., Palomo, A. et Barba, A. (2008). Alkaline activation of metakaolin. Effect of the soluble silicate addition and curing temperature. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, volume 47, número 1, p. 35-43.

Ouili. A. (1994). Contribution à l'activation des laitiers de hauts fourneaux. Thèse de Doctorat : Génie Civil et sciences de la conception, INSA de Lyon, 153 p.

Palomo, A. et Fernández-Jiménez, A. (2011). Alkaline activation, procedure for transforming fly ash into new materials. Part I: Applications. Dans World of Coal Ash (WOCA) Conference- May-9-12, in Denver, USA.

Prearson. J.P.H, J. Sims, J. M. Uren. (1986). Development of test procedures to determine the glass content of GGBS. Proceedings of the 2nd International Conference on the use of fly ash, silica fume, slag and natural pouzolans in concrete. Madrid, Spain.

Provis J. et Van Deventer J. (2014), Alkali Activated Materials: State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AAM, Springer.

Van Deventer, J. S. J., Provis, J. L. et Duxson, P. (2012). Technical and commercial progress in the adoption of geopolymer cement. *Minerals Engineering*, volume 29, numéro 0, p. 89-104.

Van Jaarsveld, J. G. S. et Van Deventer, J. S. J. (1999). Effect of the alkali metal activator on the properties of fly ash-based geopolymers. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, volume 38, numéro 10, p. 3932-3941.

Shi C., Roy D. et Krivenko P. (2006), *Alkali-Activated Cements and Concretes*, CRC Press.

Shi, C., Jiménez, A. F. et Palomo, A. (2011). New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. *Cement and Concrete Research*, volume 41, numéro 7, p. 750-763.

Zeghichi. L. B. Mezghiche, R. Chebili, (2005). Study of the effect of alcalis on the slag cement systems. *Canadian Journal of Civil Engineering* (32) pp. 934-939.

Zuhua, Z., Xiao, Y., Huajun, Z. et Yue, C. (2009). Role of water in the synthesis of calcined kaolin-based geopolymer. *Applied Clay Science*, volume 43, numéro 2, p. 218-223.

Wan.H. Z. Shui, and Z. Lin, (2004). Analysis of geometric characteristics of GGBS particles and their influences on cement properties. *Cement and Concrete Research*, no. 34,

Résumé

L'industrie du ciment fait face aujourd'hui à un problème environnemental majeur dû aux émissions de CO₂ lors de la production du clinker du ciment Portland (CP). Bien que des efforts soient faits pour minimiser cet impact négatif sur l'environnement par l'utilisation de sous-produits industriels lors de la fabrication du clinker ou en remplacement partiel du ciment pendant la conception du béton, le crédit carbone reste toutefois élevé. Une des solutions est de remplacer totalement le CP par une nouvelle génération de liants minéraux connus sous le nom de matériaux alcali-activés qui possèdent des propriétés similaires au CP. C'est dans cette optique qu'une étude basée sur l'activation alcaline de la poudre de Laitier de haut Fournaux (LHF) provenant du complexe sidérurgique d'el hadja (Annaba) a été menée. Les résultats obtenus ont montré que le type et la concentration de l'activant ainsi que le mode de conservation des échantillons influe significativement sur les propriétés physico-mécaniques des matériaux élaborés avec à la clé des performances mécaniques très intéressantes.

Mots clés : Laitier de haute Fournaux, matériaux alcali-activés, activation alcaline, mode de conservation, propriétés physico-mécaniques.

Abstract

The cement industry today faces a major environmental problem due to CO₂ emissions during the production of Portland cement clinker (CP). Although efforts are being made to minimize this negative impact on the environment through the use of industrial by-products in the manufacture of clinker or partial replacement of cement during concrete design, carbon credit remains high. One of the solutions is to completely replace CP with a new generation of inorganic binders known as alkali-activated materials that have properties similar to CP. It is in this context that a study based on the alkaline activation of High Furnace Dairy Powder (LHF) from the el Hadjar (Annaba) steel complex was conducted. The results obtained showed that the type and the concentration of the activator as well as the mode of conservation of the samples has a significant influence on the physic-mechanical properties of the materials elaborated with the key of very interesting mechanical performances.

Key words: High furnace slag, alkali-activated materials, alkaline activation, preservation mode, physic-mechanical properties.