



**INSTITUT INTERNATIONAL D'INGÉNIERIE DE L'EAU
ET DE L'ENVIRONNEMENT**

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE L'EAU, DE L'ÉNERGIE ET DE
L'ENVIRONNEMENT

THESE

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'INSTITUT 2iE

Spécialité : **Matériaux**

Présentée et soutenue publiquement

Par Yawo Daniel ADUFU

Le 28 février 2025

Réf :2iE/2025-06

**COMPORTEMENT PHYSICO-MECANIQUE ET DURABILITE
DE BETON GEOPOLYMERRE
SOUS UNE CURE A TEMPERATURE AMBIANTE
DANS LE CONTEXTE DU CLIMAT SUBSAHELIEN (BURKINA FASO)**

JURY

M. Bétaboalé NAON	Professeur Titulaire	Université Nazi BONI, Burkina Faso	Président
M. Mohamed GIBIGAYE	Professeur Titulaire	Université d'Abomey-Calavi, Benin	Rapporteur
M. Mamadou Lamine LO	Professeur Titulaire	Ecole Polytechnique de Thiès, Sénégal	Rapporteur
M. Gilles ESCADEILLAS	Professeur des universités	Institut National des Sciences appliquées de Toulouse, France	Examineur
M. Mohamed SEYNOU	Professeur Titulaire	Ecole Polytechnique de Ouagadougou, Burkina Faso	Examineur
Adamah MESSAN	Professeur Titulaire	Institut 2iE, Burkina Faso	Directeur de thèse

Laboratoire Eco-Matériaux et Habitat Durable - LEMHaD

REMERCIEMENTS

Ces recherches ont été menées au sein du Laboratoire Eco-Matériaux et Habitat Durable (LEMHaD) de l'Institut International d'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement (2iE) à Ouagadougou (Burkina Faso) avec le soutien financier de la Banque mondiale dans le cadre du Projet CEA Impact/CoE. Ces fonds ont permis de mener à bien les travaux tant au sein du laboratoire LEMHaD que lors des mobilités de recherche au Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions (LMDC) de l'Université Paul Sabatier et de l'INSA Toulouse. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à toutes ces institutions.

J'adresse également mes sincères remerciements à ces nombreuses personnes dont le soutien multiforme a conduit à l'aboutissement de ce travail :

Mes remerciements s'adressent au Pr Adamah MESSAN, Responsable du LEMHaD. Je vous exprime ma profonde gratitude pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire et encadré tout au long de cette thèse. Merci pour l'ambiance conviviale que vous avez créée au LEMHaD. Dès mes premiers pas à 2iE, vous avez été là tel un père, me guidant et prêt à me propulser. On ne peut avoir deux pères biologiques, certes, mais vous êtes mon père dans la science. Votre soutien multiforme, votre patience et votre confiance m'ont beaucoup apporté tant sur le plan scientifique qu'humain durant ces années de recherche. Béni soit le jour où je vous ai connu.

Je remercie vivement M. Gilles ESCADEILLAS, Professeur des Universités à l'Université Paul Sabatier de Toulouse. Veuillez trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour avoir accepté d'encadrer mes travaux de thèse. Grand merci pour la confiance, l'écoute et l'aide que vous m'avez apportées depuis le début de la thèse. Sans votre soutien, votre disponibilité et vos critiques constructives, ce travail n'aurait pas atteint cette dimension. Merci pour tout ce que vous m'avez apporté sur le plan scientifique, ainsi que pour votre bienveillance et votre accueil au sein du Laboratoire LMDC.

Je souhaite également que M. Bétaoalé NAON, Professeur Titulaire à l'Université Nazi BONI, trouve ici l'expression de mes chaleureux remerciements pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

J'adresse également ma profonde gratitude à M. Mohamed GIBIGAYE, Professeur Titulaire, à l'Université de Abomey-Calavi, M. Mamadou Lamine LO, Professeur Titulaire, à l'Ecole

Polytechnique de Thiès et à M. Mohamed SEYNOU, Professeur Titulaire à l'École Polytechnique de Ouagadougou, qui ont bien voulu évaluer et juger ce travail en tant que rapporteurs et examinateur du jury.

Mes sincères remerciements à Dr SORE Seick Omar pour son appui, ses conseils et sa bienveillance durant cette thèse. Vous faites partie de ceux qui, dès notre premier contact, ont cru en moi et ont été prêts à tout pour me propulser contre vents et marées, et ce, depuis mes années de Master. Vous n'avez jamais hésité à me proposer votre appui moral : "Daniel, ça va ? Oui Dr, ça va ! Tu es sûr ? N'hésite pas à partager tes peines", me répétait-il ! Ce fut un plaisir de travailler sous votre encadrement tout au long de cette thèse. Merci pour tout !

À Dr Philbert NSHIMIYIMANA, je vous exprime ma profonde gratitude pour votre soutien durant ces temps passés ensemble au laboratoire. Votre disponibilité, votre promptitude et votre intérêt profond pour un travail bien fait m'ont constamment motivé à mieux faire. Merci pour cette ambiance de convivialité que vous avez maintenue au sein de toute l'équipe.

Je souhaiterais remercier tout le personnel que j'ai pu côtoyer au sein des laboratoires d'accueil LEMHaD et LMDC et qui ont participé au bon déroulement de cette thèse. Un grand merci à Salifou KABORE, Vanessa MAZARS, Maud SCHIETTEKATTE, Guillaume LAMBARE, David GUILLOUSET et Priscillia LANIESSÉ.

À tous mes collègues doctorants du LEMHaD, particulièrement à Hassan SEINI MOUSSA et Mamadou Junior KABORE, pour avoir su faire régner cette bonne humeur au sein du laboratoire et du bureau. À Kader, Iliassou, Simon-Pierre, Georges, Alphonse, Amonet, Claudia, je voudrais vous dire merci pour la bonne ambiance au sein du laboratoire. Aux collègues doctorants du LMDC, particulièrement Colin GUENSER, Nadia TARIFA, Maher HODROJ, Gang HUANG, Théophile BOUILLARD, Goodluck et Chinedu AJOKU je voudrais vous dire merci pour avoir facilité mon intégration au sein du LMDC.

Au Pr Abdou Lawane GANA, Dr Christian RAMADJI, Dr Djidoula TAKO, Dr GOMIS Marie, Dr Césaire HEMA, Dr Mamadou DIOP, Dr Ousmane ZOUNGRANA, je voudrais vous témoigner toute ma gratitude.

À KOUSPARE KADERE Anicette, KPEDETIN David, ainsi qu'à Djibril, que j'ai eu le plaisir d'encadrer durant leur stage de fin d'études et leur stage d'immersion, et qui m'ont aidé dans

les expérimentations, je tiens à exprimer ma gratitude. Merci à Rolande TIENDREBEOGO, à l'équipe sportive des doctorants de 2iE, Amédée BODJRENOU pour votre soutien.

Enfin, je ne saurais trouver les mots pour exprimer à quel point je suis reconnaissant du soutien inconditionnel de ma famille. Merci à mes grands frères Francis et Augustin ADUFU pour m'avoir soutenu et guidé depuis mon enfance jusqu'à ce jour. Vous avez toujours cru en moi, vous êtes mes héros ! À ma mère et mes sœurs, veuillez trouver en ces quelques mots le témoignage de ma profonde gratitude.

RESUME

Les matériaux géopolymères et en particulier les bétons géopolymères ont émergé comme l'une des alternatives crédibles aux bétons hydrauliques à base de ciment Portland, connu pour son caractère polluant, son coût relativement élevé et l'indisponibilité de la matière première (le calcaire) dans certaines régions du monde. Cependant, l'un des défis restant à relever pour étendre le champ d'application des géopolymères est leur performance relativement faible dans des conditions de durcissement ambiantes, en particulier lorsque l'aluminosilicate a une faible teneur en calcium à l'instar du métakaolin (MK). Les approches consistant à remplacer partiellement l'aluminosilicate à faible teneur en calcium par des produits riches en calcium sont connues pour améliorer les performances mécaniques des bétons géopolymères durcis en conditions ambiantes. Cependant, l'impact de ces matériaux riches en calcium sur les propriétés physiques, mécaniques, microstructurales, et la durabilité des géopolymères, en particulier sur leur résistance à haute température, n'est pas encore bien compris. Cette étude évalue l'effet de différents ajouts riches en calcium, à savoir le résidu de carbure de calcium (« CCR »), la chaux vive (« QLM »), la chaux éteinte (« SLM ») et le ciment Portland ordinaire (« OPC »), sur les propriétés du béton géopolymère à base de métakaolin (« MK ») activé par une solution de NaOH 12M et durci dans les conditions ambiantes du climat sub-saharien (Burkina Faso). Les résultats indiquent que les conditions de cure ont un effet significatif sur les propriétés physico-mécaniques des bétons géopolymères. La substitution de 5% à 15% du MK par des produits riches en calcium conduit à une amélioration de la résistance mécanique du béton géopolymère. L'analyse microstructurale montre que les produits de réaction sont principalement composés de deux types de zéolithes (zéolite A et zéolite X) et d'un gel de C-(N)-A-S-H à faible teneur en calcium. Plus le produit riche en calcium a tendance à dégager de la chaleur, plus les réactions de géopolymérisation sont rapides, et vice versa. Cette étude démontre la faisabilité de la conception de bétons géopolymères à base de métakaolin à température ambiante pour atteindre une résistance de 30 MPa et ainsi répondre aux besoins des applications d'ingénierie. Les résultats indiquent aussi que l'ajout de produits riches en calcium a un effet négligeable sur la porosité accessible à l'eau des bétons, mais qu'il améliore leur sorptivité en réduisant leur capacité d'absorption de l'eau par capillarité. La chaux vive présente les meilleures performances globales en matière de durabilité. Lors de l'essai d'attaque acide, les bétons contenant des QLM sont les seuls à conserver une résistance à la compression supérieure à 20 MPa après 28 jours dans un environnement acide. L'acide sulfurique est plus agressif pour les bétons de

géopolymères que l'acide chlorhydrique. Globalement, la résistance à l'acide des bétons de géopolymères dépend de leur microstructure, en particulier de la présence de phases de type portlandite. Les bétons contenant du CCR, du SLM et du OPC, ayant en commun une plus grande propension à former de la portlandite, sont plus sensibles aux attaques acides, en particulier dans un environnement d'acide sulfurique. Lorsqu'ils sont exposés à des températures élevées, les produits de réaction tels que la zéolithe X et la zéolithe Heulandite-calcienne ne sont pas stables et tendent à disparaître à 350 °C, tandis que la zéolithe A est stable. Cette étude montre que la stabilité thermique des pâtes géopolymères est affectée différemment selon le type de produit calcique employé dans leur formulation.

Mots-clés : Additions calciques ; bétons géopolymères ; cure ambiante en climat subsahélien ; durabilité ; propriétés physiques et mécaniques ; microstructure ; tenue à haute température

ABSTRACT

Geopolymer concrete has emerged as one of the most promising alternatives to Portland cement-based hydraulic concretes, which are notorious for their polluting nature, relatively high cost and the unavailability of the raw material (limestone) in certain regions of the world. However, one of the remaining challenges that need to be addressed to extend their field of application is their relatively weak performance under ambient curing conditions, especially for low-calcium aluminosilicate such as Metakaolin-based geopolymer concretes. Approaches consisting of partial replacement of the low-calcium aluminosilicate by calcium-rich products are known to improve mechanical performances of ambient-cured geopolymer concretes. However, the impact of these calcium rich materials on the physico-mechanical microstructure and durability especially the high temperature resistance of these geopolymer materials is still not well understood. This study assesses the effect of different calcium-rich additions namely calcium carbide residue (CCR), quick lime (QLM), slaked lime (SLM), and ordinary Portland cement (OPC) (on the properties of metakaolin (MK) based geopolymer concrete activated by NaOH solution 12M and cured in ambient condition of sub-Saharan climate. The results indicate that curing conditions have a significant effect on the physico-mechanical properties of geopolymer concretes. The substitution of MK by calcium-rich products leads to an improvement in mechanical strength of geopolymer concrete compared to plain MK-based geopolymer concrete. The microstructural analysis shows that the reaction products mainly consist of 2 types of zeolites (Zeolite A and Zeolite X) and low-Ca C-(N)-A-S-H gel. The more heat the calcium-rich product tends to release, the faster the geopolymerization reactions and vice versa. This study demonstrates the feasibility to design metakaolin-based geopolymer concretes at room temperature to reach up to a strength of 30MPa for engineering applications. The results indicate that the addition of calcium-rich products has a negligible effect on the water-accessible porosity of concretes, while it improves their sorptivity by reducing their capacity to absorb water by capillary action. Quicklime shows the best overall durability performance, and in the acid attack test, QLM-containing concretes are the only ones to retain compressive strengths exceeding 20 MPa after 28 days in acidic environment. Sulfuric acid is more aggressive towards geopolymer concretes than hydrochloric acid. Overall, the acid resistance of geopolymer concretes is influenced by their microstructure, particularly the presence of portlandite-like phases: concretes

containing calcium-rich products with a higher propensity to form portlandite are more susceptible to acidic attack, especially sulfuric acid environment. When exposed to elevated temperature, reaction products such as zeolite X and Heulandite-calcian Zeolite were not stable and tend to disappear at 350 °C, while the zeolite A are stable. This study shows that the thermal stability of geopolymer pastes is differently affected depending on the type of calcium addition; given the different reaction of geopolymer products to the temperature.

Keywords: *Ambient curing; calcium-rich additions; durability; geopolymer concrete; mechanical properties; metakaolin;*

TABLE DES MATIERES

RESUME IV

ABSTRACT 6

TABLE DES MATIERES VIII

LISTE DES FIGURES XVII

LISTE DES TABLEAUX XXII

LISTE DES ABREVIATIONS ET DES SYMBOLES XXIII

INTRODUCTION 1

CHAPITRE 1 : REVUE DE LA LITTERATURE 6

**1. GEOPOLYMERES ET PROCESSUS DE
GEOPOLYMERISATION 6**

2. TYPES D'ALUMINOSILICATES	7
3. METAKAOLIN	8
4. FORMULATION DE BETONS GEOPOLYMERES	15
4.1. ADDITION DE PRODUITS CALCIQUES DANS LES GEOPOLYMERES	18
5. PROPRIETES DES BETONS GEOPOLYMERES ET PARAMETRES D'INFLUENCES	24
5.1. CINETIQUE, PROPRIETES PHYSICO-MECANQUES ET PRODUITS DE REACTION	24
5.2. DURABILITE	29
5.3. PERFORMANCE DES GEOPOLYMERES A HAUTE TEMPERATURE	33
5.4. AUTRES PARAMETRES D'INFLUENCE	36

**6. RESUME ET JUSTIFICATION DE LA QUESTION DE
RECHERCHE 39**

**CHAPITRE 2 : MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES
41**

**1. PRESENTATION ET PREPARATION DES MATERIAUX DE
BASE 41**

**1.1. PREPARATION DE L'ALUMINOSILICATE : LE
METAKAOLIN 41**

1.2. PRODUITS CALCIQUES DE SUBSTITUTION 42

1.3. PREPARATION DE LA SOLUTION ACTIVATRICE 45

1.4. LES GRANULATS 46

**2. FORMULATION, FABRICATION ET CURE DES BETONS
GEPOLYMERES 48**

2.1. FORMULATION DES BETONS 48

2.2.	FABRICATION DES BETONS	49
2.3.	CONSERVATION DES EPROUVETTES	50
3.	FORMULATION ET CURE DES PATES GEOPOLYMERES	50
4.	METHODES DE CARACTERISATION DES MATIERES PREMIERES ET DES LIANTS GEOPOLYMERES	51
4.1.	COMPOSITION CHIMIQUE	51
4.2.	GRANULOMETRIE AU LASER	52
4.3.	ANALYSES DRX	52
4.4.	ANALYSE INFRAROUGE	53
4.5.	ANALYSE AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB/EDS)	54
4.6.	ANALYSES THERMOGRAVIMETRIQUES ATG/DTG	55
4.7.	ANALYSE DE MICROCALORIMETRIE	56

**5. METHODES DE CARACTERISATION PHYSICOMECHANIQUE
ET EVALUATION DE LA DURABILITE DES BETONS
GEOPOLYMERES 57**

5.1. CARACTERISATION A L'ETAT FRAIS 57

5.2. CARACTERISATIONS A L'ETAT DURCI 60

**5.3. ETUDE DE LA DURABILITE DES BETONS
GEOPOLYMERES 63**

**CHAPITRE 3 : ETUDES PRELIMINAIRES : QUELLE
TEMPERATURE AMBIANTE DE MATURATION DE BETONS
GEOPOLYMERES ADOPTER DANS LE CONTEXTE D'UN
CLIMAT SUBSAHELIEN ? 67**

1. INTRODUCTION 67

**2. RESULTATS PRELIMINAIRES DES CARACTERISATIONS
PHYSICO-CHIMIQUES DES MATERIAUX DE BASE 68**

**3. EFFET DE LA TEMPERATURE DE MATURATION SUR LA
PRISE DES PATES GEOPOLYMERES ET LA MASSE
VOLUMIQUE APPARENTE DES BETONS GEOPOLYMERES 75**

**4. EFFET DE LA TEMPERATURE DE CURE SUR LES
PROPRIETES MECANIQUES DES BETONS GEOPOLYMERES 78**

CONCLUSION 80

**CHAPITRE 4 : PROPRIETES PHYSICO-MECANIQUES DES
LIANTS ET BETONS GEOPOLYMERES CONTENANTS
DIVERSES SOURCES DE CALCIUM 81**

1. INTRODUCTION 81

2. TEMPS DE PRISE DES LIANTS GEOPOLYMERES 81

3. PROPRIETES PHYSIQUES DES BETONS GEOPOLYMERES 83

4. PROPRIETES MECANIQUES DES BETONS 86

4.1. RESISTANCES EN COMPRESSION 86

**4.2. AUTRES PROPRIETES MECANIQUES : MODULE
STATIQUE ELASTIQUE, RESISTANCE EN TRACTION PAR
FENDAGE ET RESISTANCE EN FLEXION DES BETONS
GEOPOLYMERES 93**

5. CONCLUSION 94

CHAPITRE 5 : ETUDE DES PROPRIETES MICROSTRUCTURALES DES PATES GEOPOLYMERES 96

1. INTRODUCTION 96

2. EFFET DES ADDITIONS SUR LES PROPRIETES CHIMIQUES ET MICROSTRUCTURALES 96

2.1. EFFET DE L'ADDITION DU CCR 96

2.2. EFFET DE L'ADDITION DE LA CHAUX ETEINTE COMMERCIALE SLM 103

2.3. EFFET DE L'ADDITION DE LA CHAUX VIVE QLM 107

2.4. EFFET DE L'ADDITION DU CIMENT PORTLAND OPC 112

3. ÉTUDE COMPARATIVE DES PROPRIETES CHIMIQUES ET MICROSTRUCTURALES DES PATES CORRESPONDANTES AUX FORMULATIONS OPTIMALES 117

3.1. ANALYSES FTIR 117

3.2. ANALYSES DRX 118

3.3. ANALYSES ATG 121

3.4. ANALYSES MEB/EDS122

4. CONCLUSION 131

CHAPITRE 6 : DURABILITE DES BETONS GEOPOLYMERES 133

1. INTRODUCTION 133

**2. EVOLUTION DE LA MASSE VOLUMIQUE APPARENTE, LA
POROSITE ACCESSIBLE A L'EAU ET L'ABSORPTION DE L'EAU
PAR CAPILLARITE DES BETONS GEOPOLYMERES 133**

**2.1. MASSE VOLUMIQUE APPARENTE ET POROSITE
ACCESSIBLE A L'EAU 133**

2.2. ABSORPTION CAPILLAIRE 135

3. CYCLES MOUILLAGE -SECHAGE	139
3.1. EFFET SUR LES VITESSES DE PULSATIONS ULTRASONORES	139
3.2. EFFET SUR LES RESISTANCES MECANIQUES	140
4. RESISTANCE A L'ATTAQUE ACIDE	145
4.1. PERTES DE MASSE	145
4.2. RESISTANCE RESIDUELLE EN COMPRESSION	149
5. TENUE A HAUTE TEMPERATURE	153
5.1. EFFETS SUR LES PROPRIETES PHYSICO-MECANIQUES	153
5.2. EFFET DE L'EXPOSITION A HAUTE TEMPERATURE SUR LES PROPRIETES PHYSIQUES ET MINERALOGIQUES DES PATES	165
6. CONCLUSIONS	170

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 172

1. RESUME ET DISCUSSIONS SUR LES DECOUVERTES MAJEURES 172

2. PRINCIPALES CONTRIBUTIONS ET LIMITES 176

3. PERSPECTIVES POUR LES ETUDES A VENIR 178

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 188

LISTE DES FIGURES

Figure 1. Diagramme ternaire (SiO_2 - CaO - Al_2O_3) de précurseurs aluminosilicates couramment employés pour la formulation de matériaux géopolymères [27].....	7
Figure 2. Principaux facteurs d'altération : Climat roche-mère et topographie (Beauchamp 2002 cité par Chellat) [31]	8
Figure 3. Structure des minéraux argileux [32]	9
Figure 4. Plage des températures et réactions typiques ayant lieu au cours de la calcination des argiles [33].....	10
Figure 5. Représentation schématique du dispositif pour la calcination flash.....	11
Figure 6. Résistance de bétons géopolymères en fonction du taux d'agrégats et du ratio $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ [24].....	17
Figure 7. Relation entre les classes de résistance et le ratio S/A (liquide/liant) [81].....	26
Figure 8. Effet du dosage de la solution activatrice sur les résistances en compression d'un géopolymère à 1, 2 et 3 jours [16]	37
Figure 9. Effet de la concentration de la solution activatrice et du ratio solution activatrice/liant sur les résistances en compression à 28 jours [57]	37
Figure 10. Ouvrabilité de bétons géopolymères : effet de la concentration de la solution activatrice, d'un ciment alumineux (CAC) et du rapport solution activatrice/liant [58].....	38

Figure 11. Résistance en compression de bétons géopolymères : effet de la concentration de la solution activatrice, d'un ciment alumineux (CAC) et du rapport solution activatrice/liant[58].	38
Figure 12. Effet de la solution activatrice sur les temps de prise des pâtes géopolymères [119]	39
Figure 13. Temps de prise de pâtes géopolymères : effet du ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (à gauche), effet de l'introduction d'un produit calcique (à droite) [120].....	39
Figure 14. Aperçu de la carrière d'extraction de l'argile kaolinique.....	41
Figure 15. Aspect visuel de l'argile brute (à gauche) et de l'argile calcinée (à droite)	42
Figure 16. Aperçu de la poudre de CCR tamisée à $80\ \mu\text{m}$	43
Figure 17. Chaux vive : boîte de conditionnement (à gauche) ; granulés de chaux vive (centre) ; chaux vive broyée (droite).....	43
Figure 18. Aperçu du type de ciment (OPC) utilisé.....	45
Figure 19. Aperçu des cristaux de soude caustique.....	45
Figure 20. Cinétique de la dissolution de la soude caustique dans l'eau ($480\ \text{g/l}$) à température ambiante $30 \pm 5\ ^\circ\text{C}$	46
Figure 21. Analyse granulométrique des granulats.....	47
Figure 22. Malaxeur utilisé (à gauche) ; aspect des bétons à l'état frais (droite)	49
Figure 23. Aperçu de l'ambiance de maturation des bétons.....	50
Figure 24. Aperçu des moules contenant les liants géopolymères.....	51
Figure 25. Diagramme ternaire (MK ; NaOH ; produits calciques) des pâtes géopolymères .	51
Figure 26. Diffractomètre Brucker D8 Advance	53
Figure 27. Spectromètre PerkinElmer UATR1 Frontier.....	54
Figure 28. Microscope électronique à balayage (a) ; Dispositif de métallisation des échantillons (b).....	55
Figure 29. Dispositif de l'analyse microcalorimétrique.....	56
Figure 30. Dispositif de mesure de l'ouvrabilité (affaissement) du béton frais	57
Figure 31. Appareil de VICAT automatique	58
Figure 32. Dispositif de mesure de la température des bétons après malaxage.....	59
Figure 33. Dispositif de mesure de la masse volumique apparente des bétons à l'état frais...	59
Figure 34. Dispositif de l'essai pundit.....	60
Figure 35. Illustration des chargements cycliques pour la détermination du module élastique des bétons	62
Figure 36. Dispositif des essais mécaniques : capteurs LVDT (a) ; Presse hydraulique (b) ; flexion 3 points (C)	63
Figure 37. Dispositif de l'essai d'attaque acide.....	65
Figure 38. Disposition des échantillons de béton dans le four pour l'exposition à haute température	66
Figure 39. Analyse granulométrique laser de l'argile et du métakaolin.....	71
Figure 40. Analyse granulométrique laser des produits calciques (CCR, QLM, SLM et OPC)71	
Figure 41 : Diagramme DRX des matériaux de base.....	72
Figure 42. Analyse FTIR des matériaux de base	73
Figure 43. Courbes TG des matériaux de base	74

Figure 44. Courbes DTG des matériaux de base	74
Figure 45. Effet de la température de cure sur les temps de prise des pâtes géopolymères ...	76
Figure 46. Effet de la température de cure sur la masse volumique apparente des bétons géopolymères.....	78
Figure 47. Effet de la température de cure sur les résistances en compression des bétons géopolymères.....	78
Figure 48. Temps de prise des pâtes géopolymères : a) début de prise, b) Fin de prise.....	82
Figure 49. Ouvrabilité des bétons géopolymères.....	84
Figure 50. Masse volumique apparente des bétons géopolymères.....	86
Figure 51. Résistance en compression des bétons géopolymères : a) échantillons avec CCR ; b) échantillons avec SLM ; c) échantillons avec QLM ; d) échantillons avec OPC.....	87
Figure 52. Vue d'ensemble de la résistance en compression des bétons géopolymères en fonction du temps de conservation.....	91
Figure 53. Corrélation entre les modules élastiques et les résistances en compression des bétons géopolymères.....	94
Figure 54. Analyses infrarouge de la pâte 15CCR à 7, 28 et 90 jours.....	97
Figure 55. Analyses infrarouge des pâtes contenant différents taux de CCR à 90 jours.....	97
Figure 56. Analyses DRX de la pâte 15CCR à 7, 28 and 90 jours	99
Figure 57. Analyses DRX des pâtes contenant différents taux de CCR à 90 jours	100
Figure 58. Analyses ATG de la pâte 15CCR à 7, 28 et 90 jours	102
Figure 59. Analyses ATG des pâtes contenant différents taux de CCR à 90 jours.....	102
Figure 60. Analyses FTIR de la pâte 10SLM à 7, 28 and 90 jours.....	103
Figure 61. Analyses FTIR des pâtes contenant différents taux de SLM à 90 jours	104
Figure 62. Analyses DRX de la pâte 10SLM à 7, 28 and 90 jours	105
Figure 63. Analyses ATG de la pâte 10SLM à 7, 28 and 90 jours.....	106
Figure 64. Analyses FTIR de la pâte 10QLM à 7, 28 et 90 jours.....	107
Figure 65. Analyses FTIR des pâtes contenant différents taux de QLM à 90 jours	108
Figure 66. Analyses DRX de la pâte 10QLM à 7, 28 and 90 jour	109
Figure 67. Analyses DRX des pâtes contenant différents taux de QLM à 90 jours	110
Figure 68. Analyses ATG de la pâte 10QLM à 7, 28 and 90 jours.....	111
Figure 69. Analyses ATG des pâtes contenant différents taux de QLM à 90 jours.....	111
Figure 70. Analyses IFTR de la pâte 10OPC à 7, 28 and 90 jours.....	112
Figure 71. Analyses FTIR des pâtes contenant différents taux de OPC à 90 jours	112
Figure 72. Analyses DRX de la pâte 10OPC à 7, 28 and 90 jours	113
Figure 73. Analyses ATG de la pâte 10OPC à 7, 28 et 90 jours	115
Figure 74. Analyses infrarouge des pâtes optimales à 90 jours	117
Figure 75. Analyses DRX des pâtes optimales à 90 jours.....	119
Figure 76. Mise à jour des voies possibles de synthèse de zéolites A et X précédemment proposées par Onutai [168].....	120
Figure 77. Analyses ATG des pâtes optimales à 90 jours	121
Figure 78. Analyse MEB de la pâte 100MK à 90 jours (x2000)	122
Figure 79. Analyse MEB de la pâte 100MK à 90 jours (x500)	122
Figure 80. Analyse MEB de la pâte 15CCR à 7 jours (x1000).....	123

Figure 81. Analyse MEB de la pâte 15CCR à 90 jours (x500).....	123
Figure 82. Analyse MEB de la pâte 15CCR à 90 jours (x 2000).....	123
Figure 83. Analyse MEB de la pâte 15CCR à 90 jours (x 3000).....	123
Figure 84. Analyse MEB de la pâte 10SLM à 90 jours (x 1000).....	123
Figure 85. Analyse MEB de la pâte 10QLM à 90 jours (x 3000).....	123
Figure 86. Composition relative de la pâte 100MK à 90 jours.....	124
Figure 87. Composition relative de la pâte 15CCR à 90 jours	124
Figure 88. Composition relative de la pâte 10QLM à 90 jours	124
Figure 89. Composition relative de la pâte 10OPC à 90 jours	125
Figure 90. Composition relative de la pâte 10SLM à 90 jours	125
Figure 91. Projection des propriétés chimiques des pâtes géopolymères sur le digramme ternaire CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , montrant la composition élémentaire des pâtes optimales d'après les résultats des analyses MEB-EDS: *[170]; **[171]; ***[172].	126
Figure 92. Flux de chaleur des pâtes optimales.....	129
Figure 93. Chaleur cumulée des pâtes optimales.....	129
Figure 94. Masse volumique apparente et porosité accessible à l'eau des bétons géopolymères	134
Figure 95. Absorption capillaire des bétons contenant CCR et QLM	135
Figure 96. Absorption capillaire des bétons contenant SLM et OPC	136
Figure 97. Vitesse des impulsions ultrasoniques dans les bétons à l'issue des cycles de mouillage/séchage	139
Figure 98. Résistances en flexion à l'issue des cycles de mouillage/séchage.....	141
Figure 99. Résistances en compression à l'issue des cycles de mouillage/séchage	141
Figure 100. Effet des cycles de mouillage et séchage : a) Corrélation entre la résistance en compression et les vitesses ultrasoniques ; b) corrélation entre la résistance en flexion et les vitesses ultrasoniques	144
Figure 101. Perte de masse des bétons géopolymères dans la solution d'acide sulfurique (pH 1 ± 0,5) : a) échantillons avec QLM ; b) échantillons avec CCR ; c) échantillons avec SLM ; d) échantillons avec OPC	146
Figure 102. Perte de masse des bétons géopolymères dans la solution d'acide chlorhydrique (pH 1 ± 0,5) : a) échantillons avec QLM ; b) échantillons avec CCR ; c) échantillons avec SLM ; d: avec OPC	146
Figure 103 Résistances en compression des bétons soumis à l'attaque de l'acide sulfurique (pH 1 ± 0,5).....	149
Figure 104 Résistances en compression des bétons soumis à l'attaque de l'acide chlorhydrique (pH 1 ± 0,5).....	150
Figure 105. Aspect visuel des bétons 10QLM après exposition à l'acide sulfurique (pH 1 ± 0,5) : a) aspect initial ; b) 14 jours d'exposition ; c) 28 jours d'exposition	151
Figure 106. Aspect visuel du béton 100MK après exposition à différentes températures	153
Figure 107. Aspect visuel des bétons géopolymères après 2 heures d'exposition à 600°C : A : 05QLM ; B : 10QLM ; C : 05SLM ; D : 15SLM	154
Figure 108. Aspect visuel du béton 15CCR après exposition à différentes températures.....	154
Figure 109. Aspect visuel du béton 05QLM après exposition à différentes températures.....	154

Figure 110. Perte de masse des bétons géopolymères après 2 heures d'exposition à 100, 350 et 600 °C	155
Figure 111. Vitesse des pulsations ultrasoniques des bétons géopolymères après 2 heures d'exposition à 100, 350 et 600 °C.....	156
Figure 112. Résistance en flexion des bétons géopolymères après 2 heures d'exposition à 100, 200 et 600 °C	159
Figure 113. Résistance en compression des bétons géopolymères après 2 heures d'exposition à 100, 200 et 600 °C	161
Figure 114. Corrélation entre les résistances en compression des bétons géopolymères avant et après exposition aux hautes températures	162
Figure 115. Corrélation entre les résistances en compression des bétons géopolymères et leurs pulsations ultrasonores avant et après exposition aux hautes températures	163
Figure 116. Corrélation entre les résistances en flexion (Y) et les résistances en compression (X) des bétons géopolymères avant et après exposition aux hautes températures	163
Figure 117. Corrélation entre la résistance en compression et la résistance en flexion des bétons géopolymères exposés à des températures variées	164
Figure 118. Aspect visuel des pâtes géopolymères avant (1) et après (2) 2heures d'exposition à 350°C : A= 100MK ; B = 15CCR ; C = 10QLM ; D = 10SLM ; E = 15OPC	165
Figure 119. Perte de masse des pâtes géopolymères après 2 heures d'exposition à 350 °C... 166	
Figure 120. Diagramme infrarouge (FTIR) des liants géopolymères exposés à différentes températures	167
Figure 121: Diagramme DRX des liants géopolymères exposés à différentes températures 169	
Figure 122. Dispositif de suivi de la température in-situ de bétons géopolymères de tailles différentes	178
Figure 123. Bétons géopolymères 10QLM de tailles diverses : de gauche à droite Φ 160 mm \times H 320 mm ; Φ 100 mm \times H 200 mm et Φ 50 mm \times H 100 mm.....	179
Figure 124 Évolution de la température in-situ du béton 10QLM à l'intérieure des moules de tailles différentes.....	180
Figure 125 Eprouvettes de béton non-carbonaté (10SLM à gauche et 15QLM à droite) et carbonaté (5OPC au centre)	181
Figure 126. Photo montrant des échantillons de béton 5CCR (à gauche) 5QLM (au centre) et 5SLM (à droite) dans les mêmes conditions de conservation	182
Figure 127. Photo montrant des échantillons de béton carbonaté et non carbonatés dans les mêmes conditions de conservation.....	182
Figure 128. Aspect visuel de pâtes géopolymères contenant différentes proportions de chaux éteinte SLM.....	182
Figure 129. Apparition de fissures lors du démoulage des bétons.....	183
Figure 130. Site d'extraction artisanale du natron.....	185
Figure 131. Effet de la cendre de balle de riz sur les propriétés mécaniques du béton géopolymère.....	186
Figure 132. Effet de la cendre de balle de riz et d'un silicate alcalin sur les propriétés mécaniques du béton géopolymère	187

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Compositions de quelques MK cités dans la littérature.....	13
Tableau 2. Composition de quelques métakaolins selon les pays	13
Tableau 3. Propriétés physiques des granulats	47
Tableau 4. Composition des bétons.....	48
Tableau 5. Composition chimique de l'aluminosilicate et des produits calciques	69
Tableau 6. Propriétés physiques des matériaux	69
Tableau 7. Propriétés mécaniques des formulations optimales	93
Tableau 8. Coefficient d'absorption d'eau par capillarité et sorptivité des bétons géopolymères	136
Tableau 9. Facteurs de corrélation linéaire entre la perte de masse (Y) et le temps d'immersion (T) durant l'attaque acide (R^2 étant le coefficient de détermination).....	147
Tableau 10. Perte de résistance des bétons géopolymères exposés à l'attaque acide (pH $1 \pm 0,5$)	150
Tableau 11. Résistance en compression des bétons selon la taille des éprouvettes.....	180

LISTE DES ABREVIATIONS ET DES SYMBOLES

ACI: American Concrete Institute

ASTM: American Society for Testing and Materials (Organisme de normalisation)

CCR : Calcium carbide residue (Résidue de carbure de calcium)

FA : Fly Ash (Cendre volantes)

FCFA : Francs de la communauté financière Africaine

FTIR : Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier

GGBFS : Ground granulated blast furnace slags (Laitier de hauts fourneaux)

MK : Métakaolin

MPa : Mégapascal

OPC : Ordinary Portland cement (Ciment Portland ordinaire)

POFA : Palm oil fuel ash (cendre de coques de noix de palme)

QLM : Quick lime (Chaux vive)

RHA : Rice husk ash (Cendre de balles de riz)

SLM : Slacked lime (chaux éteinte)

UPV : Ultrasonic pulse velocity (Vitesse des impulsions ultrasonores)

INTRODUCTION

L'évolution des connaissances et le besoin de construire plus grand, plus beau et plus solide pour faire face aux agressions du climat ont peu à peu conduit l'homme à adopter des matériaux de synthèse tels que le béton, l'acier, le verre et autres. De tous les matériaux de construction disponibles aujourd'hui, le béton hydraulique est de loin le plus utilisé. Il s'est imposé depuis plus de deux siècles comme le matériau de construction par excellence. Aujourd'hui, il est établi une relation étroite entre le niveau de développement d'un pays et sa consommation de béton : plus un pays se développe, plus sa demande en béton augmente pour la construction [1]. Facile à mettre en place, le béton hydraulique a la réputation de satisfaire aux conditions requises pour un matériau de construction : résistant, abordable, fiable et facile à mettre en œuvre. Sa fiabilité tient au respect de normes de calcul qui garantissent la solidité des ouvrages aux acteurs. Le béton hydraulique a été le fruit d'un long processus d'expérimentation et d'amélioration, et la facilité de sa mise en œuvre a favorisé son adoption à l'échelle planétaire. Les constructions les plus emblématiques dans le monde sont ainsi faites de béton hydraulique. On peut citer, entre autres, le barrage des Trois Gorges en Chine, qui a nécessité 27 millions de mètres cubes de béton. Les besoins en béton dans le monde sont en constante augmentation : dans les pays en développement, la plupart des ouvrages dits modernes intègrent le béton hydraulique dans leur constitution. Dans les pays développés, le renouvellement de l'immense parc vieillissant des infrastructures en béton fait que ce dernier y est toujours d'actualité.

Très simplement, le béton hydraulique est l'un des matériaux les plus maîtrisés par l'homme, même si les études se poursuivent pour améliorer les connaissances et optimiser ses performances. Mais de nos jours, d'autres critères sont à prendre en compte dans le choix des matériaux de construction, notamment l'analyse de son cycle de vie et, plus spécifiquement, son empreinte carbone.

L'on évalue à près de 30 milliards tonnes la quantité de bétons hydrauliques consommé dans le monde entier chaque année faisant de celui-ci la deuxième matière la plus consommée après l'eau [2]. Au regard de la croissance démographique globale couplée à l'augmentation du

niveau de vie dans les pays en développement et de l'urbanisation galopante qui en découle, la demande en ce matériau de construction est sans cesse croissante engendrant une pression écologique supplémentaire sur la planète dû au processus de fabrication du ciment Portland, le liant principal des bétons hydrauliques. Il est démontré que la fabrication d'une quantité donnée de ciment Portland génère presque autant de CO₂ dans l'environnement de sorte que le ciment représente à lui seul autour de 7 à 8% des émissions de CO₂ issues des activités humaines [3], [4]. La production annuelle du ciment Portland est estimée entre 1,35 à 4 milliards de tonnes avec une croissance annuelle de 4% [5]–[7]. Avec ces croissances, l'industrie du ciment sera responsable d'environ 17% des émissions totales de CO₂ dans les années à venir [8], [9]. De nos jours, face aux dérèglements climatiques observés partout sur le globe, la course effrénée à l'utilisation du ciment Portland ne peut plus se poursuivre : c'est l'heure de construire solide mais vert !

Par ailleurs, l'absence de matières premières nécessaires à la production de clinker dans certains pays entraîne des coûts d'achat élevés du ciment. Par exemple, en janvier 2024, au Togo, le ciment « SUPER CPJ 45 » était livré à environ 81 000 FCFA la tonne, contre 110 000 FCFA au Burkina Faso, soit 36% plus cher alors qu'il s'agit de ciments de même classe de résistance. L'une des raisons derrière cette différence de coût réside en partie dans le fait que le Burkina Faso importe le clinker depuis ses pays voisins pour la production de son ciment, car à ce jour, il n'existe pas encore de carrières de calcaire de qualité dans le pays. D'autre part, le coût énergétique au Burkina est l'un des plus élevés de la sous-région et le processus de fabrication du ciment est très énergivore et onéreux. La recherche de liants alternatifs au ciment Portland trouve sa justification non seulement sur les plans économiques et environnemental mais aussi d'un point de vue de diversification des solutions constructives dans la sous-région. En effet, si la croissance démographique continue dans le sens actuel, les besoins en ciments pourraient entraîner une baisse des matières premières entrant dans sa fabrication : tout comme le pétrole, les réserves en calcaire pourraient aussi connaître un tarissement et les prix de vente de ciment pourraient de ce fait connaître une augmentation.

Ce sursaut écologique ainsi que ces facteurs économiques constituent le moteur des nouvelles recherches sur les matériaux cimentaires alternatifs du ciment hydraulique. Des alternatives font l'objet d'étude au sein de la communauté scientifique parmi lesquelles les géopolymères

se démarquent. Les études portant sur les géopolymères ont révélé que ceux-ci pouvaient présenter des propriétés similaires ou meilleures aux matériaux à base de ciment hydraulique.

Les géopolymères en particulier ont montré leur potentiel comme matériaux alternatifs au regard non seulement de leurs performances mécaniques, environnementales et de durabilité vis à vis du béton hydraulique, mais aussi pour la diversité des matières premières (précurseurs) utilisables pour leur fabrication [10]–[14].

Les matériaux géopolymères sont fabriqués à partir de matériaux aluminosilicates riches en Al_2O_3 et SiO_2 amorphes (précurseurs) en combinaison avec un activateur alcalin ou acide. Les précurseurs les plus utilisés sont entre autres les cendres volantes, les laitiers de hauts fourneaux et les argiles calcinées. La plupart des études se focalisent sur les deux premiers précurseurs qui sont plus abondants dans les pays développés car ce sont des sous-produits industriels [15]. En revanche, l'argile calcinée représente le précurseur le plus accessible dans les pays au sud du Sahara du fait de leur bas niveau d'industrialisation.

L'attrait de la communauté scientifique pour les géopolymères tient en partie des excellents résultats de résistances mécaniques obtenus dès le jeune âge dans de nombreuses études. En effet, des auteurs sont parvenus à obtenir un géopolymère de 31 MPa de résistance après seulement 3 jours de cure [16]. Les bétons géopolymères présentent une cinétique de prise et de durcissement nettement plus rapide que les bétons hydrauliques. Dans une étude comparative, les bétons géopolymères ont atteint 58 MPa (soit 96% de la résistance recherchée de 60 MPa) en seulement 2 jours de maturation, tandis que le béton hydraulique nécessitait plus de 25 jours pour atteindre cette même résistance [17]. La rapidité de développement des résistances des géopolymères confère à ces derniers un avantage sur les bétons hydrauliques courants dont les résistances recherchées ne sont atteintes qu'à partir du 28^{ème} jour de maturation. Il est toutefois nécessaire de respecter certaines conditions de formulation de ces matériaux géopolymères afin d'obtenir des résultats satisfaisants.

Parmi les facteurs pouvant affecter le bon déroulement des réactions de géopolymérisation, la nature et la concentration de l'activateur, les proportions stœchiométriques des aluminosilicates (ratio molaire Si/Al de silice et de l'alumine), la composition chimique du précurseur ainsi que les conditions de maturation constituent les paramètres les plus influents. Les études antérieures ont démontré qu'une cure autour de 60 °C pendant au moins 24 h

s'avère nécessaire pour une bonne géopolymérisation [18]. Toutefois, la cure thermique des matériaux géopolymères pourrait constituer un véritable frein à leur utilisation dans les pays en développement où l'accès à l'énergie est considéré comme un luxe du fait du déficit énergétique et du faible taux de couverture en électricité. Par ailleurs, les applications consistant à faire la préfabrication peuvent s'avérer peu attrayantes et moins compétitives que les applications in-situ du fait des coûts, des technologies et de la logistique que cela implique. Pour répondre à ce défi, il est important d'orienter les études actuelles vers la cure ambiante des matériaux géopolymères.

L'approche la plus courante visant à promouvoir la cure ambiante des géopolymères consiste en l'utilisation de matériaux calciques dont certains sont connus pour leur pouvoir calorifique élevé.

Outre le challenge de la cure thermique des matériaux géopolymères, l'emploi d'additifs comme les superplastifiants est souvent nécessaire afin d'obtenir l'ouvrabilité requise tout en réduisant le ratio eau/liant [19]–[21]. Il est également très courant que ces additifs soient couplés aux silicates de sodium pour atteindre de bonnes performances mécaniques [22]–[24]. Ces différents ajouts peuvent constituer des facteurs qui augmentent le coût global des bétons obtenus, les rendant ainsi moins concurrentiel vis-à-vis du béton hydraulique déjà bien maîtrisé dans les pays en développement.

En résumé, l'on retient que les bétons géopolymères sont des matériaux assez prometteurs qui répondent non seulement aux exigences d'un matériau de construction en termes de résistance mécanique, entre autres, mais qui offrent aussi un avantage du point de vue environnemental par rapport au béton hydraulique. Toutefois, il existe encore de nos jours des facteurs limitant son adoption à l'échelle planétaire. Parmi ces facteurs, la cure thermique ainsi que l'emploi de silicates alcalins pourraient constituer les véritables freins de l'adoption des bétons géopolymères dans le contexte des pays en développement où les coûts des matériaux est l'un des critères de sélection.

Afin de réduire ces obstacles pouvant freiner l'adoption des matériaux géopolymères en général et les bétons géopolymères en particulier, cette étude se propose d'investiguer le comportement physicomécanique et la durabilité d'un béton géopolymère élaboré à partir de métakaolin sous une cure à température ambiante dans le contexte du climat sahélien. Pour ce

faire, des substitutions de matériaux calciques dont certains sont connus pour leur pouvoir calorifique élevé seront utilisés.

Plus spécifiquement, il sera question de :

- Etudier les propriétés physiques et mécaniques des bétons géopolymères en fonction de la nature et de la teneur des additions calciques ;
- Etudier les propriétés microstructurales du liant géopolymère en fonction de la nature et de la teneur des additions calciques ;
- Evaluer la durabilité et la tenue à haute température des bétons géopolymères en fonction de la nature et de la teneur des additions calciques.

Le premier chapitre de ce document est une revue de l'état de l'art relatif aux matériaux géopolymères tels que les matériaux constitutifs, les facteurs influençant leurs performances physicomécaniques ainsi que leur durabilité. Dans le second chapitre, les matériaux ainsi que les matériels utilisés sont présentés de même que les méthodes expérimentales employées. Le troisième chapitre présente les études préliminaires visant à définir les conditions de cure des bétons géopolymères dans le contexte du climat sahélien. Le quatrième chapitre expose les résultats des caractérisations physico-mécaniques des bétons géopolymères. Le cinquième chapitre présente les résultats des caractérisations microstructurales des pâtes géopolymères. Le dernier chapitre présente les résultats des études de la durabilité et la tenue à haute température des différents bétons géopolymères.

CHAPITRE 1 : REVUE DE LA LITTERATURE

Les géopolymères, matériaux inorganiques obtenus par activation alcaline d'aluminosilicates, offrent une alternative intéressante aux ciments traditionnels. Cependant plusieurs facteurs peuvent influencer leurs propriétés physiques, mécaniques, microstructurales ainsi que leur durabilité. Cette revue de littérature a pour objet d'explorer ces paramètres d'influence. Après une présentation des mécanismes de polymérisation, nous nous intéresserons aux différents types d'aluminosilicates utilisés, en mettant l'accent sur le métakaolin. Les propriétés mécaniques, les temps de prise, l'effet des additifs calciques et la durabilité des géopolymères seront ensuite discutés.

1. Géopolymères et processus de géopolymérisation

Les géopolymères sont des matériaux de structures semi amorphes constitués d'une succession de liaisons Si-O-T. La géopolymérisation est un procédé au cours duquel la structure vitreuse d'un aluminosilicate amorphe est attaquée par une solution alcaline très concentrée (pH élevé autour de 12) ou par un acide très concentré provoquant la libération de monomères aluminates $zAl(OH)_4$ et silicates $Si(OH)_4$ (où z est le métal alcalin) qui seront convertis plus tard en oligomères à travers un processus de réorganisation. Ces oligomères se connectent entre eux par leurs groupes hydroxyles situés à leurs extrémités en formant des polymères et en libérant des molécules d'eau au cours de la réaction. La dernière étape consiste en une précipitation et une polycondensation de ces polymères dans le milieu réactionnel donnant un produit final appelé géopolymère dont la structure avoisine celle des zéolithes. La nomenclature des géopolymères proposé par Davidovits se basait essentiellement sur les ratios molaires des aluminosilicates en prenant comme liaisons de base les sialates (Si-O-Al) et les siloxonates (Si-O-Si). Ainsi, pour un ratio molaire $SiO_2/Al_2O_3 = 1$, le produit de réaction sera un polymère de sialates ou autrement un polysialate. Il sera appelé polysialate-siloxo lorsque ce ratio est équivalent à 2 et polysialate-disiloxo lorsque ce ratio est équivalent à 3. Le processus de géopolymérisation a été abordé par différents auteurs dont Weng & Sagoe-Crentsil [25], [26].

2. Types d'aluminosilicates

Il existe une grande variété d'aluminosilicates employée pour la formulation de matériaux géopolymères. La principale condition quant à l'employabilité d'un précurseur comme aluminosilicate pour leur formulation reste essentiellement la présence en grande majorité d'oxydes d'alumine et de silice amorphes. Aux côtés de ces oxydes principaux, certains précurseurs peuvent contenir des quantités significatives d'autres oxydes telles que les oxydes de fer, de calcium. De ce fait, le diagramme ternaire des aluminosilicates utilisables dans la formulation des géopolymères est souvent représenté en considérant ces principaux oxydes comme représenté à la Figure 1.

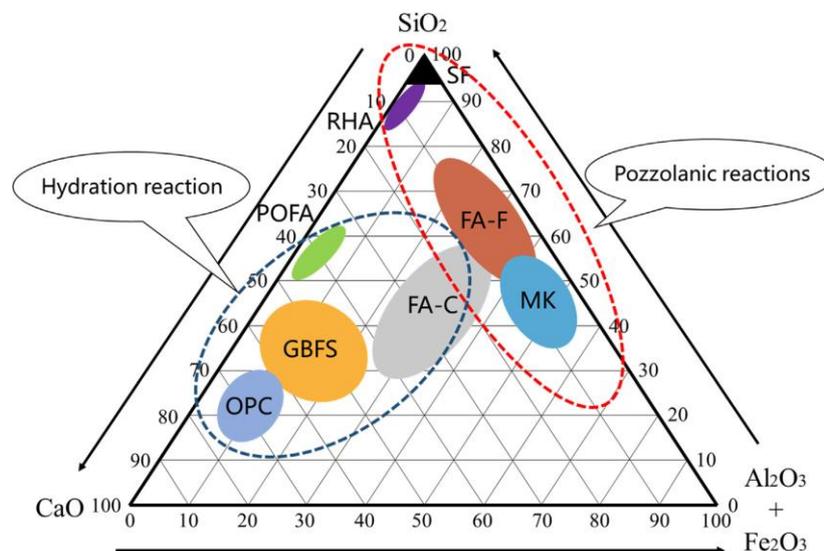


Figure 1. Diagramme ternaire (SiO_2 - CaO - Al_2O_3) de précurseurs aluminosilicates couramment employés pour la formulation de matériaux géopolymères [27]

Le choix d'un aluminosilicate au détriment d'un autre peut trouver sa justification selon plusieurs facteurs parmi lesquels les principaux sont la disponibilité, le coût, les performances recherchées (physiques, mécanique, durabilité) et l'impact environnemental. En prenant en compte ces facteurs, certains aluminosilicates tels que les cendres de balle de riz (RHA), les métakaolins (MKs) pourraient être plus attrayants dans le contexte des pays peu industrialisés par rapport aux aluminosilicates dérivés de procédés industriels tels que les granulés de hauts fourneaux (GBFS), les cendres volantes de classe F (FA-F) ou de classe C (FA-C). Exceptionnellement, l'on peut retrouver des cendres volantes dans certaines régions peu industrialisés qui ont autrefois connus des activités volcaniques. Outre ces principaux

aluminosilicates rencontrés dans la littérature, il existe des approches visant à valoriser des latérites corrodées riches en goéthite par le procédé de géopolymères et les résultats obtenus sont prometteurs (56,4 MPa) [28]–[30].

A cause de sa disponibilité, le métakaolin reste l'un des aluminosilicates sur lequel l'on doit porter une attention particulière. Le processus de formation des argiles kaoliniques ainsi que les procédés de calcination du kaolin seront discutés dans la section suivante.

3. Métakaolin

Les argiles sont l'un des matériaux les plus abondants de la croûte terrestre issus principalement de l'altération de certaines roches sous l'effet géothermique. Leur composition peut varier selon les milieux ou la topographie, les roches-mères et le climat comme indiquée à la Figure 2. Ces principaux minéraux argileux peuvent subir des modifications lorsque le milieu évolue.

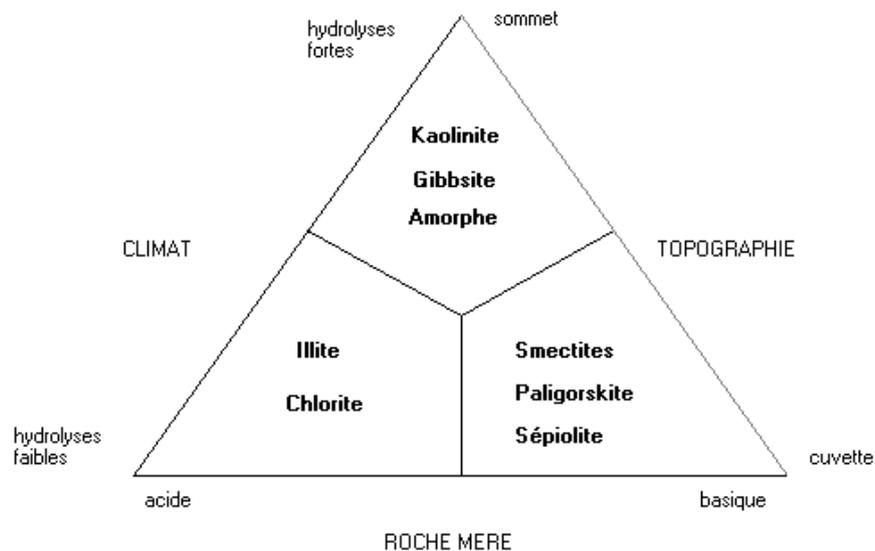


Figure 2. Principaux facteurs d'altération : Climat roche-mère et topographie (Beauchamp 2002 cité par Chellat)

[31]

Dans les argiles kaoliniques, les principaux minéraux sont des kaolinites. Les kaolinites sont des phyllosilicates d'aluminium dont le feuillet constitué uniquement d'une couche d'octaèdres $\text{Al}(\text{OH})_6$ reliée à une couche de tétraèdres SiO_4 par la mise en commun d'atomes d'oxygène et d'hydroxyde (OH). La Figure 3 illustre la structure des différents minéraux argileux.

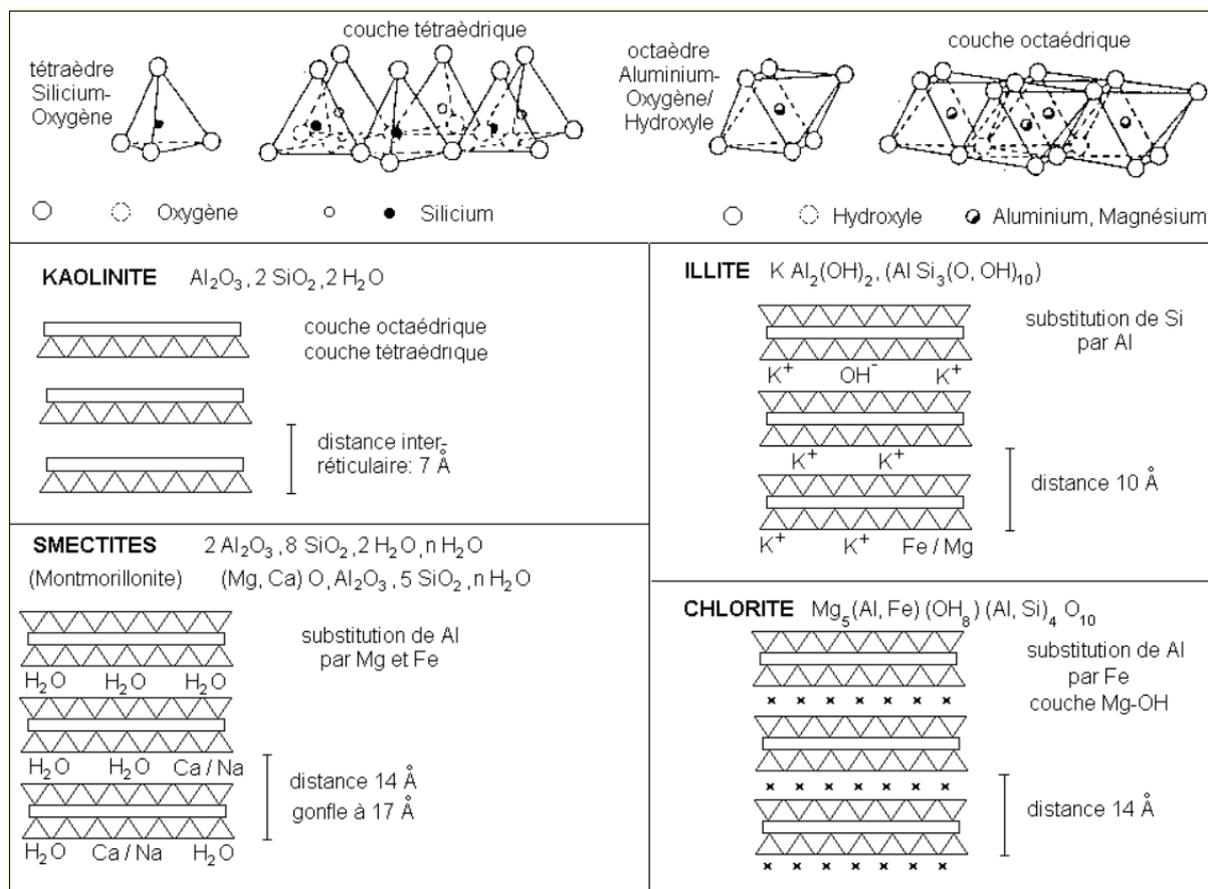


Figure 3. Structure des minéraux argileux [32]

Le métakaolin est le résultat de la calcination de la kaolinite à des températures autour de 600 à 850 °C. La calcination des argiles kaoliniques vise à améliorer leur réactivité. En effet, avant la calcination, le kaolin présente une structure ordonnée dite cristalline qui est peu réactive. L'eau structurale du kaolin est éliminée au cours de la calcination modifiant la structure cristalline initiale. En effet, l'eau adsorbée par l'argile kaolinique est éliminée par un processus de déshydratation entre 100 à 200 °C, tandis que l'eau chimiquement liée est éliminée entre 450 à 800 °C, par déhydroxylation qui est une réaction endothermique pour produire le métakaolin. Au-delà de 800 °C, l'on observe l'apparition de nouvelles phases cristallines par recristallisation pouvant affecter négativement la réactivité de l'argile calcinée comme illustré à la Figure 4. Toutefois, dans les processus de calcination à l'échelle industrielle, les plages des températures optimales de calcination peuvent être légèrement plus élevées afin d'assurer la calcination totale en raison des quantités importantes de matériaux introduits dans les fours par rapport aux processus de calcination en laboratoire, où les quantités introduites restent moindres [33].

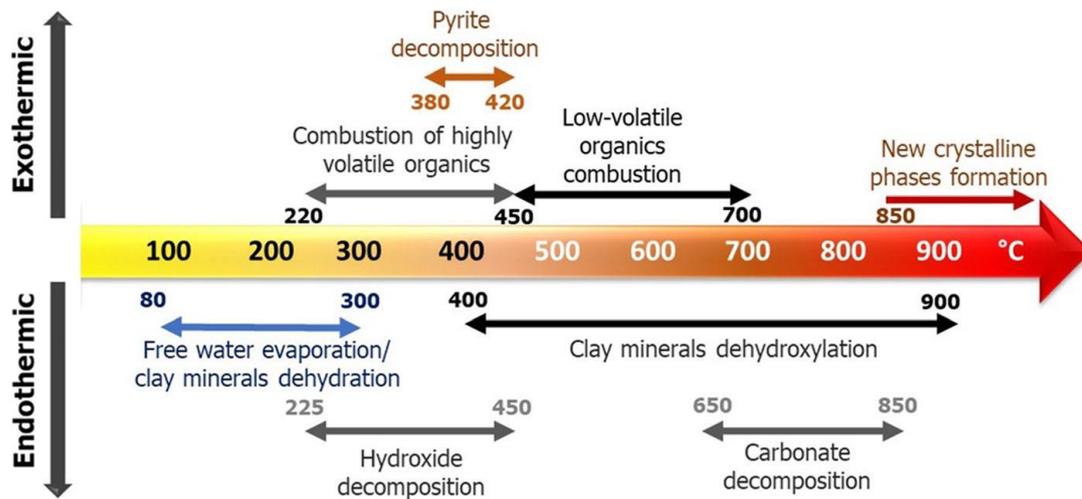


Figure 4. Plage des températures et réactions typiques ayant lieu au cours de la calcination des argiles [33]

Le métakaolin présente une structure moins ordonnée qualifiée de semi-amorphe. La déshydratation au cours de la calcination conduit à une structure poreuse conférant au métakaolin une grande surface spécifique et par conséquent une grande demande en eau lors de son utilisation. Le métakaolin est également caractérisé par une pouzzolanicité et une réactivité élevée du fait de sa structure poreuse et de sa surface spécifique élevée comparé au kaolin. Toutefois, la réactivité du métakaolin est liée à d'autres facteurs tels que la taille des particules, la température de calcination ainsi que le processus ou la technologie de calcination.

De manière générale, la réactivité du métakaolin augmente avec la finesse de ses grains. La température de calcination doit être convenablement choisie en vue d'obtenir un matériau ayant une bonne réactivité. Les argiles kaoliniques calcinés couramment appelés métakaolins (MK) sont utilisés comme aluminosilicate pour la fabrication de géopolymère dans de nombreuses études où il en ressort que la température de calcination peut exercer une influence sur la réactivité du matériau MK. Glid et al. ont observé une bonne réactivité du métakaolin pour des températures de calcination autour de 550 °C. Par ailleurs, lorsque la température de calcination atteint 800 °C, ils ont observé une baisse de la réactivité avec pour conséquence un retardement de l'apparition de géopolymères lors de l'activation dans un milieu alcalin [34]. Très riche en silice et en alumine, la faible teneur en calcium rapproche le métakaolin plus des cendres volantes de classe F en termes de réactivité et de produit de réaction lorsqu'il subit l'alcali activation.

La technologie de calcination a un impact sur la réactivité du kaolin. On rencontre principalement deux méthodes ou technologies de calcination :

- La première, plus répandue, consiste à une calcination dans un four rotatif dont la température évolue progressivement jusqu'à l'atteinte de la température cible de calcination appelé palier (550 à 850 °C). A ce stade, cette température est maintenue constante pendant une à quelques heures puis s'en suit une phase de refroidissement où le matériau est ramené à la température ambiante (quelques dizaines de degrés Celsius) et est prêt pour son utilisation ;
- La deuxième technologie de calcination, appelée flash calcination (Figure 5), a été développée par Bridson dans les années 1985. Elle consiste à porter les particules de kaolin à la température cible de calcination pendant quelques secondes à l'issue duquel s'en suit un refroidissement brusque. Contrairement à la première méthode où le broyage peut se faire avant ou après la calcination, la calcination flash nécessite des particules de kaolin très fines capables de parcourir le réacteur. En effet, lors de cette opération, un flux de gaz chaud est introduit dans un réacteur, exposant les particules d'argile finement broyées à une flamme à environ 1 000 °C. En quelques dixièmes de seconde, les particules d'argile atteignent une température de 700 °C et se transforment en métakaolin [35], [36].

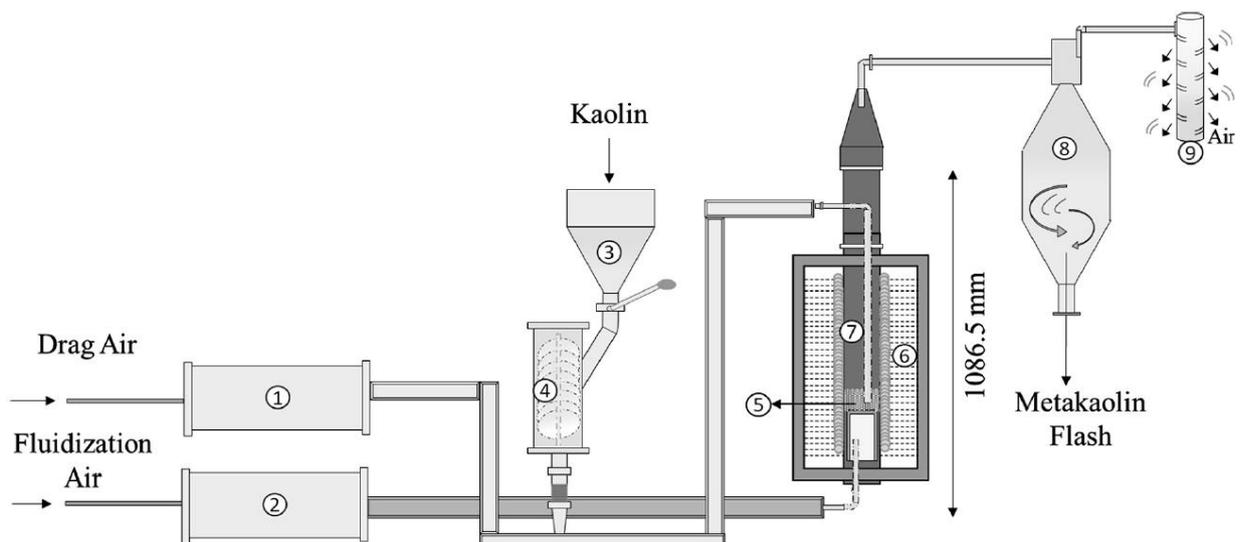


Figure 5. Représentation schématique du dispositif pour la calcination flash

1. Préchauffage de l'air qui entraîne le kaolin vers le réacteur flash; 2. Préchauffage de l'air de fluidification; 3. Système d'alimentation; 4. Vis d'alimentation; 5. Sable chauffé; 6. Résistances électriques; 7. Réacteur de calcination flash; 8. Cyclone collecteur de matériaux; 9. Sortie de gaz [35].

Bien que les deux méthodes donnent des résultats satisfaisants quant à la réactivité du métakaolin, chaque technologie a ses avantages et ses inconvénients. La première technologie a l'avantage d'être simple et demande des investissements peu élevés comparée à la deuxième. L'inconvénient de la première technologie réside dans le peu d'efficacité énergétique de ce système qui reste gourmande en ressources énergétiques même si elle reste moindre comparée à celle requise pour la production de clinker dans les ciments hydrauliques. La deuxième technologie a l'avantage de donner un produit plus réactif du fait de la brutalité de la calcination et du refroidissement créant une structure interne plus désordonnée comparé à une calcination progressive et un refroidissement lent. Elle a également l'avantage de consommer moins d'énergie : le processus ne dure que quelques minutes. En revanche, la taille des plus gros grains ne doit pas excéder 40 μm afin d'assurer une calcination optimale. En somme, la technologie de flash calcination du métakaolin a l'inconvénient de solliciter des moyens technologiques et financiers conséquents.

Il existe aussi des moyens d'activation de l'argile calcinée visant à accroître sa réactivité au cours de la géopolymérisation. Ce processus, bien que peu répandu, consiste à une activation mécanique de l'argile calciné et permet de fabriquer des matériaux de haute performances dont les résistances mécaniques peuvent dépasser 100 MPa [37], [38]. De récents travaux ont démontré qu'une activation mécano-chimique d'une argile kaolinique pouvait non seulement permettre une dehydroxylation effective de la kaolinite mais aussi accroître sa réactivité à jeune âge [39].

La production mondiale du métakaolin est estimée de nos jours à près de 37 millions de mètres cubes. Les principaux producteurs sont les Etats unis (15,4%), l'Inde (13%), l'Allemagne (12%) et la Chine (9%). Les réserves mondiales sont estimées à 13,7 milliards de mètres cubes dont 72% aux Etats unis. L'utilisation courante de métakaolin dans le monde reste essentiellement la production de céramique et en tant qu'additif dans l'industrie cimentaire. Ces besoins ne représentent que 10 millions de mètres cubes sur les 13,7 millions produits annuellement [40].

Globalement, la composition chimique des métakaolins utilisés pour les études portant sur les géopolymères varie peu dans la littérature. Le métakaolin est un aluminosilicate composé généralement de plus de 80% de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ comme l'on peut le voir dans les Tableau 1 et Tableau 2 qui présentent la composition chimique de métakaolins dans la littérature. A côté de ces composants principaux, l'on peut retrouver des traces d'oxydes de fer et de titane.

Tableau 1. Compositions de quelques MK cités dans la littérature

Oxydes (%wt)	[41]	[35]	[34]	[42]	[43]	[39]	[44]
SiO_2	54,3	51,7	43,6	47,3	55,5	49,1	50,99
CaO	0,07	0,05	0,10		0,03	0,1	1,29
Al_2O_3	42,7	45,5	39,2	35,7	38,1	34,8	42,63
Fe_2O_3	2,61	0,64	0,52		1,84	1,1	2,11
K_2O	0,15	0,05	0,42		0,27	3,3	0,34
Na_2O	0,07	0,23	-		0,02	0,2	0,28
MgO	0,05	-	-		0,18	0,3	0,13
Mn_2O_3	0,02	-	-		-	-	0,01
TiO_2	0,19	0,78	0,02		1,47	-	1,71
F	0,00	-	-		-	-	-
SO_3	0,00	-			-	-	0,44
P_2O_5	0,05	-	0,03		-	0,1	0,05
Cr_2O_3	0,01	-	-		-	-	-
LOI	1,89	1,12	15,9*	3,5**	1,17	10,9*	-

* Perte au feu de l'argile kaolinitique non calciné ; ** Minéraux divers

Tableau 2. Composition de quelques métakaolins selon les pays

Oxydes (%)	[45]	[46]	[47]	[48]	[49]	[50]	[51]
SiO_2	57,90	44,17	53,29	54,61	61,45	56,20	55,06
CaO	0,10	0,81	1,09	0,10	0,13	1,20	0,18
Al_2O_3	38,30	36,55	41,64	40,24	32,45	37,20	41,24
Fe_2O_3	2,30	1,69	0,53	0,25	0,89	1,40	-
K_2O	0,20	2,13	0,14	1,44	0,81	1,20	-
Na_2O	0,10	-	0,07	0,02	0,77	-	-

MgO	0,10	0,27	0,28	0,10	2,08	0,20	-
Mn₂O₃	0,00	-	-	-	-	-	-
TiO₂	0,10	-	1,13	1,02	-	-	2,02
F	0,00	-	-	-	-	-	-
SO₃	0,00	-	-	-	-	-	-
P₂O₅	0,00	-	-	-	0,07	-	-
Cr₂O₃	1,00	-	-	-	-	-	-
LOI	1,85	-	1,83	-	-	2,10	-
Pays	Burkina Faso	Tunisie	Chine	Espagne	Chine	France	Mexique

Les études de Weng [52] cités par Vickers [53] révèlent que lors de la dissolution du MK dans un milieu, la libération des ions aluminates et des ions silicates se produit dans un ordre préférentiel suivant la concentration de la solution alcaline. En effet, si l'on retrouve majoritairement un seul type d'ions aluminate $[Al(OH)_4]^-$, les ions silicates se présentent majoritairement quant à eux sous deux formes à savoir les $[SiO(OH)_3]^-$ et les $[SiO_2(OH)_2]^{2-}$ selon les équations 1, 2 et 3.



Il est démontré qu'un milieu fortement alcalin engendrerait préférentiellement la formation de $[SiO_2(OH)_2]^{2-}$, tandis qu'un milieu moyennement alcalin favoriserait plutôt la formation de $[SiO(OH)_3]^-$. La différence entre ces 2 types de silicates réside dans les types d'oligomères qu'ils forment lors de la phase de condensation entre ces ions silicates et les ions aluminates $[Al(OH)_4]^-$: Les $[SiO_2(OH)_2]^{2-}$ tendent à former de petits oligomères tels que les dimères et les trimères tandis que les $[SiO(OH)_3]^-$ tendent à former des chaînes plus longues d'oligomères et de polymères. A partir du moment où la concentration des produits de réactions est fonction de l'alcalinité du milieu, il est judicieux de maintenir un niveau d'alcalinité adéquat pour l'obtention de meilleurs résultats. Lorsque le milieu est très peu alcalin ($\leq 5M$), la dissolution des monomères se produit très lentement rendant la condensation impossible. En revanche,

un milieu trop basique (10 à 15M) engendre majoritairement des $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$ qui ne sont pas non plus favorables à une bonne condensation. Leurs recherches ont également montré que les monomères $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ se formeraient plus rapidement que les monomères de silicates et que les concentrations de 5-10M seraient les mieux indiquées pour une meilleure condensation [25], [54]. Dans ses études, De Silva a également montré que l'alumine contenue dans le MK était plus facilement soluble que la silice. L'apport d'alumine supplémentaire tend à diminuer les résistances mécaniques, alors que l'ajout de silice additionnelle dans le MK tend à améliorer les résistances mécaniques. Ceci suggère que les liaisons silicates sont plus responsables du développement des résistances mécaniques que les aluminates. Par conséquent, si l'on cherche à améliorer les propriétés mécaniques de géopolymères à base de MK, il serait préférable de faire un apport de SiO_2 plutôt que de Al_2O_3 qui serait contreproductif. Néanmoins l' Al_2O_3 dans le système contribuerait à résoudre l'un des problèmes des géopolymères qui est leur prise rapide : la réduction de la quantité de Al_2O_3 conduit à un rallongement des temps de prise [42].

Par ailleurs, la concentration de la solution activatrice peut avoir un effet sur l'ouvrabilité des matériaux géopolymères. Il a été observé qu'une concentration au-delà de 10M conduisait à une réduction notable de l'ouvrabilité lorsque le ratio $S/A = 0,6$ [55].

En résumé, les argiles kaoliniques sont connus comme étant des pouzzolanes et leurs réactivités sont améliorées lorsqu'ils sont calcinés à des températures optimales comprises entre 650 à 800 °C les faisant passer d'une phase cristalline très peu réactive à une forme amorphe plus réactive caractérisée par une structure interne désorganisée. Présentes dans diverses régions du globe, leur formation est dépendante de plusieurs facteurs climatiques, topographiques et chimiques.

4. Formulation de bétons géopolymères

Le béton est défini comme un mélange convenable de liant, d'agréats et d'un solvant. La différence entre les bétons géopolymères réside dans la nature du liant et du solvant employés : dans le cas des bétons hydrauliques, le liant reste le ciment hydraulique et le solvant est l'eau ; alors que pour les bétons géopolymères, le liant est un liant géopolymère et le solvant est une solution alcaline concentrée ou, plus rarement, un acide concentré. Le squelette granulaire reste fondamentalement le même pour les deux types de béton.

La formulation des bétons consiste à déterminer les différents constituants des bétons. En raison de la différence de nature des liants et des solvants, les méthodes de formulation couramment employées pour la réalisation des bétons hydrauliques sont inadaptées aux bétons géopolymères.

La première étape de la formulation des bétons consiste en la détermination de la proportion des granulats qui sont les constituants majoritaires (en termes de volume et de masse) de la matrice minérale des bétons. Habituellement, ces granulats sont majoritairement d'origine naturelle. Ils proviennent typiquement de roches sédimentaires (siliceuses ou carbonatées), métamorphiques (quartzites, quartz) ou magmatiques (basaltes, granites, porphyres). Ces granulats peuvent être issus de gisements alluvionnaires (granulats roulés) ou de carrières (granulats concassés). Pour ces derniers, l'extraction peut être manuelle, mécanique (avec des engins de terrassement) ou avec des explosifs selon la configuration des carrières. Pour assurer une bonne performance mécanique du béton, les granulats doivent présenter une résistance élevée et une granulométrie optimisée afin de minimiser la porosité de la matrice. Couramment, la matrice granulaire du béton est constituée du sable et du gravier. Leur sélection doit être judicieuse afin de garantir une continuité de la granulométrie pouvant permettre au béton d'atteindre ses caractéristiques techniques recherchées. Les granulats destinés à la formulation de béton doivent être dépourvus de débris organiques, d'argile ou tout autre composé chimique susceptible d'affecter négativement le béton tant sur le plan mécanique que sur sa durabilité. La qualité du sable est généralement déterminée par son module de finesse et l'équivalent sable qui traduit en quelque sorte la propreté du sable. La qualité du gravier quant à elle est évaluée par l'essai de propreté du gravier ainsi que par les essais de fragmentation qui mesurent la résistance mécanique du gravier. Les essais de fragmentation les plus utilisés sont l'essai Los Angeles et l'essai de fragmentation dynamique du gravier. La qualité de la distribution granulaire du sable et du gravier est déterminable par le coefficient d'uniformité et le module de finesse (exclusivement déterminée sur le sable). Un bon sable a un coefficient d'uniformité supérieur à 2 (granulométrie étalée), un module de finesse compris entre 2,2 à 2,8 et a un équivalent sable supérieur à 75. Un bon gravier, a une propreté inférieure à 2% (pourcentage d'impuretés), un coefficient d'uniformité supérieur à 2 (granulométrie variée) et coefficient de Los Angeles inférieur à 35.

Les études antérieures ont montré que les bétons géopolymères atteignent leur résistance optimale lorsque les agrégats représentent une proportion comprise entre 70 et 83% de la masse totale du béton comme illustré à la Figure 6. Au-delà de cette limite, les performances mécaniques sont négativement impactées. En deçà, les performances mécaniques restent bonnes, mais la quantité de liant devient importante et peut engendrer un béton onéreux et peu compétitif.

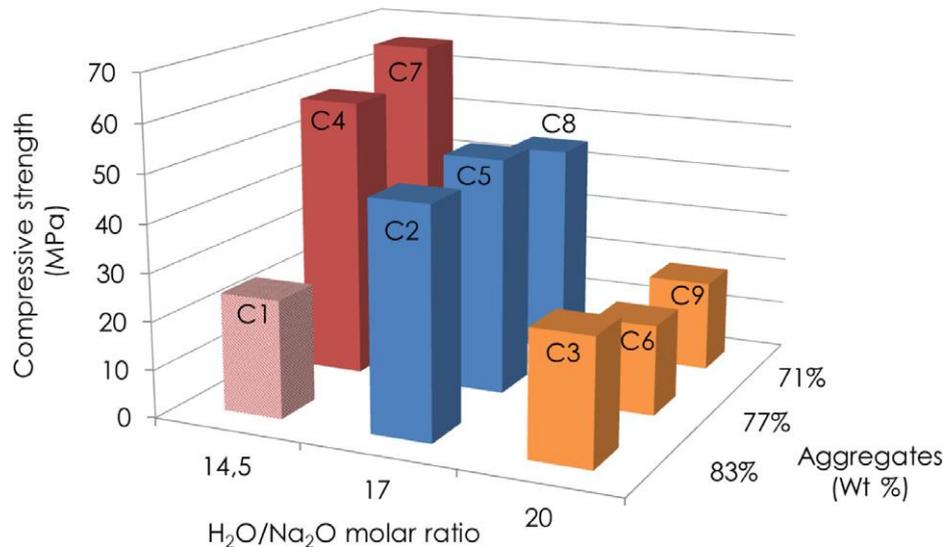


Figure 6. Résistance de bétons géopolymères en fonction du taux d'agrégats et du ratio H₂O/Na₂O [24]

Après la détermination du squelette granulaire, la dernière étape de la formulation consiste à la détermination de la composition du liant. A ce stade, le procédé consiste à déterminer la composition par mètre cube de béton de la quantité d'aluminosilicate et de la solution activatrice nécessaire pour assurer une bonne ouvrabilité sans compromettre les résistances mécaniques du béton géopolymère. A ce jour, il n'existe pas de méthode normalisée permettant de déterminer les proportions d'aluminosilicate et de solution activatrice nécessaires pour atteindre une résistance spécifique donnée comme cela se fait dans le cas des bétons hydrauliques. Toutefois des études ont montré qu'un dosage en aluminosilicate compris entre 350 et 550 kg/m³ permet d'obtenir des bétons géopolymères de résistances comprises entre 15 et 70 MPa [56], [57]. La quantité de solution à définir pour la formulation est dépendante de l'ouvrabilité recherchée. Mais de manière générale, on retiendra que tout comme l'eau dans les bétons hydrauliques, une quantité trop importante ou trop faible de solution activatrice peu porter préjudice au béton d'un point de vue mécanique et de

durabilité. L'on conseille un ratio $\frac{\text{solution activatrice}}{\text{liant}}$ d'environ 0,4 pour l'atteinte des performances optimales [58]. Mais selon l'aluminosilicate et les applications envisagées, il peut arriver que l'ouvrabilité recherchée ne soit pas atteinte pour ce ratio. Pour palier cela, l'emploi d'additifs supplémentaires tels que les superplastifiants connus pour leur capacité réductrice d'eau est exploré dans certaines études [17], [57], [59]. Mais là aussi, le choix de ces superplastifiants doit se faire de manière judicieuse. En effet, certains superplastifiants peuvent neutraliser la solution activatrice lorsque leur pH est trop proche de la neutralité ou acide.

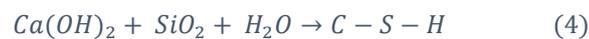
Après la détermination des proportions des différents constituants, la dernière étape de la formulation des bétons géopolymères est le malaxage. Le procédé de malaxage des bétons géopolymères est décrite dans de nombreuses études [56], [60]. Le principe et le matériel de malaxage restent fondamentalement les mêmes que pour les bétons hydrauliques. Toutefois, lorsque le liant est constitué d'un mélange de plusieurs aluminosilicates et/ou de produits calciques, la procédure de malaxage couramment employée dans la littérature consiste à homogénéiser le mélange d'aluminosilicate et des produits calciques dans un malaxeur à béton pendant quelques minutes. Après cette étape, les granulats sont introduits dans le mélange d'aluminosilicate/produits calciques et un dernier malaxage de quelques minutes est nécessaire. La dernière étape du malaxage, qui dure en moyenne 5 minutes, consiste à introduire la solution activatrice et, éventuellement, le superplastifiant. Le béton géopolymère ainsi obtenu est prêt à être moulé et stocké dans les ambiances de cure définies.

4.1. Addition de produits calciques dans les géopolymères

De nombreuses études ont démontré que les matériaux alcali-activés (AAM) à base de MK pouvaient atteindre de bonnes performances lorsque certaines conditions étaient réunies à savoir une cure thermique autour de 60°, l'utilisation (la combinaison) de silicate alcalin en complément du NaOH classique [61] et la combinaison du MK avec d'autres aluminosilicates plus calciques [60]. En effet, lorsque le MK est utilisé seul comme aluminosilicate et l'activateur constitué uniquement de NaOH, les produits de réactions sont essentiellement des zéolithes [34] et des hydrates de types N-A-S-H avec une microstructure très poreuse [62] et peu compactes et, dans certains cas, les performances mécaniques associées à ces matériaux sont dans la plupart des cas relativement faibles. Si la cure thermique combinée à l'utilisation des

silicates alcalins notamment les silicates de sodium permet d'améliorer la réactivité du métakaolin au cours de la géopolymérisation, ces solutions pourraient ne pas convenir dans un contexte de la réduction de l'empreinte carbone recherché et de la problématique de la cure thermique pour les cas d'applications in-situ. Tout comme les cendres volantes de classe F, la réactivité du MK au cours de la géopolymérisation à température ambiante est améliorée lorsque des sources de calcium y sont introduites sans toutefois dépasser certaines limites.

En effet, les cations Ca^{2+} , issus des produits calciques, jouent divers rôles dans les matrices géopolymères. Ils améliorent la réactivité des aluminosilicates dépourvus ou contenant peu de calcium [63]-[64], en accélérant la prise des pâtes et en contribuant à la formation de nouvelles phases dans la matrice contribuant à sa densification. Il a été observé que lorsque le calcium est introduit en quantité suffisante dans une matrice géopolymère, il se produit des échanges cationiques entre les Na^+ du gel N-A-S-H et les Ca^{2+} du composé calcique pour former de nouvelles phases du type C-(N)-A-S-H susceptibles de coexister avec le premier [63] avec toutefois une prédominance du gel aluminosilicate. L'intérêt de l'utilisation des composés riches en calcium dans les systèmes de géopolymères à base de MK trouve également sa justification dans la nature pouzzolanique du MK. En effet, lorsque la réaction de géopolymérisation est incomplète, le MK libre dans le système est susceptible de se combiner aux oxydes de calcium hydratés (portlandite) présents pour former des aluminates et des silicates de calcium hydratés (C-A-H et C-S-H respectivement) suivant une réaction latente résumées dans les équations 4 et 5.

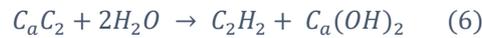


Du fait de la latence de ces réactions, leur effet bénéfique sur la microstructure, la durabilité et les aspects mécaniques ne sont perceptibles qu'à partir de temps de cure relativement longs où à long terme (temps de maturation ≥ 28 jours).

Néanmoins, il existe une variété de sous-produits calciques pouvant être utilisés en complément des aluminosilicates en vue d'améliorer les performances géopolymères, comme le CCR, les laitiers de hauts fourneaux, les cendres volantes et la chaux.

4.1.1. Utilisation du CCR

Le CCR est un sous-produit industriel issu de la fabrication de l'acétylène présent dans bon nombre de produits plastiques tels que les PVC. Il est issu de l'hydrolyse du carbure de calcium à partir de l'équation chimique suivante [65] :



Sa forte alcalinité constitue un problème majeur pour l'environnement tant il peut facilement contaminer les eaux souterraines et affecter durablement l'écosystème environnant lorsqu'il est mal entreposé. Ainsi, au sein de la famille de composés calciques, l'utilisation du CCR peut s'avérer bénéfique pour l'environnement.

De nombreuses études ont tenté de valoriser le CCR en l'utilisant comme activateur ou substituant dans les géopolymères du fait de son potentiel alcalin élevé avec un pH supérieur à 12 [66]. La valorisation du CCR au sein de matériau géopolymère peut également se faire en l'utilisant comme activateur compte tenu de sa forte alcalinité. Des auteurs ont montré qu'en préparant un mix de solution activatrice constitué de CCR et d'hydroxyde de sodium ou d'hydroxyde de potassium, les pâtes géopolymères obtenues présentaient une meilleure fluidité. Les auteurs ont également noté la formation de produits de réaction additionnel avec, toutefois, une légère réduction des résistances mécaniques [67]. D'autres auteurs ont utilisé le surnageant du CCR en combinaison du silicate de sodium et de l'hydroxyde de sodium comme activateur pour formuler un géopolymère à base de boue rouge et ont obtenu des résultats mécaniques satisfaisant (20 MPa) [68]. Lorsqu'il est utilisé en poudre dans les système géopolymère, des optimisations orthogonales ont abouti à la conclusion qu'un taux de 16% est le plus indiqué pour l'obtention des résultats optimaux [65].

4.1.2. Utilisation de laitiers de hauts fourneaux et de cendres volantes

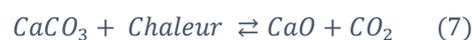
Les laitiers de hauts de hauts fourneaux (GGBFS) ainsi que les cendres volantes de type C sont également des sous-produits industriels très utilisés dans la formulation de géopolymères surtout lorsque la cure ambiante est visée. Dans leurs études, des auteurs sont parvenus à obtenir un béton de 50 MPa à 28 jours en formulant un béton géopolymère à base de 25% de cendre volante de classe F (pauvre en calcium) combiné à 15% de métakaolin (pauvre en calcium) et de 60% de laitier de hauts fourneaux (riche en calcium). Toutefois, ces excellents

résultats mécaniques ne sont pas attribuables au simple fait de l'emploi d'une grande proportion de composé calcique à savoir 60% de laitier. Ces excellents résultats ont également été possible du fait de la composition de la solution activatrice qui est composé de 28% de NaOH 10 M et 72% de silicate de sodium commercial [69].

4.1.3. Utilisation de chaux

D'autres produits industriels à base de calcium, comme la chaux hydratée, ont montré leur potentiel pour la géopolymérisation en raison de leur degré de pureté et de leur teneur en calcium relativement plus élevée que celle du CCR.

La chaux vive (QLM) est une option crédible qui a reçu pourtant peu d'attention dans la littérature pour son potentiel d'amélioration de la géopolymérisation à température ambiante. Les quelques rares études sur les géopolymères contenant de la chaux vive ne tirent pas profit du potentiel des réactions exothermiques de la chaux vive, car ces études ont tendance à procéder à une cuisson thermique du matériau géopolymère, même lorsque la chaux vive est utilisée dans la formulation du géopolymère [30]. En effet, l'hydratation de la chaux vive produit une réaction exothermique dont la chaleur pourrait contribuer à la polymérisation des géopolymères à température ambiante. Chakraborty a observé une amélioration notable des performances mécaniques lorsque la chaux vive CaO est utilisée lors de l'activation alcaline à un taux optimal de 20%, ce qui lui a permis d'obtenir des résistances mécaniques de l'ordre de 31 MPa [70]. Les travaux de Jeon ont également montré que l'utilisation de la chaux vive pour l'activation des cendres volantes de classe F semble très efficace pour obtenir une résistance initiale élevée [71]. Toutefois, la réactivité de la chaux-vive est liée à plusieurs facteurs dépendant de son processus de fabrication. En effet, la préparation de la chaux vive nécessite du calcaire. Il s'agit d'une calcination à une température comprise entre 900 et 1250 °C, qui produit du dioxyde de carbone et de l'oxyde de calcium selon la réaction suivante :



La réactivité de la chaux vive peut-être impactée par la température de calcination du calcaire, la composition chimique du calcaire ainsi que la présence d'impuretés dans le milieu réactionnel. De plus, la présence de chlorures ou de sulfates de magnésium dans l'eau de gâchage peut durablement impacter le processus d'hydratation de la chaux vive du fait que

les premiers (les chlorures) accélèrent le processus d'hydratation à l'inverse des seconds (les sulfates) qui ont un effet inhibiteur sur le déroulement du processus [72].

La chaux hydratée (SLM) est l'un des produits à forte teneur en calcium utilisés par les civilisations anciennes pour la confection de matériaux structurels réputés pour leur durabilité. La chaux hydratée, ou chaux éteinte, est obtenue par hydratation de la chaux vive (CaO) à travers une réaction exothermique matérialisée comme suit :



Par rapport au CCR, la chaux hydratée est moins sujette aux impuretés. Par conséquent, sa proportion dans le milieu réactionnel peut être maintenue à un niveau relativement bas afin de ne pas accumuler un excès qui pourrait impacter négativement les réactions de géopolymérisation. Lorsqu'elle est utilisée dans un système de géopolymères, la chaux favorise la géopolymérisation non seulement par l'apport de calcium dans le milieu réactionnel, mais aussi par la réaction pouzzolanique en combinaison avec des pouzzolanes telles que le métakaolin. Le système hybride chaux-pouzzolane-géopolymère a montré de meilleures performances mécaniques et une meilleure durabilité qu'un système composé uniquement de produits d'action pouzzolanique [73], [74].

4.1.4. *Utilisation du ciment Portland et des ciments alumineux dans les géopolymères*

Le ciment Portland (OPC) et les ciments alumineux sont également des produits calciques globalement disponible et pouvant améliorer les performances des matériaux géopolymères dans les conditions de cure à température ambiante.

La première étape de la fabrication du ciment consiste à la production du clinker qui est le résultat de la calcination à 1 450 °C d'un mélange composé d'environ 80% de calcaire et de 20% d'argile. La roche artificielle ainsi obtenue représente le constituant de base des ciments hydrauliques. Pour obtenir le ciment à proprement parler, le clinker est broyé avec d'autres additifs tels que le gypse, d'autres pouzzolanes, des fillers et des agents de mouture qui ont pour rôle d'éviter la ré-agglomération des grains lors de la manutention.

Les ciments alumineux résultent quant à eux d'une fusion à haute température d'un mélange de bauxite et de calcaire, suivie d'un refroidissement rapide et d'un broyage fin. Leur

hydratation est rapide et exothermique, induisant une prise et un développement de résistance accélérés.

Lorsqu'ils sont introduits dans les géopolymères, les ciments alumineux accélèrent la prise du matériau géopolymère grâce à la contribution du réseau d'aluminium et à la chaleur d'hydratation contenue dans le ciment [75]. Huo et al. ont montré que l'utilisation de 10% d'OPC dans les géopolymères favorise la dissolution complète de l'aluminosilicate et améliore la polymérisation par la formation de gels de type C-(A)-S-H d'aluminosilicate de calcium hydraté, qui coexistent avec des gels de type N-A-S-H résultant exclusivement de la réaction de géopolymérisation [76]. Les auteurs ont proposé que l'ion hydroxyle dans la solution fortement alcaline puisse d'abord réagir avec le calcium soluble de l'OPC, conduisant à la formation de Ca^{2+} , $\text{Ca}(\text{OH})^+$ et $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})^+$ dans le milieu alcalin.

Ces différentes études montrent un effet positif de l'OPC sur le béton géopolymère à température ambiante faisant de celui-ci une piste crédible à explorer lorsque la cure ambiante du matériau géopolymère est envisagé. L'introduction de ciment Portland dans les géopolymères n'est pas contradictoire à la volonté de formuler des matériaux de moindre impact environnemental. L'utilisation de ciment Portland comme substituant dans les géopolymères trouve sa justification dans le fait que ces études n'ont pas vocation à pousser à un arrêt immédiat de la consommation de ciment Portland dans nos sociétés. L'approche consiste plutôt en l'adoption progressive de solutions alternatives crédibles et pouvant réduire son utilisation. D'ailleurs, certaines prédictions laissent penser que si l'on devait remplacer 100% du ciment Portland actuel par des matériaux géopolymères à base de métakaolin, l'on ne pourra couvrir que 1,4% des besoins actuels au vu des capacités de production actuel de métakaolin [40]. Du reste, la maîtrise de la technologie des géopolymères pourrait être un long processus dont il est difficile de prédire les échéances.

Enfin, dans l'absolu, un aluminosilicate riche en calcium n'est pas nécessairement gage de meilleures performances mécaniques ou de durabilité. En effet, il a par exemple été observé qu'un béton géopolymère formulé uniquement à base d'une cendre volante de classe C (14 % CaO) était moins performant que lorsqu'une partie de la cendre volante (30 %) était remplacée par du métakaolin. Cela démontre que malgré l'abondance de CaO, l'addition d'un composé riche en silice (le métakaolin en l'occurrence) était nécessaire à l'obtention des performances

optimales. Cela rappelle ainsi la nécessité de maintenir un équilibre entre les différents oxydes afin d'optimiser la matrice du béton géopolymère [56].

5. Propriétés des bétons géopolymères et paramètres d'influences

Plusieurs paramètres peuvent affecter le déroulement des réactions de géopolymérisation. Ces facteurs impactent la cinétique des réactions, les propriétés physico-mécaniques, les propriétés chimiques ainsi que la durabilité des matériaux géopolymères. Ces facteurs d'influence sont entre autres la nature ou la composition chimique des aluminosilicates, la nature et la quantité des produits calciques de substitution ainsi que la nature de l'activateur employé.

5.1. Cinétique, propriétés physico-mécaniques et produits de réaction

La formulation de béton de géopolymère à température ambiante nécessite bien souvent des additions chimiques pour améliorer la réactivité. Dans de récentes études utilisant des cendres volantes de classe F contenant peu d'oxyde de calcium comme précurseur pour la formulation de béton géopolymère mûri à température ambiante de 23 °C, les auteurs ont observé que les réactions étaient lentes et que les résistances en compression à 28 jours étaient relativement peu élevées (13,5 MPa). Si les auteurs ont souligné que cette résistance pouvait être suffisante pour certaines applications minières, cette résistance est loin d'être satisfaisante pour des applications en structure. Les auteurs ont donc procédé à l'addition de 40% de laitier de hauts fourneaux contenant 43,2% d'oxyde de calcium et ont observé une amélioration de la résistance en compression passant de 13,5 à 31 MPa (+130%). Une addition supplémentaire de 10% de fumée de silice et 10% de laitier (soit 50% de laitier au total) dans cette dernière formulation a permis d'améliorer la résistance en compression, de 31 à 58,7 MPa (+ 89%) dans les mêmes conditions de cure ambiante. Les auteurs ont associé ces améliorations par la densification de la matrice du fait de la formations de nouvelles phases de produit de réaction notamment les C-A-S-H ainsi que de l'effet filler des additifs n'ayant pas réagi [77]. Ces résultats démontrent que la cure ambiante d'un matériau géopolymère dont le précurseur est dépourvu ou contenant peu d'oxyde de calcium ne peut donner des résultats satisfaisants que lorsqu'il y a des apports en additifs riches en oxyde de calcium

La concentration de la solution activatrice est un paramètre majeur pouvant impacter le déroulé des réactions de géopolymérisation. Dans une récente étude, les auteurs ont utilisé un

activateur constitué d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration 4M en combinaison de silicate de sodium (ratio 1 : 1) pour produire un mortier géopolymère à base d'un mélange de cendre volante de classe F (50%) et de classe C (50%). Malgré une cure thermique à 90 °C pendant 24 h, suivie d'une cure à 40 °C, la résistance maximale obtenue est de 17,7 MPa [78]. Ces résultats montrent qu'il est crucial d'employer la solution activatrice à la bonne concentration afin d'obtenir les performances optimales.

Généralement, plus une solution est concentrée, plus vite sera la prise des pâtes géopolymères. Des études ont montré que l'utilisation d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration 12M permettait d'avoir des performances mécaniques 40% plus élevées que les matériaux formulées avec une solution de concentration 8M [74]. Toutefois, la nature de l'activateur peut y jouer un rôle en fonction de la nature de l'aluminosilicate. Lorsque l'aluminosilicate est constitué de métakaolin, il a été démontré que l'hydroxyde de sodium d'environ 12M favorise une meilleure réactivité que le KOH de même molarité [79]. Néanmoins, il convient de limiter la quantité de solution activatrice dans la pâte si l'on veut atteindre les performances optimales du matériau. Pour ce faire, il est généralement admis d'estimer la quantité de solution activatrice à partir d'un ratio S/A où S représente la masse de solution activatrice et A la masse de l'aluminosilicate. Les résultats optimaux sont obtenus lorsque ce ratio est autour de 0,4 [80]. Lorsque ce ratio est plus petit, la difficulté relative à la mise en place entraîne des porosités qui sont néfastes tant sur les plans mécaniques que de durabilité. Inversement, lorsque le ratio S/A est plus élevé, l'on observe généralement un rallongement des temps de prise ainsi que des porosités additionnelles liées au retrait de l'excès de solution activatrice de la matrice des matériaux. Upadhyay a observé que les meilleures performances sont obtenues lorsque ce ratio est compris entre 0,35 et 0,65. En effet, entre 0,65 et 1,5, l'auteur a observé que les résistances mécaniques observées étaient généralement faibles (moins de 20 MPa) alors qu'elles pouvaient atteindre 40 à 60 MPa lorsque ce ratio allait de 0,35 à 0,6 comme illustré à la Figure 7 [81].

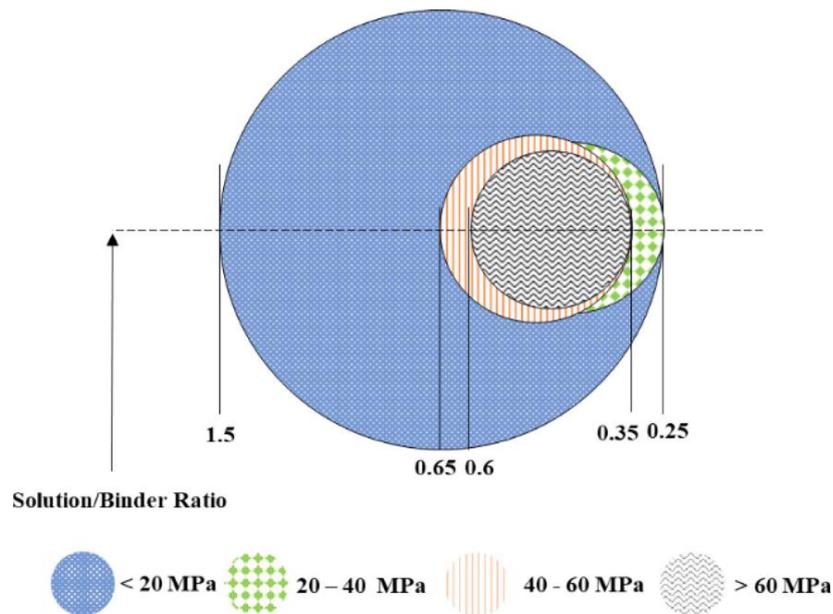


Figure 7. Relation entre les classes de résistance et le ratio S/A (liquide/liant) [81]

L'ajout d'un composé calcique réactif dans le précurseur initialement dépourvu ou peu riche en calcium est connu pour améliorer les performances physico-mécaniques ainsi que la durabilité des matériaux géopolymères à certains égards. Les études de Sundararaj et al. ont démontré que l'ajout de GGBS (CaO : 55%) dans les bétons géopolymère à base d'une cendre volante de classe F (CaO : 2%) ont permis d'accélérer les réactions et d'améliorer ses propriétés physiques, mécaniques et de durabilité. Spécifiquement, les auteurs ont observé que lorsque la cendre volante est remplacée par le GGBS à hauteur de 30%, le début de prise passe de 117 minutes à seulement 37 minutes. Dans les mêmes conditions, les résistances mécaniques pouvaient passer de 10 à 40 MPa [82]. D'autres auteurs ont obtenus des améliorations des performances pour des taux de substitution de GGBS pouvant atteindre 50% de la masse initiale du précurseur [60]. Dans certains travaux, l'utilisation de 5% de chaux éteinte dans un béton géopolymère a permis d'améliorer ses résistances mécaniques de 11%. Les auteurs ont émis l'hypothèse selon laquelle la chaux éteinte apporterait de la chaleur chimiquement au cours de la réaction conduisant à l'amélioration des performances mécaniques [74].

Par ailleurs, lorsqu'un produit calcique riche en carbonates, tels que les chaux carbonatées ou les résidus de carbure de calcium (CCR), est introduit dans le géopolymère, il rallonge le temps de prise de la pâte en inhibant la dissolution du précurseur aluminosilicate [83].

Le temps de prise peut également être affecté par d'autres facteurs. Le temps de prise augmente avec l'apport de silicate de sodium. Cette augmentation est en partie due à une dissolution rapide des oligomères Si-O par rapport aux oligomères Al-O qui rallongerait les temps de prise. D'autre part, l'ajout de silicate tend à baisser la concentration du NaOH ce qui expliquerait l'augmentation des temps de prise et la diminution des résistances mécaniques [30].

D'un point de vue physique, l'addition d'une source de calcium a des effets divers. L'ouvrabilité est l'un des paramètres clés affecté par la composition de l'aluminosilicate. Dans leurs études, des auteurs ont montré que l'addition de source calcique tel que le GGBFS (40% CaO) réduit l'ouvrabilité du béton géopolymère. Les auteurs ont noté que le diamètre d'étalement passe de 775 à 735 mm respectivement lorsque le taux d'incorporation du laitier passe de 0 à 50% de la masse du précurseur [60].

Lorsque certaines sources de produits calciques sont introduites dans les aluminosilicates, ils réagissent très peu mais peuvent apporter une amélioration des propriétés physico-mécaniques par leur rôle en tant que filler. C'est le cas des scories ou laitiers de four de poches, couramment appelés « ladle furnace slag (LFS) », qui, malgré un taux élevé en CaO pouvant atteindre 63%, ont montré une réactivité moindre lorsqu'ils sont introduits dans un système géopolymère initialement composé de cendre volante de type F activé à l'hydroxyde de sodium combiné au silicate de sodium. Les auteurs ont noté une légère amélioration des résistances en compression mais leurs résultats microstructuraux ont montré une faible participation du produit calcique LFS. Ils ont conclu que cette amélioration des propriétés mécaniques serait dû au remplissage des pores par les particules de LFS sous l'effet filler. Toutefois, compte tenu de leur demande en eau élevée, ces matériaux calciques réduisent généralement les temps de prise des matériaux géopolymères [84].

D'autres matériaux calciques ont des effets inverses sur la prise des matériaux géopolymères. Dans certaines études, il a été observé que l'ajout de matériau calcique tel que les laitiers accélère la prise et le durcissement des produits de réaction [85]. D'autres auteurs ont toutefois remarqué que les effets de certains produits calciques tels que les silicates de calcium sur la géopolymérisation dépendent essentiellement de deux facteurs : la cristallinité de la source de silicate de calcium et l'alcalinité de la solution d'activation utilisée. Dans un milieu fortement

alcalin, le silicate de calcium qu'il soit cristallin ou amorphe a peu d'impact sur la nature des produits de réaction du fait que ces sources de silicate de calcium précipitent plutôt que de former des gels hydratés [86].

L'utilisation des matériaux calciques en tant qu'additifs de précurseurs aluminosilicates dépourvus de calcium n'est bénéfique qu'à une limite donnée. Des études ont montré que les performances recherchées pouvaient connaître une baisse au-delà du taux optimal. Des auteurs ont remarqué que, lorsque le taux optimal de laitier (riche en CaO) est dépassé, les distances entre les tétraèdres $[\text{SiO}_4]/[\text{AlO}_4]$ deviennent importantes causant une diminution des réactions de géopolymérisation. L'auteur a également déduit que les quantités additionnelles de Ca^{2+} génèrent des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ainsi que des OH^- dans le milieu réactionnel empêchant ainsi la dissolution des Ca^{2+} provenant du laitier. Ceci entraîne une baisse de la réactivité et de la résistance mécanique du matériau fabriqué [87].

La réaction de géopolymérisation d'un précurseur aluminosilicate ne contenant pas ou très peu de CaO conduit dans un milieu alcalin à la formation de gel de type M-A-S-H (où M est le métal alcalin). Dans le cas où le métal alcalin est du sodium, on a principalement un gel de type N-A-S-H.

L'introduction d'un aluminosilicate ou tout autre matériau calcique réactif dans le précurseur entraîne une modification de ce gel qui passe du gel de type N-A-S-H à un gel de type C-A-S-H. Toutefois, ces matériaux calciques n'étant généralement introduit qu'à des proportions limitées afin de rester dans le domaine des géopolymères, seulement une partie des gels de type N-A-S-H se transforme en C-A-S-H et coexiste avec ces derniers. On retrouve donc des appellations tels que les C-(N)-A-S-H dans la littérature [15], [82], [88], [89]. Il est également courant d'observer la formation des hydrates de calcium tels que les C-S-H ainsi que la portlandite dans la matrices des matériaux géopolymères dont les précurseurs contiennent du CaO [90]. D'autres auteurs notent, par ailleurs, que les C-S-H pouvaient également connaître une transformation dans le milieu réactionnel avec notamment une substitution partielle des atomes de silicium par des atomes d'aluminium devenant ainsi des C-A-S-H [82].

5.2. Durabilité

La notion de durabilité d'un matériau traduit sa capacité à résister au cours du temps aux diverses agressions (chimiques, physiques, mécaniques) tout en conservant son intégrité physico-mécanique et esthétique.

Pour les matériaux géopolymères en général, la résistance à la carbonatation, la résistance à l'abrasion, la tenue aux hautes températures, la résistance aux attaques chimiques, l'absorption capillaire sont essentiellement les paramètres évalués dans la plupart des études visant à évaluer leur durabilité [91]–[93].

Ces différents essais sont conçus dans le but de simuler en accéléré les conditions réelles d'exposition de ces matériaux qui sont entre autres : l'alternance des saisons sèches et pluvieuses, le gel et le dégel, l'abrasion liée à l'effet des vents poussiéreux au contact des matériaux, les incendies, les milieux marins réputés pour leur niveau élevé de concentration en ions chlorure. Ces bases de données sont cruciales pour l'établissement des normes de calculs relatives à l'estimation de la durée de vie des ouvrages géopolymères.

La méthodologie d'évaluation des indicateurs de la durabilité est diverse et variée. A ce jour, il n'existe pas de norme établie quant au mouillage-séchage des bétons géopolymères. Des auteurs adaptent parfois les protocoles des normes régissant des matériaux autres que le béton. La norme ASTM D 559-57 décrit le protocole de l'essai de mouillage-séchage pour les sols-ciments. Le protocole consiste en 12 cycles de mouillage-séchage dont un cycle correspond à 5 heures de mouillage ou d'immersion à 23 °C suivi de 48 heures de séchage à 71 °C [94]. Ce protocole semble ne pas bien s'adapter aux bétons du fait du peu de temps d'immersion et du temps relativement long pour que les échantillons passent à 71 °C. Des auteurs ont proposé des approches plus adaptées aux matériaux géopolymères.

Ainsi, le mouillage-séchage qui simule l'alternance des saisons sèches et pluvieuses a été étudié par divers auteurs comme Aygörmez et al. dont les travaux ont porté sur des bétons géopolymères à base de métakaolin. Les cycles consistent en un séchage à 65 °C pendant 24 heures, suivi d'une immersion dans de l'eau à température ambiante pendant 24 heures. A l'issue de 5, 15 et 25 cycles, les paramètres tels que la résistance à la compression, la vitesse d'impulsion ultrasonique et les variations de masse ont été évaluées. Les résultats ont montré

qu'après 25 cycles de mouillage-séchage, la résistance résiduelle en compression et la vitesse d'impulsion ultrasonique étaient plus élevées que les valeurs initiales. Cela suggère que malgré les cycles répétés de mouillage et de séchage, les échantillons de béton ont amélioré leur résistance en compression et conservé leur intégrité structurelle. Cependant, les auteurs ont observé une dégradation de la résistance à la flexion des différentes formulations de béton attribuable à l'apparition de microfissures dans la matrice des bétons [95].

Dans la même logique que les auteurs précédents, Batista et al. ont évalué l'effet de 10 cycles de mouillage-séchage consistant en un séchage à 40 °C pendant deux jours suivi d'une journée d'immersion dans de l'eau à 22 °C. Dans ces conditions, les bétons géopolymères ont enregistré une réduction d'environ 27% de la résistance en flexion [96].

Ces fluctuations dans les résultats indiquent que mouillage-séchage a un impact significatif sur les propriétés des bétons géopolymères à base de métakaolin dont il faudra tenir compte lors de la conception d'ouvrages en grandeur nature.

Lorsque l'environnement d'exposition des bétons est constitué d'éléments chimiques susceptibles d'interagir avec les produits de réactions constituant leur matrice, leur durée de vie peut être impacté. L'attaque acide est souvent rencontrée dans les milieux où les premières pluies sont acides ou dans des dispositifs de stockage de produits chimiques des industries chimiques. Dans la littérature, la détermination des indicateurs de durabilité relatives à l'attaque acide se fait au travers de certains acides spécifiques tels l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide nitrique entre autres. Toutefois, ces acides n'auraient pas les mêmes effets sur les matériaux géopolymères. Dans certaines études, il a été démontré que, du fait de sa nature de diacide, l'acide sulfurique serait plus agressif pour le matériau géopolymère que l'acide chlorhydrique. Des auteurs ont observé des dégradations plus prononcées sur des géopolymères à base de métakaolin immergés pendant 12 mois dans une solution d'acide sulfurique concentrée à 10% que ceux immergés dans de l'acide chlorhydrique concentré à 10% [97].

Les travaux de Abhilash et al. ont montré que lorsqu'ils sont exposés à des solutions d'acide sulfurique et chlorhydrique de concentration de 2%, les bétons géopolymères présentaient une résistance à l'attaque acide supérieure à celle des bétons hydrauliques en ciment Portland [98].

En règle générale, plus le calcium rentre dans la constitution d'un matériau, moins il est résistant aux attaques chimiques. Des auteurs ont évalué l'effet de l'addition de ciment Portland sur la résistance des bétons géopolymères à l'attaque acide en immergeant les bétons dans une solution d'acide sulfurique de pH 1 pendant 90 jours. Ils sont parvenus à la conclusion que le béton géopolymère devient plus enclin à l'érosion superficielle dans le milieu acide. Bien que l'incorporation du ciment Portland permette une amélioration de la résistance du géopolymère lorsque celui-ci n'est pas exposé à l'acide sulfurique, les produits de réaction qu'il forme sont très sensibles à l'acide sulfurique et cette sensibilité croît à mesure que la quantité de ciment augmente [99].

Les travaux de Davidovits ont également montré que les matériaux à base de ciment Portland, de laitiers ou d'aluminates de calcium ayant tous en commun un taux élevé de calcium dans leur constitution, étaient moins résistants aux attaques acides (HCl ou H₂SO₄) en comparaison des géopolymères connus pour leur faible concentration en calcium [10].

L'introduction de matériaux calciques dans la composition des précurseurs aluminosilicates peut avoir des effets divers sur la durabilité du matériau géopolymère.

Du point de vue du transport hydrique, il est établi que la capacité d'un matériau à transporter l'eau ou tout autre agent agressif est en partie liée à sa structure porale : le volume des pores, leur distribution, leur interconnexion ainsi que leur tortuosité entre autres [77]. Plus généralement, la durabilité d'un matériau composite tel que le béton est corrélée à ses capacités d'échange avec le milieu extérieur qui est lui-même fonction de sa structure porale [100]. Dans ce contexte, la réduction des pores ou l'augmentation de la tortuosité des pores s'avèrent cruciales pour améliorer la durabilité des matériaux géopolymères en augmentant notamment les temps d'apparition de corrosion dans les structures renforcées par des aciers [101].

L'emploi de matériau calcique dans un système de géopolymère peut permettre d'améliorer ses propriétés hydriques notamment sa capacité d'absorber de l'eau par capillarité grâce à la densification de la microstructure du fait de la formation de nouveaux produits de réaction [102]. La complexification de la tortuosité des pores peut également contribuer à limiter le lessivage du sodium alcalin de la matrice des géopolymères en cas d'immersion [103]. En effet, la formation de nouveaux produits de réaction peut modifier la tortuosité des pores et des chemins de percolation ainsi que la porosité dans la matrice du matériau géopolymère [104].

La tortuosité est définie comme le ratio entre la longueur effective de parcours et la longueur réelle de l'échantillon. D'autres auteurs la définissent plutôt comme le carré du rapport entre la longueur moyenne de l'écoulement dans le milieu poreux à la longueur du matériau mesurée dans la direction macroscopique de l'écoulement. Il a été établi des relations entre la tortuosité et la conductivité hydraulique [100], [105].

Par ailleurs, la modification de la tortuosité des pores peut être le fruit de l'effet filaire des additifs. Lorsque l'additif calcique ne réagit pas, ses particules peuvent obturer les pores augmentant ainsi la tortuosité du réseau poral conduisant par conséquent à la réduction du transport d'eau dans la microstructure comme cela a été observé pour d'autres additifs non-calciques [106]. De manière générale, il est établi que, lorsqu'ils sont comparés aux bétons hydrauliques, les bétons géopolymères affichent un réseau poral plus dense. Certaines études ont montré que les bétons hydrauliques affichent un volume poral de l'ordre de 7 à 14% contre 8 à 32% pour les bétons géopolymères. Les auteurs ont également noté que la surface spécifique des matériaux à base de ciment Portland comprise entre 4,1 et 20,8 m²/g était 50 à 60% plus faible que celle des matériaux géopolymères [77].

Du point de vue de la résistance aux attaques acides, il a été établi que l'ajout de produits calciques dans les matériaux géopolymères conduit à la formation de divers produits de réaction dont la sensibilité aux acides peut varier. En effet, dans certains systèmes géopolymères, l'ajout de matériaux calciques conduit à la formation de produits de réactions tels que les C-S-H, le Ca(OH)₂ et les C-A-S-H aux côtés des N-A-S-H. Si les 2 derniers sont relativement très résistants aux attaques acides, les C-S-H ainsi que la portlandite restent très sensibles aux acides et plus particulièrement face à l'acide sulfurique [107], [108]. Toutefois Les dommages que ces derniers produits de réaction subissent en milieu acide sont similaires aux dommages qu'ils subissent dans un système constitué de ciment hydraulique connu pour sa faible tenue en milieu acide.

Des auteurs ont néanmoins comparé les résistances des produits de réaction de type N-A-S-H et C-(A)-S-H en milieu acide et sont parvenus à la conclusion que les premiers seraient plus résistants face aux attaques d'acide sulfurique. Toutefois, les auteurs ont fait une observation inverse quant à leur résistance à la pénétration des ions chlorure. Les auteurs ont noté que les matrices constituées majoritairement de C-(A)-S-H obtenu grâce à l'augmentation du

matériaux calciques (un laitier de hauts fourneaux) dans le précurseur aluminosilicate étaient plus compactes et plus résistantes face à la pénétration des ions chlorures que les matrices majoritairement constituées de N-A-S-H [109].

Ainsi, la prépondérance de ces produits de réaction dans le système géopolymère sera déterminant en ce qui concerne sa résistance en milieu acide : un système majoritairement constitué de N-A-S-H ou de C-A-S-H aurait un avantage sur un système géopolymère constitué majoritairement de C-S-H et de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Par conséquent, il sera crucial d'adopter des quantités de produits calciques dans les proportions raisonnables de sorte à garder un bon équilibre entre les performances mécaniques et la durabilité.

5.3. Performance des géopolymères à haute température

Les domaines d'application mettent en contact l'humain aux ouvrages ainsi conçus et doivent donc respecter certaines exigences quant à la sécurité des usagers. Face à l'occurrence des incendies dans les bâtiments, les feux de forêts ainsi que les conditions de chaleur extrêmes requis dans certaines industries, les regards se tournent de plus en plus vers des matériaux susceptibles de conserver un niveau acceptable de leur propriétés mécaniques garantissant l'intégrité structurale des ouvrages ainsi que la sécurité des usagers. La résistance au feu étant difficilement reproductible dans les unités de recherche, l'approche de l'exposition aux hautes températures est de plus en plus utilisée. Cette approche a pour but de simuler en accéléré les conditions réelles d'exposition de ces matériaux afin d'alimenter des bases de données qui sont cruciales pour l'établissement des normes de calculs relatives à l'estimation de la durée de vie des ouvrages avec, comme but, la garantie de la sécurité des personnes et des biens lorsque ces matériaux sont en situation de stress thermique.

Les géopolymères répondent mieux à ces exigences par la nature semi-amorphe de leur microstructure. En effet, plusieurs travaux ont montré que la structure des géopolymères est semblable à celle des céramiques qui sont très connus pour leurs résistances aux hautes températures. Toutefois, la microstructure des géopolymères ne fait pas encore l'unanimité du fait des variabilités rencontrées en ce qui concerne les aluminosilicates de base utilisés dans leur formulation. Les aluminosilicates dépourvus de calcium, comme les argiles kaoliniques calcinés (MK) et les cendres volantes de classe F, ont démontré un niveau de résistance aux hautes températures plus élevé que ceux renfermant des quantités relativement importantes

de calcium tels que les laitiers de hauts fourneaux ou les cendres volantes de classe C. Certains travaux ont montré que l'introduction de composés calciques dans les matériaux géopolymères conduirait à la formation de produits de réactions autres que les N-A-S-H mais moins stables que ces derniers. En effet, les C-S-H susceptibles de se former dans certains systèmes de géopolymères sont connus pour leur instabilité à des températures modérées de l'ordre de 170 °C. Par conséquent, un système de géopolymère dont la matrice serait constituée de C-S-H en proportion importante pourrait ne pas être adapté pour certains cas d'usage où les températures d'exposition pourraient être plus élevées. Les C-A-S-H sont quant à eux très connus pour leur aptitude à conserver leur intégrité structurale à des températures relativement plus élevées que les C-S-H.

Par ailleurs, d'autres produits de réactions rencontrés couramment dans certains géopolymères affichent des niveaux de résistances aux hautes températures plus élevés que les C-S-H. Les zéolites couramment rencontrées dans les géopolymères à base de MK ne commencent à être dénaturés qu'autour de 400 °C.

L'évaluation de la résistance aux hautes températures dans la littérature s'effectue majoritairement de la même manière. Les paramètres de l'essai sont essentiellement la température cible, la vitesse de montée du four de chauffage, le temps d'exposition et la vitesse de descente. La température cible tient généralement compte des températures de dénaturation des produits de réactions initialement observées par les essais thermogravimétriques. Toutefois, lorsque ces informations ne sont pas disponibles, les températures cibles rencontrées sont entre 100 et 1 000 °C. L'augmentation de la température cible se fait au besoin selon la capacité du matériau à maintenir son intégrité physique après le précédent palier. La vitesse de montée est fixée de sorte à limiter les différentiels de température entre l'intérieur et la surface des échantillons pouvant induire des dégradations autres que celles recherchées et fausser les résultats des essais. Ses valeurs usuellement rencontrées sont autour de 3 à 10 °C/min. Le temps d'exposition est fixé de sorte à permettre que toutes les parties des échantillons à tester atteignent la température cible et est souvent fixé entre 1 à 3 h. Tout comme la vitesse de montée, la vitesse de refroidissement doit être fixée de sorte à éviter les différentiels de température sur les échantillons. Elle est fixée généralement à la même vitesse que la vitesse de montée ou, à défaut, à des vitesses de descente plus faibles. Les indicateurs de la résistance aux hautes températures sont essentiellement les aspects

visuels, les résistances résiduelles en compression et en flexion, l'appréciation de l'apparition de porosité additionnelle à travers la mesure des vitesses des pulsations des ondes ultrasoniques. Toutefois, ces méthodes physiques à elles seules ne permettent pas d'appréhender les phénomènes mis en jeu au cours de l'essai d'exposition à haute température. Des méthodes d'évaluation de la microstructure tels que les analyses infrarouges, les analyses DRX et dans une certaines mesures le SEM/EDS sont employées par les auteurs [9], [110], [111].

Plusieurs paramètres peuvent influencer la résistance aux hautes températures des bétons géopolymères. Parmi ceux-ci, la composition du mélange, la nature des matières premières utilisées (comme les cendres volantes ou le métakaolin), la teneur en alcalins et la température de cure sont des facteurs importants.

Par ailleurs, les résultats des études sur les mortiers ne sont pas totalement transposables aux bétons. En effet lors de l'exposition à haute température, la présence de granulats dans le béton induit des phénomènes de dilatation différentielle entre la pâte et les agrégats causant des surpressions et par conséquent des fissurations qui tendent à fragiliser davantage les bétons plus que les mortiers.

Certains auteurs ont montré que la résistance à la compression des bétons géopolymères pourrait même connaître une augmentation pour des températures d'exposition comprises entre 300 et 400 °C [9], [112]. Toutefois, selon que le béton ait subi une cure thermique ou non, son comportement face à l'exposition aux hautes températures semble ne pas être le même. Le béton géopolymère ayant subi une cure thermique semble mieux résister face à l'exposition aux hautes températures. Par ailleurs, peu de travaux existent sur les modèles de prédiction des résistances mécaniques résiduelles des bétons géopolymères après exposition aux hautes températures. Les travaux de Zhang ont montré que les modèles de prédiction des résistances résiduelles des bétons hydrauliques proposés par les EUROCODES n'étaient pas adaptés aux bétons géopolymères. Ces travaux ont également démontré que la même loi de prédiction des résistances résiduelles ne serait pas adaptée à des bétons géopolymères de classe de résistance différente [112]. Toutefois les équations proposées, bien qu'adaptées à des bétons géopolymères formulés à partir de cendres volantes de classe F et activés par une solution d'hydroxyde de sodium couplée au silicate de sodium, peuvent ne pas être adaptées à des

géopolymères à base d'argiles calcinées et activés uniquement par une solution d'hydroxyde de sodium.

5.4. *Autres paramètres d'influence*

Les aluminosilicates sont généralement très peu réactifs voire totalement inertes en présence de l'eau dont le pH se situe autour de 7. La première phase de la géopolymérisation étant la dissolution des oligomères, elle ne peut se dérouler que si le pH du milieu est suffisamment acide ou basique (cas courant) [113]. Pour des raisons de simplification, la communauté scientifique a choisi d'identifier l'alcalinité de la solution activatrice par sa molarité plutôt que par la valeur du pH. Ainsi une solution xM correspond à une solution de concentration x moles par litres. Généralement, la solution alcaline est inefficace en deçà de 4M mais elle commence par montrer de bons résultats à partir de 6M. Les concentrations les plus couramment rencontrées dans la littérature sont 8M, 10M, 12M et 14M. L'on retrouve également certains travaux effectués à 16M mais cette concentration apparaît comme la limite au-delà de laquelle sa dangerosité prend le pas sur les performances mécaniques du produit final, le gain de performance entre 12M et 16M étant généralement moindre comme illustré par les travaux de CaO et al. à la Figure 11.

Comme illustrées à la Figure 8, Figure 9, Figure 10, Figure 11 et Figure 12, une forte concentration de la solution activatrice n'est toutefois pas synonyme d'une meilleure réactivité dans l'absolu car l'emploi de silicates de sodium en substitution de l'hydroxyde de sodium engendre de meilleurs résultats du point de vue de la réactivité. Or, les solutions de silicates de sodium ont des pH moins élevés que celles d'hydroxydes de sodium. L'emploi de silicate de sodium en supplément de l'hydroxyde de sodium, bien qu'entraînant une baisse du pH global de la solution activatrice, compense cet effet par l'apport de SiO₂ supplémentaire qui entrainera par la suite une accélération des réactions dans le milieu réactionnel. Par ailleurs, on peut observer dans certains cas un effet inverse lorsque la concentration de la solution alcaline dépasse certains seuils du fait de l'apparition rapide des produits de réaction pouvant constituer une barrière pour les particules de l'aluminosilicate n'étant pas encore entrées en contact avec la solution alcaline [66], [113].

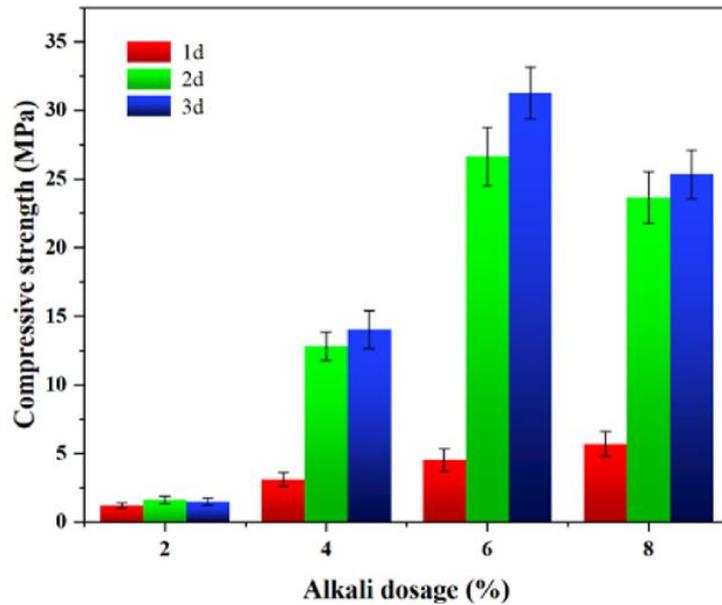


Figure 8. Effet du dosage de la solution activatrice sur les résistances en compression d'un géopolymère à 1, 2 et 3 jours [16]

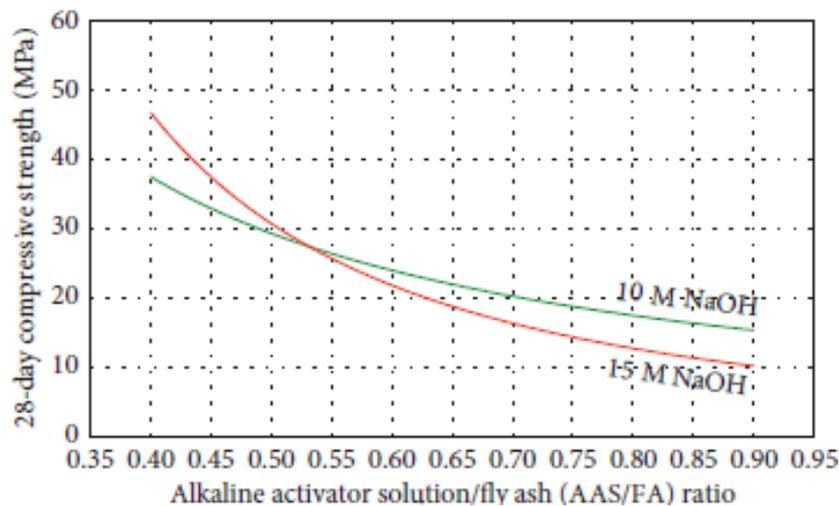


Figure 9. Effet de la concentration de la solution activatrice et du ratio solution activatrice/liant sur les résistances en compression à 28 jours [57]

La nature et la forme de l'activateur constitue un thème de réflexion sur lequel certaines recherches se concentrent. En effet, l'activateur est le plus souvent utilisé sous une forme liquide appelée solution activatrice (ou solution alcaline par abus de langage étant donné que certains acides peuvent également être utilisés comme activateurs). Etant donnée la nature corrosive de ces solutions qui ont des pH très éloignés de la neutralité (au-delà de 12 pour les solutions alcalines), elles peuvent poser des problèmes de manutention. Pour pallier cette situation, l'utilisation d'activateurs solides pour la fabrication est l'une des alternatives

proposées pour la fabrication de géopolymères et dans ce cas l'appellation courante qui leur est associée est « one-part alkali activated materials » ou encore « one-part geopolymer » [106], [114–118].

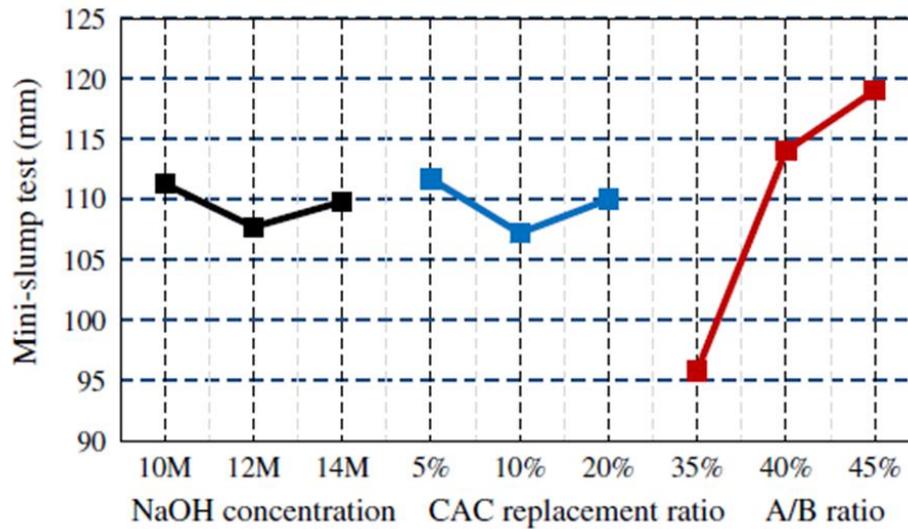


Figure 10. Ouvrabilité de bétons géopolymères : effet de la concentration de la solution activatrice, d'un ciment alumineux (CAC) et du rapport solution activatrice/liant [58].

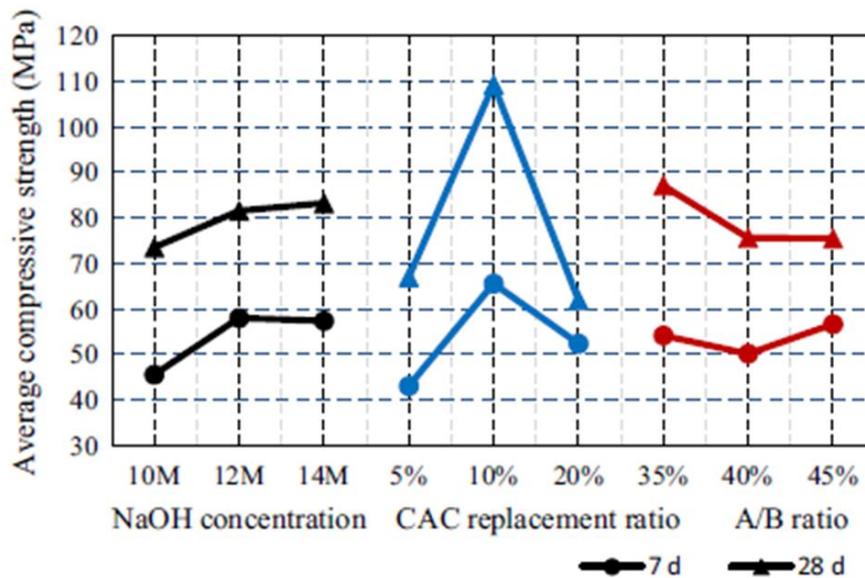


Figure 11. Résistance en compression de bétons géopolymères : effet de la concentration de la solution activatrice, d'un ciment alumineux (CAC) et du rapport solution activatrice/liant[58].

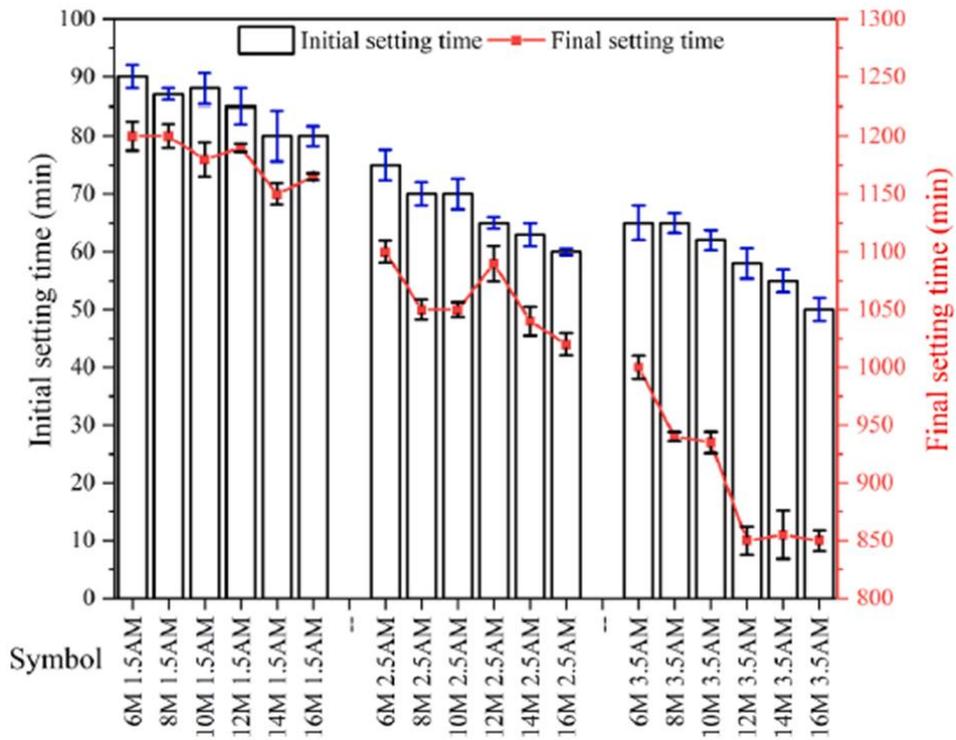


Figure 12. Effet de la solution activatrice sur les temps de prise des pâtes géopolymères [119]

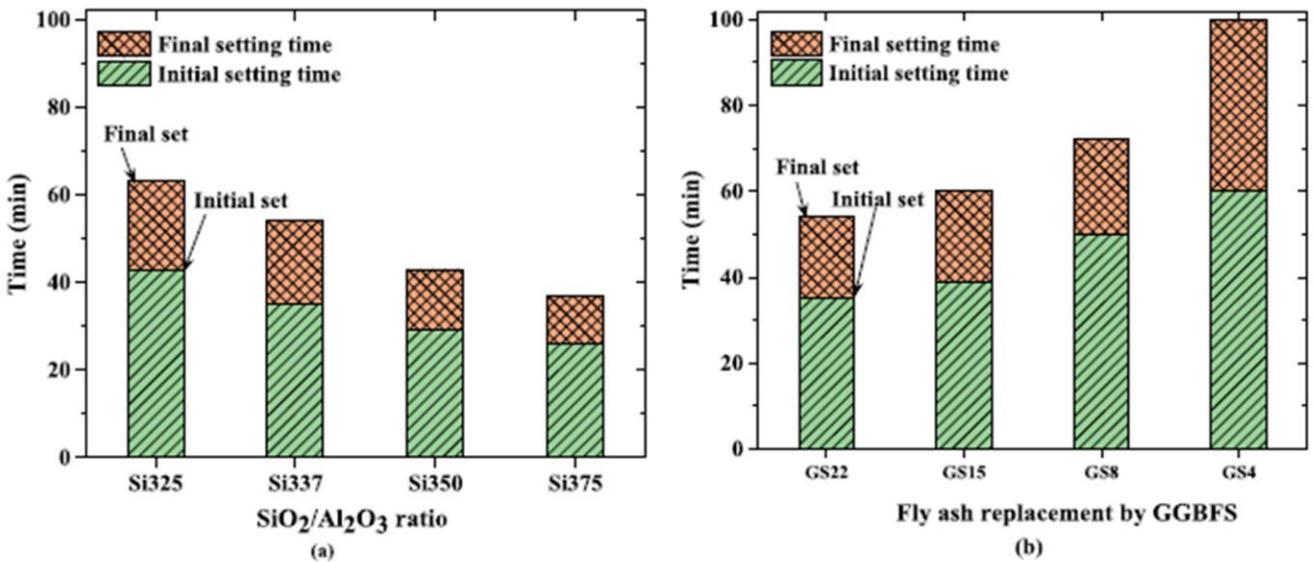


Figure 13. Temps de prise de pâtes géopolymères : effet du ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (à gauche), effet de l'introduction d'un produit calcique (à droite) [120]

6. Résumé et justification de la question de recherche

Les géopolymères représentent une alternative crédible aux bétons à base de ciment hydraulique grâce à leurs atouts du point de vue de leur faible impact environnemental, leur

performances mécaniques ainsi que leur durabilité. Cependant, des défis liés à leur formulation ainsi que des connaissances limitées quant à leur durabilité et leur microstructure constituent aujourd'hui un frein à leur employabilité à grande échelle. De ces défis, la cure thermique apparaît comme le véritable frein compte tenu des enjeux énergétiques et technologiques que cela implique dans le contexte de l'Afrique au sud du Sahara.

Des approches ont émergé tel que l'addition de matériaux calciques dans les systèmes géopolymères dont le précurseur est pauvre en oxydes de calcium. Si cette approche contribue à améliorer les performances mécaniques du matériau géopolymère, ses impacts sur la microstructure et la durabilité sont à élucider. Il est par exemple difficile de répondre aux questions suivantes sur la base des connaissances actuelles disponibles dans la littérature :

- Dans un système de matériaux géopolymères formulés à base de métakaolin et activés par de l'hydroxyde de sodium, lequel des additifs calciques suivants est plus efficace : le CCR, la chaux éteinte, la chaux vive ou le ciment Portland ?
- L'usage de ces matériaux calciques conduit-il aux mêmes résultats d'un point de vue microstructural ? Qu'en est-il de la durabilité ?

Malgré une multitude d'études scientifiques disponible aujourd'hui sur la problématique des géopolymères, l'absence de réponses à ces quelques questions témoignent de la nécessité de conduire des études visant à mieux comprendre ces matériaux prometteurs.

La présente étude se propose de formuler un béton géopolymère avec une cure à température ambiante dans le contexte de l'Afrique sub-saharienne à partir d'argile kaolinique calcinée et d'en étudier spécifiquement les comportements physique, mécanique, microstructural ainsi que la durabilité. Afin de promouvoir la cure ambiante de ces bétons géopolymères, des portions d'argiles calcinées sont substituées par des matériaux calciques localement disponibles tels que le CCR, la chaux éteinte, la chaux vive et le ciment Portland.

CHAPITRE 2 : MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES

Le présent chapitre sera consacré à la présentation des matériaux de base, des matériels et des méthodes expérimentales utilisés pour la formulation et la caractérisation des bétons et liants géopolymères à base de métakaolin.

1. Présentation et préparation des matériaux de base

1.1. Préparation de l'aluminosilicate : le métakaolin

L'aluminosilicate utilisé dans cette étude est une argile kaolinique calcinée que nous appellerons métakaolin (MK) par la suite. L'argile a été prélevée à Saaba (une localité périphérique de la ville de Ouagadougou au Burkina Faso) dans une carrière à ciel ouvert (aux coordonnées 12°22'44,9"N 1°24'38,1"W) comme illustré à la Figure 14.



Figure 14. Aperçu de la carrière d'extraction de l'argile kaolinique

L'argile ainsi prélevée à la carrière a été préalablement séchée, broyée dans un broyeur à disque planétaire de type RETSCH RS 200, tamisée à 80 μm puis calcinée à 700 °C pendant 3 heures. La vitesse de montée lors de la calcination de l'argile est de 10 °C/min jusqu'à 700 °C. Cette température est ensuite maintenue constante pendant 3 h. Le refroidissement s'est ensuite fait

lentement jusqu'à la température ambiante. Après calcination, le MK prend une coloration légèrement plus rougeâtre que l'argile non calcinée comme illustrée à la Figure 15.



Figure 15. Aspect visuel de l'argile brute (à gauche) et de l'argile calcinée (à droite)

1.2. Produits calciques de substitution

1.2.1. Résidus de carbure de calcium (CCR)

Le CCR a été récupéré sur le site d'entreposage d'une entreprise de la place (BIG) en tant que déchet industriel exposé à l'air libre. L'entreprise en question est spécialisée dans la production de l'acétylène et le CCR constitue son déchet industriel majeur. Lorsqu'il est récupéré, le CCR se présente comme des grumeaux plus ou moins compacts. Il est grossièrement concassé à l'aide d'un marteau, séché au soleil, broyé et tamisé au tamis 80 μm puis entreposé dans des récipients à l'abri de toute contamination. Le CCR tamisé se présente comme une poudre grisâtre comme illustré à la Figure 16.



Figure 16. Aperçu de la poudre de CCR tamisée à 80 μm

1.2.2. Chaux vive (QLM)

La chaux vive QLM provient du marché local où elle est couramment utilisée pour la réalisation de certaines couches de peinture dans les constructions à usage d'habitation. Elle est conditionnée sous forme de granulés blanchâtres plus ou moins grossiers (diamètre compris entre 10 et 50 mm) dans des boîtes plastiques de 20 kilogrammes à l'abri de toute humidité (Figure 17). Ces granulés sont préalablement cassés à l'aide d'un marteau métallique en de petits morceaux pouvant entrer dans le dispositif du broyeur électrique à disque planétaire de type RETSCH_RS_200. Le broyage s'effectue à 700 t/min pendant 2 minutes. La poudre obtenue est ensuite tamisée à 80 μm et entreposée dans des récipients fermés à l'abri de toute contamination.



Figure 17. Chaux vive : boîte de conditionnement (à gauche) ; granulés de chaux vive (centre) ; chaux vive broyée (droite)

1.2.3. Chaux éteinte (SLM)

La chaux éteinte SLM est obtenue par l'hydratation complète de la chaux vive QLM. Le processus d'hydratation consiste à introduire de l'eau sur les granulés de chaux vive jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de réaction exothermique qui se dégage. Elle est ensuite laissée dans l'eau pendant 24 h pour s'assurer de l'hydratation complète des particules de chaux vive. La pâte recueillie est ensuite séchée à l'étuve à 105 °C pour éliminer l'humidité qu'elle contient. S'en suit alors le broyage dans le broyeur à disque planétaire à 700 t/min pendant 2 minutes. La poudre recueillie est ensuite tamisée à 80 µm puis entreposée dans des récipients à l'abri de toute contamination.

1.2.4. Ciment ordinaire (OPC)

Le ciment utilisé (OPC) est un CEM-II/B-M (P-L) 42,5N appartenant à la classe de résistance 42,5 MPa. C'est un ciment composé contenant un mélange de calcaire et d'une pouzzolane naturelle. Il est produit par CIMBURKINA, une entreprise cimentière de la place. Il est conditionné dans des sacs de 50 Kg comme illustré à la Figure 18. Le ciment se présente déjà comme une poudre grisâtre foncée très fine et n'a donc pas subi aucun broyage ni tamisage complémentaire à l'inverse des autres produits calciques. Bien que le ciment Portland de type I permette d'obtenir des performances mécaniques supérieures, il est peu disponible dans la zone d'étude, car réservé à des projets spécifiques. Étant donné l'utilisation généralisée du ciment Portland de type II dans le secteur de la construction locale, cette étude se concentre sur ce dernier afin de faciliter la transposition des résultats aux pratiques constructives de la zone d'étude. En outre, contrairement aux ciments de type I, les ciments de type II contenant des pouzzolanes naturelles telles que le métakaolin peuvent contenir une quantité significative de SiO₂, pouvant potentiellement contribuer au processus de géopolymérisation.



Figure 18. Aperçu du type de ciment (OPC) utilisé

1.3. Préparation de la solution activatrice

La solution alcaline est de l'hydroxyde de sodium de concentration 12M. Elle est obtenue par dissolution de cristaux de NaOH de degré de pureté 99% dans de l'eau distillée 24 h avant son utilisation. Les cristaux de soude caustique de couleur blanchâtre sont conditionnés dans des sacs de 25 kg provenant de Chine (Figure 19).



Figure 19. Aperçu des cristaux de soude caustique

La Figure 20 présente la cinétique de dissolution des granulés de soude caustique dans de l'eau à température ambiante de $30 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ à une concentration de 480 g/l (12M).

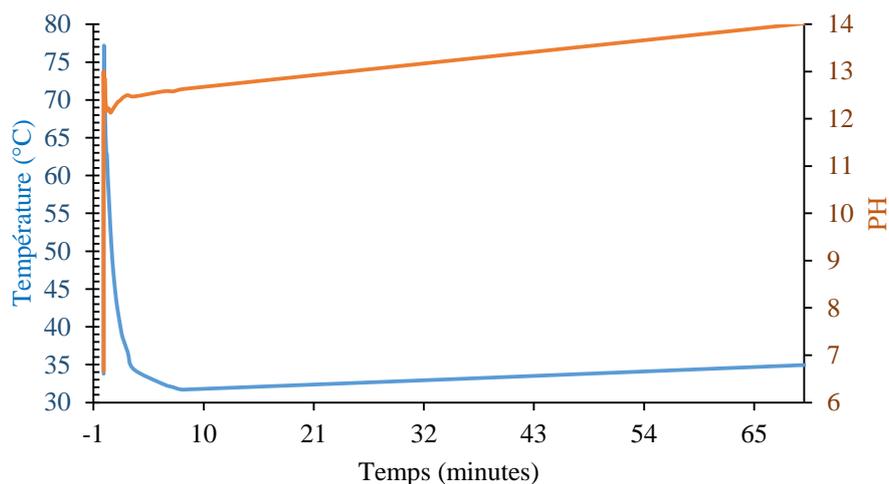


Figure 20. Cinétique de la dissolution de la soude caustique dans l'eau (480 g/l) à température ambiante 30 ± 5 °C

Sur la Figure 20, on observe une instabilité du pH dans les premières minutes, suivie par un accroissement graduel de ce dernier au cours du temps. La température de la solution atteint pratiquement 78 °C aux premiers instants de la dissolution. Cette température élevée pourrait engendrer des risques de brûlures pour les opérateurs si cette solution devait être utilisée immédiatement en l'état. Ceci constitue l'une des raisons pour lesquelles il est préconisé une utilisation de la solution activatrice 24 h après sa préparation. Par ailleurs, la lenteur dans le processus de la dissolution complète pour certains types de cristaux de NaOH expliquerait aussi la nécessité de préparer la solution d'hydroxyde de sodium 1 jour avant son utilisation.

1.4. Les granulats

La Figure 21 et Tableau 3 présentent respectivement les analyses granulométriques et les caractéristiques des granulats, notamment les masses volumiques et les coefficients d'uniformité ainsi que l'équivalent sable.

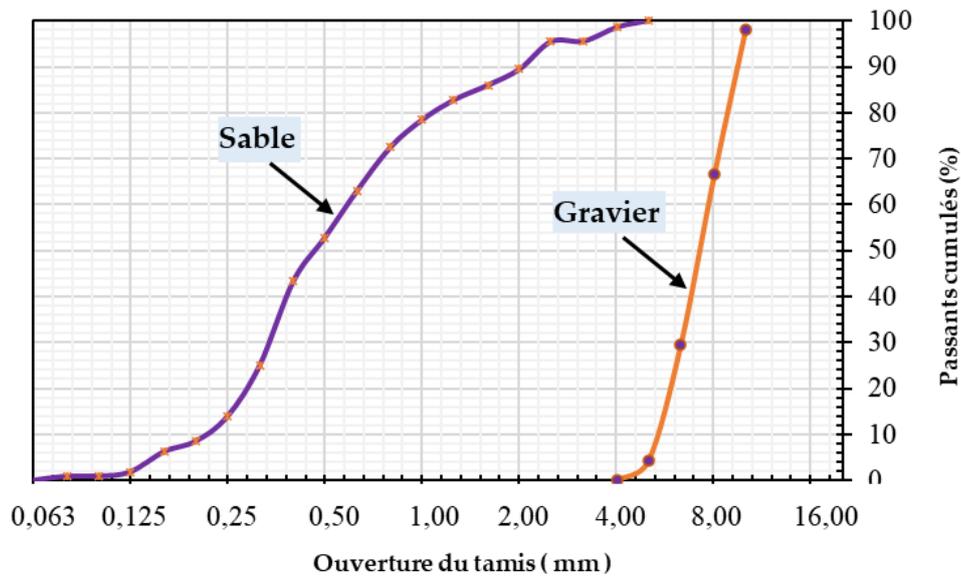


Figure 21. Analyse granulométrique des granulats

Tableau 3. Propriétés physiques des granulats

Propriété	Sable	Gravier
Coefficient d'uniformité (CU)	D60 = 0,602 mm	D60 = 7,673 mm
	D10 = 0,209 mm	D10 = 5,188 mm
	CU = 2,9	CU = 1,5
Masse volumique apparente (g/cm ³)	1,55 ± 0,01	1,47 ± 0,01
Masse volumique absolue (g/cm ³)	2,63 ± 0,01	2,71 ± 0,01
Equivalent sable	90	

Le sable utilisé est un sable naturel local prélevé dans un lit de rivière à Ouagadougou, de granulométrie 0/5 et de module de finesse 2,28. L'analyse granulométrique présentée à la Figure 21 montre que le sable a une granulométrie étalée ce qui le rend particulièrement adapté pour la fabrication de bétons. Le sable caractérisé par un équivalent sable de 90, est exempt de toute contamination argileuse et répond aux critères de propreté requis pour la fabrication de bétons structuraux.

Le gravier utilisé a été obtenu auprès de commerçants locaux se fournissant auprès d'une entreprise de la place spécialisée dans le concassage et la commercialisation de granulats de

granite. Le gravier a été tamisé afin d'obtenir des granulats de classe 5/10 comme illustré à la Figure 21. Le gravier présente une granulométrie serrée caractérisée par un coefficient d'uniformité inférieur à 2.

2. Formulation, fabrication et cure des bétons géopolymères

2.1. Formulation des bétons

A défaut d'avoir une méthode de formulation clairement définie comme dans le cas des bétons hydrauliques où l'on peut déterminer précisément la composition d'un béton en fonction des performances recherchées, différentes approches sont adoptées pour la formulation des géopolymères dans la littérature. Toutefois, l'approche la plus courante consiste à déterminer, dans une démarche d'optimisation, la quantité des différents constituants à savoir la concentration molaire de la solution alcaline, le ratio molaire entre solution activatrice et quantité de poudre d'aluminosilicate, la taille des agrégats et autres [80], [121]. Ces différentes études ont établi des bases sur lesquelles se reposent la plupart des récentes études sur la formulation de matériaux géopolymères. De ces études, il ressort généralement qu'une proportion d'au moins 20% de liant serait la mieux indiquée pour l'obtention de bonnes performances d'un point de vue rhéologique et mécanique [122]. La présente étude adopte une formulation adaptée de récentes études [64], [123]. Le Tableau 4 présente les masses des matériaux de base utilisés pour la formulation des bétons géopolymères en fonction de la nature des additions calciques.

Tableau 4. Composition des bétons

Matériaux (kg/m ³)	100MK	5X	10X	15X	20X	25X
Métakaolin (MK)	350	332,5	315	297,5	280	262,5
X ∈ {CCR ; SLM ; QLM}	0	17,5	35	52,5	70	87,5
Cristaux NaOH	126	126	126	126	126	126
Eau	229	229	229	229	229	229
Sable	723	723	723	723	723	723
Gravier	958	958	958	958	958	958

2.2. Fabrication des bétons

La première étape de la fabrication des bétons consiste à mélanger ensemble les granulats (gravier + sable) ainsi que le précurseur (MK+X) où X désigne le produit calcique CCR, QLM, SLM ou OPC. Le taux de substitution du métakaolin par les produits calciques varie de 5% par palier jusqu'à l'atteinte du taux optimal d'un point de vue des performances mécaniques. Selon plusieurs études, ce taux varie en fonction du produit calcique employé.

Après homogénéisation du mélange, la solution d'hydroxyde de sodium est ajoutée progressivement pendant que le malaxage se poursuit dans un malaxeur électrique (Figure 22). Le temps de malaxage est de cinq minutes suivies de la détermination de l'ouvrabilité des différents bétons. Cette approche de fabrication a été adoptée dans de nombreuses études sur les bétons géopolymères [119], [123].



Figure 22. Malaxeur utilisé (à gauche) ; aspect des bétons à l'état frais (droite)

La mise en place dans les moules prismatiques (40 mm × 40 mm × 160 mm) et cylindriques (Ø 50 mm × H 100 mm) s'est faite avec une table à choc en deux couches de 60 coups chacune. Le démoulage des bétons se fait 24 h après la prise. Le temps de prise considéré correspond au temps de fin de prise observé sur l'appareil de VICAT que nous présenterons dans la section portant sur la caractérisation des bétons à l'état durci.

2.3. Conservation des éprouvettes

Les éprouvettes sont conservées au laboratoire et recouvertes d'une bâche (Figure 23) pour limiter les déperditions d'eau jusqu'à la date de maturation souhaitée (7, 14, 28 et 90 jours). La température moyenne et l'humidité relative moyenne sous la bâche d'entreposage sont respectivement de 30 °C et 50% représentant l'ambiance hygrothermique de la ville de Ouagadougou.



Figure 23. Aperçu de l'ambiance de maturation des bétons

3. Formulation et cure des pâtes géopolymères

Les pâtes géopolymères sont formulées et destinées aux analyses microstructurales. Elles sont formulées de la même façon que les bétons géopolymères décrits dans la section précédente à l'exception des granulats ainsi que les moules utilisés pour leur mise en place. En effet, après malaxage de la pâte géopolymère constitué uniquement de métakaolin et éventuellement du produit calcique de substitution, les pâtes sont moulées dans des boîtes cylindriques (Figure 24) de dimension (Φ 30 mm \times H 60 mm). La portion de la solution activatrice étant constante, toutes les pâtes formulées se retrouvent sur la même ligne correspondant au ratio MK/NaOH de 0,5 sur le diagramme pseudo-ternaire présenté à la Figure 25.



Figure 24. Aperçu des moules contenant les liants géopolymères

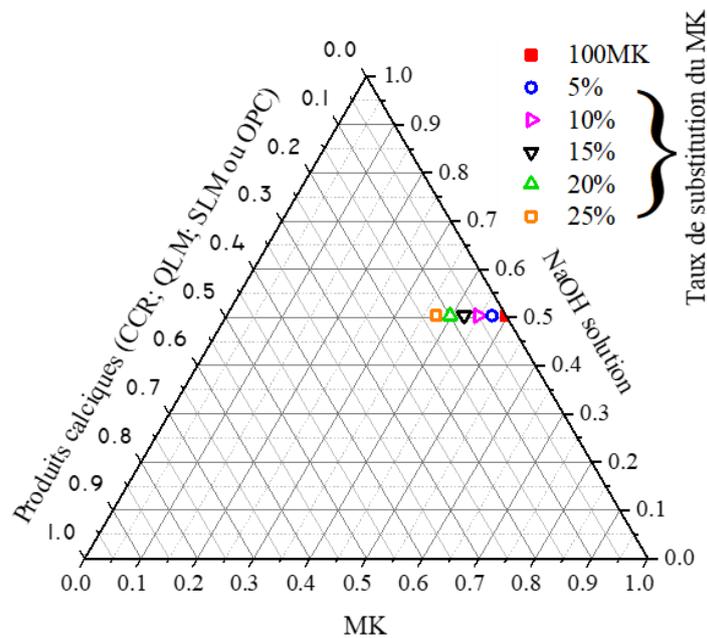


Figure 25. Diagramme ternaire (MK ; NaOH ; produits calciques) des pâtes géopolymères

4. Méthodes de caractérisation des matières premières et des liants géopolymères

4.1. Composition chimique

La détermination de la teneur en oxydes des matériaux a été réalisée par spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-OES : Inductively Coupled Plasma and Optical Emission Spectroscopy) en utilisant l'équipement Optima TM 7000 DV ICP-OES équipé du capteur CCD. Les échantillons de granulométrie 80 μm ont été dilués dans l'acide nitrique (HNO_3) concentré à 2% de sorte à obtenir une solution de pH inférieur à 3. La haute température du plasma d'argon (supérieure à 7000 K) garantit une dissociation complète des espèces chimiques, permettant ainsi une quantification précise des éléments. Enfin, une

calcination à 1000 °C a été effectuée afin de déterminer la perte au feu (LOI) des différents matériaux.

4.2. Granulométrie au laser

La granulométrie des matériaux est primordiale à la compréhension de certaines de leurs propriétés. L'analyse granulométrique par diffraction laser est une méthode optique non invasive largement employée pour caractériser la distribution des tailles de particules d'un échantillon, typiquement comprises entre 20 nm et 2 mm. Il est décrit comme l'interaction entre une onde électromagnétique (la lumière laser) et des particules de dimensions comparables à la longueur d'onde incidente. Lorsqu'un faisceau laser monochromatique traverse une suspension diluée de particules, chaque particule diffracte la lumière selon un angle caractéristique de sa taille. Le motif de diffraction ainsi généré est collecté par un ensemble de détecteurs positionnés à différentes distances angulaires du faisceau incident. Un logiciel dédié analyse ensuite le diagramme de diffraction pour en déduire la distribution granulométrique de l'échantillon, en s'appuyant sur des modèles mathématiques appropriés. Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé un granulomètre laser de type Coulter pour déterminer la distribution granulométrique des matériaux. Les matériaux à étudier initialement tamisés à 80 µm ont été dispersés dans de l'eau osmosée afin d'obtenir une suspension homogène.

4.3. Analyses DRX

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) permet de caractériser la structure cristalline des différentes phases minérales d'un matériau. A partir des analyses DRX, l'on peut évaluer la réactivité des matériaux et prédire leurs propriétés mécaniques par un suivi de l'évolution des phases au cours du temps.

Dans le cadre de la présente étude, les identifications minéralogiques des matériaux de base et des composites géopolymères ont été effectuées à l'aide des analyses DRX en utilisant un diffractomètre Brucker D8 Advance (Figure 26), équipé d'une source de rayonnement (Cu K α = 1,54056) et un monochromateur en graphite. Les échantillons, préalablement broyés pour passer totalement au tamis de 80 µm, ont été déposés sur un porte-échantillon rotatif. Les diffractogrammes ont été enregistrés sur un domaine angulaire de 4° à 70° avec un pas de 0,04°

et un temps d'acquisition par pas de 2 secondes. L'identification des phases cristallines a été réalisée par comparaison des diffractogrammes expérimentaux avec la base de données PDF de l'ICDD à l'aide du logiciel EVA.



Figure 26. Diffractomètre Bruker D8 Advance

4.4. Analyse Infrarouge

La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) permet d'obtenir des informations détaillées sur la composition et la structure des composants d'un matériau. La spectrométrie infrarouge peut révéler la présence de différents groupes fonctionnels tels que les carbonates, les hydroxydes, les silicates qui sont caractéristiques des différentes phases dans le matériau. Le suivi de l'évolution des spectres infrarouges au cours du temps peut ainsi permettre d'évaluer la réactivité des matériaux.

Dans la présente étude, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été utilisée en complément de la diffraction des rayons X pour caractériser la minéralogie des matériaux. Les spectres FTIR, obtenus sur des poudres de granulométrie 80 μm à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer UATR1 Frontier (Figure 27), ont permis d'identifier les différentes espèces minérales présentes grâce à leurs caractéristiques vibrationnelles (élongations et déformations de liaisons). Les résultats ont été confrontés aux données bibliographiques pour l'identification des différentes phases présentes dans le matériau.



Figure 27. Spectromètre PerkinElmer UATR1 Frontier

4.5. Analyse au microscope électronique à balayage (MEB/EDS)

L'analyse au microscope électronique à balayage couplé avec un spectromètre à dispersion d'énergie permet de caractériser de manière précise la microstructure et la composition chimique d'un matériau ou d'un composite à l'échelle micrométrique. Elle permet d'observer dans certains cas la croissance des produits de réaction dans la matrice des matériaux analysés et de prédire ou expliquer leur comportement mécanique. Le MEB permet non seulement de distinguer les différentes phases minérales mais également d'évaluer leur répartition. Enfin, le MEB permet d'analyser les défauts ou des singularités tels que les pores, les microfissures, les inclusions présentes dans la matrice des matériaux permettant ainsi de se projeter sur la durabilité de ces matériaux analysés. Le MEB permet d'obtenir des images en haute résolution de la surface des échantillons tandis que l'EDS (Spectrométrie à dispersion d'énergie des rayons X) fournit des informations sur la composition chimique de la zone analysée.

Dans la présente étude, les observations microscopiques des liants géopolymères ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) de type JEOL JSM-6700F équipé d'un système complet de microanalyse (détecteur EDS : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) (Figure 28a) pour l'analyse chimique et la cartographie de l'interface des échantillons. Il a permis d'estimer les proportions massiques des oxydes sur les sections polies des matériaux préalablement métallisés (Figure 28b), d'estimer l'homogénéité et la répartition des différents constituants. Les analyses microscopiques sur les surfaces fracturées ont permis quant à elles de révéler l'aspect et l'orientation préférentielle des microfissures des matériaux et de faire un focus sur des singularités présentes dans les interfaces de rupture dans la matrice des matériaux.

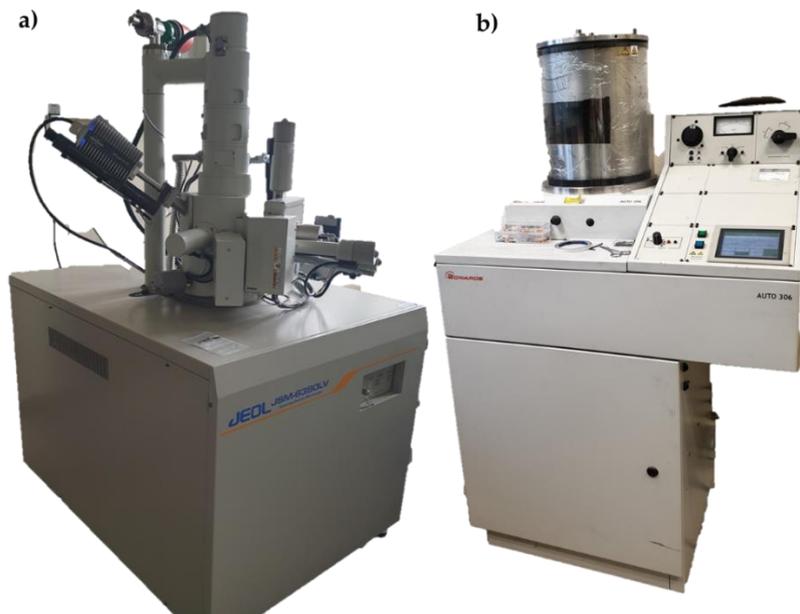


Figure 28. Microscope électronique à balayage (a) ; Dispositif de métallisation des échantillons (b)

4.6. Analyses thermogravimétriques ATG/DTG

L'analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à sa dérivée (DTG) permet de déterminer la composition et la stabilité thermique des matériaux. En analysant les résultats des analyses ATG, l'on peut déterminer la teneur en eau (eau libre et eau chimiquement liée) d'un matériau, les phases de décomposition des différents composés tels que les carbonates, la portlandite ou autres à travers la mesure de la perte de masse à différentes températures. L'analyse de ces différents événements thermiques à travers l'analyse ATG/DTG permet de recueillir des informations pouvant renseigner sur la formation et l'évolution des produits de réaction dans la matrice des matériaux analysés.

Dans la présente étude, une analyse thermogravimétrique (ATG) a été effectuée sur des matériaux de base et les composites géopolymères. Les échantillons (60-70 mg) ont été placés dans des creusets en aluminium et chauffés de l'ambiante à 1050 °C à une vitesse de 10 °C/min sous atmosphère d'argon. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'une thermobalance METTLER TOLEDO couplée à un système d'acquisition de données HP 34970A (logiciel STAR v.15).

4.7. Analyse de microcalorimétrie

L'analyse de microcalorimétrie isotherme permet d'étudier l'hydratation et la cinétique de durcissement des matériaux. L'objectif principal consiste à mesurer la chaleur dégagée lors des réactions au cours des différentes phases de durcissement du matériau. En suivant l'évolution de la chaleur dégagée en fonction du temps, on peut identifier les différents stades ainsi que les vitesses de réactivité des matériaux. L'analyse de microcalorimétrie isotherme a également l'avantage de faciliter l'étude de l'effet de la température sur la cinétique des réactions au cours du durcissement du matériau. Toutes ces informations recueillies permettront de comprendre les mécanismes de durcissement des matériaux, d'optimiser leurs formulations et de prédire leurs performances.

Dans la présente investigation, une étude calorimétrique isotherme, réalisée à l'aide d'un appareil TAM Air à seize canaux (Figure 29), a été menée pour suivre l'évolution des flux thermiques associés aux réactions de géopolymérisation à l'intérieur des pâtes géopolymères. Les pâtes géopolymères ont été introduites dans les entrées du calorimètre juste après leur malaxage manuel. Les échantillons ont été placés en conditions isothermes à 30 °C pendant 100 heures, afin de simuler les conditions réelles de durcissement des bétons géopolymères. L'eau a été introduite dans les voies étalons du calorimètre et a servi de référence pour l'estimation des flux thermiques. Pour des besoins d'optimisation, seules les pâtes correspondantes aux formulations optimales ont été analysées au microcalorimètre.



Figure 29. Dispositif de l'analyse microcalorimétrique

5. Méthodes de caractérisation physicomécanique et évaluation de la durabilité des bétons géopolymères

5.1. Caractérisation à l'état frais

5.1.1. Détermination de l'ouvrabilité

L'ouvrabilité du béton a été déterminée par la mesure de l'affaissement au mini-cône d'Abrams conformément à la norme française NF EN 12350-2 avril 2012 [124]. Le dispositif de détermination de l'ouvrabilité des bétons est illustré à la Figure 30.



Figure 30. Dispositif de mesure de l'ouvrabilité (affaissement) du béton frais

5.1.2. Détermination du temps de prise

Le temps de début de prise est un paramètre essentiel permettant de définir l'intervalle de temps entre le moment où le béton a été malaxé et le moment où débute son durcissement. Parallèlement, le temps de fin de prise correspond à l'intervalle de temps entre le malaxage et le moment où le béton a totalement durci. En pratique, le béton doit pouvoir conserver sa consistance entre le malaxage et le moment de sa mise en place.

La détermination du temps de prise s'effectue sur les pâtes du liant par l'appareil de Vicat automatique. En considérant le temps zéro comme le moment où la solution activatrice est mise en contact avec la poudre d'aluminosilicate, le temps de début de prise est le temps écoulé entre ce temps zéro et le temps auquel la distance entre l'aiguille et la plaque de base est de (6 ± 3) mm. Le temps de fin de prise correspond au temps écoulé entre ce temps zéro et le temps au bout duquel l'aiguille de l'appareil Vicat ne pénètre pour la première fois que de 0,5 mm

dans l'éprouvette. Dans la pratique, le temps de fin de prise correspond à l'instant où le dispositif cesse de laisser une trace sur l'éprouvette et est déterminé avec précision par des intervalles de temps réduits (environ 10 minutes) entre les pénétrations à l'approche de la fin de prise. Le dispositif de mesure des temps de prise est illustré à la Figure 31.



Figure 31. Appareil de VICAT automatique

5.1.3. Détermination de la température des bétons

La mesure de la température des bétons fraîchement fabriqués pourrait constituer une base de données permettant de comprendre l'efficacité d'une addition (de produit calcique) par rapport à une autre en prélude des essais de microcalorimétrie. En effet, les différents produits calciques peuvent générer des quantités de chaleur différentes dans le béton géopolymère. Par ailleurs, la chaleur générée peut également varier selon la quantité de produit calcique employée. La mesure de la température des bétons fraîchement fabriqués s'avère donc importante. Le dispositif de mesure est illustré à la Figure 32.



Figure 32. Dispositif de mesure de la température des bétons après malaxage

Il est constitué d'un thermomètre électronique de type CHECKTEMP °C comportant une aiguille métallique immerisible. La collecte des données se fait entre 3 à 5 minutes après le malaxage.

5.1.4. Détermination de la masse volumique apparente à l'état frais

La masse volumique apparente à l'état frais est un paramètre permettant d'évaluer le rendement volumique des différentes formulations. C'est également une donnée permettant aux ingénieurs d'avoir une idée précise du poids du béton frais et d'adapter les dispositifs de coffrage et d'étaisage en conséquence. Le dispositif de mesure de la masse volumique apparente du béton frais est illustré à la Figure 33.



Figure 33. Dispositif de mesure de la masse volumique apparente des bétons à l'état frais

Un contenant métallique de volume $V(m^3)$ et de masse $M_0(Kg)$ connus est rempli avec le béton frais puis compacté sur une table à choc pour éliminer les vides. La masse du contenant rempli du béton frais $M_b(kg)$ est ensuite déterminée en utilisant une balance électrique. La masse

volumique apparente du béton frais est obtenue en rapportant la masse réelle ($M_b - M_0$) du béton par le volume du contenant métallique comme indiqué dans l'équation suivante :

$$\rho = \frac{M_b - M_0}{V} \quad (9)$$

5.2. Caractérisations à l'état durci

5.2.1. Essai Pundit

L'objectif de l'essai Pundit est d'évaluer de manière non destructive les propriétés mécaniques du béton in situ. Le dispositif expérimental utilisé est illustré sur la Figure 34. L'appareil émet une impulsion ultrasonore qui se propage à travers le matériau et est captée par un récepteur. Le temps de trajet de l'onde est mesuré et permet de calculer la vitesse de propagation V connaissant les dimensions de l'échantillon à tester. Le module d'élasticité dynamique, indicateur de la rigidité du matériau, peut être relié à la vitesse des pulsations ultrasoniques à travers le matériau, à la masse volumique et au coefficient de Poisson de l'échantillon mis à l'épreuve [125]. Le coefficient de Poisson, qui exprime le rapport entre les déformations latérales et longitudinales, est généralement compris entre 0,15 et 0,30 pour les bétons, selon leur résistance à la compression. Dans le cadre de cette étude, il sera uniquement question de l'estimation des vitesses des pulsations ultrasoniques traversant les matériaux.

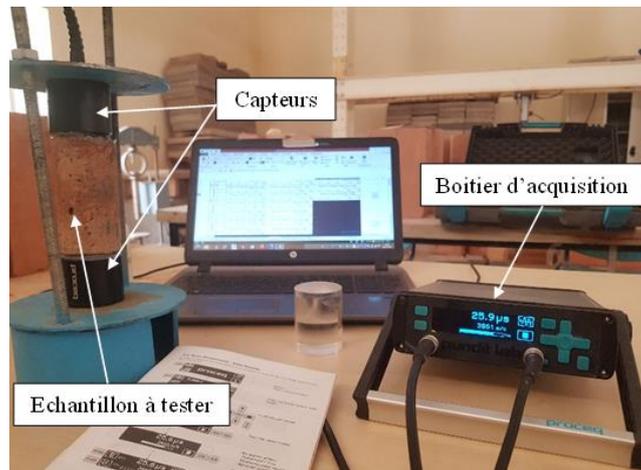


Figure 34. Dispositif de l'essai pundit

5.2.2. Evaluation de la résistance mécanique

L'évaluation des résistances mécaniques a été faite en compression et en flexion. L'essai de compression a pour but de déterminer la capacité d'un matériau béton à résister à des efforts

de compression suivant les prescriptions de la norme NF EN 12390-3 [126]. Des éprouvettes de forme spécifiée sont soumises à une charge axiale croissante jusqu'à rupture. La résistance à la compression (en MPa) est calculée comme le quotient de la charge de rupture P (en N) par la surface de la section transversale S de l'éprouvette (en mm^2). Pour assurer des conditions d'essai reproductibles, la vitesse de chargement est fixée à $0,5 \pm 0,2$ MPa/s (0,98 kN/s).

L'essai de flexion trois points est une méthode d'évaluation de la résistance à la flexion des matériaux fragiles tels que le béton. Il consiste à soumettre une éprouvette prismatique à une sollicitation de flexion pure en appliquant une charge concentrée au tiers de sa portée. La rupture de l'éprouvette se produit généralement en flexion, permettant ainsi de déterminer la résistance à la flexion caractéristique du matériau.

La résistance à la flexion F_f (en MPa) est calculée à partir de la charge de rupture F (en N), de la portée de l'éprouvette l (mm) et de ses dimensions géométriques (section S (en mm^2), hauteur h (en mm)) selon la relation suivante :

$$F_f = \frac{3Fl}{2Sh} \quad (10)$$

La détermination du module élastique des bétons a été effectuée selon le processus illustré à la Figure 35 selon les prescriptions normatives [127]. Une première étape consiste à déterminer la charge maximale admissible, notée R_{\max} , que l'échantillon peut supporter avant sa rupture. Cette valeur de référence servira de base à l'établissement d'un protocole de sollicitations cycliques. Le protocole expérimental consiste en l'application de cycles de chargement répétés. Chaque cycle comprend deux phases distinctes : une phase de chargement durant laquelle la charge appliquée est augmentée jusqu'à atteindre 30% de R_{\max} , maintenue constante pendant 20 secondes, suivie d'une phase de déchargement où la charge est réduite à 10% de R_{\max} et maintenue pendant 20 secondes supplémentaires. Ce cycle de chargement est répété au moins deux fois. À l'issue du deuxième cycle, une nouvelle phase de chargement est initiée jusqu'à atteindre à nouveau 30% de R_{\max} . C'est à partir de la portion linéaire de la courbe contrainte-déformation obtenue lors de cette dernière phase de chargement que le module d'élasticité est déterminé. Ce paramètre, représentant la rigidité du matériau, est obtenu en calculant la pente de la droite tangente à la courbe à l'origine de cette phase linéaire. Les vitesses de montées et de descente sont fixées à $0,5 \pm 0,2$ MPa/s (0,98 kN/s).

$$E = 0,2 * \frac{R_{max}}{\epsilon_{30} - \epsilon_{10}} \quad (11)$$

Où :

- R_{max} représente la résistance maximale en compression (en MPa) ;
- ϵ_{30} et ϵ_{10} représentent respectivement les déformations longitudinales relatives des éprouvettes à 30% et 10% de la force R_{max} .

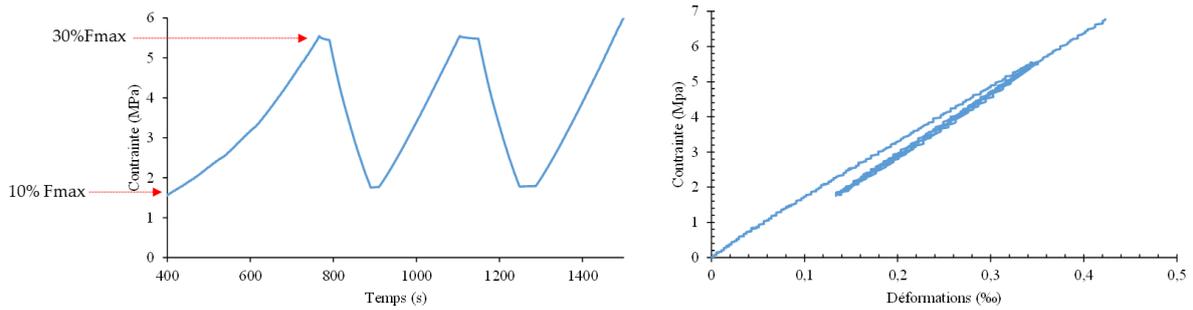


Figure 35. Illustration des chargements cycliques pour la détermination du module élastique des bétons

Dans le cadre de cette étude, les essais de résistance en compression ont été réalisés sur des éprouvettes cylindriques (Φ 50 mm \times H 100 mm) et prismatique (40 mm \times 40 mm \times 160 mm). Les capteurs LVDT permettant de collecter les déformations longitudinales des éprouvettes ont été disposés au tiers-central de l'éprouvette. L'évaluation de la résistance en flexion a été réalisée sur des éprouvettes prismatiques (40 mm \times 40 mm \times 160 mm). Les dispositifs des essais mécaniques sont illustrés à la Figure 36.



Figure 36. Dispositif des essais mécaniques : capteurs LVDT (a) ; Presse hydraulique (b) ; flexion 3 points (C)

5.3. Etude de la durabilité des bétons géopolymères

La détermination des indicateurs de durabilité a été effectuée à l'aide des essais d'absorption capillaire, de la mesure de la porosité accessible à l'eau, des cycles de mouillage-séchage, de la résistance aux attaques acides et de la résistance aux hautes températures.

5.3.1. Essai d'absorption capillaire

La capacité d'un matériau à absorber l'eau par capillarité, sans pression externe, dépend directement de la taille du matériau, de la forme des pores et de leur interconnexion. Cet essai mesure le taux d'absorption d'eau par capillarité de spécimens de béton, avec une seule surface en contact avec l'eau. L'essai est réalisé à 20 °C, en évitant l'évaporation, sur des spécimens préalablement séchés. Ils sont immergés à une hauteur maximale de 1 à 2 cm. À différents intervalles sur une période de 24 heures, les échantillons sont retirés du récipient, essuyés avec une éponge humide, pesés, puis remis dans le récipient.. Le coefficient d'absorption capillaire est défini par l'équation suivante :

$$C_a = \frac{M_t - M_i}{A} \quad (12)$$

Où :

- C_a est le coefficient d'absorption capillaire (kg/m²) ;
- M_t est la masse de l'échantillon à un moment donné (kg) ;
- M_i est la masse initiale de l'échantillon (kg) ;
- A est la surface de la section transversale de l'échantillon (m²).

5.3.2. Mesure de porosité accessible à l'eau

La porosité est un paramètre crucial influençant la durabilité et les propriétés mécaniques du béton. Elle est définie comme le rapport entre le volume des vides et le volume apparent du matériau. La porosité accessible à l'eau est déterminée selon la norme NF P 18-459 d'août 2022. Toutes les opérations sont réalisées dans une salle régulée à une température de 20 ± 5 °C. Les spécimens sont immergés dans l'eau pendant 48 heures, puis les masses hydrostatiques et dans l'air sont mesurées après retrait. La masse sèche est déterminée après séchage à masse constante à 60°C. La masse est supposée constante lorsque deux pesées successives avant et

après un séjour de 24 heures à l'étuve ne diffèrent pas de plus 0.05%. Ces opérations permettent également de déterminer la densité apparente des échantillons. L'équation suivante permet de déterminer la porosité accessible à l'eau (ε) des bétons :

$$\varepsilon = \frac{M_{air} - M_d}{M_{air} - M_w} \times 100 \quad (13)$$

Avec :

- (ε) porosité accessible (%) ;
- M_{air} est sa masse initiale de l'échantillon imbibé pesé dans l'air (g) ;
- M_d est la masse de l'échantillon séché (g) ;
- M_w est la masse de l'échantillon immergé dans l'eau (g).

5.3.3. Impact des cycles de mouillage/séchage

L'impact des cycles de mouillage-séchage a été étudié en mesurant la résistance mécanique résiduelle de spécimens prismatiques en béton soumis à ces cycles. Des études antérieures ont évalué la résistance aux cycles de mouillage-séchage à travers 10 cycles en effectuant le séchage à 60 °C [128]. Dans la présente étude, chaque cycle comprend une immersion totale pendant 24 heures dans une salle régulée à 20 ± 5 °C, suivie d'un séchage de 24 heures à 50 °C. Des chercheurs ont adopté le même mode opératoire lors d'études similaires [29]. Les variations de masse ont été enregistrées après chaque cycle. Un total de 10 cycles a été réalisé avant d'évaluer les résistances résiduelles en flexion et en compression, ainsi que les variations de la vitesse de propagation des ultrasons dans les spécimens de béton.

5.3.4. Attaque acide

La résistance des spécimens de béton à l'attaque acide a été testée avec deux types d'acides : sulfurique et chlorhydrique. Les pertes de masse, les variations de porosité et les résistances résiduelles en compression des échantillons de béton après immersion totale dans des solutions acides ont été évaluées sur des échantillons cylindriques. Après durcissement, les échantillons cylindriques ont été complètement immergés (Figure 37) dans des solutions d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique avec des concentrations volumiques de 0,5 et 1% respectivement, en maintenant un pH de $1 \pm 0,5$ pendant toute la durée de l'essai. Les pertes de masse et les variations de porosité ont été mesurées après 7, 14 et 28 jours d'immersion, ainsi que les résistances résiduelles en compression.



Figure 37. Dispositif de l'essai d'attaque acide

5.3.5. Tenue à haute température

L'évaluation de la résistance à haute température a consisté à soumettre les éprouvettes prismatiques de bétons (40 mm x 40 mm x 160 mm) après maturation à différentes températures cibles. Outre la température ambiante (TA) d'environ 30 ± 5 °C, les températures cibles d'exposition sont 100, 350 et 600 °C conformément aux protocoles adoptés lors d'études antérieures similaires [95]. Les éprouvettes sont maintenues pendant 2 h de temps à la température cible avec une vitesse de montée de 5 °C/min lors du chauffage (Figure 38).

Les paramètres évalués à l'issue de l'exposition à la température cible sont entre autres les changements d'aspects physiques, les pertes de masse, les vitesses de propagation des ondes ultrasonores et les résistances mécaniques résiduelles (compression, flexion).



Figure 38. Disposition des échantillons de béton dans le four pour l'exposition à haute température

Conclusion

Dans un premier temps, ce chapitre a été consacré à la présentation des matériaux et des méthodes expérimentales adoptés pour la caractérisation des matériaux de base, tels que l'argile calcinée, la solution activatrice employée, les produits calciques de substitution ainsi que les granulats qui seront utilisés dans cette étude. Ensuite, la formulation des matériaux composites géopolymères (liants et bétons géopolymères) faisant l'objet de notre étude a été présentée ainsi que les méthodes de caractérisation des bétons géopolymères aux états frais et durci. La dernière partie de ce chapitre a présenté les méthodes et dispositifs mis en place pour évaluer la durabilité et la résistance à haute température des bétons et liants géopolymères. L'ensemble des caractérisations physiques et mécaniques a été réalisé au Laboratoire LEMHaD de l'Institut 2iE, tandis que les caractérisations microstructurales ont été réalisées au laboratoire LMDC de l'INSA Toulouse.

Dans une démarche d'étude préliminaire, le chapitre suivant discutera des conditions de conservation/maturation des bétons et liants géopolymères dans le contexte du climat subsahélien. Ces conditions, définies sur la base des résultats de ces études préliminaires, constitueront le socle des chapitres suivants, qui s'intéresseront à l'effet des différentes additions calciques sur les propriétés physico-mécaniques, microstructurales et la durabilité des bétons géopolymères.

CHAPITRE 3 : ETUDES PRELIMINAIRES : QUELLE TEMPERATURE AMBIANTE DE MATURATION DE BETONS GEOPOLYMERES ADOPTER DANS LE CONTEXTE D'UN CLIMAT SUBSAHELIEN ?

1. Introduction

La cure ambiante des bétons est un terme qui peut porter à confusion. Certaines recherches ont proposé une approche pour la formulation de géopolymères à température ambiante mais force est de constater que ces conditions dites ambiantes ne tiennent pas compte des réalités climatiques de certaines régions du monde. Les études conduites à température dite ambiante se font majoritairement à 20 °C [129]. Cette température est toutefois très basse comparée aux températures moyennes de certaines régions du globe terrestre. Au Burkina Faso, par exemple, les températures moyennes mensuelles tournent autour de 30 °C [130]. Il serait contre-productif de définir 20 °C comme température ambiante dans ce cas de figure du fait de la forte sensibilité des réactions de géopolymérisation à la température. Le risque pourrait être une inhibition des réactions de géopolymérisation tout en faisant abstraction du fort potentiel thermique de ces pays chauds.

La question qui vient à l'esprit est donc de savoir quelle ambiance thermique de cure adopter pour un béton géopolymère dans le contexte du climat subsahélien ? Autrement dit, quel effet aura une cure à 20 °C par rapport à une cure à 30 °C sur les performances physico-mécaniques d'un béton géopolymère à base de métakaolin (MK) activé par une solution de NaOH de concentration 12M ?

Afin de répondre à cette question, ce présent chapitre vise à évaluer l'effet de deux conditions thermiques de durcissement sur les propriétés physico-mécaniques d'un béton géopolymère à base de métakaolin (MK) contenant des résidus de carbure de calcium (CCR). Le CCR sera utilisé comme produit calcique de substitution du MK afin de favoriser la cure à température ambiante du béton géopolymère. Le choix du CCR comme seul produit calcique dans cette partie de l'étude est pour diverses raisons : bien que de nombreuses études ont tenté d'ajouter

de la valeur au CCR en l'utilisant comme activateur ou substitut dans les géopolymères en raison de sa forte alcalinité, l'effet des températures de durcissement n'a pas encore été suffisamment étudié lorsque le CCR est utilisé dans un système géopolymère [66].

Ainsi, une condition de cure couramment rencontrée dans la littérature (20 °C) sera comparée à une condition de cure plus proche du contexte climatique de la zone d'étude (30 °C). Le démoulage du béton a été effectué 24 heures après la fin de la prise. Le béton a ensuite durci, recouvert de plastique pour limiter la perte d'humidité jusqu'à la date souhaitée, à deux températures différentes (20 °C et 30 °C), qui représentent respectivement la température ambiante minimale et la température ambiante moyenne dans la région étudiée (Ouagadougou). La température de 20 °C a été obtenue dans une salle à température régulée dont la température a été calibrée à 20 °C par un dispositif de refroidissement (climatiseur) sous surveillance quotidienne à l'aide de thermomètre électronique. L'humidité relative mesurée sous la couverture plastique est de l'ordre de $50 \pm 10\%$.

La première partie de ce chapitre sera consacrée aux résultats des caractérisations physico-chimiques des matériaux de base utilisés dans cette étude. Par la suite, les effets de la température de conservation sur les propriétés physiques et mécaniques des bétons géopolymères seront discutés en vue de définir les conditions de maturation qui seront adoptées dans la suite de l'étude.

NB : Cette partie du travail a fait l'objet d'une publication scientifique accessible avec le lien suivant <https://doi.org/10.1557/s43580-023-00572-8>

2. Résultats préliminaires des caractérisations physico-chimiques des matériaux de base

Le Tableau 5 présente la composition chimique des différents matériaux.

L'argile calcinée est majoritairement composée de SiO₂ (54,3%) et de Al₂O₃ (42,7%) à un taux cumulé de 97,0%, avec juste des traces de CaO (< 0,1%). Le CCR est très riche en CaO (60%) avec une perte au feu élevée (33,3%). La chaux vive et la chaux éteinte sont constituées majoritairement de CaO à hauteur de 75% avec une perte au feu élevée (autour de 24%). Le Tableau 5 révèle également que le ciment est majoritairement composé de CaO (54,4%) et de

SiO₂ (22,8%) pouvant potentiellement contribuer aux réactions de géopolymérisation à l'inverse des autres produits calciques qui n'en contiennent que des traces.

Tableau 5. Composition chimique de l'aluminosilicate et des produits calciques

Oxides	MK (%)	CCR (%)	QLM (%)	SLM (%)	OPC (%)
SiO ₂	54,3	3,90	0,27	0,38	22,8
CaO	0,07	60,1	75,5	74,8	54,4
Al ₂ O ₃	42,7	1,72	0,08	0,09	6,64
Fe ₂ O ₃	2,61	0,42	0,03	0,05	4,57
K ₂ O	0,15	0,01	0,01	0,02	0,54
Na ₂ O	0,07	0,04	0,06	0,06	0,53
MgO	0,05	0,17	0,27	0,27	3,10
Mn ₂ O ₃	0,02	0,00	0,00	0,00	0,08
TiO ₂	0,19	0,05	0,00	0,00	0,41
F	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12
SO ₃	0,00	0,28	0,03	0,03	2,42
P ₂ O ₅	0,05	0,02	0,12	0,14	0,45
Cr ₂ O ₃	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
LOI	1,89	33,3	23,6	24,1	3,86

Les résultats des propriétés physiques sont consignés au Tableau 6.

Tableau 6. Propriétés physiques des matériaux

Matériaux	Pycnomètre à Hélium	Blaine	Granulométrie au laser		
	Masse volumique spécifique (g/cm ³)	Surface spécifique (cm ² /g)	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)
Argile brute	2,65	16 465	1,72	13,11	39,33
MK	2,67	18 409	2,00	10,93	38,71
CCR	2,42	8 756	2,53	12,65	39,29
SLM	2,27	14 634	1,78	10,45	28,59
QLM	2,32	25 933	1,51	6,57	18,55
OPC	3,10	3 484	2,29	13,57	36,29

L'analyse des masses volumiques spécifiques indique qu'à l'exception de l'OPC, caractérisé par une masse volumique spécifique de $3,10 \text{ g/cm}^3$, tous les autres produits calciques à savoir le CCR ($2,42 \text{ g/cm}^3$), le SLM ($2,27 \text{ g/cm}^3$), et le QLM ($2,32 \text{ g/cm}^3$) sont moins denses que l'argile calcinée ($2,67 \text{ g/cm}^3$).

Les surfaces spécifiques Blaine sont en général très élevées ($> 15\,000 \text{ cm}^2/\text{g}$) à l'exception du ciment ($\sim 3\,500 \text{ cm}^2/\text{g}$) et du CCR ($\sim 8\,750 \text{ cm}^2/\text{g}$). La calcination de l'argile brute conduit à une légère augmentation de la surface spécifique (de $16\,500$ à $18\,500 \text{ cm}^2/\text{g}$ environ). Parmi les produits calciques, la plus forte surface spécifique est observée pour le QLM ($\sim 26\,000 \text{ cm}^2/\text{g}$) qui est beaucoup plus fin que le SLM ($\sim 14\,600 \text{ cm}^2/\text{g}$). La plupart de ces surfaces spécifiques étant relativement hors du champ de validité de la méthode Blaine ($>10\,000 \text{ cm}^2/\text{g}$), la méthode BET (Brunauer, Emmett, Teller) pourrait s'avérer plus adaptée car elle permet de déterminer la surface spécifique de manière plus absolue, en tenant compte de la microstructure du matériau.

Du point de vue des résultats caractéristiques des analyses granulométriques, on note une légère diminution de la taille des grains de la kaolinite suite à la calcination avec un passage du D50 de $13,11$ à $10,93 \mu\text{m}$. Le plus petit D50 est observé pour QLM ($6,57 \mu\text{m}$) et le plus élevé pour OPC ($13,57 \mu\text{m}$), les D50 du CCR ($12,65 \mu\text{m}$) et du SLM ($10,45 \mu\text{m}$) étant intermédiaires. Le D90 des matériaux est compris entre $18,55 \mu\text{m}$ et $39,33 \mu\text{m}$. Ces analyses révèlent que le QLM est plus fin avec des diamètres D10 et D90 de $1,51 \mu\text{m}$ et $18,55 \mu\text{m}$ respectivement.

Les résultats des analyses granulométriques laser sont présentés Figure 39 pour l'argile et le métakaolin et Figure 40 pour les produits calciques.

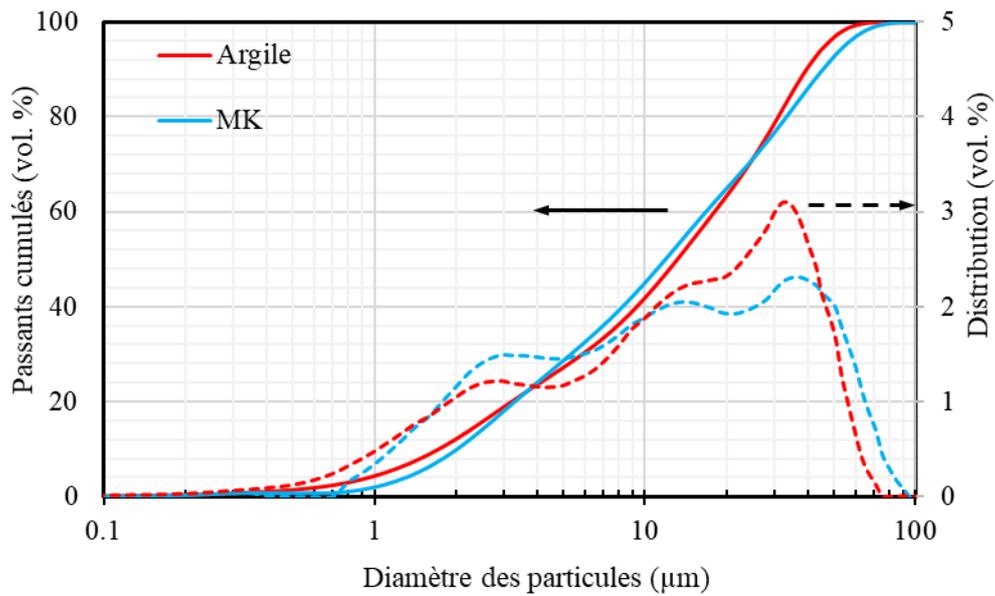


Figure 39. Analyse granulométrique laser de l'argile et du métakaolin

L'analyse granulométrique de l'argile kaolinique brute et du métakaolin (Figure 39) révèle que la calcination n'a pas d'effet significatif sur la distribution granulaire de l'argile. La courbe granulométrique est de type multimodal avec des distributions autour de 2,5, 15 et 38 μm .

Pour les produits calciques (Figure 40), l'analyse des courbes granulométriques indique que le CCR, le SLM, le QLM et l'OPC ont une distribution granulaire de type bimodal.

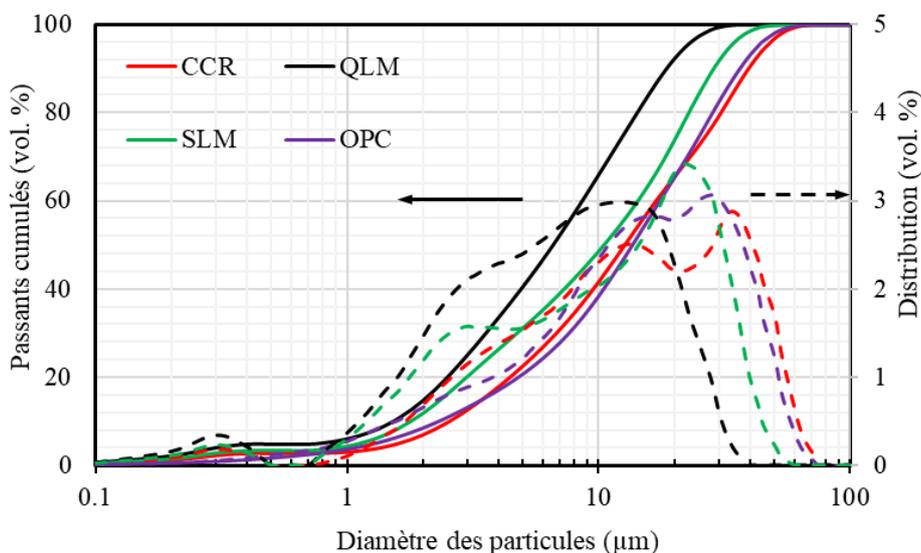


Figure 40. Analyse granulométrique laser des produits calciques (CCR, QLM, SLM et OPC)

Les analyses DRX et infrarouges de l'ensemble des matériaux étudiés sont présentées respectivement à la Figure 41 et Figure 42.

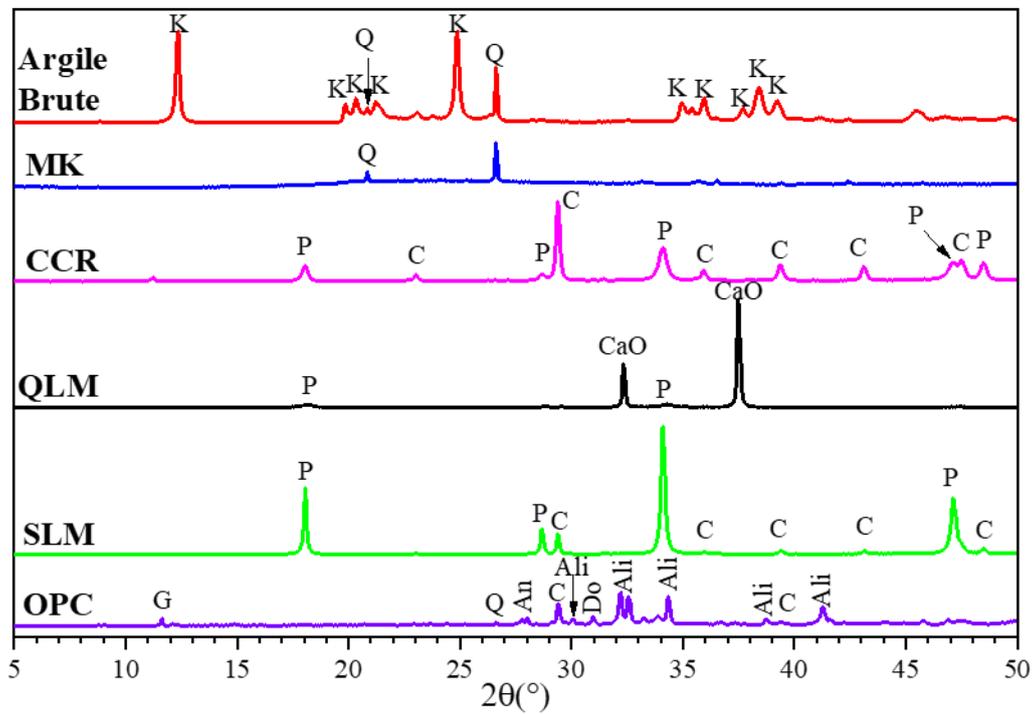


Figure 41 : Diagramme DRX des matériaux de base

K : kaolinite ; *Q* : quartz Silicon oxide (PDF 01-077 SiO₂ α-SiO₂) ; *P* : portlandite (PDF 00-044-1481 Ca(OH)₂ syn) ; *C* : calcite (PDF 00-047-1743 CaCO₃) ; *G* : gypsum (PDF 01-070-0983 Ca(SO₄)(H₂O)₂) ; *An* : anorthite (PDF00-041-1486 CaAl₂Si₂O₈ ordered) ; *Al* : alite (PDF 00-031-0301 Ca₃SiO₅)

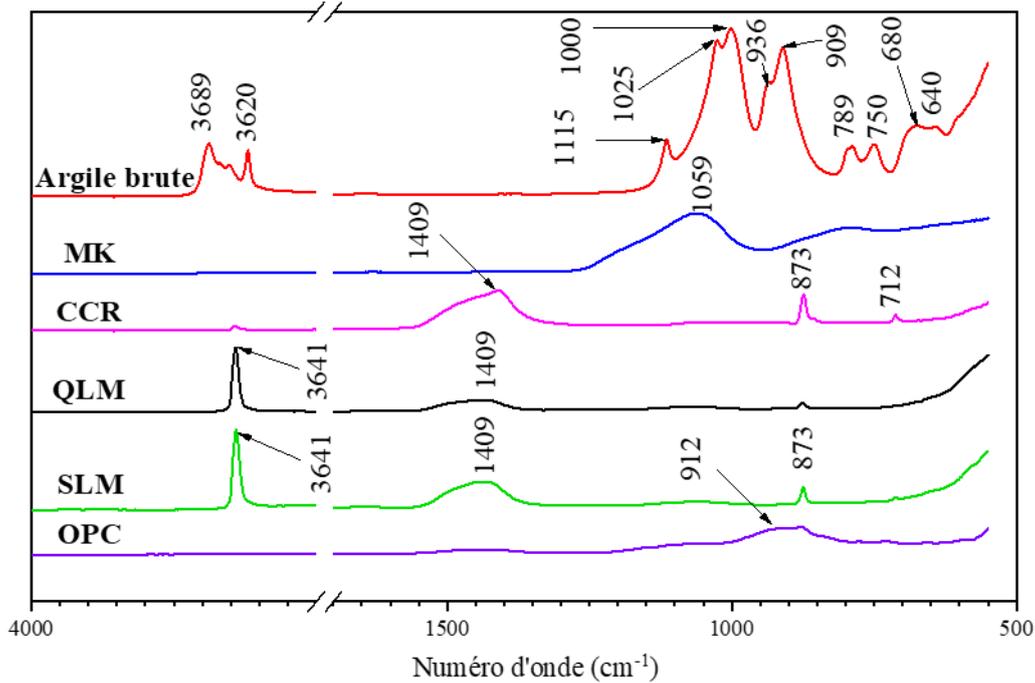


Figure 42. Analyse FTIR des matériaux de base

Les analyses DRX effectuées sur l'argile brute et sur l'argile calcinée montrent que la calcination a été effective avec la transformation de la kaolinite en métakaolin. L'effectivité de la calcination est marquée par la disparition des pics de kaolinites (autour de $2\theta = 12^\circ, 20^\circ, 25^\circ, 36^\circ, 38^\circ$ et 62°) marquant ainsi la transformation de kaolinite en métakaolin. Ces analyses révèlent que le CCR et la chaux éteinte SLM sont riches en portlandite et en calcite tandis que la chaux vive QLM est essentiellement composée de CaO et de quelques traces de portlandite. L'analyse DRX du ciment Portland révèle quant à lui que ce dernier est constitué essentiellement d'alite (C_3S) avec des traces de gypse, de dolomite, de calcite et d'anorthite. Le taux de MgO de 3% dans le ciment serait donc lié à la dolomite détectée par les analyses DRX. Les analyses infrarouges (Figure 42) montrent une restructuration des liaisons atomiques après la calcination de l'argile brute. Les bandes d'absorption initialement observées à 909 à 1115 cm^{-1} se sont déplacées à 1059 cm^{-1} . Ces analyses montrent également que la calcination de l'argile s'est accompagnée par une déshydratation et une déshydroxylation caractérisée par la disparition des bandes d'absorption autour de 3600 cm^{-1} correspondant aux vibrations des liaisons O-H. Les bandes d'absorption autour de 1400 cm^{-1} correspondant aux vibrations des groupes carbonates sont principalement détectées dans le SLM et de façon plus accentuée dans

le CCR. Ceci confirme les résultats des analyses DRX (Figure 41) sur la présence de calcites dans le CCR et le SLM.

Les analyses thermogravimétriques sont présentées à la Figure 43 et Figure 44.

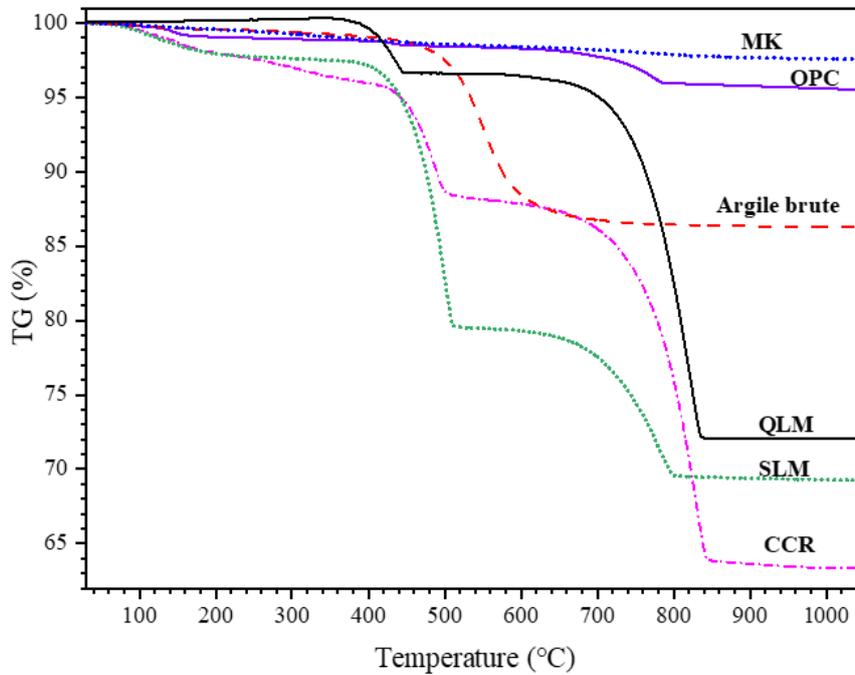


Figure 43. Courbes TG des matériaux de base

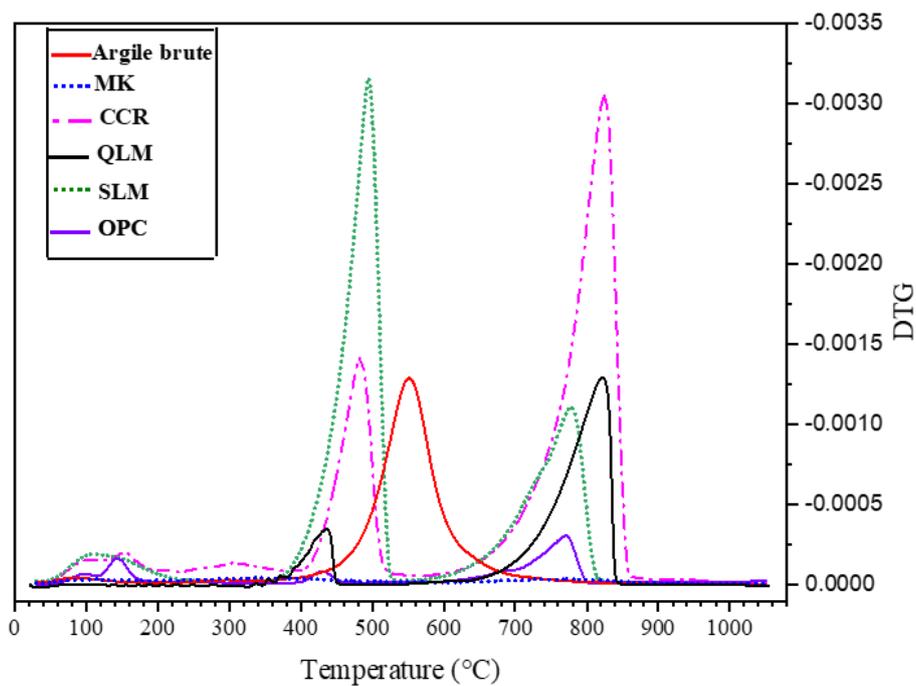


Figure 44. Courbes DTG des matériaux de base

Les analyses ATG Les analyses ATG réalisées sur l'argile brute et l'argile calcinée montrent également la transformation des pics de kaolinite marquée par la disparition du pic de transformation entre 450 et 700 °C sur l'argile calcinée. Ceci indique que la déshydroxylation de la kaolinite a bien lieu autour de 450 °C. Ces analyses thermiques révèlent que le CCR, le SLM et dans une moindre mesure le QLM contiennent de la portlandite dont le pic de transformation se situe autour de 400°C. Elles indiquent également que tous les produits calciques contiennent des calcites dont les pics de transformations se situent entre 600 à 875°C. Les pertes aux feu relativement élevées du CCR, du QLM et du SLM (33,3, 23,6 et 24,1% respectivement) sont liées à la déshydratation de la portlandite (entre 360 et 525 °C) et à la décomposition de la calcite (entre 600 et 875 °C) comme le montre les résultats de l'ATG/DTG. Les analyses thermogravimétriques montrent également que, comparé à la chaux vive et la chaux éteinte, le CCR contient relativement plus de calcite expliquant la perte au feu nettement plus élevée du CCR.

3. Effet de la température de maturation sur la prise des pâtes géopolymères et la masse volumique apparente des bétons géopolymères

La Figure 45 présente les résultats de l'effet des températures de conservation et du taux de CCR sur les temps de prise des pâtes géopolymères.

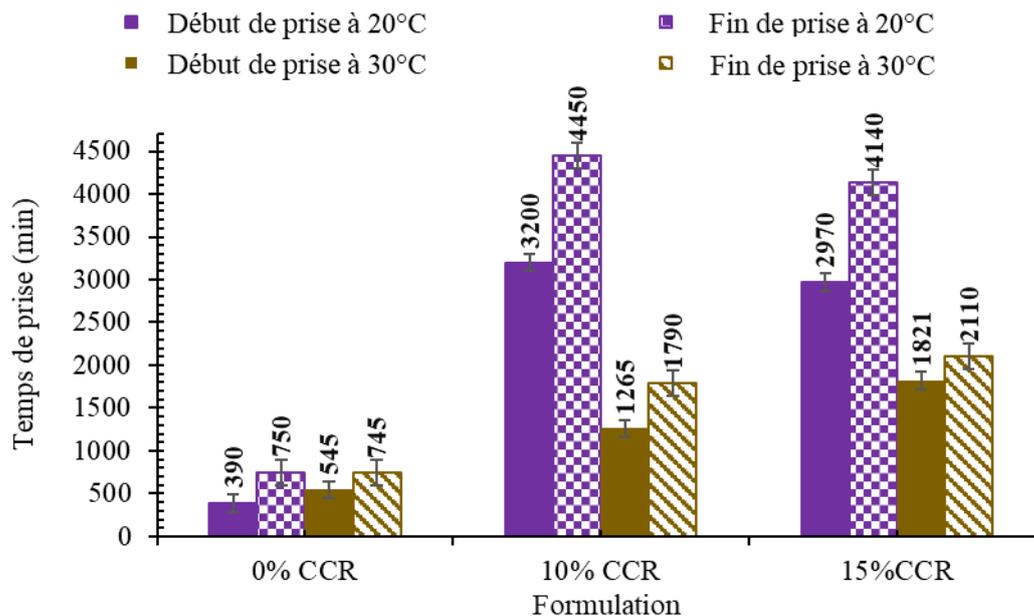


Figure 45. Effet de la température de cure sur les temps de prise des pâtes géopolymères

Les résultats du début et de la fin de prise Vicat sur les pâtes indiquent que les temps de début et de fin de prise de la pâte de référence 0%CCR n'ont pas été affectés par la température de cure. Ainsi, que ce soit à 20 ou 30 °C, la pâte de référence fait prise entre 545 et 745 minutes. Lorsque le métakaolin est remplacé par le CCR, les temps de prise connaissent une augmentation quelle que soit la température à laquelle s'effectue l'essai.

À 20 °C, la substitution du MK par 10% de CCR a augmenté le temps de début de prise initiale qui est multiplié par 8 (390 à 3 200 min). La même observation est faite pour le temps de fin de prise, qui est multiplié par 6 (750 à 4 450 min). À 30 °C, la substitution du MK par 10% de CCR a augmenté le temps de prise initiale qui est multiplié par 2 (545 à 1 265 min). La même observation est faite pour le temps de prise finale, qui est aussi multiplié par 2 (750 à 1 790 min). Ainsi, on observe une diminution de 1,5 fois des deux temps de prise en augmentant la température de 20 à 30 °C pour un géopolymère contenant 10% de CCR. Une évolution similaire a été enregistrée après substitution par 15% de CCR.

De nombreux phénomènes entrent en jeu au cours de la prise des géopolymères. Dans la plupart des cas, l'ajout de composés calciques engendre une prise plus rapide des pâtes géopolymères par la formation des hydrates tels les C-A-S-H. Les produits calciques susceptibles de provoquer des réactions exothermiques tels que les ciments Portland

accélèrent la prise des pâtes géopolymères par la mise en contribution de la chaleur dégagée au cours de la réaction [75]. Le CCR étant très riche en CaO, le retard de prise qu'il entraîne entre en contradiction avec ces observations de la littérature scientifique. Toutefois, le CCR pourrait être considéré comme de la chaux hydratée et par conséquent son hydratation dans le milieu réactionnel n'est pas exothermique. De plus, les résultats indiquent que lorsque le CCR est introduit dans la pâte géopolymère, le temps de prise est fortement affecté comparativement à la pâte témoin 0% CCR contenant 100% de MK. Ces observations pourraient être liées à l'alcalinité du CCR qui est l'une des caractéristiques du CCR. En effet, il a été démontré dans les études précédentes [119] que bien qu'un milieu hautement alcalin soit nécessaire pour le bon déroulement de la géopolymérisation, un milieu trop alcalin a plutôt tendance à l'empêcher. Le retard de prise observé lorsque la température passe de 30 à 20 °C ne serait qu'une amplification de ce phénomène déjà engendré par l'alcalinité additionnelle apportée par l'ajout du CCR.

Les températures de maturation des bétons peuvent également avoir un impact sur la dessiccation. En effet, l'eau libre des bétons est connue pour sa tendance à s'évaporer assez facilement de la matrice des bétons. Ce phénomène peut toutefois s'amplifier dans certaines conditions de maturation telles que les températures élevées ou une ambiance de faible humidité. Le suivi de l'évolution de la masse volumique apparente au cours du temps permet de se faire une idée de la dessiccation du béton.

La Figure 46. présente les résultats de l'évolution de la masse volumique apparente des bétons géopolymères en fonction du temps et de la température de maturation.

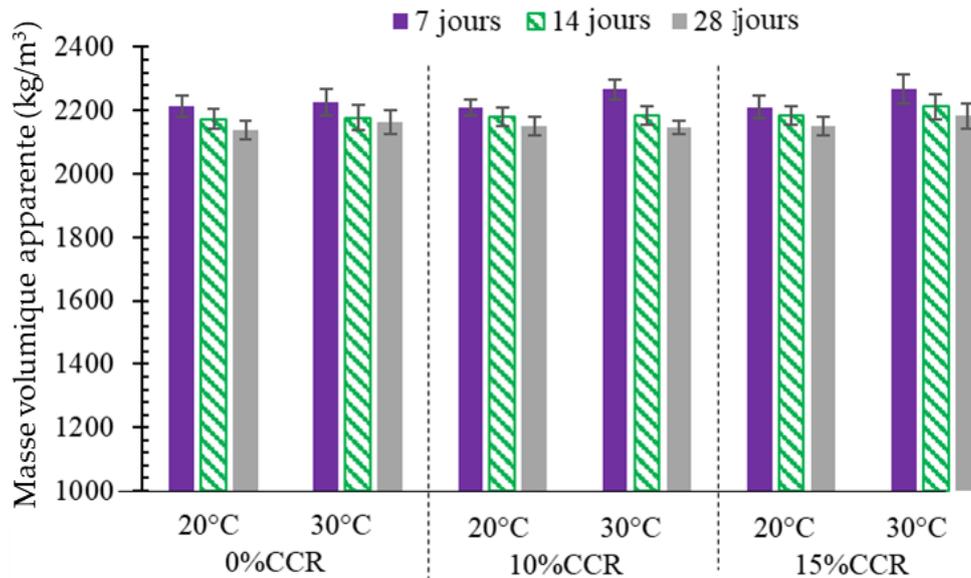


Figure 46. Effet de la température de cure sur la masse volumique apparente des bétons géopolymères

La masse volumique apparente des bétons dans les deux conditions de cure est d'environ 2 200 kg/m³ pour toutes les formulations indiquant ainsi que les bétons conservés à 30 °C n'ont pas souffert d'une perte d'eau supplémentaire par rapport à ceux conservés à 20 °C.

4. Effet de la température de cure sur les propriétés mécaniques des bétons géopolymères

L'effet de la température de cure sur les résistances en compression des bétons géopolymères est présenté à la Figure 47.

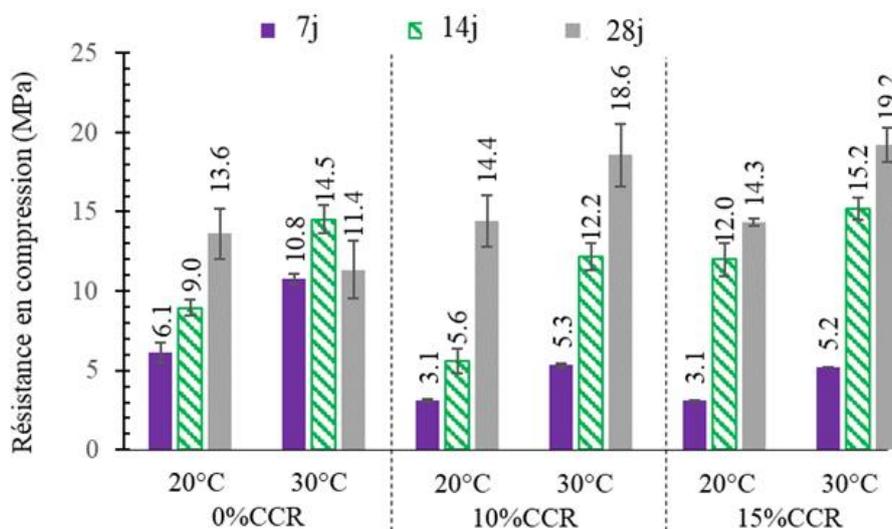


Figure 47. Effet de la température de cure sur les résistances en compression des bétons géopolymères

A 7 jours, le béton témoin 0%CCR a une résistance de 6,1 et 10,8 MPa, respectivement à 20 et 30 °C. Bien que les temps de prise soient similaires, une augmentation de 10 °C de la température de cure entraîne un gain de résistance de +76%. Entre 7 et 14 jours, le gain de résistance du béton témoin est de l'ordre de 48 et 38% pour les bétons conservés à 20 et 30 °C, respectivement. Cela montre que le béton conservé à 30 °C semble atteindre sa résistance à la compression plus rapidement que celui conservé à 20 °C.

La substitution du MK par le CCR a conduit à une diminution de la résistance du béton géopolymère pour les deux températures de cure, à 7 jours. Cette diminution de la résistance est liée à l'augmentation du temps de prise causée par le CCR : un temps de prise plus long peut résulter de la lenteur des réactions entraînant une apparition tardive des produits de réaction et par conséquent des résistances à jeune âge plus faibles. Cette observation est confirmée par les résistances à 7 jours plus élevées des échantillons conservés à 30 °C par rapport à ceux conservés à 20 °C. A 7 jours, le béton contenant 10% de CCR a une résistance à 30 °C supérieure de 72% à sa valeur à 20 °C, soit une augmentation de 3,1 à 5,3 MPa. A 14 jours, le béton contenant 15% de CCR présente une amélioration de la résistance à la compression plus importante que le béton contenant 10% de CCR. Entre le 7^{ème} et le 14^{ème} jour, sa résistance passe de 3,1 à 12 MPa (+287%) et de 5,2 à 15,2 MPa (+192%) lorsqu'il est stocké à 20 °C et à 30 °C, respectivement. Bien que les résistances à 7 jours soient inférieures à celles du béton de référence, tous les échantillons contenant du CCR tendent à surpasser le béton de référence au 14^{ème} jour. Une observation similaire a été faite à 28 jours où tous les échantillons contenant du CCR ont montré une résistance à la compression plus élevée que celle du béton de référence, quelles que soient les conditions de cure. Ainsi, malgré une résistance initiale de 5,2 MPa à 7 jours, le béton contenant 15% de CCR atteint une résistance de 19,2 MPa assez proche de celle des bétons hydrauliques couramment utilisés (20 MPa) pour la réalisation des ouvrages courants. De ces observations, on peut conclure que le sous-produit industriel CCR tend à améliorer les performances mécaniques du béton géopolymère à température ambiante. A 28 jours, la cure à 30 °C s'est révélée très bénéfique au développement des résistances en compression des bétons géopolymères comparée à la cure à 20 °C.

Conclusion

Les études récentes rapportent que les performances des bétons géopolymères peuvent être significativement affectées par les conditions de cure, entre autres paramètres. La présente étude évalue spécifiquement les propriétés physico-mécaniques des bétons géopolymères produits dans des conditions ambiantes, c'est-à-dire durcis à des températures contrôlées ($20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) et à des températures ambiantes non contrôlées ($30 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$) en laboratoire. Le béton géopolymère à base de métakaolin (MK) a été conçu en remplaçant partiellement le MK par 10 à 15% en poids de résidu de carbure de calcium (CCR), un sous-produit industriel riche en chaux. Les bétons ont été caractérisés aux états frais et durci après une cure de 7, 14 et 28 jours. Les résultats indiquent que la température de cure a un effet significatif sur les propriétés physico-mécaniques des bétons géopolymères. Les temps de prise sont plus longs à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ($> 2970 \text{ min}$) qu'à $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ($< 2500 \text{ min}$) pour tous les mélanges. A 7 jours, la résistance à la compression a augmenté de 77% (6,1 à 10,8 MPa) et de 67% (3,1 à 5,2 MPa), respectivement pour les bétons contenant 0 et 15% de CCR, durcis entre 20 et $30 \text{ }^\circ\text{C}$. À 14 jours, la résistance à la compression a augmenté de 26% (12 à 15,2 MPa) pour le béton contenant 15% de CCR durci entre 20 et $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Bien que leurs résistances à 7 jours soient inférieures par rapport au béton de référence, tous les échantillons contenant du CCR atteignent une meilleure résistance à partir du 14^{ème} jour, quelle que soit la température de cure grâce à l'apport du calcium du CCR. Par ailleurs, la cure à $30 \text{ }^\circ\text{C}$ permet d'obtenir à 28 jours un béton de résistance 19,2 MPa (15% CCR) suffisamment résistant pour être employé dans des structures.

A l'issue de ces observations, il sera défini une température ambiante de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ pour la cure des bétons géopolymères dans la suite de cette étude. La raison étant qu'une cure à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ est non seulement loin des réalités climatiques de la zone d'étude mais a également un impact négatif sur le développement des résistances mécaniques. Une étude à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ne permettrait pas à cet effet d'explorer le plein potentiel des formulations qui seront étudiées. L'exploration d'autres produits calciques tels que la chaux vive, la chaux commerciale hydratée ainsi que le ciment Portland, couplée à ces conditions de maturation ainsi définies, pourraient aboutir à des meilleures réactivités et par conséquent à des meilleures résistances mécaniques des bétons géopolymères. Ces aspects feront l'objet du chapitre à venir portant sur l'étude des propriétés physicomécaniques des bétons et liants géopolymères.

CHAPITRE 4 : PROPRIETES PHYSICO-MECANQUES DES LIANTS ET BETONS GEOPOLYMERES CONTENANTS DIVERSES SOURCES DE CALCIUM

1. Introduction

Dans le chapitre précédent, il a été défini une cure ambiante à 30 ± 5 °C afin de se rapprocher des conditions d'exposition réelles de la zone d'étude. Dans ce présent chapitre, les résultats des caractérisations physico-mécaniques des bétons géopolymères sous une maturation à température ambiante de 30 ± 5 °C seront discutés. En plus du CCR, les autres additifs calciques précédemment identifiés, à savoir la chaux vive (QLM), la chaux éteinte (SLM) et le ciment Portland, seront explorés en vue de déterminer leurs effets sur les propriétés des bétons géopolymères. Les effets de ces additions calciques seront évalués sur les temps de prise des pâtes géopolymères, l'ouvrabilité, les masses volumiques apparentes et les résistances mécaniques des bétons géopolymères.

N.B. : Cette partie du travail a fait l'objet d'une publication scientifique accessible via le lien <https://hal.science/hal-03879675>

2. Temps de prise des liants géopolymères

Les résultats des mesures des temps de début et de fin de prise à l'aiguille de Vicat sont présentés à la Figure 48.a et Figure 48.b.

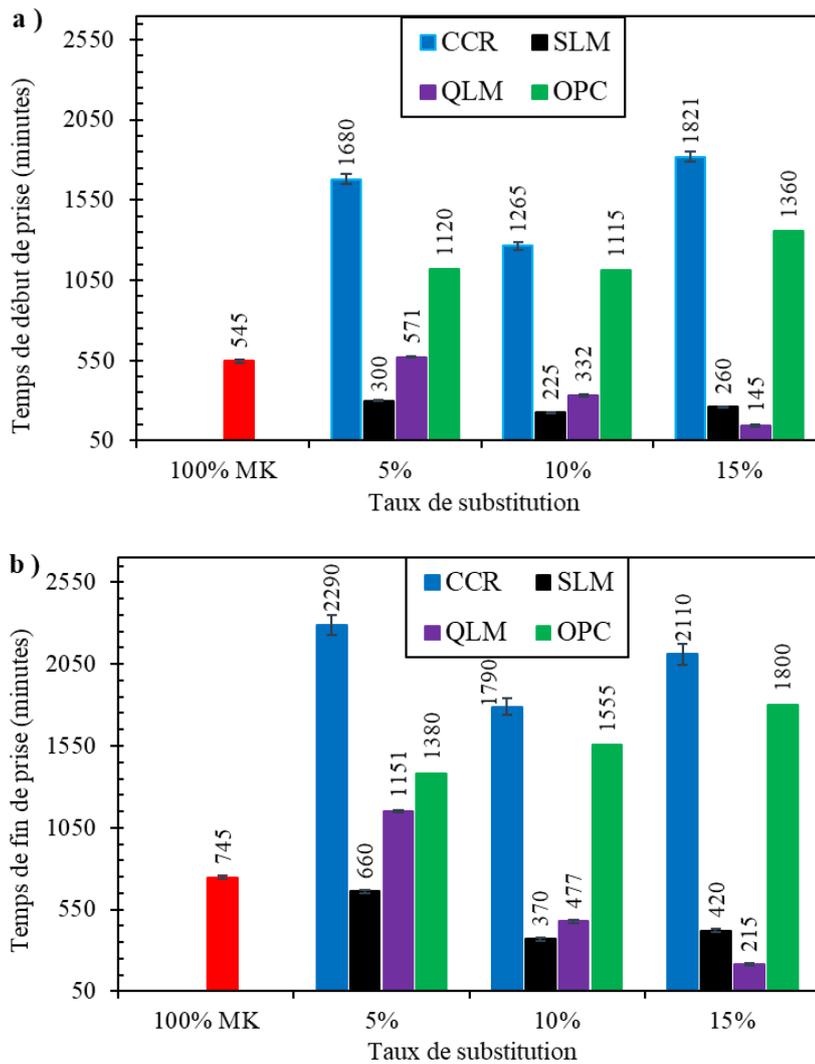


Figure 48. Temps de prise des pâtes géopolymères : a) début de prise, b) Fin de prise

Il en résulte que la pâte témoin (100% MK) commence à faire prise au bout de 545 minutes et fini sa prise au bout de 745 minutes soit un peu plus de 12 heures. Pour le SLM, on observe globalement une réduction des temps de prise lorsque le taux de substitution augmente. Ainsi, lorsqu'on substitue 15% de la masse de métakaolin par le SLM, le début de prise est réduit de 285 minutes (-52%) tandis que le temps de fin de prise est réduit de 325 minutes (-44%). Le QLM a un effet similaire sur le temps de prise : plus le taux de QLM augmente, plus les temps de prise sont réduits. Ainsi, en substituant 15% de la masse de métakaolin par la chaux vive, le temps de prise initial est réduit de 400 minutes (-73%) alors que le temps de prise final est réduit de 530 minutes (-71%). L'apport d'un matériau riche en CaO dans une pâte géopolymère est connu pour son rôle d'accélérateur de prise [131]–[134].

La substitution du métakaolin par le CCR a un effet contraire sur les temps de prise des pâtes de géopolymère. En substituant 15% de la masse de métakaolin par le CCR, le temps de début de prise passe de 545 minutes à 1821 minutes (+234%), tandis que le temps de fin prise passe de 745 minutes à 2110 minutes (+184%). Le ciment OPC provoque un effet similaire à celui du CCR en ralentissant considérablement la prise du liant géopolymère.

La prise des pâtes géopolymères est gouvernée par des facteurs tels que la composition chimique des matériaux de base et la quantité de chaleur qu'ils dégagent lors des réactions exothermiques entre autres. Ces résultats démontrent que malgré leur composition élevée en calcium, ces composés calciques n'ont pas le même effet sur la prise du liant géopolymère. Les retards de prise observés sur les deux derniers produits calciques, à savoir l'OPC et le CCR, pourraient être liés à la présence de grandes quantités de calcite dans le CCR pouvant inhiber le bon déroulement des réactions de géopolymérisation et la formation des produits de réaction à jeune âge. Dans le cas du ciment Portland, il se pourrait que l'hydratation du ciment soit inhibée dans les conditions de fortes alcalinité du milieu réactionnel dû à la solution activatrice comme observée dans des études antérieures [135], [136].

Enfin, les temps de prise exerçant une influence sur les performances mécaniques à jeune âge des bétons, pour un temps de prise excessivement long, on pourra s'attendre à des résistances mécaniques à jeune âge plus faibles.

3. Propriétés physiques des bétons géopolymères

Les résultats des mesures de l'ouvrabilité des bétons géopolymères sont présentés à la Figure 49.

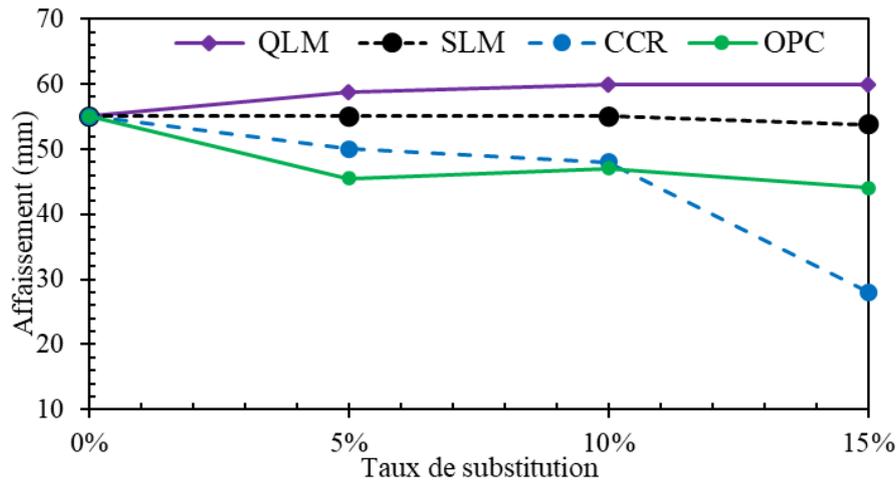


Figure 49. Ouvrabilité des bétons géopolymères

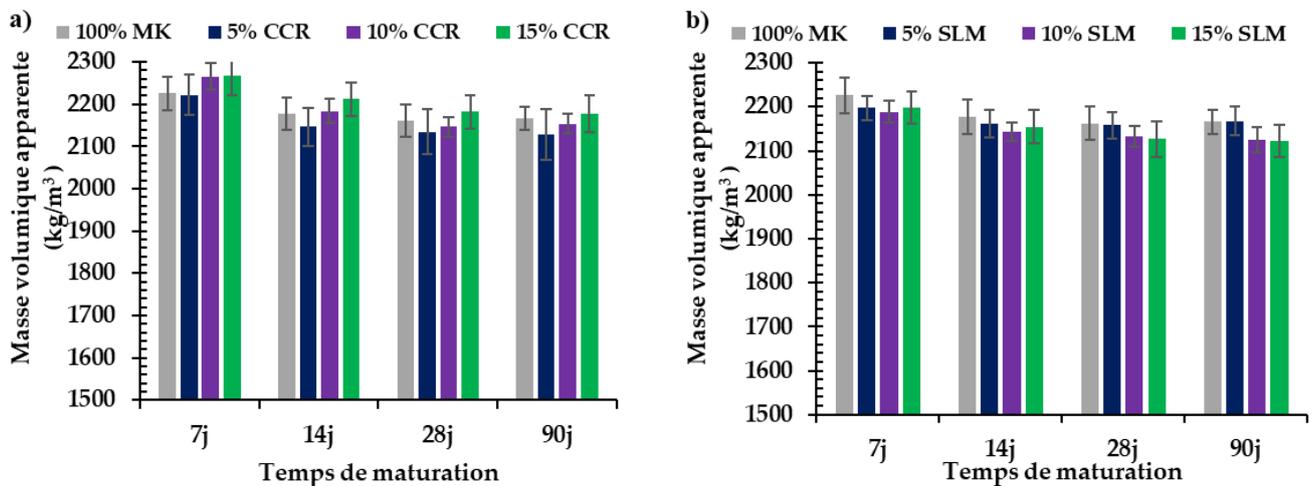
Pour le béton de référence constitué de 100% de métakaolin, l'affaissement au mini cône d'Abrams est de 55 mm. L'aspect du béton obtenu est entre un béton plastique et ferme permettant une mise en place sans difficulté.

Lorsque le métakaolin est en partie remplacé par les produits calciques, les résultats indiquent que l'ouvrabilité des bétons varie en fonction de la nature du produit calcique utilisé. La chaux vive QLM et la chaux éteinte SLM ont peu d'influence sur l'ouvrabilité des bétons. La consistance des bétons contenant la chaux éteinte reste globalement inchangée lorsque le taux de substitution du MK par le SLM passe de 0 à 15%. Pour les bétons contenant la chaux vive, l'ouvrabilité s'améliore légèrement. Ainsi, pour les bétons contenant de la chaux vive, la consistance passe de 55 à 60 mm (+9%) lorsque le taux de remplacement du métakaolin par la chaux vive passe de 0 à 15%. A l'inverse, le ciment OPC et le CCR en particulier ont un impact notable sur l'ouvrabilité des bétons géopolymères. L'ouvrabilité du béton passe de 55 à 28 mm (-49,1%) lorsque 15% du MK est remplacé par du CCR. Elle passe de 55 à 44 mm (-20%) lorsque 15% du MK est remplacé par du ciment OPC. Ainsi, parmi les produits calciques, le CCR se démarque comme étant le produit ayant le plus d'impact sur l'ouvrabilité des bétons à tel point que les bétons formulés avec un taux de CCR au-delà de 15% sont des bétons fermes. Une attention particulière devra être portée sur leur mise en place du fait que ces bétons nécessiteraient une vibration importante pendant le moulage.

L'ouvrabilité des bétons est fonction de plusieurs paramètres. Les paramètres influençant l'ouvrabilité sont essentiellement les surfaces spécifiques des matériaux qui sont liées à la

forme et à la finesse des particules les constituants. Le Tableau 6 indiquant que le CCR a une finesse moins importante que le métakaolin, la demande en eau plus élevée du CCR ne peut pas être liée à sa surface spécifique. La différence de masse volumique spécifique entre le MK et le CCR pourrait être à l'origine de la baisse de l'ouvrabilité observée, car la méthode de formulation de béton adoptée consiste en une substitution massique. Le Tableau 6 indique que le CCR est 10,33% moins dense que le MK. Ainsi, pour 15% de substitution de MK par le CCR, l'apport de CCR représenterait 10,33% de volume supplémentaire par rapport au MK pour la même quantité de solution de NaOH. Ceci pourrait être l'une des raisons pour laquelle l'on observe une baisse d'ouvrabilité lorsque le MK est substitué par le CCR. Des résultats similaires ont été obtenus dans de précédents travaux [60], [129], [137].

La Figure 50 présente les masses volumiques apparentes des bétons géopolymères à 7, 14 28 et 90 jours de conservation en fonction de la nature et du taux d'addition de matériaux calciques.



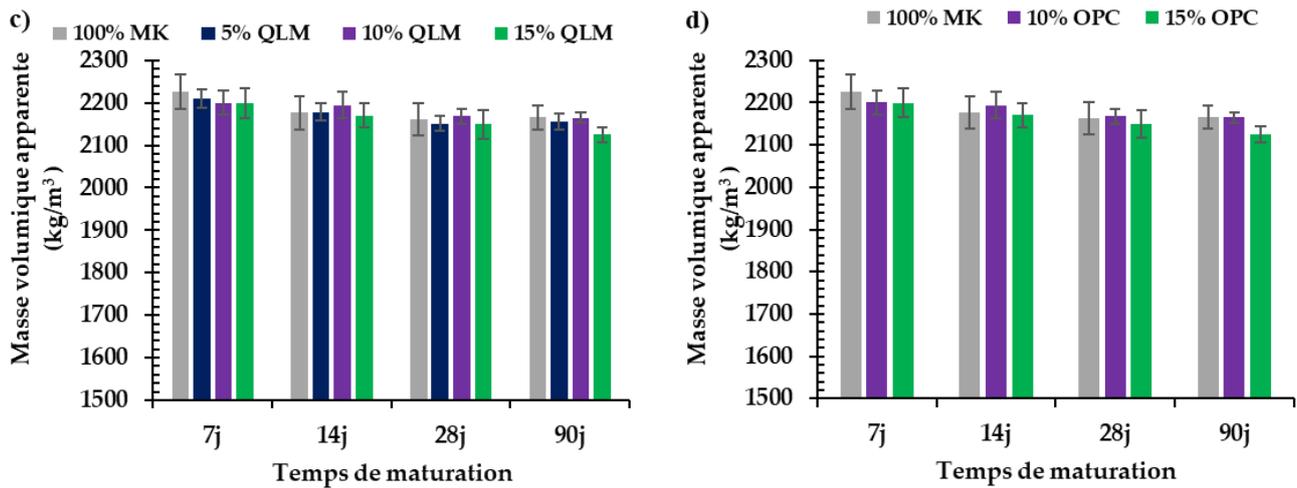


Figure 50. Masse volumique apparente des bétons géopolymères

Les résultats indiquent que la masse volumique apparente connaît une légère diminution avec le temps. Les pertes de masse entre le 7^{ème} et le 14^{ème} jour se situent entre 1 et 2% de la masse initiale pour toutes les formulations. Cette baisse est due au départ d'eau de la matrice des bétons. Les pertes globales de masse entre le démoulage et le 90^{ème} jour se situent autour de 5%. Par ailleurs, la nature de l'addition calcique utilisée a peu d'effet sur les masses volumiques ainsi que sur les pertes de masse au cours du temps.

Dans la littérature scientifique, des auteurs ayant adopté une formulation similaire pour la formulation de bétons géopolymères à base de métakaolin sont parvenus à des résultats équivalents avec des masses volumiques apparentes comprises entre 2072 et 2253 kg/m³ [123], [138], [139]. Par contre, les masses volumiques observées sont relativement moins élevées que celles du béton hydraulique à base de ciment Portland du fait de la masse volumique spécifique plus élevée du ciment et de la structure plus poreuse des liants géopolymères.

4. Propriétés mécaniques des bétons

4.1. Résistances en compression

Les Figure 51.a à d présentent les résistances en compression des bétons géopolymères en fonction du temps de conservation, de la nature et de la teneur des additions calciques. Les résultats indiquent globalement une amélioration de la résistance avec le temps pour toutes les formulations.

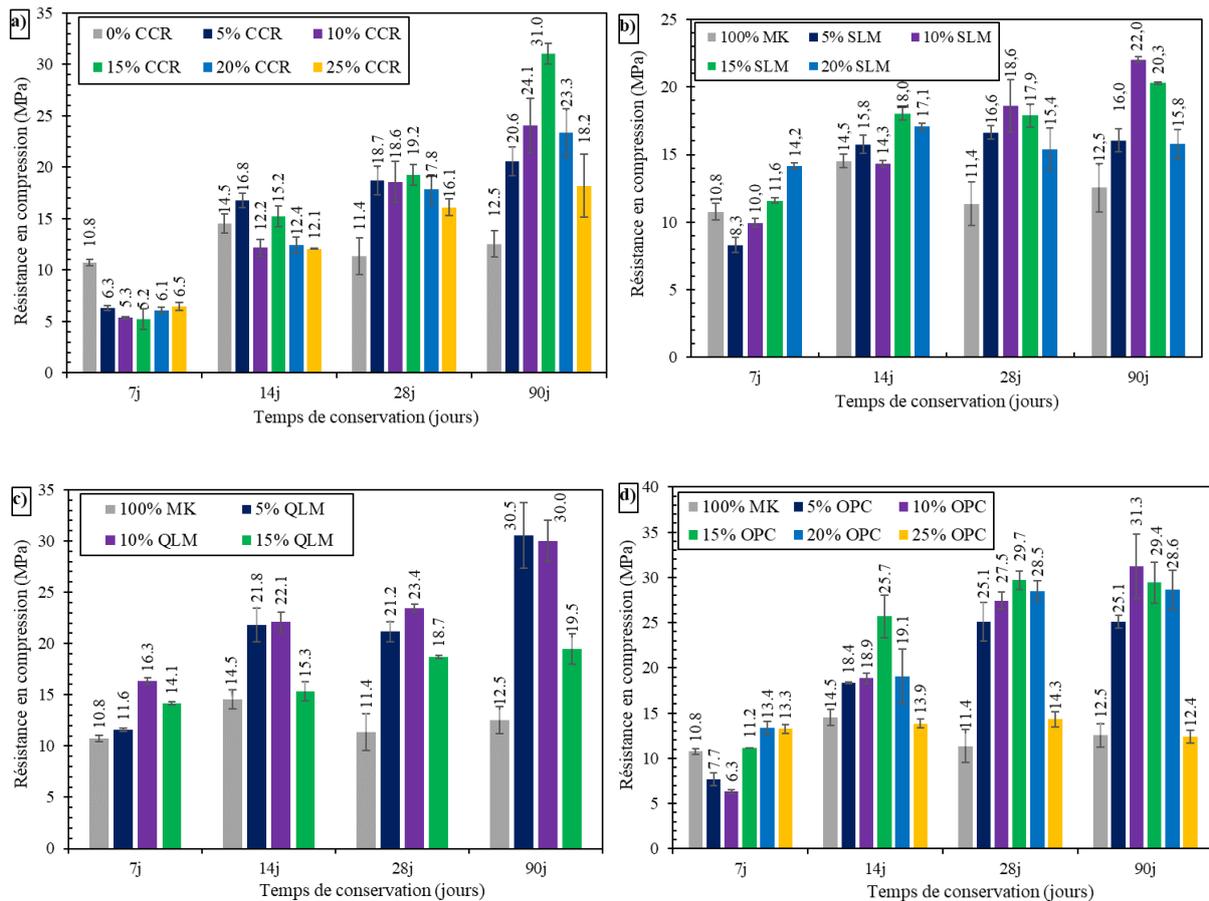


Figure 51. Résistance en compression des bétons géopolymères : a) échantillons avec CCR ; b) échantillons avec SLM ; c) échantillons avec QLM ; d) échantillons avec OPC

4.1.1. Béton de référence

Le béton de référence 100MK atteint sa résistance maximale très rapidement comparé aux autres bétons. En effet, après avoir atteint une résistance de 11 MPa au 7^{ème} jour, sa résistance croît légèrement entre le 7^{ème} et le 14^{ème} jour pour atteindre 14,5 MPa au 14^{ème} jour (+14%). Après le 14^{ème} jour, le béton de référence ne connaît plus d'augmentation de sa résistance en compression, avec même une légère baisse au 28^{ème} jour puis une stabilité jusqu'au 90^{ème} jour de conservation. La stabilisation des résistances mécaniques pour une période de conservation aussi courte que 14 jours traduit la rapidité des réactions de géopolymérisation. En effet, lorsque le béton géopolymère est formulé avec un aluminosilicate dont la composition initiale en calcium est faible, comme pour le métakaolin, il est observé que les résistances maximales peuvent être atteintes à des périodes de cure relativement courtes comprises entre 7 et 14 jours

de maturation. Toutefois, ce phénomène d'accélération est davantage amplifié lorsque ces matériaux subissent une cure thermique [140], [141].

4.1.2. Bétons avec composés calciques

L'ajout des composés calciques a entraîné divers effets sur l'évolution de la résistance du béton géopolymère dans le temps et en fonction de la nature du produit calcique de substitution.

4.1.2.1. Substitution du MK par le CCR

Lorsque le métakaolin est substitué par le CCR (Figure 51a), les résultats à 7 jours montrent que les échantillons de bétons ont des résistances plus faibles que celles du béton de référence 100%MK. Alors que le béton contenant 100MK a atteint une résistance à 7 jours de 11 MPa, celui contenant 15% de CCR a enregistré seulement une résistance de 5 MPa (-55%). Ces résultats sont en concordance avec les résultats de temps de prise de la Figure 48 Un temps de prise plus long dans le cas des bétons contenant du CCR (+24 h dans certains cas) traduit une réactivité plus lente et donc des résistances à jeune âge plus faibles. Toutefois, à partir du 14^{ème} jour, l'ajout de CCR améliore significativement les propriétés mécaniques. Ainsi, à 90 jours, avec seulement 5% de CCR, la résistance mécanique passe de 14,5 à 20,6 MPa, soit une amélioration de plus de 42% par rapport au béton de référence 100MK. Toujours à 90 jours, avec un taux de substitution de 15%, l'amélioration par rapport au béton de référence 100% MK est de plus de 113%, passant d'une résistance en compression de 14,5 à 31 MPa. En revanche, au-delà de 15% de CCR, l'ajout supplémentaire de CCR entraîne une diminution de la résistance du béton à long terme. Ainsi, par rapport au béton 15% CCR à 90 jours, la résistance à la compression diminue de 31 à 23,3 MPa (-24,8%) et de 31 à 18,2 MPa (-41,3%) respectivement pour les bétons contenant 20 et 25% de CCR.

Le taux optimal de substitution du métakaolin par le CCR est donc de 15%. Étant donné que la plupart des structures courantes dans la zone d'étude peuvent être réalisées avec un béton de 20 MPa, une substitution de 5 à 20% serait la fourchette recommandée pour l'utilisation de CCR dans les systèmes géopolymères à base de MK.

4.1.2.2. Substitution du MK par SLM

Lorsque le métakaolin est partiellement remplacé par la chaux éteinte SLM (Figure 51b), les résultats à 7 jours montrent que les échantillons contenant moins de 15% de SLM ont des

résistances inférieures à celles du béton de référence 100MK, tandis qu'un taux de substitution plus élevé tend à augmenter les propriétés mécaniques à jeune âge. Comme pour le CCR, on observe une augmentation progressive de la résistance dans le temps surtout au-delà de 14 jours de cure, pour tous les échantillons contenant des SLM, contrairement au béton de référence 100% MK. Jusqu'à 10% de substitution du métakaolin par la chaux commerciale hydratée SLM, on observe une augmentation de la résistance à la compression du béton à 28 et 90 jours. La résistance maximale obtenue à 90 jours est alors de 22 MPa, ce qui correspond à une amélioration de 52% par rapport au béton de référence. Au-delà de ce niveau optimal, l'excès de chaux dans la matrice devient préjudiciable aux bétons avec une diminution de la résistance à la compression de -8 et -28% pour les bétons contenant 15% et 20% de SLM respectivement par rapport au béton contenant 10% de SLM.

Ainsi, une substitution de 10 à 15% serait la plage recommandée pour l'utilisation de SLM dans les systèmes de géopolymères à base de MK afin d'obtenir des bétons dont la résistance à la compression pourrait atteindre 20 MPa.

4.1.2.3. *Substitution du MK par QLM*

Lorsque le métakaolin est partiellement remplacé par la chaux vive commerciale QLM (Figure 51c), les résultats à 7 jours montrent que tous les échantillons présentent des résistances à la compression plus élevées que celles du béton de référence 100% MK et, en particulier, le béton contenant 10% de chaux vive (10% QLM) présente une résistance en compression (≈ 16 MPa) supérieure à 100MK à 90 jours (12,5 MPa) et 3 fois supérieure à celle de 15% CCR à 7 jours de cure (5 MPa). La résistance maximale obtenue à 28 jours est de 23 MPa, ce qui correspond approximativement à la résistance maximale obtenue pour les bétons contenant la chaux hydratée (SLM) à 90 jours. La chaleur d'hydratation des QLM servirait donc à accélérer la géopolymérisation. Entre 14 et 28 jours, les bétons contenant 5% de QLM ne présentent pas d'augmentation significative de la résistance. En revanche, entre 28 et 90 jours, on observe une augmentation significative de la résistance, de 21 à 30 MPa (+44%). La même tendance peut être observée dans les bétons contenant 10% de QLM, où l'amélioration de la résistance entre le 14^{ème} et le 28^{ème} jour (+5% de la résistance du 14^{ème} jour) est négligeable par rapport à l'amélioration de la résistance entre le 28^{ème} et le 90^{ème} jour (+29,3% de la résistance du 28^{ème} jour). Cela suggère que les produits de réaction continuent à être produits à un rythme lent

au-delà de 28 jours. En revanche, au-delà de 10% de substitution, on observe une diminution des performances, le béton contenant 15% de QLM ayant même d'ailleurs tendance à s'effriter. Ce pourrait être l'une des raisons de la chute soudaine de la résistance à la compression à 90 jours passant de 30 à 19,5 MPa (-35 %) lorsque le taux de substitution de la chaux vive augmente de 10 à 15%. La réaction exothermique entraînerait une perte d'eau significative lorsque la chaux vive (QLM) est utilisée à plus de 10%.

Par conséquent, une substitution de 5 à 10% serait la plage recommandée pour l'utilisation de la chaux vive dans les systèmes géopolymères à base de MK contrairement à l'optimum de 20% obtenu dans les études précédentes utilisant des aluminosilicates autre que le métakaolin [142].

4.1.2.4. *Substitution du MK par OPC*

Lorsque le métakaolin est partiellement remplacé par du ciment Portland (Figure 51d), les résultats obtenus à 7 jours montrent que les échantillons contenant moins de 15% d'OPC ont des résistances inférieures à celles du béton de référence 100% MK, alors qu'un taux de substitution plus élevé a engendré une augmentation des propriétés mécaniques. La résistance à la compression de toutes les formulations contenant au plus 20% de ciment Portland montre une amélioration remarquable entre le 7^{ème} et le 14^{ème} jour. Ainsi, les résistances à la compression des formulations 5% OPC, 10% OPC, 15% OPC et 20% OPC ont respectivement augmenté de 7,7 à 18 MPa (+140%), de 6,3 à 19 MPa (+192%), de 11 à 25,5 MPa (+132%) et de 13,2 à 19 MPa (+44%) entre le 7^{ème} et le 14^{ème} jour. Des améliorations supplémentaires ont été observées à 28 jours de maturation, avec une hausse moyenne de +38% pour les 4 précédentes formulations. Cependant, après 28 jours, la plupart des formulations contenant de l'OPC semblent cesser de réagir. A 90 jours, à l'exception du composite 10% OPC qui a connu une amélioration de +15%, les résistances en compression des autres composites sont quasiment identiques à celles évaluées après 28 jours de cure.

Ainsi, le ciment Portland améliore non seulement les performances mécaniques de façon générale du béton géopolymère, mais accélère également les vitesses de réaction à tel point que la majeure partie de ces réactions se produirait au cours des 28 premiers jours de maturation. Cette observation met en évidence la principale différence entre l'OPC et les autres produits d'addition calciques caractérisés par une nette amélioration des propriétés

mécaniques à long terme (28 et 90 jours). Cela serait principalement dû à la composition chimique de l'OPC par rapport à celle des autres produits calciques. En effet, bien que l'OPC soit principalement composé de CaO (54,4%), il contient également une proportion significative de SiO₂ (22,8 %), connu pour son effet bénéfique sur la géopolymérisation. Des études antérieures ont montré que l'ajout de SiO₂ dans un système géopolymère accélère les réactions et améliore les performances mécaniques [143], [144]. Par ailleurs, le taux de substitution optimal de l'OPC se situe entre 10 et 20%, et la résistance maximale observée à 90 jours est de 31,3 MPa. Au-delà de 20% de substitution, l'excès de ciment OPC entraîne une baisse significative de la résistance à la compression. Par exemple, lorsque la substitution en OPC passe de 20 à 25%, la résistance à la compression à 90 jours passe de 28,6 à 12,4 MPa (soit -57%).

Par conséquent, des taux de substitution compris entre 5 et 20 % seraient plus appropriés pour l'utilisation de l'OPC dans les bétons géopolymères à base de métakaolin.

4.1.2.5. Synthèse sur l'addition de produits calciques

De façon générale, l'ajout des produits calciques semble générer des changements mécaniques à long terme comme l'illustre la Figure 52.

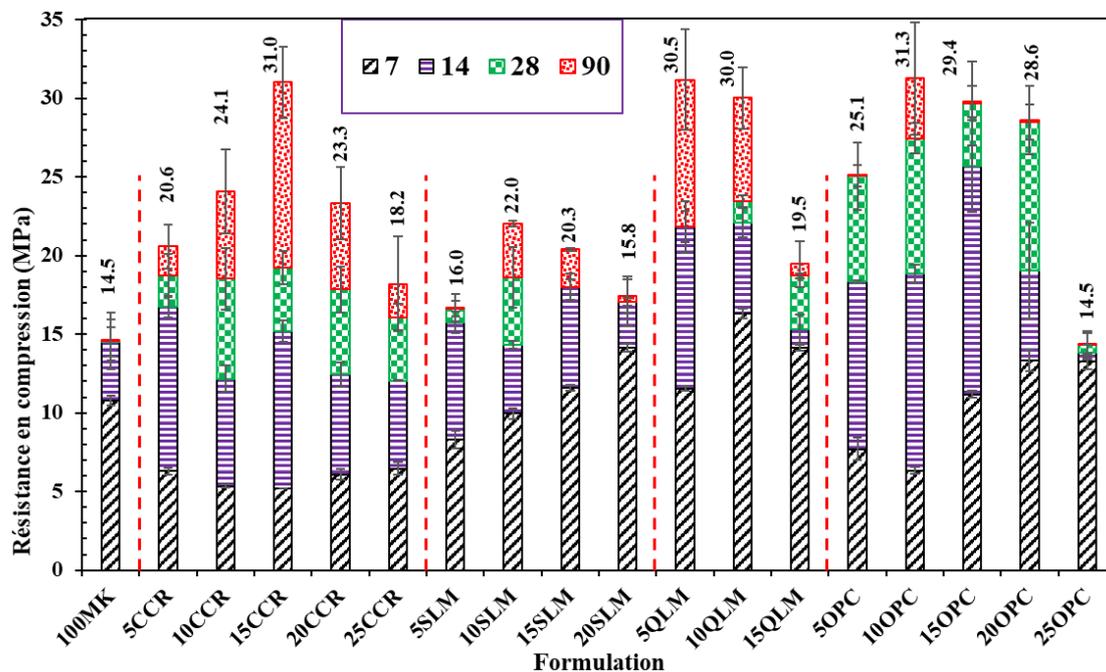


Figure 52. Vue d'ensemble de la résistance en compression des bétons géopolymères en fonction du temps de conservation

Par exemple, la résistance à la compression du béton contenant 15% de CCR a augmenté de plus de 60% entre 28 et 90 jours (de 19 à 31 MPa). L'augmentation de la résistance entre 28 et 90 jours est de 18% pour le béton contenant 15% de SLM. Le béton contenant 5% de QLM présente une augmentation similaire, passant de 21,8 à 30,5 MPa entre les jours 28 et 90. Par conséquent, l'évaluation des propriétés mécaniques au-delà de 28 jours est fortement conseillée pour accéder à la valeur maximale et au délai dans lequel ces propriétés tendraient à se stabiliser à l'exception des bétons contenant du ciment OPC.

La présence d'oxyde de calcium dans le matériau de base semble avoir un effet positif sur la réactivité globale du système en augmentant l'alcalinité dans l'environnement de la réaction. Elle pourrait également être un facteur de contrôle de la réactivité dans certains composites de géopolymères, comme les auteurs l'ont précédemment décrit [145]. Bien que tous ces substituts riches en calcium aient un effet positif sur la résistance en compression, l'existence de proportions optimales indique les limites supérieures à ne pas dépasser en fonction de la nature du produit, comme l'ont montré des études antérieures. Des auteurs [146] ont démontré que le pourcentage optimal de substitution de CCR et de chaux hydratée est d'environ 12%, ce qui est proche des résultats obtenus dans la présente étude (15% pour le CCR et 10% pour le SLM). Des recherches antérieures ont également montré qu'au-delà d'un certain taux de substitution du précurseur géopolymère par un matériau riche en CaO, les résistances mécaniques chutent en raison d'une dessiccation excessive ou de l'inhibition de la réaction de géopolymérisation. On pense que l'inhibition de la réaction de géopolymérisation se produit lorsque la libération excessive de matière calcique dans le milieu réactionnel tend à augmenter la distance entre les oligomères initiaux, retardant ou empêchant ainsi la formation de nouvelles liaisons transversales [87].

En somme, ces résultats mettent en lumière l'influence positive des additions de composés riches en calcium sur le développement de la résistance en compression dans les bétons géopolymères. Toutefois, à l'inverse des bétons hydrauliques où plus de 90% des performances sont atteintes à 28 jours, l'ajout de sources de calcium dans les bétons géopolymères conduit à une amélioration significative des résistances mécaniques après 28 jours. De ce fait, les normes de calculs classiques définissant les valeurs caractéristiques à 28

jours pourraient ne pas être adaptées aux bétons géopolymères au risque de sous-estimer les résistances réelles des bétons.

4.2. *Autres propriétés mécaniques : module statique élastique, résistance en traction par fendage et résistance en flexion des bétons géopolymères*

Le Tableau 7 résume les propriétés mécaniques notamment les modules élastiques, les résistances en traction par fendage ainsi que les résistances en flexion des formulations optimales du point de vue des résistances en compression.

Tableau 7. Propriétés mécaniques des formulations optimales

Formulation	100MK	15CCR	10QLM	10SLM	10OPC
Module élastique (GPa)	9,15 ± 1,34	20,47 ± 0,52	22,23 ± 0,14	16,72 ± 1,24	18,75 ± 1,63
Résistance en traction par fendage (MPa)	0,91 ± 0,07	2,09 ± 0,32	1,91 ± 0,09	1,68 ± 0,36	2,09 ± 0,35
Résistance en flexion (MPa)	0,80 ± 0,08	5,34 ± 0,81	6,43 ± 0,87	4,21 ± 0,79	3,02 ± 0,68

Les modules élastiques des bétons géopolymères passent de 9,15 GPa (100% MK) à 20,47 (15% de CCR), 22,23 (10% QLM), 16,72 (10% SLM) et 18,75 GPa (10% OPC) lorsque le métakaolin est remplacé par les produits calciques introduits à leur optimum. Ces améliorations du module statique élastique des bétons géopolymères sont la conséquence des améliorations de la résistance en compression des bétons conférant une rigidité additionnelle aux bétons. Des améliorations supplémentaires sont aussi constatées sur les résistances en traction ainsi que sur les résistances en flexion des bétons géopolymères lorsque les produits calciques y sont introduits.

Les modules élastiques observés sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus dans des études similaires pour des bétons géopolymères de même classe de résistance. Dans leurs études, des auteurs ont obtenu un module élastique statique de 16 GPa pour un béton de résistance 35 MPa. Leur études ont également démontré que les modèles normatifs de prédiction du module des bétons hydrauliques surestimaient les modules élastiques des bétons géopolymères [60]. D'autres auteurs ont obtenu un module de 19,3 GPa pour un béton géopolymère de 41,7 MPa sous une maturation à 23 °C [147]. Il apparait également à la Figure

53. que les modèles normatifs de prédiction des modules élastiques de bétons hydrauliques tels que ACI 318 [148], ACI 363 [149], CEB-FIB surestiment les modules élastiques des bétons géopolymères. Certains modèles de prédiction du module élastique de béton géopolymère à partir de leur résistance en compression semblent adaptés pour les bétons géopolymères de classe résistance de 15 MPa mais ces modèles deviennent peu précis dès que les résistances en compression atteignent 20 MPa [150]. A l'inverse des modèles normatifs décrits précédemment, d'autres modèles de prédiction spécifiques aux bétons géopolymères sous-estiment quant à eux les modules des bétons géopolymère [147], [151]. Par conséquent, le modèle proposé dans cette étude (Figure 53.) serait mieux indiqué pour l'estimation du module élastique statique des bétons géopolymères étudiés.

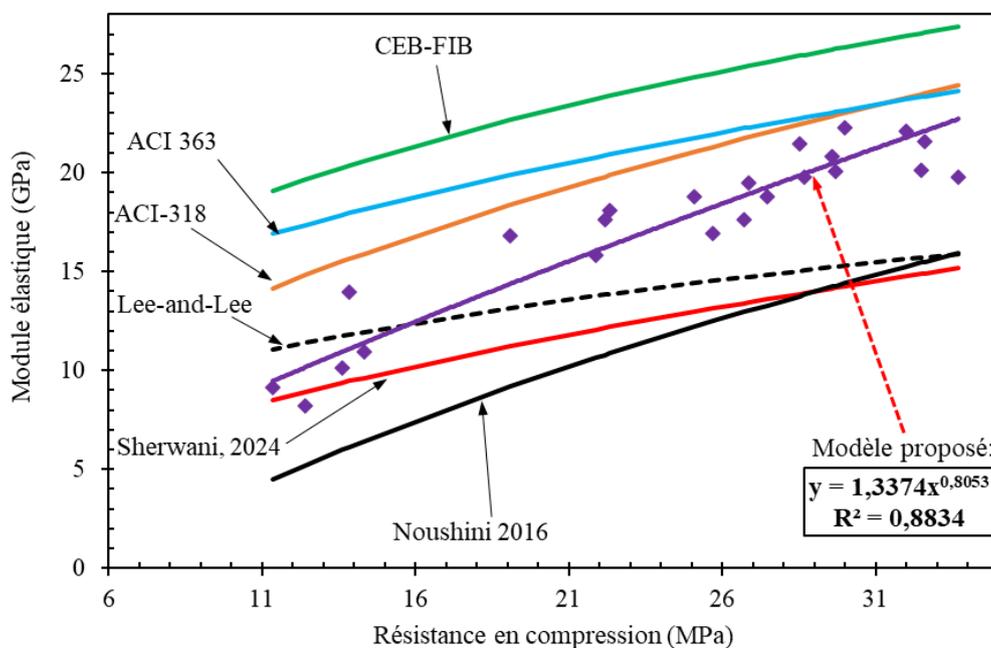


Figure 53. Corrélation entre les modules élastiques et les résistances en compression des bétons géopolymères

5. Conclusion

Ce chapitre avait pour objectif d'étudier l'impact de l'ajout de différents produits calciques sur les propriétés physicomécaniques du béton géopolymère à base de métakaolin durci à température ambiante dans les zones sub-sahéliennes (30 ± 5 °C).

Les résultats ont montré que l'ajout de produits calciques ont des effets diversifiés sur les propriétés physiques des bétons géopolymères. Le résidu de carbure de calcium (CCR) a

engendré une baisse notable de l'ouvrabilité du béton géopolymère tandis que les autres produits calciques à savoir le ciment Portland (OPC), la chaux hydratée (SLM) et la chaux vive (QLM) ont peu d'influence sur l'ouvrabilité du béton géopolymère.

L'analyse des résultats mécaniques ont montré que l'ajout de produits calciques conduisent à une amélioration des résistances mécaniques pendant le durcissement du béton géopolymère à température ambiante. Cependant, la nature du produit calcique de substitution semble avoir un impact significatif sur les résistances mécaniques à jeune âge. La QLM (chaux vive) semble avoir un effet d'accélération global sur le développement de la résistance au jeune âge, tandis que le CCR (résidu de carbure de calcium) provoque un ralentissement général. La chaux hydratée (SLM) et le ciment Portland (OPC) ont un effet diversifié : pour des taux de substitution inférieurs à 15%, il y a un ralentissement, tandis que des taux plus élevés accélèrent la formation de produits de réaction. L'addition de la chaux éteinte (SLM) a permis d'obtenir des résistances en compression de 22 MPa tandis que le CCR, la chaux vive et le ciment Portland ont permis d'obtenir des résistances supérieures à 30 MPa. L'addition de produits calciques permettent donc de produire à température ambiante des bétons résistants répondant aux exigences d'un béton de structure.

Pour la suite, l'analyse des propriétés chimiques et microstructurale des différentes formulations abordées dans le chapitre à venir devront permettre d'identifier les produits de réactions ainsi que les phénomènes derrière les résultats macroscopiques observés.

CHAPITRE 5 : ETUDE DES PROPRIETES MICROSTRUCTURALES DES PATES GEOPOLYMERES

1. Introduction

Dans cette section, les résultats des analyses de la microstructure des pâtes géopolymères seront présentés et discutés. Tout d'abord, l'effet de chaque produit calcique sera étudié à travers les résultats d'analyses infrarouge, DRX et ATG. Par la suite une étude comparative sera faite sur les pâtes des formulations de béton ayant donné les résistances mécaniques les plus élevées à savoir la pâte de référence 100MK et les pâtes 15CCR, 10SLM, 10QLM et 10OPC.

N.B. : Cette partie du travail a fait l'objet d'une publication scientifique accessible via le lien <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.139009>

2. Effet des additions sur les propriétés chimiques et microstructurales

2.1. Effet de l'addition du CCR

2.1.1. Analyses FTIR

La Figure 54 et la Figure 55 montrent respectivement les résultats des analyses FTIR de la pâte contenant 15% de CCR à différentes dates de durcissement (7, 28 et 90 jours) et des pâtes contenant différentes quantités de CCR à la date de durcissement de 90 jours.

Les pics d'absorption autour de 3350 cm^{-1} correspondent à des groupes H-O-H libres ou liés. La bande d'absorption autour de 1645 cm^{-1} correspond aux vibrations des groupes O-H ou H-O-H de l'eau dans la matrice de géopolymère [152], [153]. Les pics observés autour de 650 et 745 cm^{-1} correspondent aux vibrations des liaisons Si-O-Al impliquant des atomes d'Al dans une coordination tétraédrique [154]. Les pics observés autour de 1400 cm^{-1} correspondent aux vibrations des groupes C-O, indiquant la présence de carbonate dans la pâte de géopolymère.

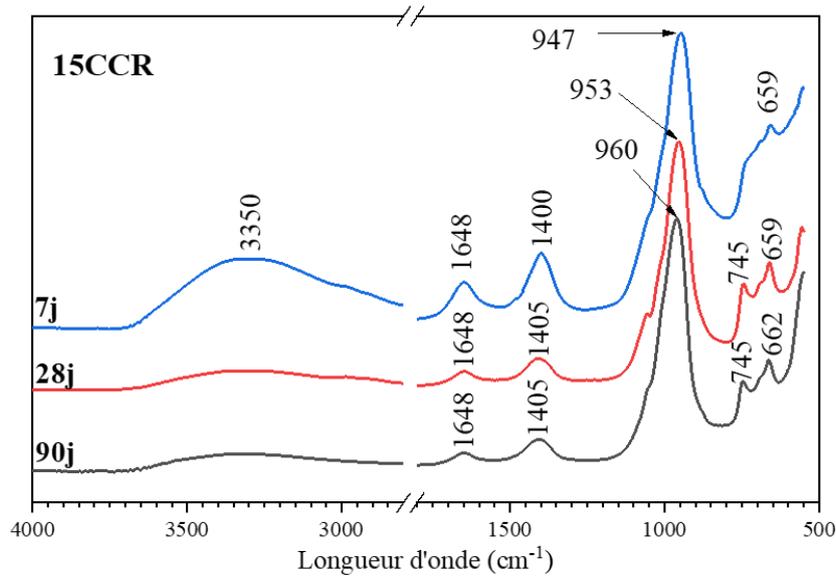


Figure 54. Analyse infrarouge de la pâte 15CCR à 7, 28 et 90 jours

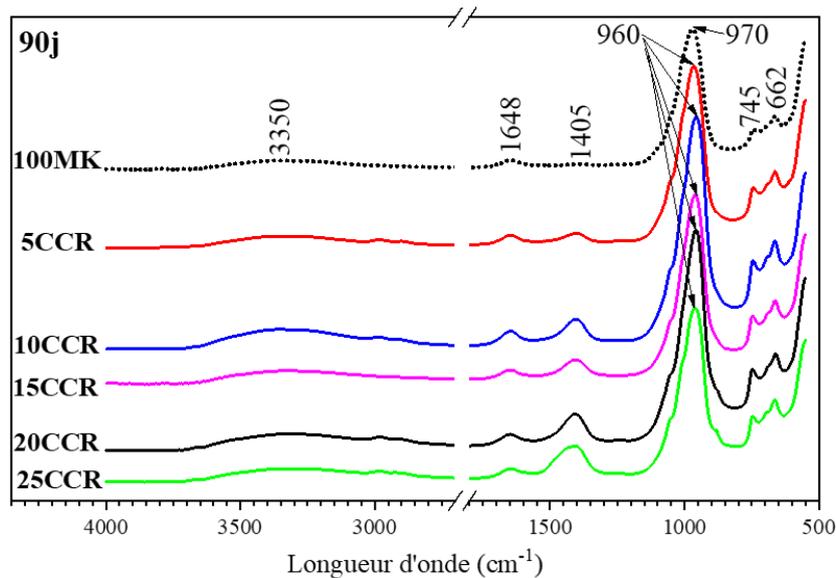


Figure 55. Analyse infrarouge des pâtes contenant différents taux de CCR à 90 jours

. Le pic principal observé pour la bande d'absorption entre 948 et 970 cm^{-1} correspond aux vibrations de l'allongement symétrique et asymétrique des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al. Cette bande d'absorption constitue l'empreinte majeure de la matrice géopolymère, puisque les bandes correspondant aux liaisons Si-O-Si et Si-O-Al du métakaolin se situent autour de 1061 cm^{-1} [120], [155], [156]. Ce pic semble dépendre du rapport Si/Al dans les matériaux de base [156].

À 7 jours, les pics autour de 660 et 745 cm^{-1} ne sont pas suffisamment visibles pour la pâte 15CCR. Ils commencent à apparaître clairement à 28 jours. Cette observation suggère une évolution des réactions de géopolymérisation conduisant à la formation de nouvelles liaisons chimiques au-delà de 7 jours.

Lorsque la période de cure du géopolymère augmente, les résultats montrent un déplacement des pics correspondant aux produits de géopolymérisation vers la gauche. Pour la pâte 15CCR, le pic principal observé à 947 cm^{-1} à 7 jours passe à 953 et 960 cm^{-1} à 28 et 90 jours de cure respectivement. Cela pourrait indiquer une évolution de la microstructure des pâtes marquée par la transformation des liaisons chimiques et conduisant à l'amélioration des propriétés mécaniques observées lorsque le temps de durcissement est prolongé de 7 à 90 jours.

Les résultats de l'évolution dans le temps indiquent que, tout comme les pics associés à la portlandite et observés autour de 3641 cm^{-1} , les pics associés aux carbonates et observés autour de 1400 cm^{-1} ont tendance à diminuer au fur et à mesure que la période de durcissement augmente. Cela pourrait indiquer, soit une consommation progressive du calcium initialement disponible sous la forme de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, soit une évolution de la matrice dans le temps, devenant moins sujette à la carbonatation.

Les résultats des analyses infrarouges de la Figure 55 indiquent qu'une augmentation de la teneur en CCR dans la pâte génère un signal plus fort de la présence de carbonates autour de 1405 cm^{-1} , ce qui pourrait indiquer que la calcite proviendrait du matériau de base CCR (voir Figure 42 du chapitre 3) utilisé pour la formulation. En outre, la nature des produits de réaction est restée globalement la même quelle que soit la quantité de CCR utilisée pour la formulation.

Les analyses infrarouges ont permis de déceler la présence de différents groupes fonctionnels tels que les carbonates, les hydroxydes, les silicates qui sont des caractéristiques des différentes phases dans la pâte géopolymère comportant du CCR. L'analyse DRX devrait permettre d'identifier les produits de réaction cristalline en complément des résultats de l'analyse infrarouge.

2.1.2. Analyses DRX

La Figure 56 et la Figure 57 montrent respectivement les résultats des analyses DRX de la pâte contenant 15% de CCR à différentes dates de durcissement (7, 28 et 90 jours) et des pâtes contenant différents taux de CCR à la date de durcissement de 90 jours.

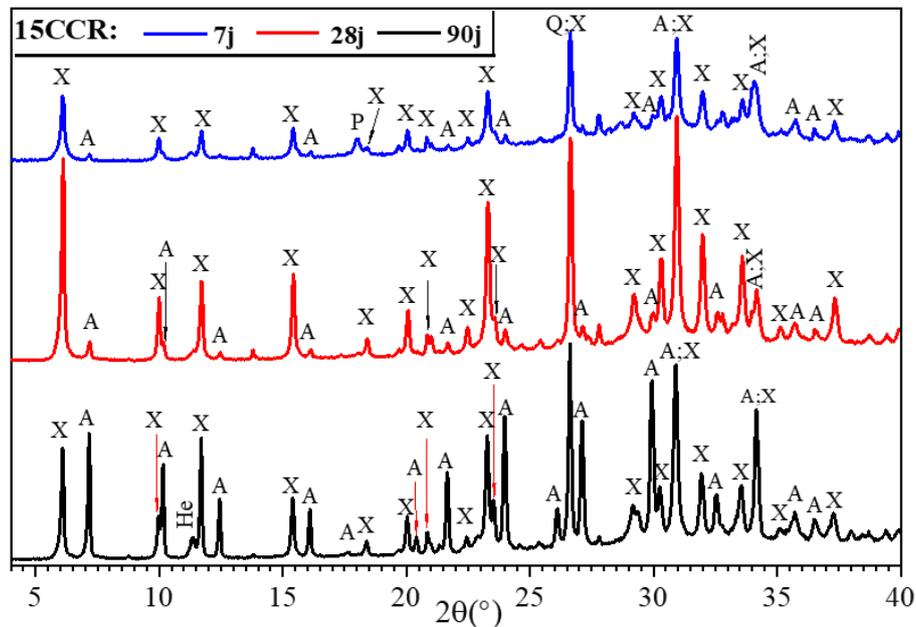


Figure 56. Analyses DRX de la pâte 15CCR à 7, 28 and 90 jours

X : Zeolite X Sodium aluminum silicate hydrate (PDF 01-073-6104 $\text{Na}_{92}(\text{Al}_2\text{Si}_{100}\text{O}_{384})(\text{H}_2\text{O})_{100.8}$) ;
A : Zeolite A Sodium Aluminium Silicate hydrate (PDF 00-039-0222) ; P : portlandite (PDF 00-044-1481
 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ syn) ; He : Heulandite $\text{Ca}((\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18.6}\text{H}_2\text{O})$ PDF 00-021-0131)

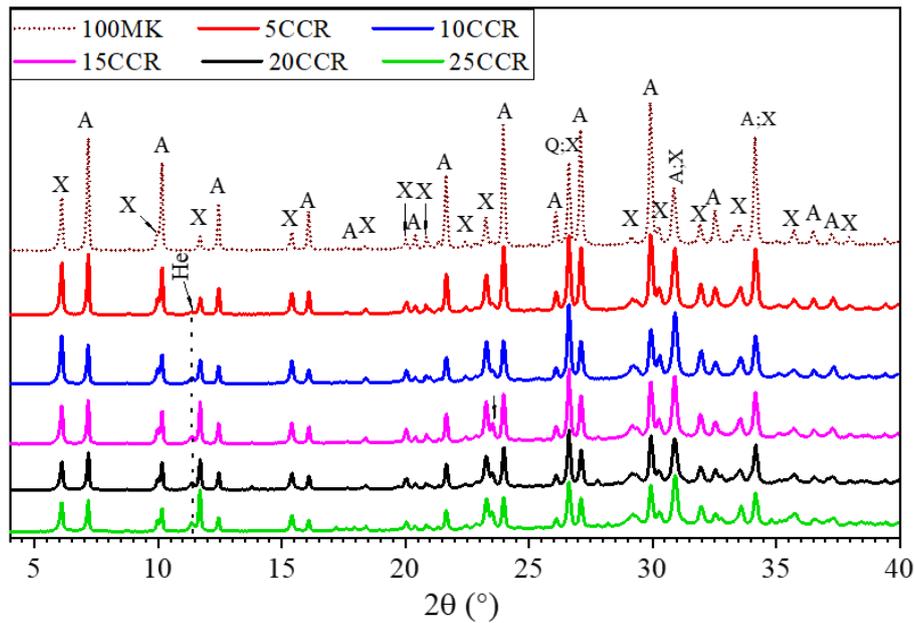


Figure 57. Analyses DRX des pâtes contenant différents taux de CCR à 90 jours

X : Zeolite X Sodium aluminum silicate hydrate (PDF 01-073-6104 $Na_{92}(Al_{92}Si_{100}O_{384})(H_2O)_{100.8}$) ;

A : Zeolite A Sodium Aluminium Silicate hydrate (PDF 00-039-0222) ; He : Heulandite-Ca

(($CaAl_2Si_7O_{18.6}H_2O$) PDF 00-021-0131)

Les analyses DRX révèlent essentiellement la présence de deux produits de réaction principaux : la zéolithe X et la zéolithe A, avec une prédominance de l'une ou de l'autre en fonction de l'âge. L'introduction de CCR dans les formulations entraîne des changements significatifs sur les diagrammes DRX, en particulier dans l'intervalle 2θ compris entre 4 et 38° . Les pics associés aux zéolithes diminuent lorsque le métakaolin est substitué par le CCR. Cette diminution de l'amplitude des pics est d'autant plus marquée que le taux de substitution du CCR augmente. On constate que l'augmentation du taux de substitution de 5% de CCR (5CCR) à 25% de CCR (25CCR) conduit à une réduction significative de la hauteur des pics observés autour des 2θ de 7, 9, 16, 22 et 30° . La diminution de ces pics pourrait être liée à la formation de produits amorphes difficilement détectables aux rayons X, à côté des zéolithes A et X initialement bien cristallisées lorsque du calcium est introduit dans le milieu réactionnel.

De plus, la Figure 56 montre que si la zéolithe A était initialement difficile à détecter à 7 et 14 jours de maturation, contrairement à la zéolithe X, elle avait fortement cristallisé au 90^{ème} jour, au point même que les pics de la zéolithe A devenaient plus visibles que ceux de la zéolithe X. Cela indiquerait que la zéolithe X a fortement cristallisé au 7^{ème} jour, contrairement à la zéolithe

A, dont la cristallisation effective, marquée par des pics plus prononcés à 90 jours, est survenue au-delà de 28 jours. L'apparition à 90 jours d'un nouveau produit de réaction, notamment la zéolithe He (Heulandite calcienne), détectable à $2\theta = 11,5^\circ$, indique que la formation de produits de réaction peut se poursuivre même à long terme (au-delà de 28 jours). On voit aussi que la bosse observée entre 25 et $40^\circ 2\theta$ s'aplatit progressivement au fur et à mesure que le temps de maturation augmente. Caractéristique des matériaux aluminosilicatés amorphes très réactifs, cette bosse a été initialement observée sur le métakaolin (Figure 41) et sa réduction serait la conséquence de la consommation progressive du métakaolin pour former les produits de réaction tels que les zéolites, dont les formules chimiques révèlent une succession d'atomes de silicium et d'aluminium initialement détachés de l'aluminosilicate lors de la phase de dissolution dans la solution alcaline.

L'analyse DRX ne permettant pas de détecter les produits de réaction amorphes susceptibles d'être formés dans les liants géopolymères, l'analyse ATG pourrait nous permettre de détecter d'autres produits de réaction amorphes.

2.1.3. Analyses ATG

La Figure 58 et la Figure 59 montrent respectivement les résultats de l'analyse ATG de la pâte contenant 15CCR à différentes dates de durcissement (7, 28 et 90 jours) et des pâtes contenant différents taux de CCR à 90 jours.

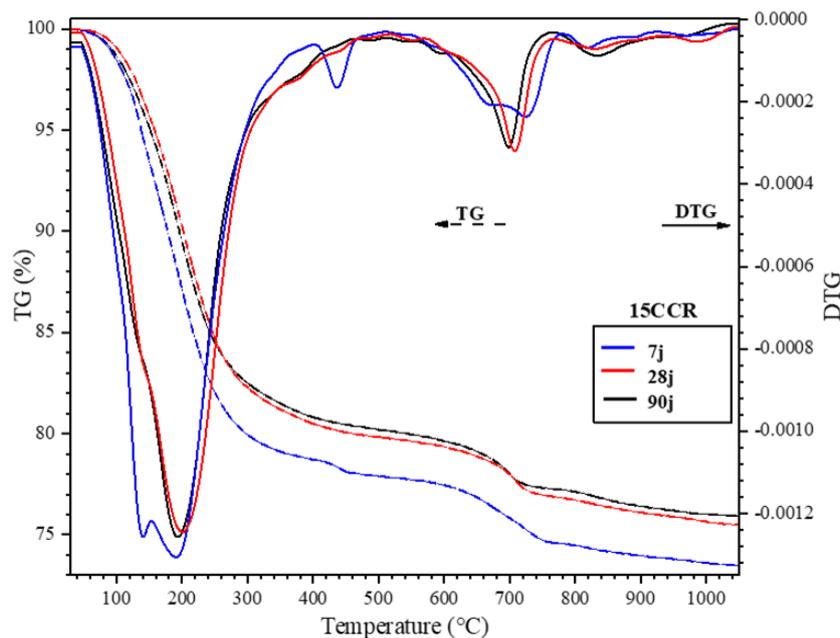


Figure 58. Analyses ATG de la pâte 15CCR à 7, 28 et 90 jours

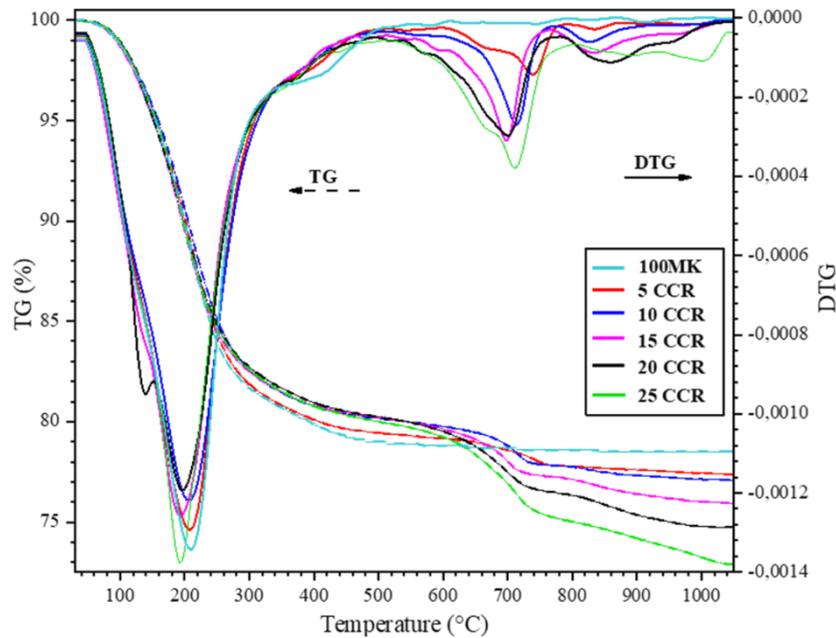


Figure 59. Analyses ATG des pâtes contenant différents taux de CCR à 90 jours

Les résultats révèlent une perte de masse progressive entre 30 et 1 000 °C, avec une perte totale de 24,5 à 27% pour les pâtes contenant du CCR. Ces pertes de masse sont du même ordre de grandeur que celles observées sur d'autres géopolymères, dont les produits de réaction sont essentiellement des zéolithes. Ainsi, des auteurs avaient observé une perte de masse de l'ordre de 20% sur les zéolithes A et X lors d'analyses thermogravimétriques [157].

Par ailleurs, les analyses ATG montrent la présence de quatre zones de transformation principales pour les pâtes mûrées à 90 jours :

- Le pic principal de transformation observé autour de 180 à 200 °C correspond à de l'eau faiblement liée ou à de l'eau structurale. Le pic principal est précédé d'un épaulement autour de 125 °C pour les pâtes mûrées pendant 7 jours et correspond à de l'eau libre contenue dans les micropores. La structure des géopolymères a été largement étudiée et il est maintenant généralement admis que les molécules d'eau ne sont pas impliquées dans la structure elle-même, comme elles le sont dans l'hydratation du ciment [158]. Des études antérieures ont indiqué que ce pic principal à environ 100-200 °C pouvait être attribué au gel C-A-S-H [159] ;

- Les troisième et quatrième zone de transformation sont respectivement situées entre 550 et 750 °C et entre 780 et 1 000 °C et correspondent à la dénaturation des carbonates faiblement à fortement cristallisés ;
- En plus de ces quatre principaux pics de transformation observés sur les pâtes après 90 jours de cure, un autre pic principal de transformation peut être observé sur les pâtes de 7 jours de cure : il s'agit du pic observé entre 420 et 480 °C correspondant à la transformation de la portlandite [71]. Ce pic n'est observable que pour les pâtes incorporant du CCR. Son absence à partir du 28^{ème} jour de cure pourrait refléter soit la dissolution de la portlandite dans le milieu réactionnel, soit sa consommation progressive dans la réaction pouzzolanique avec le métakaolin.

2.2. Effet de l'addition de la chaux éteinte commerciale SLM

2.2.1. Analyses FTIR

La Figure 60 et la Figure 61 montrent respectivement les résultats de l'analyse infrarouge de la pâte contenant 10% de SLM à différentes dates de durcissement (7, 28 et 90 jours) et des pâtes contenant différentes quantités de SLM à une date de durcissement de 90 jours.

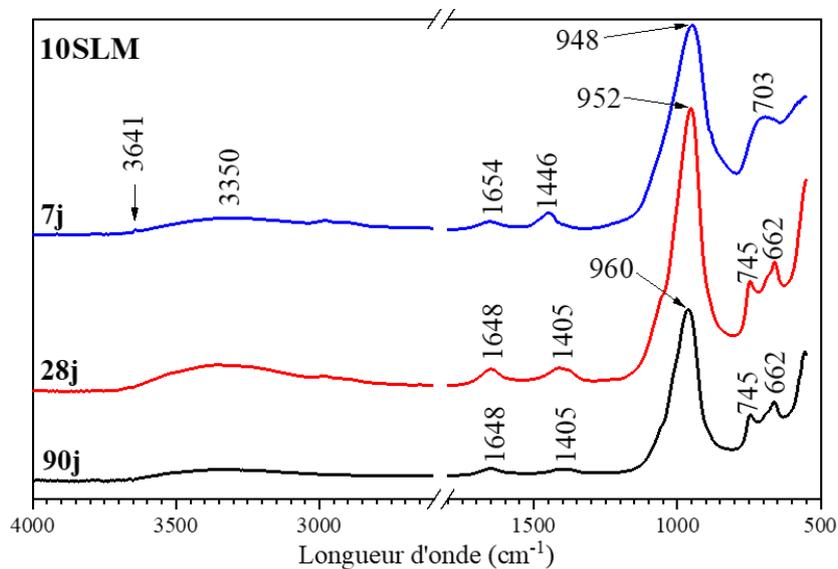


Figure 60. Analyses FTIR de la pâte 10SLM à 7, 28 and 90 jours

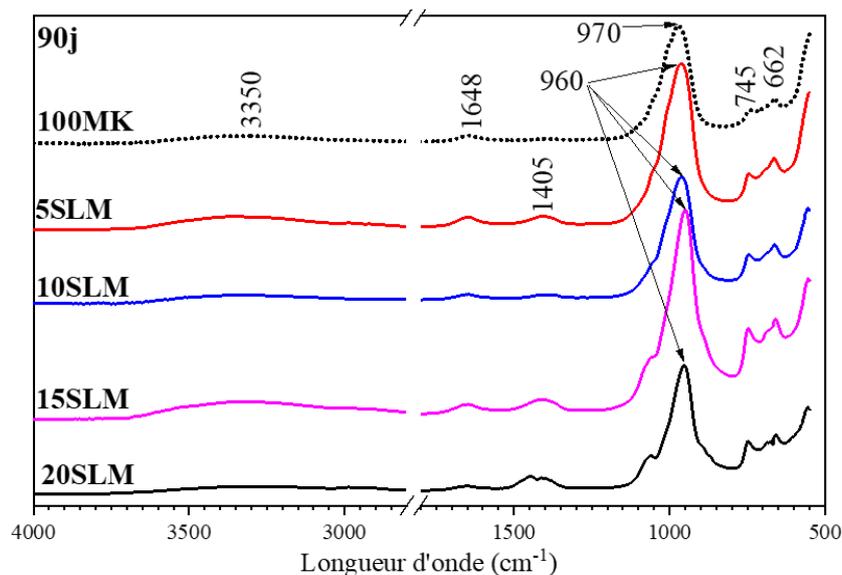


Figure 61. Analyses FTIR des pâtes contenant différents taux de SLM à 90 jours

Les résultats de la Figure 60 montrent un déplacement des pics correspondant aux produits de géopolymérisation vers la gauche lorsque la période de durcissement du géopolymère augmente. Ce déplacement est similaire à celui observé sur les pâtes CCR lorsque la période de durcissement est passée de 7 à 90 jours. Le pic principal observé à 7 jours à 948 cm^{-1} est passé à 952 et 960 cm^{-1} à 28 et 90 jours respectivement. Cela pourrait indiquer une évolution de la microstructure des pâtes marquée par la transformation des liaisons chimiques et conduisant à l'amélioration des propriétés mécaniques observées lorsque le temps de durcissement est prolongé de 7 à 90 jours.

À 7 jours, les bandes autour de 745 et 660 cm^{-1} ne sont pas suffisamment visibles pour les pâtes contenant de la chaux éteinte. Comme pour les pâtes contenant du CCR, ces bandes commencent à apparaître clairement à 28 jours, montrant l'évolution des réactions de géopolymérisation au-delà du 7^{ème} jour pour ces ajouts. Les résultats de l'évolution dans le temps indiquent que les pics observés autour de 1400 cm^{-1} associés aux carbonates ont tendance à diminuer au fur et à mesure que la période de durcissement augmente tout comme les pics associés à la portlandite initialement observés autour de 3641 cm^{-1} . Cela pourrait indiquer soit une consommation progressive du calcium initialement disponible sous forme de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et CaCO_3 , soit une évolution de la matrice dans le temps, devenant moins sujette à la carbonatation.

En outre, sur la Figure 61, on voit qu'une augmentation de la teneur en chaux éteinte SLM conduit à un signal plus visible du pic de calcite dans les pâtes.

2.2.2. Analyses DRX

La Figure 62 présente les résultats des analyses DRX de la pâte contenant 10% de SLM à différentes dates de durcissement (7, 28 et 90 jours).

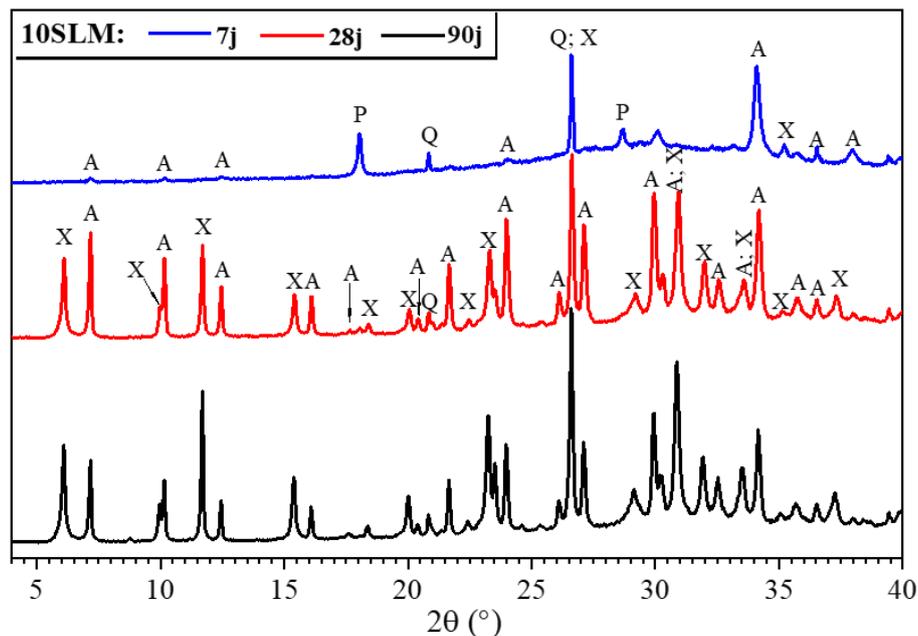


Figure 62. Analyses DRX de la pâte 10SLM à 7, 28 and 90 jours

La substitution du métakaolin par de la chaux éteinte a conduit à la formation de la zéolithe A dès le 7^{ème} jour, en plus d'une trace mineure de zéolithe X. Ces analyses montrent également une présence assez prononcée de la bosse caractéristique de la partie non réagie des aluminosilicates amorphes pour des 2θ compris entre 25 et 40° aux premiers jours de durcissement. On observe également la présence de pics associés à la portlandite autour de 2θ égaux à 18 et 28° à 7 jours, pics qui ne sont plus détectables au bout de 28 jours, leur disparition s'accompagnant de l'apparition de nouveaux pics associés aux zéolithes A et X. L'apparition de ces nouveaux pics zéolithiques à partir du 28^{ème} jour s'accompagne d'une réduction remarquable de la bosse pour des 2θ compris entre 25 et 40°, démontrant la transformation de l'aluminosilicate amorphe en d'autres produits de réaction aux caractéristiques différentes du métakaolin.

La disparition des pics de portlandite pourrait suggérer sa dissolution, laissant les ions calcium intégrer la microstructure. En effet, l'introduction de matériaux calciques dans un système géopolymère contribue à favoriser la réaction globale de l'aluminosilicate amorphe. Le calcium agit également comme un centre de nucléation et contribue à l'équilibre des charges dans le système géopolymère [76], [160].

2.2.3. Analyses ATG

La Figure 63. montre les résultats des analyses ATG de la pâte contenant 10% de SLM à différentes dates de durcissement (7, 28 et 90 jours).

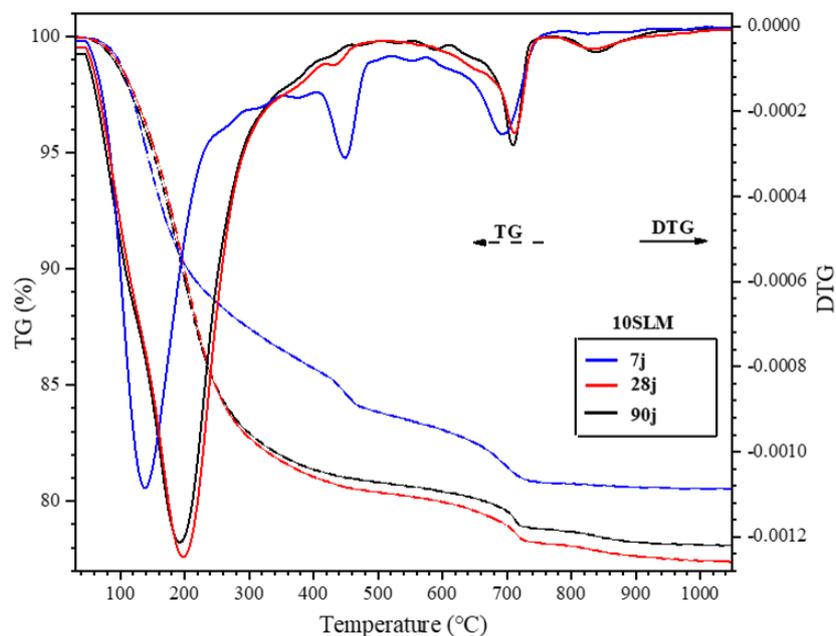


Figure 63. Analyses ATG de la pâte 10SLM à 7, 28 and 90 jours

On peut noter la présence de quatre zones de transformation principales, similaires à celles observées sur les pâtes CCR, et correspondant donc aux mêmes composants que ceux discutés au préalable. Cependant, la perte de masse totale est comprise entre 19,5 et 22,5% pour les pâtes SLM. Le pic de portlandite observé entre 420 et 480 °C à 7 jours est à peine visible à 28 jours. Son absence totale dans la pâte à 90 jours confirme une fois de plus la consommation et l'intégration du calcium dans le système géopolymère.

Bien qu'il soit généralement admis que l'eau ne joue pas un rôle fondamental dans la structure des géopolymères, les données tendent à montrer que sa structure semble évoluer entre les jours 7 et 28. En effet, le pic de départ de l'eau libre, qui était observé à 125 °C au 7^{ème} jour, a

évolué jusqu'à 200 °C au 28^{ème} jour et est resté inchangé ensuite. Ce changement pourrait refléter un changement de microstructure, comme l'a révélé l'analyse DRX précédente sur cette pâte (Figure 62) où des pics zéolithiques supplémentaires sont apparus entre le 7^{ème} et le 28^{ème} jour. La modification de la microstructure entraînant généralement une modification de la structure des pores, il est possible que l'eau piégée dans les pores puisse avoir un comportement différent au fur et à mesure que le temps de durcissement est prolongé en raison de l'affinement de la structure des pores. Comme le pic observé autour de 100-200 °C pourrait correspondre au C-A-S-H tel que rapporté dans la section précédente, sa modification entre le 7^{ème} et le 90^{ème} jour de maturation pourrait indiquer une évolution de la structure du C-A-S-H lorsque le temps de maturation augmente.

2.3. Effet de l'addition de la chaux vive QLM

2.3.1. Analyses FTIR

La Figure 64 et la Figure 65 montrent respectivement les résultats des analyses infrarouges de la pâte contenant 10% de QLM à différentes dates de durcissement (7, 28 et 90 jours) et des pâtes contenant différentes quantités de QLM à une durée de durcissement de 90 jours.

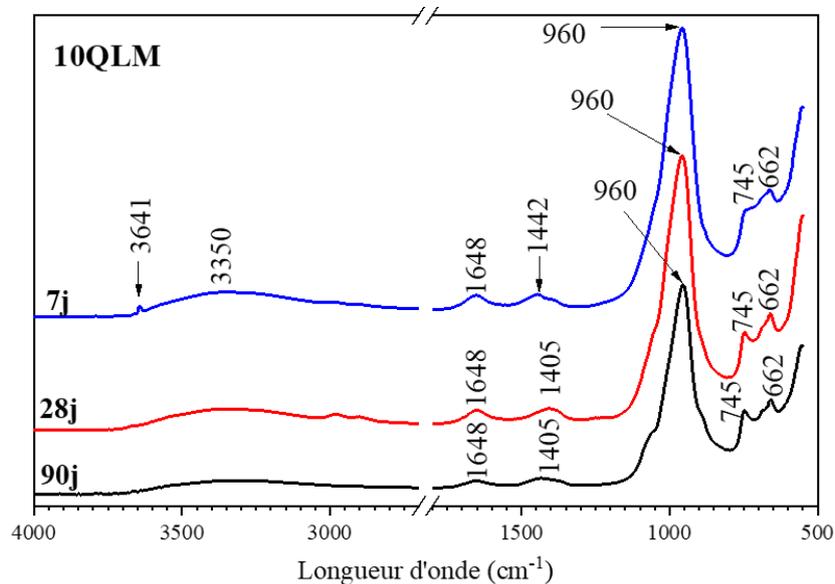


Figure 64. Analyses FTIR de la pâte 10QLM à 7, 28 et 90 jours

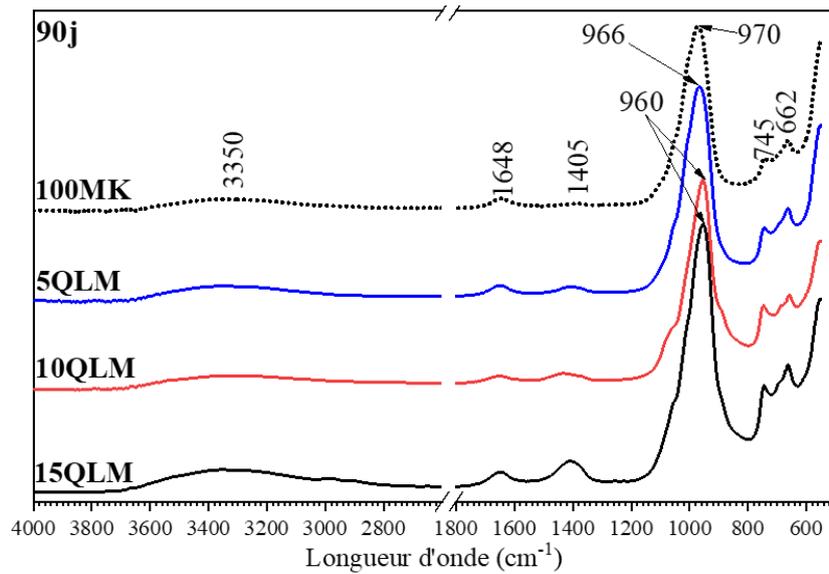


Figure 65. Analyses FTIR des pâtes contenant différents taux de QLM à 90 jours

Les résultats de l'évolution dans le temps (Figure 64) indiquent que les pics de carbonate de calcium associés à des concentrations croissantes de portlandite (autour de 3641 cm^{-1}) et les pics de calcite (autour de 1400 cm^{-1}) ont tendance à diminuer au fur et à mesure que la période de durcissement augmente. Cela pourrait indiquer soit une consommation progressive du calcium initialement disponible sous la forme de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et CaCO_3 , soit plutôt une évolution de la matrice dans le temps, devenant moins sujette à la carbonatation.

Contrairement aux deux produits calciques précédents (CCR et SLM), la pâte contenant 10% de QLM montre la présence des bandes d'absorption Si-O-Al autour de 745 et 660 cm^{-1} dès le 7^{ème} jour. Cela révèle une formation plus rapide des produits de réaction correspondant à ces bandes d'absorption lorsque la chaux vive est utilisée par rapport à d'autres produits calciques. Par conséquent, la chaux vive pourrait avoir un effet accélérateur global sur le processus de géopolymérisation. Par ailleurs, lorsque la quantité de QLM augmente (Figure 65), les diagrammes infrarouge des pâtes géopolymères les bandes d'absorption autour de 1400 cm^{-1} correspondant aux carbonates sont plus marquées. Cela suggère que les pâtes seraient plus sujettes à la carbonatation lorsque la quantité de QLM augmente.

2.3.2. Analyses DRX

La Figure 66. et la Figure 67. montrent respectivement les résultats des analyses DRX de la pâte contenant 10% de QLM à différentes dates de durcissement (7, 28 et 90 jours) et des pâtes contenant différentes quantités de QLM à une date de durcissement de 90 jours.

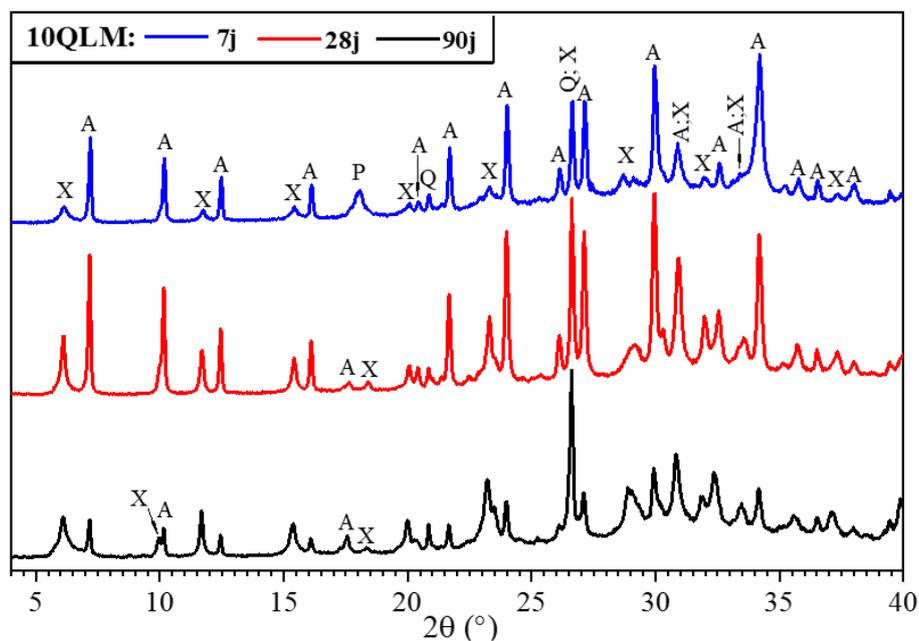


Figure 66. Analyses DRX de la pâte 10QLM à 7, 28 and 90 jour

X : Zeolite X Sodium aluminum silicate hydrate (PDF 01-073-6104 $\text{Na}_{92}(\text{Al}_{92}\text{Si}_{100}\text{O}_{384})(\text{H}_2\text{O})_{100.8}$) ;
A : Zeolite A Sodium Aluminum Silicate hydrate (PDF 00-039-0222) ; P : portlandite (PDF 00-044-1481
 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ syn) ; Q : Quartz, (syn PDF 01-079-1910 SiO_2)s

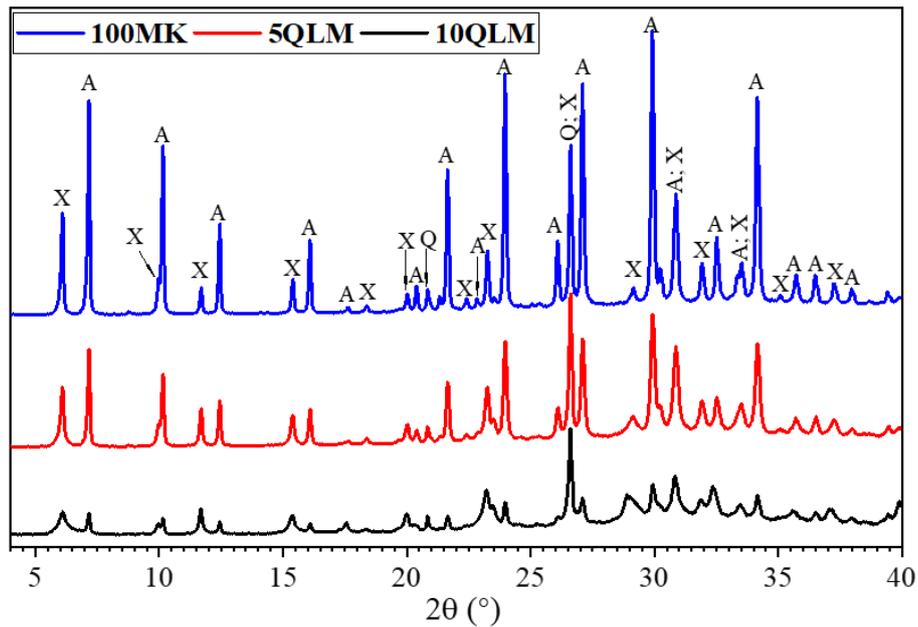


Figure 67. Analyses DRX des pâtes contenant différents taux de QLM à 90 jours

X: Zeolite X Sodium Aluminum silicate hydrate (PDF 01-073-6104 $\text{Na}_{92}(\text{Al}_{92}\text{Si}_{100}\text{O}_{384})(\text{H}_2\text{O})_{100.8}$); A: Zeolite A Sodium Aluminum Silicate hydrate (PDF 00-039-0222); Q: Quartz (syn PDF 01-079-1910 SiO_2)

Contrairement au CCR, l'utilisation de la chaux vive QLM comme substitut au MK montre que la formation des deux types de zéolithes est effectivement observable dès le plus jeune âge, avec des pics bien marqués. Ainsi, à 7 jours, l'analyse révèle une prédominance des pics associés à la zéolithe A, fortement cristallisée, à côté de la zéolithe X, vraisemblablement en début de formation. La détection de pics assez bien marqués dès 7 jours indiquerait une réactivité accrue causée par l'incorporation de chaux vive et corroborerait les résultats de résistance mécanique élevés à 7 jours pour 10QLM, reflétant l'effet d'accélération de la chaux vive dans la réaction de géopolymérisation par rapport à l'ajout de CCR. De plus une augmentation de la quantité de chaux vive entraîne une forte réduction des pics de zéolithes A.

2.3.3. Analyses ATG

Les Figure 68 et Figure 69 montrent respectivement les résultats de l'analyse ATG de la pâte contenant 10% de QLM à différentes dates de durcissement (7, 28 et 90 jours) et des pâtes contenant différentes quantités de QLM à 90 jours.

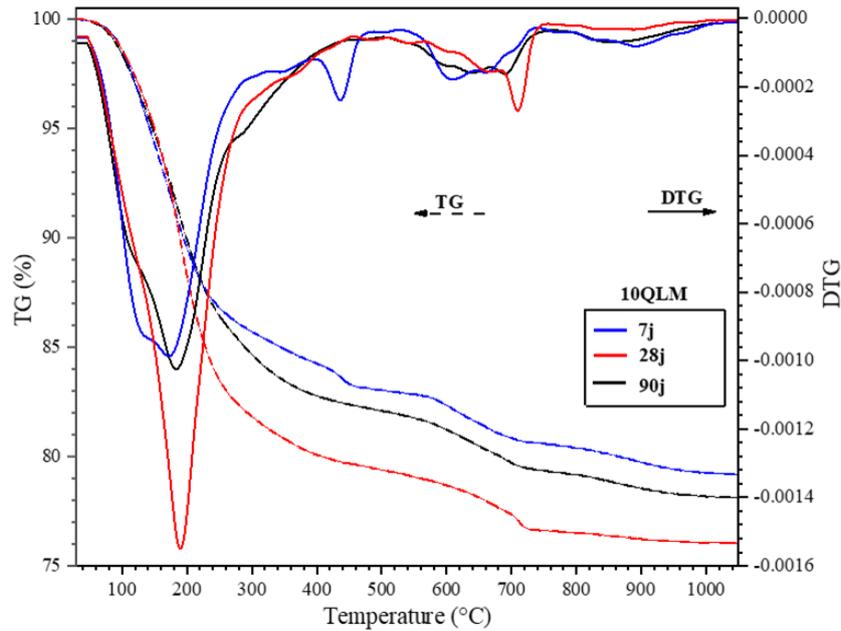


Figure 68. Analyses ATG de la pâte 10QLM à 7, 28 and 90 jours

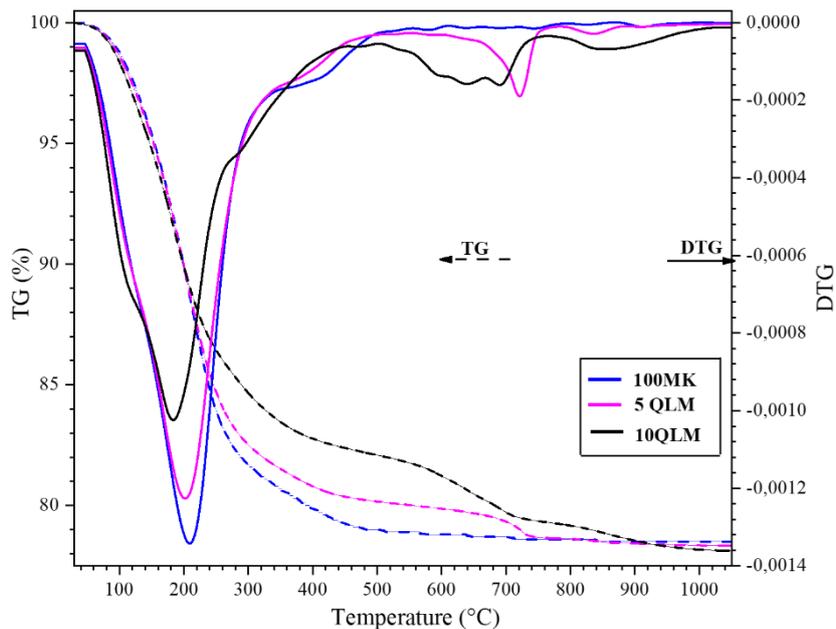


Figure 69. Analyses ATG des pâtes contenant différents taux de QLM à 90 jours

Les résultats montrent la présence de quatre zones de transformation principales similaires à celles observées sur les pâtes CCR et SLM, et correspondant donc aux mêmes composants, à savoir H₂O, C-A-S-H, portlandite et calcite. Cependant, la perte de masse totale est comprise entre 21 et 23% pour les pâtes SLM. Le pic de portlandite observé entre 420 et 480 °C à 7 jours s'est aplati à 28 jours. Son absence totale dans la pâte à 90 jours confirme une fois de plus la consommation et l'intégration du calcium dans le système géopolymère.

2.4. Effet de l'addition du ciment Portland OPC

2.4.1. Analyses FTIR

Les Figures 24 et 25 montrent respectivement les résultats de l'analyse FTIR de la pâte contenant 10 % de OPC à différentes dates de durcissement (7, 28 et 90 jours) et des pâtes contenant différentes quantités d'OPC à une date de durcissement de 90 jours.

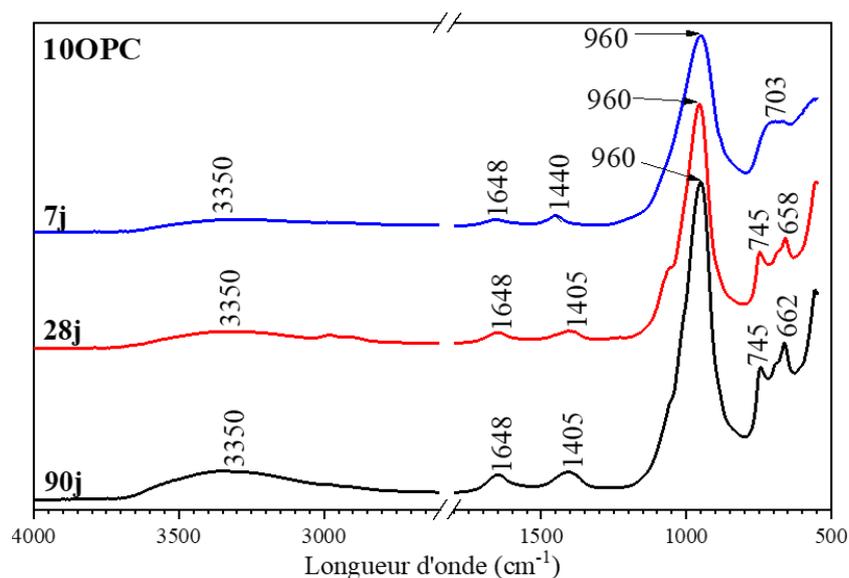


Figure 70. Analyses FTIR de la pâte 10OPC à 7, 28 and 90 jours

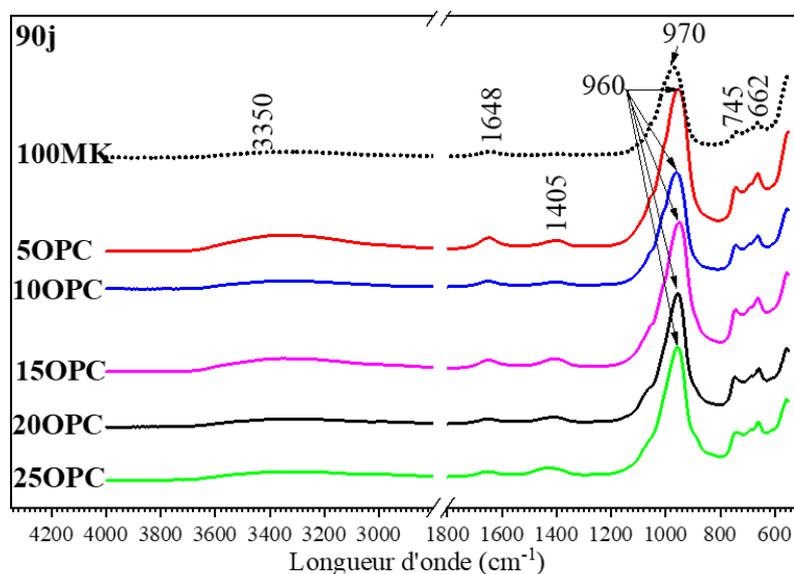


Figure 71. Analyses FTIR des pâtes contenant différents taux de OPC à 90 jours

À 7 jours, les bandes autour de 745 et 660 cm^{-1} ne sont pas encore complètement formées pour la pâte contenant 10% en poids d'OPC. Elles commencent à apparaître clairement le 28^{ème} jour, montrant l'évolution des réactions de géopolymérisation au-delà du 7^{ème} jour, lorsque le métakaolin est remplacé par le ciment Portland. L'absence de ces bandes à un âge précoce, liée aux produits de réaction manquants par la suite, pourrait justifier les faibles résistances mécaniques observées à 7 jours pour les pâtes contenant de l'OPC. De plus, les résultats de la Figure 52 montrent que la résistance mécanique des pâtes contenant des OPC est faible à 7 jours. Par ailleurs, l'augmentation de la teneur en ciment Portland de 5 à 25% dans la composition de la pâte géopolymère ne conduit à aucun changement dans les produits de réaction observés lors des analyses infrarouges.

2.4.2. Analyses DRX

La Figure 72 montre les résultats des analyses DRX de la pâte contenant 10% d'OPC à différentes dates de durcissement (7, 28 et 90 jours).

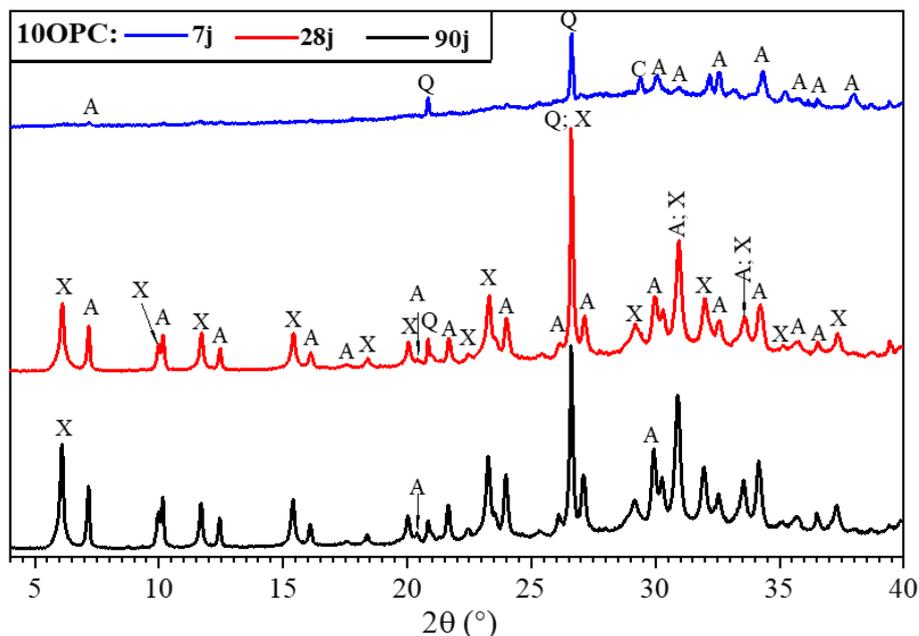


Figure 72. Analyses DRX de la pâte 10OPC à 7, 28 and 90 jours

X : Zeolite X Sodium Aluminum silicate hydrate (PDF 01-073-6104 $\text{Na}_{92}(\text{Al}_{92}\text{Si}_{100}\text{O}_{384})(\text{H}_2\text{O})_{100.8}$) ;

A : Zeolite A Sodium Aluminum Silicate hydrate (PDF 00-039-0222 $(\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384})(\text{H}_2\text{O})_{216}$) ;

Q : Quartz, syn (PDF 01-079-1910 SiO_2) ; C : Calcite (PDF 00-047-1743 CaCO_3)

Comme pour le CCR, l'ajout de 10OPC entraîne un retard dans les réactions de géopolymérisation. À 7 jours, les produits de réaction sont presque invisibles pour les 2θ compris entre 4 et 29° , à l'exception d'une trace de zéolithe A observée à 7° (2θ). Au-dessus de 29° , les analyses révèlent qu'à 7 jours, les produits de réaction détectables aux rayons X sont essentiellement de la zéolithe A et du carbonate de calcium. La bosse caractéristique de l'aluminosilicate MK initial, observée entre 25 et 40° (2θ), révèle que les réactions ne sont pas encore terminées et que le MK prédomine encore dans le milieu réactionnel. Contrairement à toutes les autres additions de calcium, l'absence de portlandite dans la pâte de géopolymère 10OPC à 7 jours suggère une absence d'hydratation du ciment dans le milieu réactionnel. Au 28^{ème} jour, la bosse initiale de l'aluminosilicate entre 25 et 40° s'est remarquablement aplatie, avec l'apparition de nouveaux pics de zéolithe A et X pour les angles 2θ compris entre 4 et 40° , ce qui justifie l'augmentation de la résistance mécanique observée entre les jours 7 et 28 jours. Entre le 28^{ème} et le 90^{ème} jour de durcissement, les différences observées consistent en une augmentation des pics déjà formés au 28^{ème} jour, démontrant la continuité des réactions, mais à un rythme beaucoup plus lent qu'entre le 7^{ème} et le 28^{ème} jour. Parallèlement, l'évolution de la résistance mécanique entre le 28^{ème} et le 90^{ème} jour de maturation est relativement moins importante que celle observée entre le 7^{ème} et le 28^{ème} jour.

2.4.3. *Analyses ATG*

La Figure 73 montre les résultats des analyses ATG de la pâte contenant 10 % d'OPC à différentes dates de durcissement (7, 28 et 90 jours).

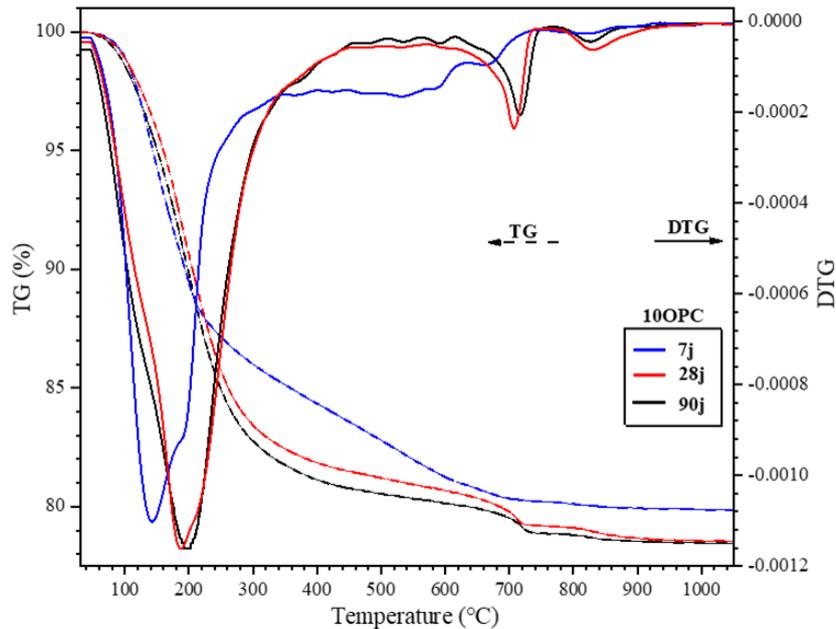


Figure 73. Analyses ATG de la pâte 10OPC à 7, 28 et 90 jours

Le principal pic de transformation observé autour de 180 à 200 °C correspond à de l'eau faiblement liée ou à de l'eau structurale. Le pic principal est précédé d'un épaulement autour de 125 °C et correspond à l'eau faiblement liée contenue dans les micropores. Les résultats montrent la présence de zones de transformation correspondant à l'eau faiblement liée (125 - 200 °C) et au CO₂ (550 - 750 °C ; 780 - 1 000 °C). La perte de masse totale est comprise entre 20 et 21,5% pour les pâtes OPC. L'évolution de la perte d'eau (125 - 200 °C) montre un comportement similaire à celui de la pâte à 10% de SLM précédente entre le 7^{ème} et le 28^{ème} jour, révélant ainsi un affinement de la structure des pores.

Le pic de portlandite (420 - 480 °C) n'est pas aussi clairement marqué que pour les produits calciques précédents. Cela est en accord avec l'analyse DRX (Figure 72) qui n'a pas montré la présence de portlandite dans la pâte 10OPC, quel que soit le temps de cure. Ceci pourrait indiquer que l'hydratation du ciment ne se serait pas entièrement déroulée dans les conditions de forte alcalinité requises pour une bonne géopolymérisation (hypothèse 1) ; ou que la portlandite libérée lors de l'hydratation du ciment aurait été utilisée assez rapidement pour la production de C-S-H (hypothèse 2) suivant le processus de réaction pouzzolanique décrit plus haut. En effet, l'hydratation du ciment libère initialement de la portlandite qui est utilisée par les pouzzolanes telles que le métakaolin pour la production de silicates hydratés de calcium et d'aluminium (C-A-S-H) [76].

Si une telle réaction se produit, étant donné l'excès de métakaolin dans le milieu, toute la portlandite produite lors de l'hydratation du ciment pourrait être entièrement consommée, ce qui expliquerait qu'elle n'ait pas été détectée par les différentes analyses effectuées. Cependant, la détection de portlandite à 7 jours sur les autres produits calciques pourrait signifier que même si la réaction pouzzolanique avait lieu, elle ne serait pas instantanée, comme le suggère la deuxième hypothèse, qui propose une consommation assez rapide de la portlandite libérée par le ciment Portland.

Au vu de ces observations, la première hypothèse sur la non-hydratation du ciment Portland dans ces conditions d'alcalinité extrême semble la plus plausible. Cette affirmation semble être en accord avec les observations précédentes sur la résistance mécanique dans la Figure 52. Dans cette section, il a été observé que la formulation 10OPC présentait des résistances au jeune âge inférieures à celles du béton de référence 100MK. Si l'hydratation du ciment a eu lieu dans le système d'âge précoce, elle devrait contribuer à une amélioration de la résistance à l'âge précoce. En outre, lorsque la teneur en ciment Portland est augmentée au-delà de 20%, on observe une diminution des performances mécaniques, contrairement à ce qui se serait produit si l'hydratation du ciment avait eu lieu. Des études antérieures ont abouti à des résultats similaires en décrivant l'hydratation du ciment Portland en milieu caustique comme anormale puisqu'aucun produit d'hydratation du ciment n'a pu être trouvé dans un tel environnement alcalin. On pense qu'il y a une diminution de la solubilité du calcium dans les milieux fortement alcalins qui tendent à empêcher la précipitation de la portlandite [136].

En outre, l'analyse infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) présentée précédemment a révélé que, même pour un taux d'ajout de 25% d'OPC, les produits de réaction n'étaient pas fondamentalement différents de ceux de 5% OPC, 10% OPC ou 15% OPC. En particulier, il a été noté que les bosses caractéristiques des géopolymères présentes autour de 960, 745 et 664 cm^{-1} sont restées les mêmes pour toutes les formulations contenant du ciment Portland (5OPC, 10OPC, 15OPC, 20OPC et 25OPC). Compte tenu de l'efficacité des réactions de géopolymérisation pour toutes ces formulations, la réduction des performances mécaniques associée à l'ajout de ciment supplémentaire peut être justifiée par la non-hydratation du ciment, confirmée par l'absence de portlandite dans les analyses ATG. Ces résultats sont en accord avec ceux de Martinez-Ramirez et Palomo qui ont observé un retard d'hydratation du ciment dans un environnement fortement alcalin, ce qui tend même à dissoudre le C-S-H

lorsqu'il se forme [161], [162]. Une observation similaire a été faite par Huang, qui a noté qu'à long terme, les milieux fortement alcalins étaient préjudiciables à l'hydratation du ciment, même si dans un premier temps, ces milieux alcalins favorisaient la dissolution du C_3S contenu dans le ciment [163].

3. Étude comparative des propriétés chimiques et microstructurales des pâtes correspondantes aux formulations optimales

Cette section est dédiée à l'étude comparative des propriétés chimiques et microstructurales des pâtes correspondantes aux formulations optimales du point de vue des résistances mécaniques.

3.1. Analyses FTIR

La Figure 74 montre les résultats des analyses FTIR des pâtes optimales après 90 jours.

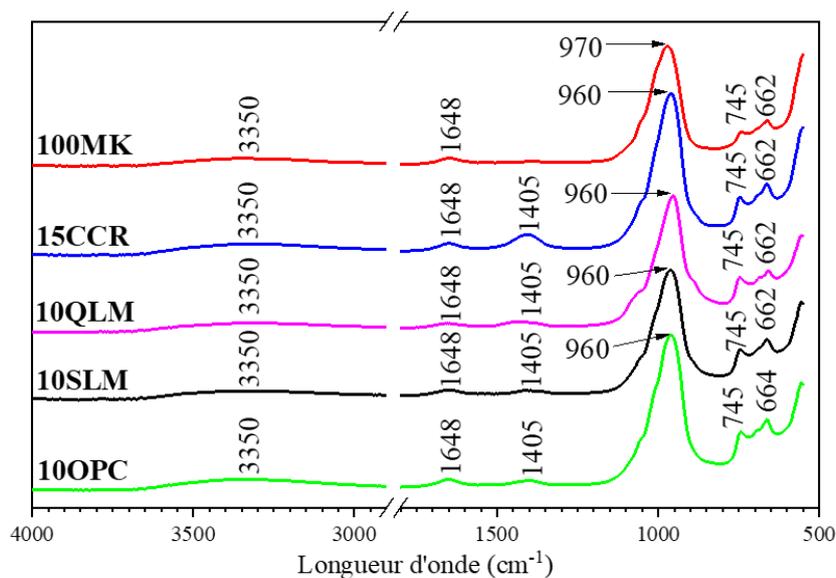


Figure 74. Analyses infrarouge des pâtes optimales à 90 jours

L'analyse FTIR révèle la présence de calcite ou de carbonates (bande d'absorption autour de 1400 cm^{-1}) uniquement pour les pâtes contenant des produits calciques CCR, QLM, SLM et OPC. La présence de carbonates est beaucoup plus prononcée dans les pâtes contenant du 15CCR.

Ces carbonates pourraient provenir de la carbonatation des géopolymères, phénomène qui se produit généralement lorsque le CO_2 de l'air ambiant entre en contact avec du calcium ou du

sodium dissous pour former du carbonate de calcium ou de sodium. Cependant, dans certaines conditions d'exposition, telles qu'un environnement très riche en dioxyde de carbone, la solution interstitielle du géopolymère est susceptible de contenir d'autres produits de carbonatation tels que le natron ($\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_{10}$), la nahcolite (NaHCO_3) ou le trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2$) [101], [164], [165]. Dans cette étude, les produits de substitution du calcium en général et le CCR en particulier contiennent initialement de la calcite. Il est peu probable, dans les conditions de maturation retenues, que la calcite détectée provienne de la réaction de carbonatation avec l'air ambiant. Cette affirmation est étayée par l'absence de carbonates dans la pâte 100MK maturée dans les mêmes conditions.

Par ailleurs, les résultats des analyses infrarouges indiquent également que lorsque la quantité de produits calciques dans la pâte géopolymère est augmentée, le signal de la présence de carbonates ou de calcites est plus fort, ce qui pourrait indiquer que la calcite provient des matériaux de base utilisés et non pas de la carbonation par l'air. Outre le décalage observé avec l'augmentation du temps de durcissement, il a également été observé que l'ajout de produits calciques entraîne en soi un changement dans la structure des produits de réaction, marqué par un décalage du pic principal observé à 970 cm^{-1} pour la pâte de référence 100MK à 960 cm^{-1} lorsque le MK est remplacé par l'un des produits calciques. Des travaux similaires ont montré que l'ajout d'hydroxyde de calcium à un géopolymère à base de métakaolin entraînait un déplacement du pic principal observé de 1077 à 1029 cm^{-1} . Les auteurs ont noté que ce déplacement vers des longueurs d'onde plus faibles indiquerait une meilleure polymérisation [166]. D'autres chercheurs, en revanche, ont observé qu'une meilleure polymérisation pouvait se traduire par un déplacement vers des longueurs d'onde plus importantes. Dans leurs travaux, des auteurs ont noté qu'une augmentation du module du silicate conduisait à une meilleure réaction, marquée par une amélioration de la résistance mécanique et un déplacement du pic principal observé de 970 à 977 cm^{-1} [152].

3.2. *Analyses DRX*

La Figure 75. montre les résultats des analyses DRX des pâtes optimales après 90 jours.

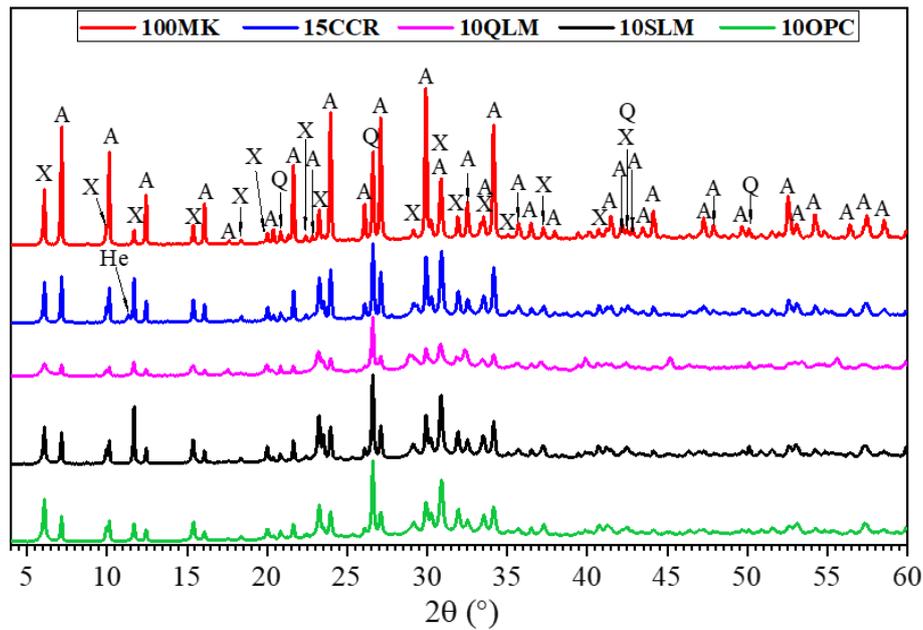


Figure 75. Analyses DRX des pâtes optimales à 90 jours

X : Zeolite X Sodium aluminum silicate hydrate (PDF 01-073-6104 $\text{Na}_{92}(\text{Al}_{92}\text{Si}_{100}\text{O}_{384})(\text{H}_2\text{O})_{100.8}$) ;

A : Zeolite A Sodium Aluminium Silicate hydrate (PDF 00-039-0222 $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}(\text{H}_2\text{O})_{216}$) ;

Q : Quartz, *syn* (PDF 01-079-1910 SiO_2) ; He : Heulandite-Ca ($(\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}.6\text{H}_2\text{O})$ PDF 00-021-0131)

Les analyses DRX révèlent essentiellement la présence de deux produits de réaction principaux : la zéolithe X et la zéolithe A, quel que soit le produit calcique utilisé. L'introduction de produit calcique dans les formulations entraîne des changements significatifs dans les diffractogrammes de rayons X des produits de réaction, en particulier dans l'intervalle 2θ compris entre 4 et 38° . Les pics associés aux zéolithes y diminuent lorsque le métakaolin est remplacé par des produits riches en calcium. La diminution de ces pics pourrait être liée à la formation de produits amorphes difficilement détectables aux rayons X, à côté des produits initialement bien cristallisés, lorsque des produits calciques sont introduits dans le milieu réactionnel. Ce phénomène a été observé par d'autres auteurs [167].

La présence de phases cristallines dans toutes les formulations pour 2θ égal à $26,6^\circ$ correspondant au quartz (PDF 01-079-1910 SiO_2) venant du métakaolin montre que le quartz contenu dans le métakaolin est totalement inerte pendant la géopolymérisation, mais qu'il pourrait jouer un rôle de charge qui renforce positivement la structure.

Des études antérieures se sont concentrées sur la formation de zéolithes par le biais de réactions d'activation alcaline de la géopolymérisation [157], [168]. Onutai et al. ont montré

que les zéolithes A et X sont les principaux produits formés lors de la géopolymérisation par activation du métakaolin réalisée avec de l'hydroxyde de sodium à une concentration bien définie (Figure 76). Dans leurs travaux, il a été souligné que les zéolithes A et X se formaient préférentiellement pour une concentration relativement faible de la solution activatrice caractérisée par un rapport $\text{Na}/\text{Al} = 1,18$. À des concentrations relativement élevées de solution alcaline ($\text{Na}/\text{Al} = 3,05$), la formation de la zéolithe X était inhibée, tandis que la zéolithe A pouvait encore se former, mais nécessitait un temps de durcissement plus long (plus de 56 jours). Dans notre étude, le rapport Na/Al est de 3,19, ce qui, selon leur étude, ne laisse aucune chance à la formation de la zéolithe X. La formation des zéolithes X et A dans notre cas peut être justifiée par le fait que le rapport Si/Al dans la présente étude est de 2,66, alors qu'il est maintenu à 1,02 dans la leur. Ces résultats peuvent donc indiquer que la nature des zéolithes formées n'est pas uniquement fonction de la concentration de la solution activatrice et du temps de durcissement, mais que d'autres paramètres tels que le rapport Si/Al et la température de durcissement peuvent également y contribuer. Par conséquent, la mise à jour proposée des voies possibles de formation de la zéolithe A et de la zéolithe X dans la Figure 76, basée sur les travaux de Onutai, permet de mieux décrire les résultats de la présente étude car elle prend en compte des rapports Si/Al plus élevés.

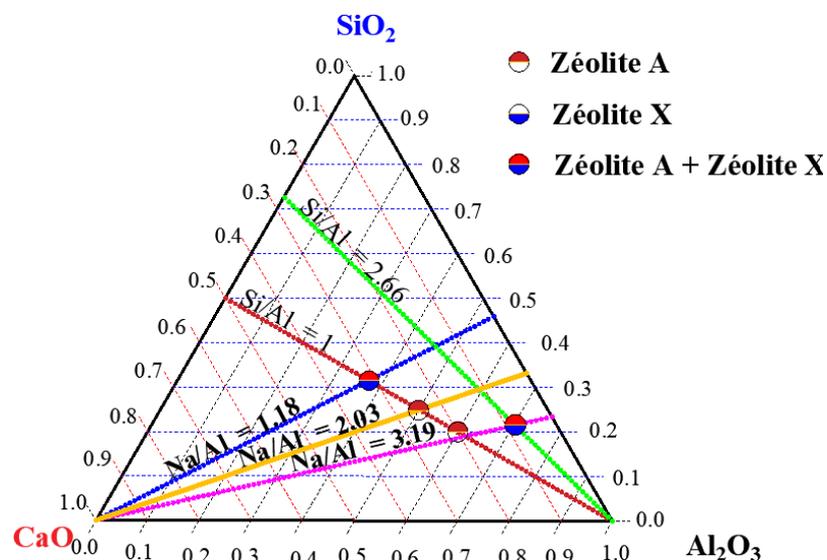


Figure 76. Mise à jour des voies possibles de synthèse de zéolithes A et X précédemment proposées par Onutai

[168]

Par ailleurs, l'étude de Glid et al. a montré que pour les rapports Si/Al et Na/Al égaux à 1, l'activation de la réaction du métakaolin avec une solution d'hydroxyde de sodium dans des

conditions de durcissement de 90 °C à un pH de 13 conduit principalement à la formation de zéolithe A lorsque la température de calcination de l'argile kaolinique est de 550 °C. Cependant, lorsque la température de calcination de l'argile kaolinique est portée à 850 °C, la formation de zéolithe A est considérablement affectée à court terme [34]. D'autre part, la géopolymérisation activée par les alcalins dans un système binaire (MK + scories) ne semble pas toujours conduire à la formation de zéolithe. L'alcalinité du milieu réactionnel semble jouer un rôle important. En effet, une étude similaire réalisée par Souayfan et al. a montré que la réaction d'activation du MK par une solution de silicate de sodium combinée à du NaOH à 5 mol/l n'a pas révélé la formation de nouveaux produits réactionnels par DRX, à l'exception de la calcite, les produits réactionnels étant essentiellement amorphes ou peu cristallins et donc difficiles à détecter par l'analyse DRX [169].

3.3. Analyses ATG

La Figure 77 montre les résultats des analyses ATG des pâtes optimales à 90 jours.

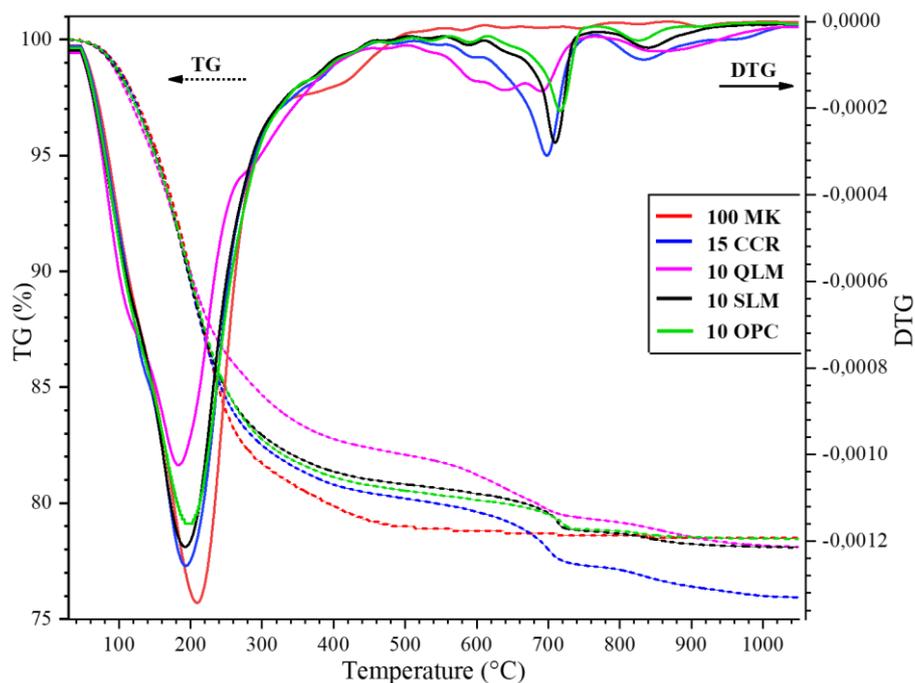


Figure 77. Analyses ATG des pâtes optimales à 90 jours

Les analyses révèlent une perte de masse progressive entre 30 et 1000 °C pour toutes les pâtes, avec une perte totale d'environ 24 % pour la pâte 15CCR et 22% pour toutes les autres pâtes. La perte de masse supplémentaire observée sur la pâte 15CCR se produit à des températures plus

proches de la décarbonatation de la calcite, qui sont situées entre 550 et 750 °C (faiblement cristallisées) et entre 780 et 1 000 °C (fortement cristallisées). En outre, le pic de calcite identifié dans les pâtes contenant des produits calciques est à peine visible sur la pâte 100MK et pourrait indiquer que la calcite détectée pourrait provenir du produit calcique de base. Enfin, indépendamment du produit calcique, le pic de portlandite est à peine observable sur les pâtes après 90 jours de durcissement.

3.4. Analyses MEB/EDS

Les Figure 78 à Figure 85 illustrent les résultats de l'analyse MEB/EDS des pâtes géopolymères. Les analyses EDS avec les compositions relatives des pâtes étudiées sont présentées plus spécifiquement sur les Figure 86 à Figure 90.

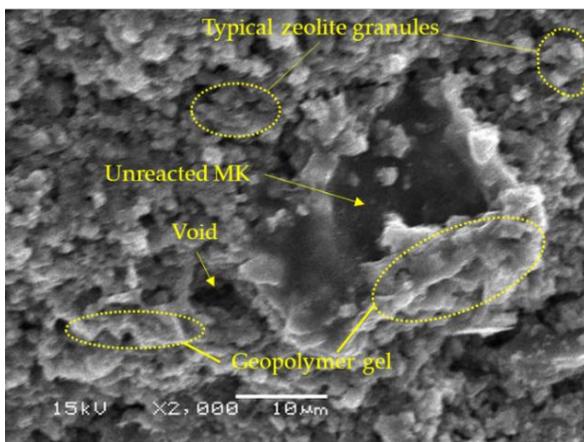


Figure 78. Analyse MEB de la pâte 100MK à 90 jours (x2000)

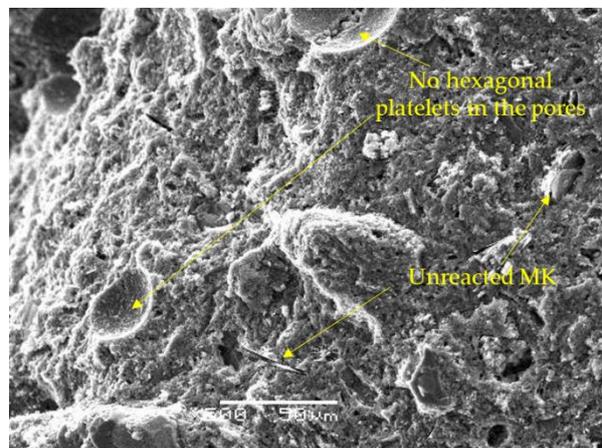


Figure 79. Analyse MEB de la pâte 100MK à 90 jours (x500)

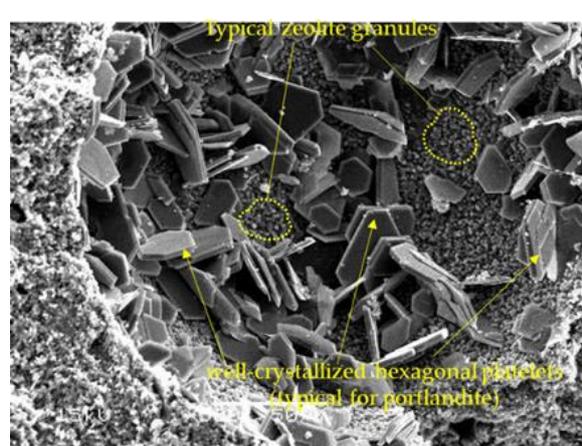
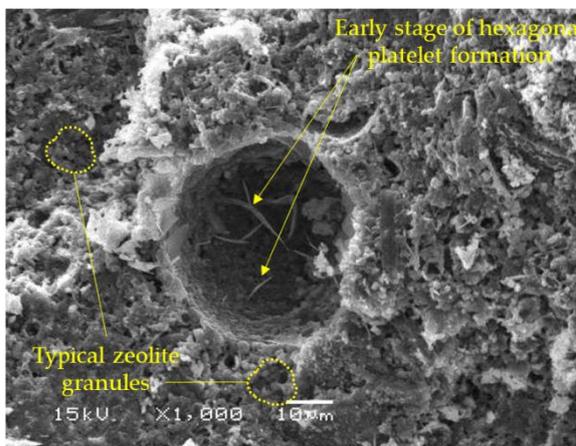


Figure 80. Analyse MEB de la pâte 15CCR à 7 jours
(x1000)

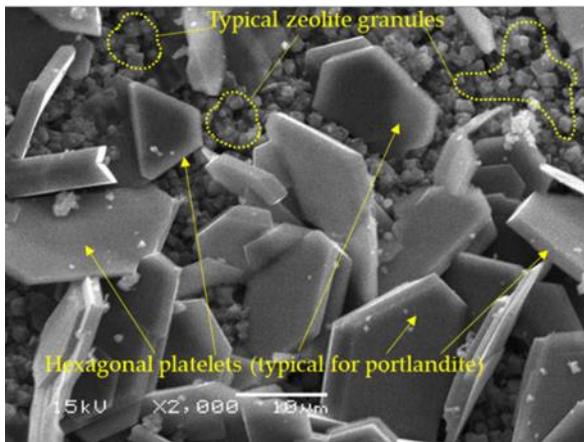


Figure 81. Analyse MEB de la pâte 15CCR à 90 jours
(x500)

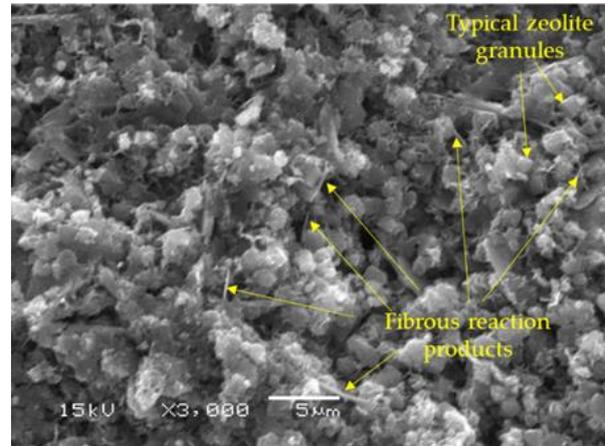


Figure 82. Analyse MEB de la pâte 15CCR à 90 jours (x 2000)

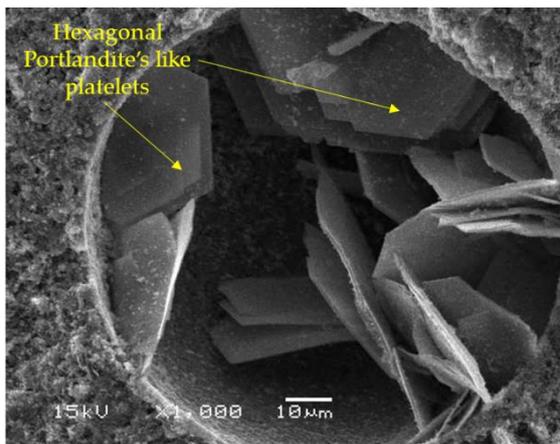


Figure 83. Analyse MEB de la pâte 15CCR à 90 jours (x 3000)

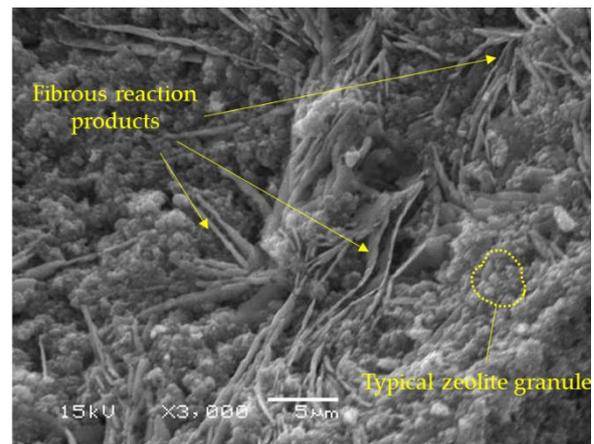


Figure 84. Analyse MEB de la pâte 10SLM à 90 jours (x 1000)

Figure 85. Analyse MEB de la pâte 10QLM à 90 jours (x 3000)

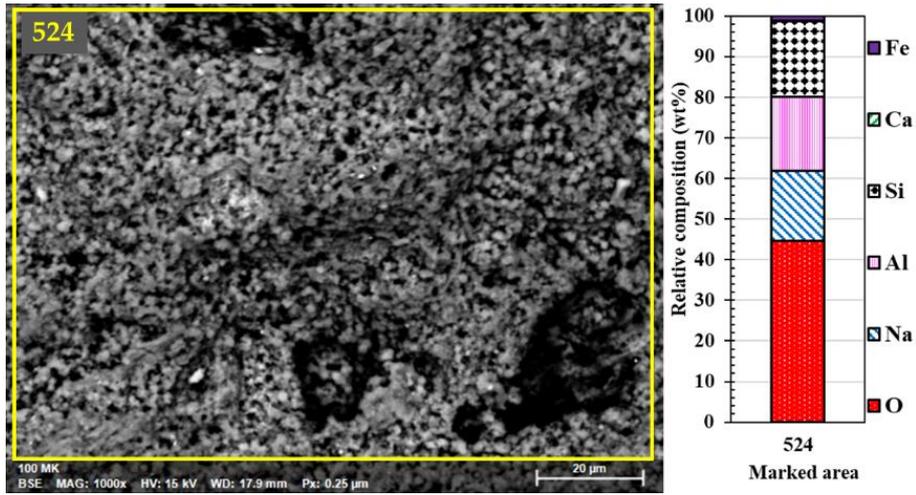


Figure 86. Composition relative de la pâte 100MK à 90 jours

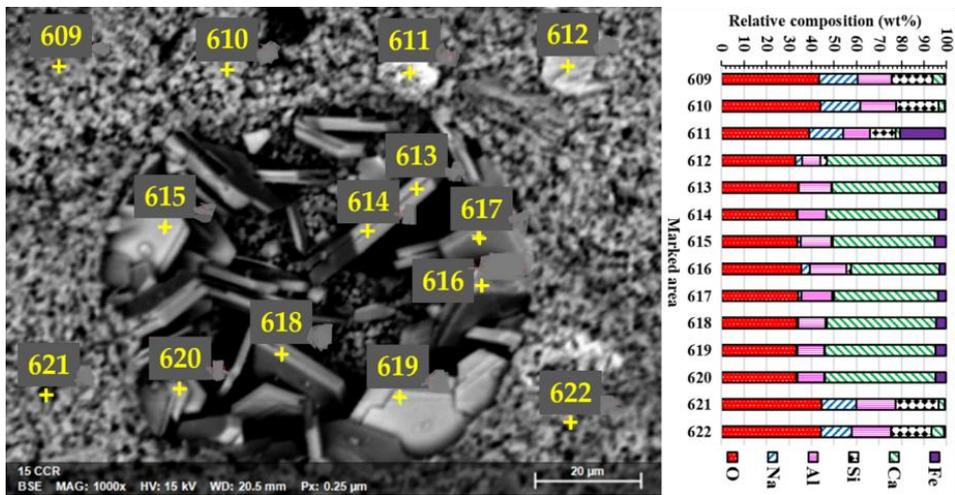


Figure 87. Composition relative de la pâte 15CCR à 90 jours

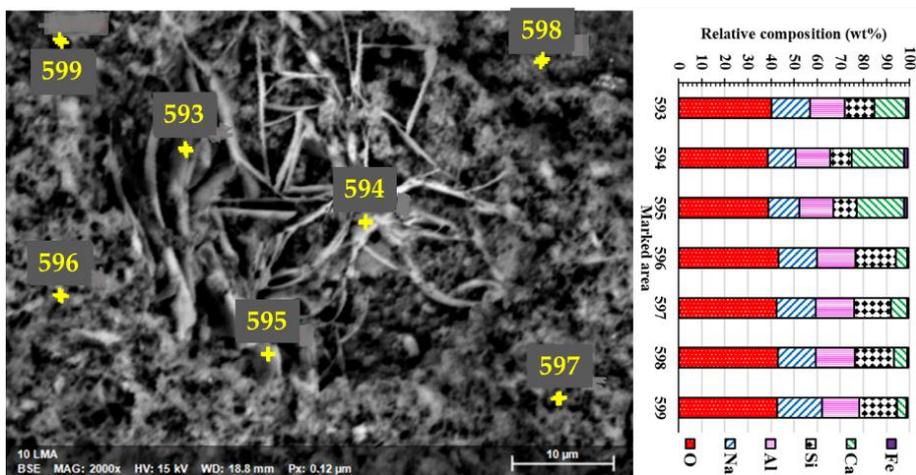


Figure 88. Composition relative de la pâte 10QLM à 90 jours

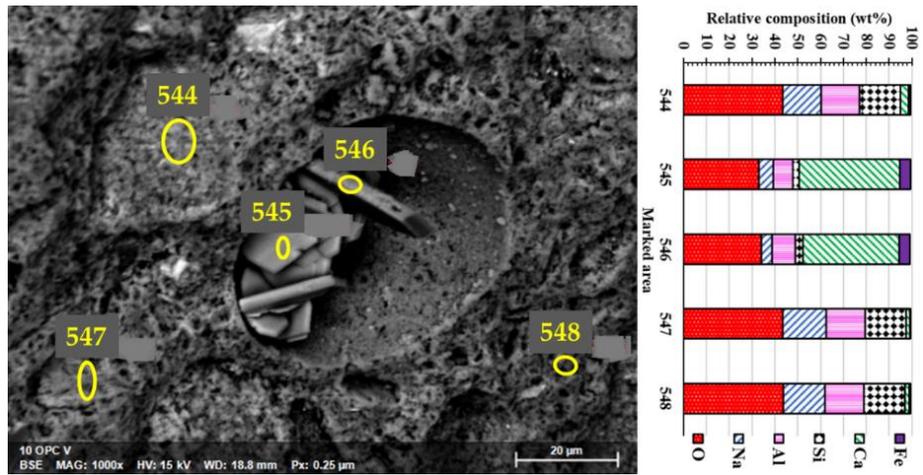


Figure 89. Composition relative de la pâte 10OPC à 90 jours

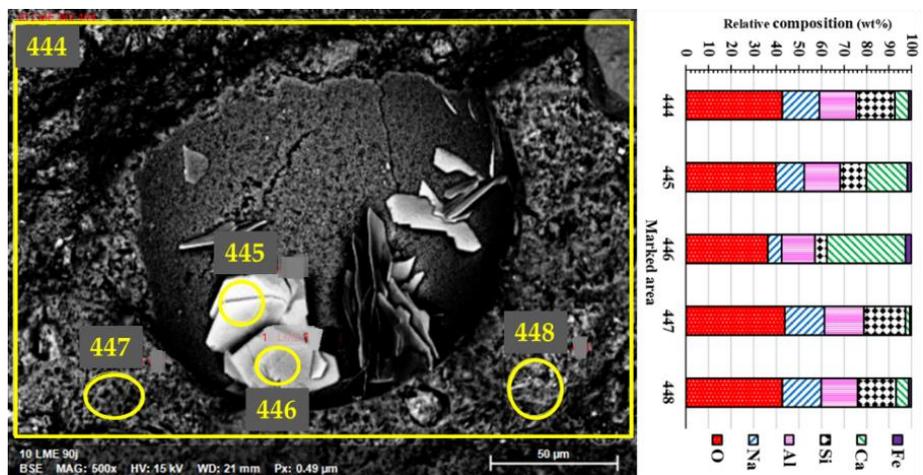


Figure 90. Composition relative de la pâte 10SLM à 90 jours

La Figure 91 quant à elle résume la chimie des pâtes dans le diagramme ternaire CaO-SiO₂-Al₂O₃.

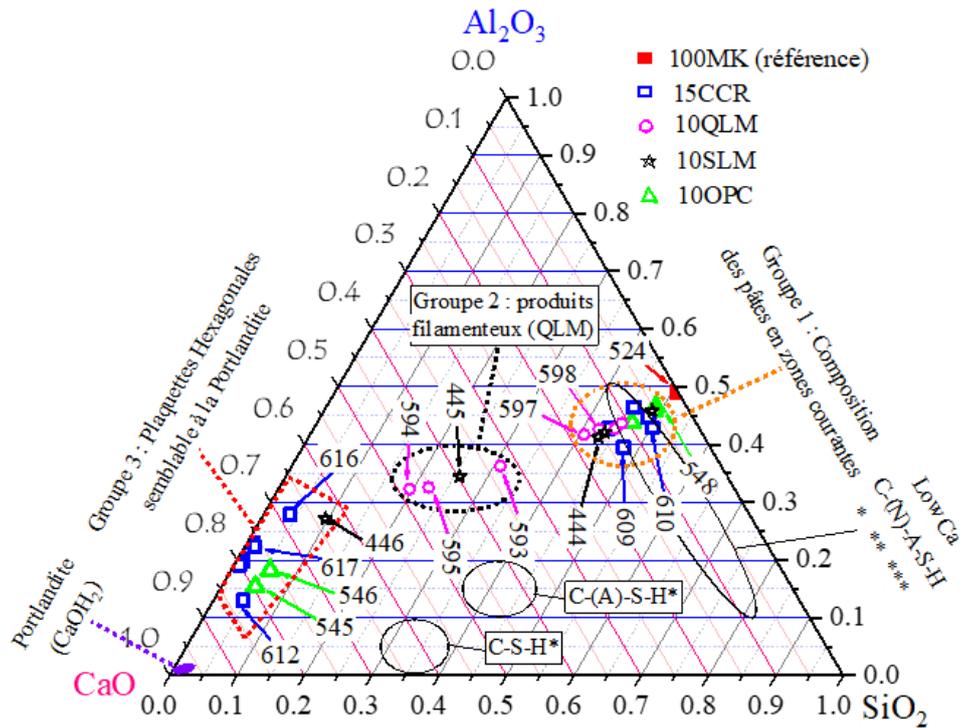


Figure 91. Projection des propriétés chimiques des pâtes géopolymères sur le digramme ternaire CaO–SiO₂–Al₂O₃, montrant la composition élémentaire des pâtes optimales d'après les résultats des analyses MEB-EDS: *[170]; **[171]; ***[172].

L'analyse MEB/EDS montre que la microstructure des pâtes géopolymères est constituée de produits gélifiés entrecoupés de produits de réaction sous forme de granulés tétraédriques typiques de certaines zéolithes notamment les zéolithes A et X [34], [157], [173]. Elle révèle également la présence de plaquettes de type portlandite dans les pores lorsque le MK est substitué par des produits calciques. Lorsque le MK est remplacé par 15% de CCR (Figure 80 à Figure 83), l'analyse MEB révèle une structure moins compacte à 7 jours, avec des plaquettes hexagonales similaires à la portlandite à un stade précoce de leur formation dans les pores. En revanche, les analyses DRX et ATG ont révélé une disparition complète de la portlandite dès le 28^{ème} jour pour toutes les additions contenant de la portlandite au départ. Les analyses EDS réalisées sur ces plaquettes montrent une composition homogène contenant au moins 30% de Ca associé à au moins 10% d'Al et des traces de Si ($\leq 3\%$) et de Na. Comme le montrent la Figure 78 et la Figure 79, ces plaquettes sont inexistantes dans les pores de la pâte de référence 100MK, constituée uniquement de métakaolin activé à l'hydroxyde de sodium.

L'utilisation de la chaux vive QLM comme source de calcium dans le géopolymère ne conduit pas à la formation de ces plaquettes de type hexagonal. Au contraire, la QLM induit la

formation de structures filamenteuses qui adhèrent totalement à la structure, donnant ainsi au matériau un aspect plus compact, comme le montre la Figure 85. Ces filaments, qui correspondent aux zones marquées 593, 594 et 595 de la Figure 88, conservent une certaine homogénéité, marquée par une composition en calcium relativement élevée ($\approx 20\%$) par rapport aux zones marquées 596, 597, 598 et 599 de la zone courante où la quantité moyenne de calcium est inférieure à 10%.

Globalement, l'analyse EDS des gels projetés sur le diagramme pseudo-ternaire $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ de la Figure 91 montre que les produits de réaction peuvent être classés en trois groupes principaux :

- Le groupe 1, caractérisé par une structure assez homogène et une teneur en calcium relativement faible, est présent dans la grande majorité des pâtes analysées. Leur composition est similaire à celle des gels Low-Ca C-(N)-A-S-H, comme cela a été observé dans des études similaires [170]–[172]. Leur structure est similaire à celle du gel de type N-A-S-H trouvé dans la pâte de référence 100MK dépourvu de calcium. Ce premier groupe, bien qu'assez compact, révèle néanmoins un déplacement vers le pic de CaO (vers la gauche) des produits de réaction lorsque la quantité de calcium mobilisable est plus importante dans la matière première initiale. Ainsi, après le gel de 100MK représenté par le marquage de la zone 524 sur le diagramme ternaire, on observe un premier sous-groupe constitué des produits de réaction du 15CCR (zone 610) et du 10OPC (zone 548). Le second sous-groupe est constitué des zones de marquage du 10QLM (zones 597 et 598) et du 10SLM (zone 444), gels marqués par une plus forte teneur en calcium. Pour rappel, le Tableau 5 montre que d'une part, le CCR et l'OPC contiennent relativement les mêmes quantités de CaO (60,1 et 54,4% respectivement), alors que le QLM et le SLM en contiennent des quantités relativement plus élevées (plus de 74,8%). Cette différence montre que, bien que les produits de réaction soient globalement similaires, la quantité de calcium mobilisable initialement contenue dans les matières premières pourrait exercer une influence sur le degré d'implication du calcium dans les produits de réaction ;
- Le second groupe représente essentiellement les produits de réaction de la zone fibreuse lorsque la chaux vive QLM est utilisée comme substitut du MK (Figure 85 et Figure 88). Leur teneur élevée en calcium, combinée à l'alumine et au silicium, les

rapproche davantage des gels de type C-(A)-S-H [74] que de la portlandite. La formation de gels C-(N)-A-S-H et C-(A)-S-H pourrait être responsable de la résistance des géopolymères ;

- Le troisième groupe est constitué de structures hexagonales se trouvant principalement dans les pores (de Figure 80 à Figure 82 ; Figure 84 ; Figure 87 ; Figure 89 et Figure 90). Leur composition chimique révèle une teneur en calcium d'environ 40%, associée à environ 10% d'aluminium. On les trouve exclusivement dans les cas où le MK est remplacé par du CCR, du SLM et de l'OPC. Une projection de leur composition sur le diagramme ternaire CaO-Al₂O₃-SiO₂ montre qu'elles sont proches de la portlandite. Cependant, comme elles conservent une certaine homogénéité quant à leur teneur en aluminium ($\geq 10\%$) et en silicium ($\leq 5\%$), il serait inexact de les considérer comme de la portlandite, dont la composition chimique ne contient ni silice ni aluminium. D'autre part, la portlandite est connue pour se combiner avec le MK pour former des silicates de calcium hydratés (C-S-H). Cependant, l'analyse chimique des produits de réaction par microscopie électronique à balayage/analyse par émission de particules secondaires (MEB/EDS) n'a pas révélé la présence de telles structures, les trois groupes de produits de réaction identifiés dans les gels étant relativement éloignés des C-S-H identifiés dans des études antérieures [74]. Les plaquettes hexagonales observées pourraient donc être une altération de la portlandite dans un environnement fortement alcalin. Cette hypothèse est en accord avec les résultats des analyses DRX et ATG précédentes, qui ont montré une disparition progressive de la portlandite au cours du temps, et sa disparition totale au 90^{ème} jour dans les cas où elle avait été initialement identifiée.

3.5. *Analyses en microcalorimétrie*

Les résultats de microcalorimétrie sont présentés Figure 92 et Figure 93.

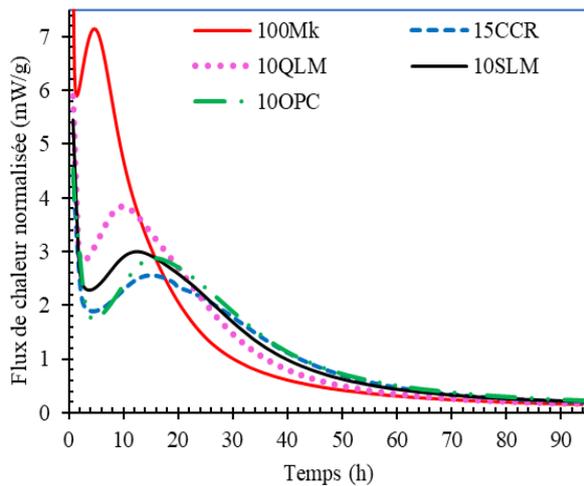


Figure 92. Flux de chaleur des pâtes optimales

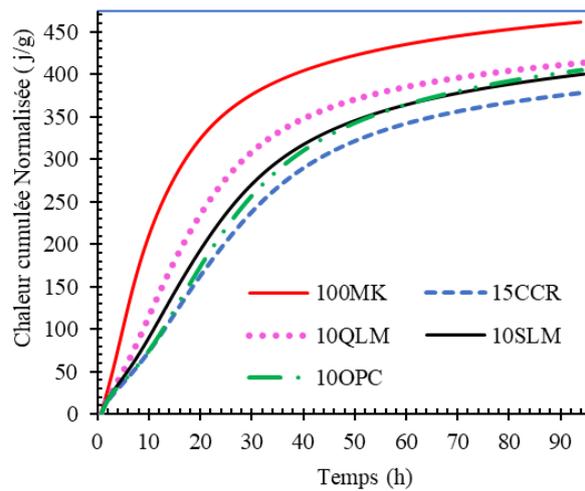


Figure 93. Chaleur cumulée des pâtes optimales

Ces figures montrent que le pic exothermique apparaît rapidement sur la pâte de référence 100MK par rapport aux pâtes substituées par MK. Il est apparu environ 4h30 après le mélange de la solution d'activateur et de la poudre de métakaolin. Le flux thermique atteint 7 mW/g à 4h30 minutes pour cette pâte.

La substitution de MK par des produits riches en calcium conduit à une baisse significative du flux thermique, qui se stabilise à 4 ; 3 ; 2,8 et 2,6 mW/g respectivement pour les pâtes contenant 10QLM, 10SLM, 10OPC et 15CCR, à 10h30, 13h, 15h45 et 16h05 respectivement. Ces pics sont généralement plus larges que le pic observé sur la pâte de référence 100MK, ce qui montre une réaction presque instantanée pour la pâte de référence. Cela corrobore l'observation sur les résistances à la compression où le béton de référence semble atteindre sa performance optimale à un âge de cure relativement court (dès le 14^{ème} jour).

En outre, bien que la substitution du MK par des produits calciques ait montré une réduction globale du dégagement de chaleur, il existe des différences notables dans la façon dont chacun de ces produits calciques réagit au fil du temps. La pâte de chaux vive 10QLM a atteint un flux thermique maximal de 4 mW/g, ce qui représente environ 54% de plus que la chaleur dégagée par le 15CCR, 43% de plus que le 10OPC et 33% de plus que les pâtes 10SLM. On constate également que ces pics exothermiques s'élargissent à mesure que la quantité de chaleur libérée diminue. Cela conduit à des écarts moins prononcés dans la chaleur globale libérée au cours des 95 premières heures que ceux observés dans le diagramme de flux de chaleur. Ainsi, la quantité totale de chaleur libérée au cours des 95 premières heures se stabilise à 460, 412, 403,

402 et 380 J/g respectivement pour les pâtes 100MK, 10QLM, 10OPC, 10SLM et 15CCR. La chaleur totale dégagée par 10QLM n'est supérieure que de 2% à la chaleur totale dégagée par 10SLM et 10OPC, et de 8% à celle dégagée par 15CCR. Cela est dû à un pic exothermique plus large observé sur le diagramme de flux de chaleur. Le CCR se distingue des autres produits par son faible dégagement total de chaleur. Compte tenu de la sensibilité des réactions de géopolymérisation à la chaleur, ce faible dégagement de chaleur pourrait être à la fois une cause et une conséquence de la faible vitesse de dissolution de l'aluminosilicate dans le milieu réactionnel. On peut conclure que la substitution du MK par des produits calciques entraîne un allongement du temps de réaction exothermique, plutôt qu'une augmentation de la quantité totale de chaleur dégagée. Bien que le flux de chaleur maximal soit réduit, il est beaucoup plus étalé dans le temps, ce qui entraîne un durcissement plus long des pâtes, ce qui est plus bénéfique pour le développement de la résistance mécanique, par rapport à la pâte de référence caractérisée par une émission de chaleur élevée sur une période plus courte. En outre, comme la chaux vive, l'hydratation du ciment est une réaction exothermique qui devrait normalement entraîner une augmentation de la chaleur totale dégagée.

La réduction de la quantité de chaleur totale dégagée est due au fait que l'hydratation du ciment est fortement inhibée en milieu alcalin, comme cela a été observé dans des études antérieures. Martinez-Ramirez et Palomo ont observé que lorsque l'hydratation du ciment avait lieu dans un milieu alcalin composé d'une solution de NaOH 10M, la chaleur totale dégagée était réduite de moitié par rapport à l'hydratation dans de l'eau distillée [161], [174]. Bien que leurs observations aient été faites exclusivement dans une situation d'hydratation pure du ciment, il n'est pas exclu que le même phénomène soit transposable au cas de la géopolymérisation, où des réactions de géopolymérisation peuvent se produire pendant que l'hydratation du ciment se déroule.

Enfin, les résultats de microcalorimétrie sont en accord avec les résultats de la FTIR, de la DRX et de l'analyse mécanique : plus le produit calcique a tendance à dégager de la chaleur au cours de la réaction, plus les réactions de géopolymérisation sont rapides, et vice versa. Plus les réactions sont rapides, plus les résistances à la compression au jeune âge sont élevées.

4. Conclusion

Ce chapitre visait à étudier l'effet de l'ajout de différents produits calciques sur les propriétés microstructurales d'un béton géopolymère à base de métakaolin lors d'une cure à température ambiante sub-saharienne.

Les résultats ont montré que l'ajout de produits calciques produit diverses transformations chimiques dans la matrice du liant géopolymère. Il en ressort particulièrement que la nature du produit calcique de substitution semble avoir un impact significatif sur les produits de réaction à jeune âge. La chaux vive QLM et la chaux éteinte SLM semblent avoir un effet accélérateur sur l'apparition des produits de réaction à jeune âge, tandis que le résidu de carbure de calcium CCR et le ciment OPC provoquent un ralentissement général.

L'analyse de microcalorimétrie a révélé que la substitution de MK par les produits calciques entraîne globalement une baisse de la chaleur totale dégagée. Ce phénomène s'accompagne d'un décalage et d'un étalement du pic exothermique, provoquant une cure prolongée des pâtes en comparaison de la pâte de référence sans addition. L'analyse infrarouge a révélé que le CCR et l'OPC ont retardé la formation de liaisons chimiques du fait de l'absence de certaines bandes d'absorption par rapport à la chaux vive QLM, où l'ensemble des bandes d'absorption observées après 90 jours sont présentes dès 7 jours de maturation. L'analyse DRX a révélé la formation de deux types de zéolites dans la matrice des liants géopolymères : la zéolite A et la zéolite X. Toutefois, selon la nature de l'addition, l'un se formerait de préférence à jeune âge par rapport à l'autre. Lorsque le MK est substitué par le CCR, les zéolites X sont les premières à se former, contrairement aux zéolites A dont les pics ne sont fortement présents seulement qu'à partir de 90 jours de maturation. Pour les autres produits calciques, ce sont les zéolites A qui apparaissent en premier. L'analyse MEB/EDS a montré que la structure globale du liant est similaire aux C-(N)-A-S-H à faible teneur en calcium. Elle a également confirmé la présence de granulés de zéolithe, ainsi que des produits de réaction secondaires constitués de singularités hexagonales semblables en apparence à la portlandite mais de composition chimique différente. D'autres singularités d'apparence filamenteuses constituent des produits de réaction secondaires exclusivement rencontrés dans les liants contenant de la chaux vive.

Compte tenu de la variabilité des produits de réaction en fonction de la nature des additions calciques, une étude sur la durabilité des bétons géopolymères, objet du chapitre suivant,

permettrait d'orienter les décideurs selon les applications futures envisagées pour ces matériaux.

CHAPITRE 6 : DURABILITE DES BETONS GEOPOLYMERES

1. Introduction

L'ajout de matériaux riches en calcium aux bétons géopolymères a permis d'obtenir des performances mécaniques satisfaisantes lorsque le durcissement a lieu à température ambiante. Cependant, ces produits riches en calcium pourraient influencer la durabilité de ces matériaux. Dans ce chapitre, il sera évalué l'effet de différents ajouts riches en calcium sur la durabilité d'un béton géopolymère à base de métakaolin (MK) activé par une solution de NaOH 12M et durci dans les conditions ambiantes du climat sub-saharien. Le MK a été partiellement remplacé par différents ajouts riches en calcium, à savoir le résidu de carbure de calcium (CCR), la chaux vive (QLM), la chaux éteinte (SLM) et le ciment Portland ordinaire (OPC). Après un durcissement à température ambiante (30 °C) pendant 90 jours, les bétons ont été soumis à différents tests pour évaluer leur durabilité, à savoir la porosité accessible à l'eau, l'absorption capillaire, le mouillage-séchage et la résistance aux attaques d'acide sulfurique et chlorhydrique.

N.B. : Cette partie du travail a fait l'objet d'une publication scientifique accessible via le lien <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2025.140195>

2. Evolution de la masse volumique apparente, la porosité accessible à l'eau et l'absorption de l'eau par capillarité des bétons géopolymères

2.1. *Masse volumique apparente et porosité accessible à l'eau*

La Figure 94 montre la masse volumique apparente et la porosité des bétons géopolymères après 90 jours de cure.

L'analyse de ces résultats montre que les bétons ont des masses volumiques apparentes comprises entre 2 096 et 2 149 kg/m³. La variation observée sur ces différentes formulations est de l'ordre de 2,5%, ce qui indique que les ajouts de matériaux riches en calcium n'ont pas d'effet significatif sur la densité apparente des bétons après 90 jours de cure. Par rapport au béton hydraulique ordinaire, dont la masse volumique apparente est de l'ordre de 2 350 kg/m³, ces

bétons sont relativement moins denses (-12%), ce qui présente l'avantage de réduire le poids des ouvrages dans lesquels ils seront utilisés, comme cela a été observé dans des études antérieures [175].

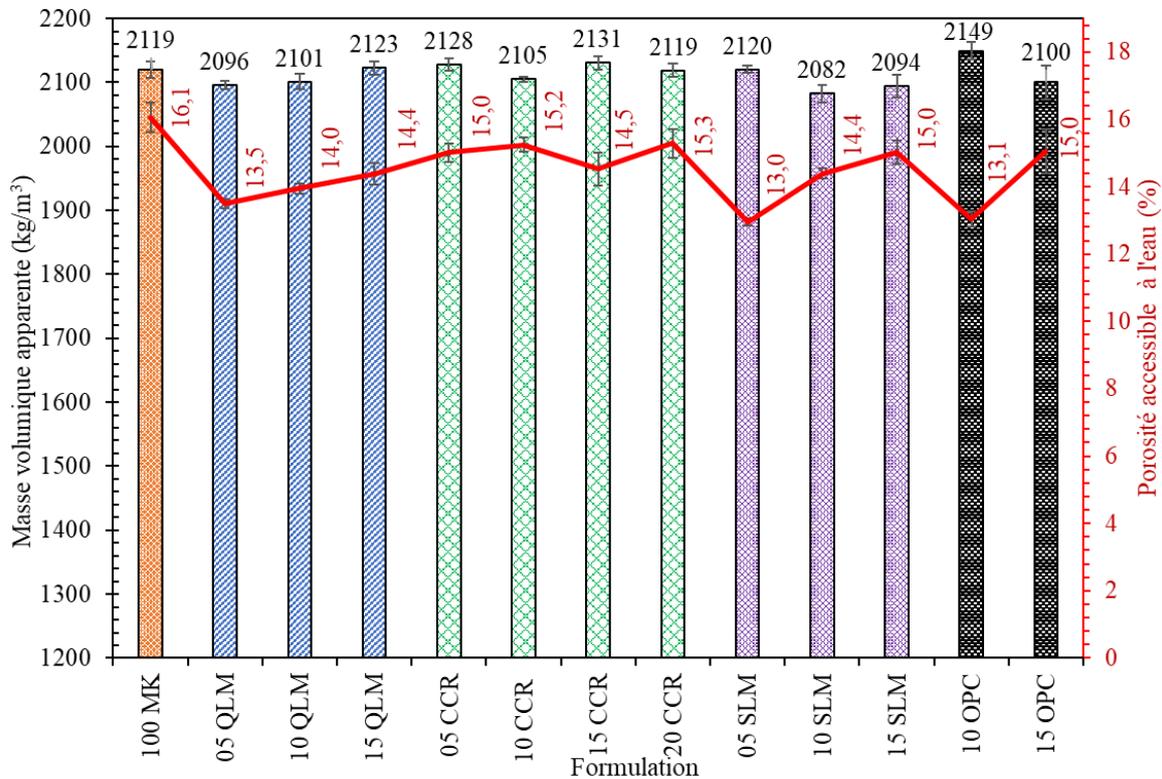


Figure 94. Masse volumique apparente et porosité accessible à l'eau des bétons géopolymères

Cette figure révèle également que ces bétons ont une porosité moyenne de 14,5%. Cependant, la porosité maximale a été observée sur le béton de référence 100MK, avec une valeur mesurée de 16,1%. Cela indique que l'ajout de matériaux riches en calcium aux bétons de géopolymères les rend moins poreux, en raison de la formation de nouveaux produits de réaction précédemment identifiés à savoir les zéolites X, les zéolites A, les inclusions de type portlandite remplissant les pores ainsi que les phases amorphes de type Low-Ca C-(N)-A-S-H.

Cela corrobore les résultats de l'étude microstructurale présentée dans le chapitre précédent où l'on observe une densification de la matrice du matériau géopolymère avec l'ajout des produits calciques de substitution. Cette observation est également en accord avec des études similaires qui montrent que l'ajout de matériaux riches en calcium à un géopolymère conduit à la formation de nouveaux produits de réaction qui tendent à modifier les chemins de percolation à l'intérieur de ces matériaux, les rendant moins sensibles à l'absorption d'eau.

Cependant, les auteurs notent qu'une légère augmentation de la porosité peut être observée lorsque ces ajouts de calcium deviennent trop importants, en raison d'une diminution de l'efficacité des réactions de géopolymérisation causée par un rapport déséquilibré lié à la diminution de l'aluminosilicate dans le milieu réactionnel [141].

Des études ont également rapporté des valeurs de porosité accessible à l'eau et de masse volumique apparente de 16% et 2 170 kg/m³ respectivement pour un béton géopolymère à base de métakaolin et de laitier de haut fourneau [176]. Par ailleurs, d'autres auteurs ont observé que la porosité des bétons géopolymères à 90 jours de cure variait de 13 à 6,2% lorsque le taux de remplacement de l'aluminosilicate par le ciment Portland passait de 0 à 30% [141].

2.2. Absorption capillaire

Les Figure 95 et Figure 96 et le Tableau 8 présentent les résultats de l'absorption capillaire des bétons géopolymères.

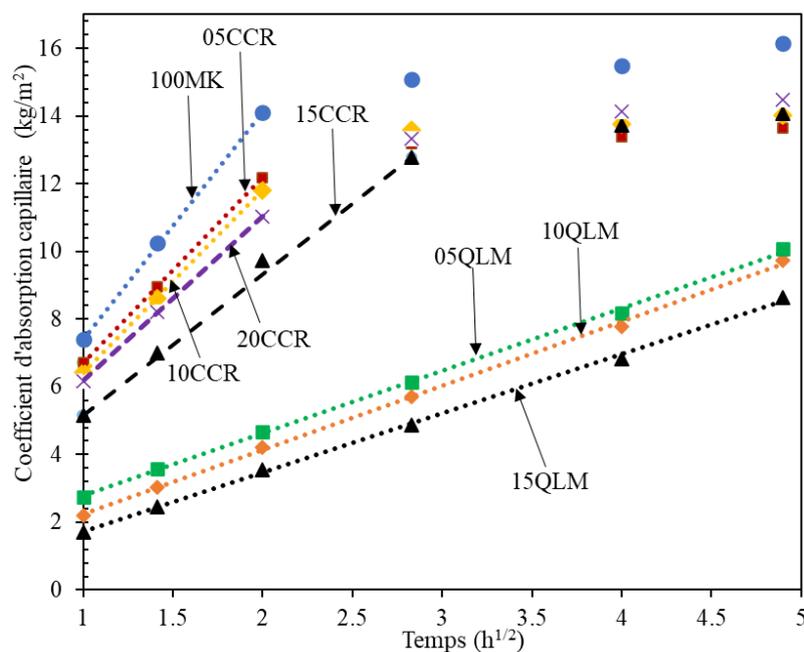


Figure 95. Absorption capillaire des bétons contenant CCR et QLM

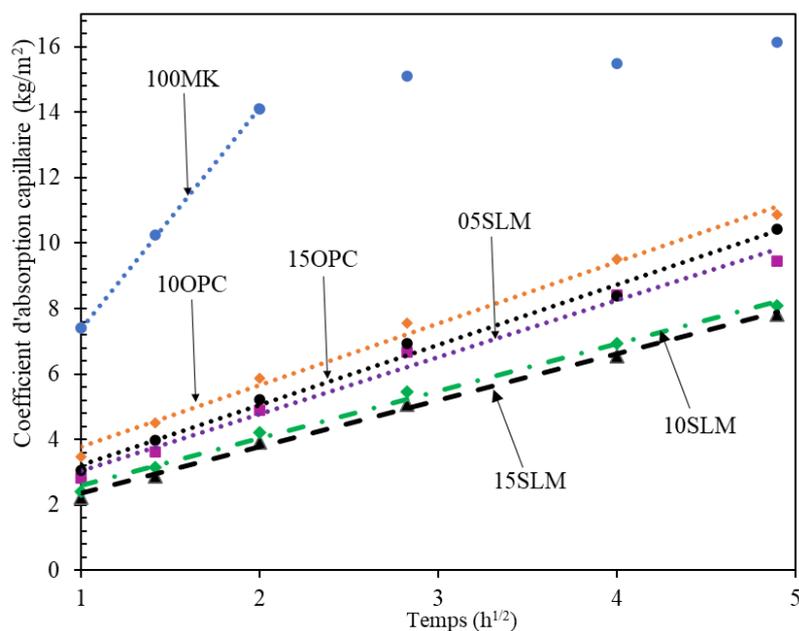


Figure 96. Absorption capillaire des bétons contenant SLM et OPC

Tableau 8. Coefficient d'absorption d'eau par capillarité et sorptivité des bétons géopolymères

Formulation	Coefficient d'absorption capillaire (kg/m ²)		Sorptivité 1-24 heures (kg.m ⁻² .h ^{-0.5})
	1 heure	24 heures	
100MK	7,39	16,14	6,71
05CCR	6,71	13,66	5,47
10CCR	6,41	14,02	5,40
15CCR	5,15	14,08	4,17
20CCR	6,17	14,49	4,86
05QLM	2,75	10,07	1,84
10QLM	2,20	9,73	1,90
15QLM	1,72	8,65	1,75
05SLM	2,83	9,47	1,74
10SLM	2,42	8,08	1,44
15SLM	2,24	7,84	1,42
10OPC	3,47	10,86	1,88
15OPC	3,05	10,44	1,83

Le béton géopolymère 100MK a la plus grande capacité d'absorption capillaire et la plus grande sorptivité, c'est-à-dire le taux d'absorption le plus élevé de toutes les formulations. Ce béton atteint déjà la saturation après 4 heures dès sa mise en contact avec l'eau qu'il absorbe par capillarité.

Lorsque le MK est remplacé par du CCR, la sorptivité du matériau est réduite de 6,71 $\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-0,5}$ à des valeurs comprises entre 4,17 et 5,47 $\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-0,5}$, ce qui correspond à une plage d'amélioration de la sorptivité d'environ 18,5% à 37,8%. Bien que la substitution du MK par le CCR réduise l'absorption globale d'eau par capillarité des bétons géopolymères, les résultats indiquent qu'une substitution de plus de 15% serait déconseillée en raison de l'augmentation de la sorptivité observée lorsque le taux de substitution du MK par le CCR dépasse 20%. Par conséquent, lorsque le CCR est utilisé comme substitut du MK, un taux de substitution de l'ordre de 15% présenterait des caractéristiques optimales en termes d'absorption capillaire.

Cependant, même à ce taux, les résultats montrent une saturation dès 8 heures d'absorption pour le béton 15CCR, contrairement aux résultats obtenus avec d'autres produits riches en calcium tels que les QLM, SLM et OPC, qui ont des coefficients d'absorption capillaire et de sorption relativement plus faibles et donc une meilleure durabilité au niveau de leur sorption.

Lorsque le MK est remplacé par du QLM, la sorptivité du matériau passe de 6,71 $\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-0,5}$ à des valeurs comprises entre 1,75 et 1,9 $\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-0,5}$, ce qui correspond à une amélioration de la sorptivité de l'ordre de 71,6% à 73,9% par rapport au béton de référence. La substitution du MK par de la chaux hydratée SLM et du ciment Portland conduit à des résultats similaires, avec des améliorations de la sorptivité de l'ordre de 74% à 78,8% et de 72% à 72,7% respectivement. Fait remarquable, tous les bétons contenant l'un de ces trois produits riches en calcium n'ont montré aucune saturation, même 24 heures après le début des mesures.

L'absorption capillaire est étroitement liée à la connectivité des pores dans la matrice du matériau. En d'autres termes, plus les pores sont interconnectés, plus la sorptivité est élevée. Les résultats montrent que la substitution du métakaolin par des éléments riches en CaO crée une discontinuité entre les différents pores présents dans le béton, ce qui se traduit par une absorption capillaire et une sorptivité plus faibles. Ces améliorations pourraient être associées à la formation de nouveaux produits de réaction liés à ces produits riches en calcium comme observée dans l'étude microstructurale à savoir les zéolites X, les zéolites A, les inclusions de

type portlandite remplissant les pores ainsi que les phases amorphes de type Low-Ca C-(N)-A-S-H présentée dans le chapitre précédent.

Globalement, ces résultats corroborent les observations microstructurales faites sur le liant de ces bétons géopolymères. En effet, le béton de référence 100MK, qui présentait la plus forte capacité d'absorption d'eau par capillarité, avait une microstructure composée principalement de zéolithes X et A bien cristallisées et d'une matrice poreuse. Cependant, lorsque des produits à base de calcium tels que le CCR, le QLM, le SLM ou l'OPC ont été utilisés pour remplacer partiellement le métakaolin, les caractérisations chimiques et microstructurales ont révélé la formation de nouveaux produits de réaction tels que l'Heulandite Calcian et les carbonates de calcium aux côtés des zéolithes X et A. De plus, les précédents résultats ont démontré que les produits amorphes d'hydrate de sodium-aluminosilicate (N-A-S-H) initialement présents dans la structure du liant du béton de référence 100MK avaient subi une transformation en incorporant le calcium venant du produit riche en calcium. Ceux-ci évoluaient alors progressivement vers des hydrates de sodium-aluminosilicate à faible teneur en calcium (low-Ca C-(N)-A-S-H) comme illustré à la Figure 91 au précédent chapitre. Ces nouveaux produits de réaction pourraient modifier les voies de percolation en créant des discontinuités dans les pores, réduisant ainsi la capacité d'absorption de l'eau par capillarité de ces matériaux, comme cela a été observé dans la présente étude.

Des auteurs sont parvenus à des conclusions similaires. Il a été observé que l'incorporation de 10 à 15% de ciment Portland dans un béton géopolymère durci à température ambiante entraînait une réduction de 50% de la sorptivité, passant de 4,82 à 2,21 et 2,14 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-0.5}$ respectivement pour 0, 10 et 15% de ciment [177]. Des études similaires ont montré que la sorptivité mesurée sur des mortiers de géopolymères variait de 17 à 39 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-0.5}$ lorsque l'activateur était du NaOH 12 M [178]. Mehta et al. ont observé des résultats similaires sur des bétons de géopolymères avec des valeurs de sorptivité comprises entre 2,69 et 3,83 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-0.5}$ [141]. Deb a observé un coefficient de sorption compris entre 1,2 et 3,5 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-0.5}$ pour des mortiers géopolymères durcis à température ambiante à base de cendres volantes et d'ajouts de produits calciques tels que le laitier et le ciment Portland [179].

3. Cycles mouillage -séchage

3.1. Effet sur les vitesses de pulsations ultrasonores

La Figure 97 présente les résultats de la vitesse de propagation des pulsations ultrasonores du béton géopolymère après 10 cycles de mouillage/séchage.

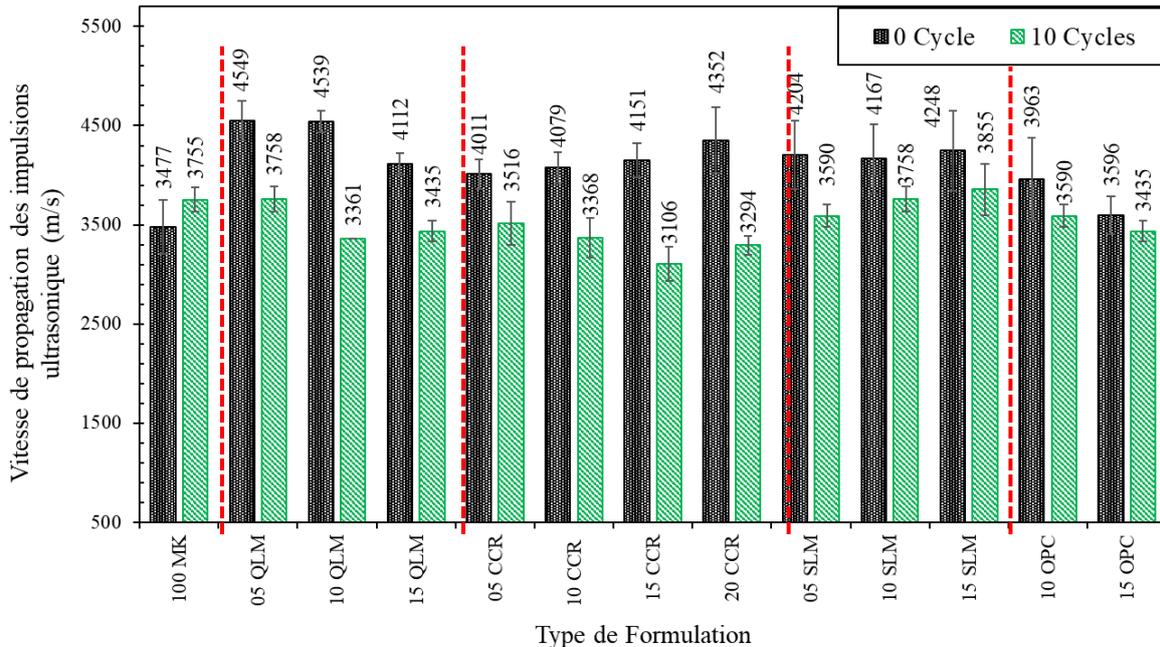


Figure 97. Vitesse des impulsions ultrasoniques dans les bétons à l'issue des cycles de mouillage/séchage

Initialement, l'ajout de matériaux riches en calcium au béton géopolymère entraîne une augmentation de la vitesse de propagation des ultrasons. Dans le béton de référence 100MK, la vitesse initiale des impulsions ultrasonores passe de 3 477 à 4 549 m/s (+31%) avec l'ajout de 5% de chaux vive. La même tendance est observée avec l'ajout d'autres produits riches en calcium tels que le CCR, le SLM et l'OPC. Comme observé lors de l'essai capillaire, ces matériaux à base de calcium conduisent à une densification de la matrice géopolymère, ce qui permet d'améliorer les performances mécaniques des bétons.

En outre, l'ajout de ces produits riches en calcium au béton géopolymère entraîne une modification globale des vitesses d'impulsion ultrasonique, lorsque ces bétons sont exposés à 10 cycles d'humidification et de séchage.

Alors que le béton de référence 100MK subit une densification de sa matrice, perceptible par une augmentation de sa vitesse de 3 477 à 3 755 m/s (+8%) après les cycles d'humidification et

de séchage, les bétons contenant une addition riche en calcium subissent une diminution de la vitesse de propagation des ondes ultrasonores après les cycles de mouillage et de séchage. À la fin du cycle de mouillage-séchage, la vitesse passe de 4 539 à 3 361 m/s (-26%), de 4 079 à 3 368 m/s (-17,4%), de 4 167 à 3 758 m/s (-9,8%) et de 3 963 à 3 590 m/s (-9,4%) respectivement pour les bétons contenant 10% d'ajouts riches en calcium CCR, QLM, SLM et OPC. La même tendance à la baisse a été observée pour les autres taux de substitution du métakaolin par ces produits riches en calcium.

Bien que l'ajout de matériaux riches en calcium entraîne initialement une densification globale de la matrice du béton géopolymère, ces résultats indiquent que les bétons géopolymères contenant des produits calciques sont plus sensibles aux cycles de mouillage-séchage dû à l'apparition probable de microfissures ou à des phénomènes de lessivage se traduisant par des vitesses d'impulsion ultrasoniques plus faibles. Les cycles de mouillage-séchage en général, et la phase de séchage en particulier, peuvent entraîner la formation de microfissures dans le matériau comme observé dans des études antérieures [180]. En effet, les cycles répétitifs de mouillage-séchage peuvent causer des contraintes à l'intérieur des bétons en raison des phénomènes de cristallisation de sels d'hydroxyde de sodium par hydratation et évaporation répétées. Ce processus provoque une expansion, puis une contraction, et conduit à la formation de contraintes internes dans les pores. Ces contraintes internes peuvent conduire à la naissance de microfissures responsables de la baisse des vitesses des pulsations ultrasonores à l'intérieur du béton. Des résultats similaires ont été obtenus avec des matériaux géopolymères, où une réduction des vitesses d'impulsion ultrasonique a été observée après des cycles répétés de mouillage-séchage [181].

3.2. Effet sur les résistances mécaniques

Les Figure 98 et Figure 99 et présentent les résultats des résistances en flexion et des résistances en compression des bétons géopolymères après 10 cycles de mouillage/séchage.

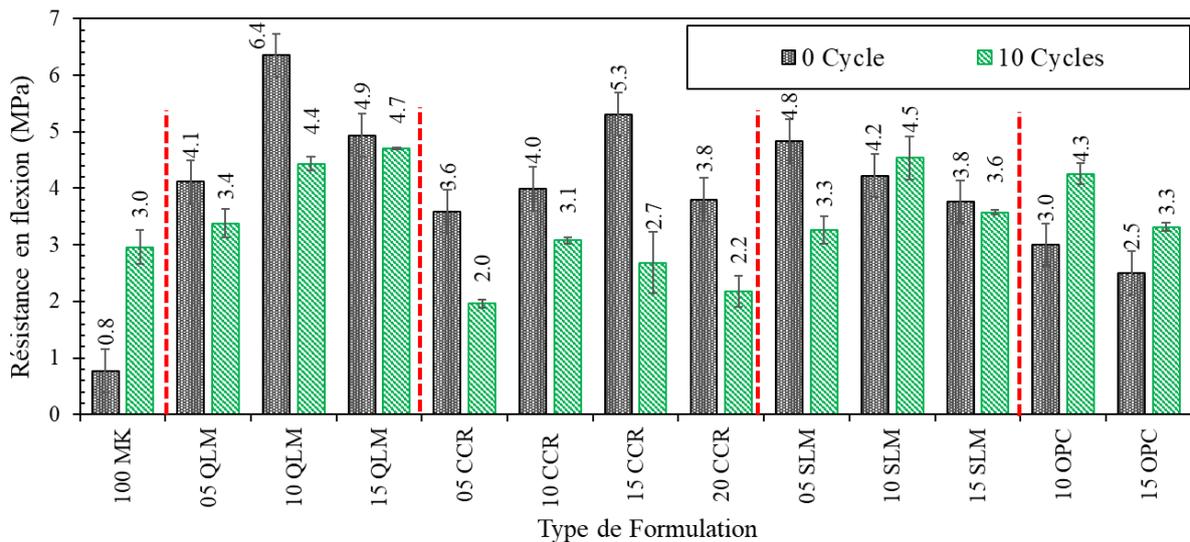


Figure 98. Résistances en flexion à l'issue des cycles de mouillage/séchage

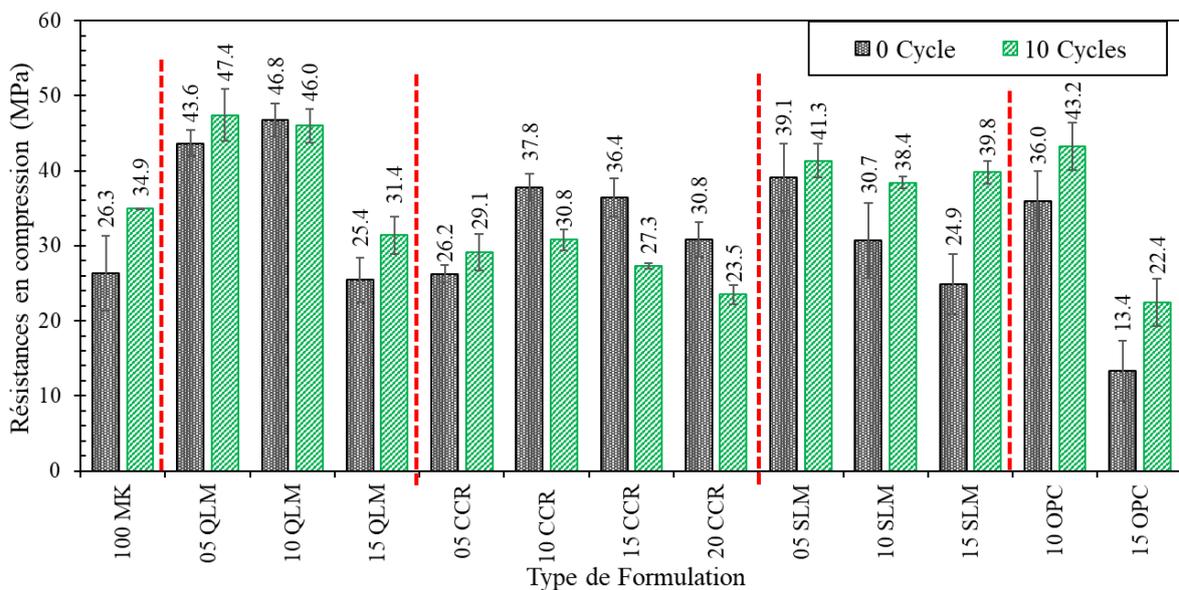


Figure 99. Résistances en compression à l'issue des cycles de mouillage/séchage

L'analyse des résultats de résistance à la flexion (Figure 98) tend à corroborer l'hypothèse de l'apparition de microfissures dans les bétons à la suite de cycles de mouillage-séchage pour certains composites de bétons. En effet, les bétons contenant des ajouts riches en calcium, tels que le CCR, le QLM et le SLM, subissent une réduction de la résistance à la flexion à la suite de cycles de mouillage-séchage. Cette réduction est particulièrement prononcée pour les bétons incorporant du CCR, où une diminution de 49% de la résistance à la flexion a été observée pour le béton 15CCR, dont la résistance initiale de 5,3 MPa passe à 2,7 MPa après les

cycles de mouillage-séchage. Cette réduction est similaire à celle observée pour les vitesses d'impulsions ultrasonores discutée dans la section précédente (Figure 97), et tend une fois de plus à confirmer l'apparition d'une porosité supplémentaire émanant des microfissures ou des phénomènes de lessivage à la suite des cycles de mouillage-séchage pour cette famille de bétons.

Cependant, le béton de référence présente un comportement opposé à celui décrit ci-dessus. Il a montré une augmentation de 73% de la résistance à la flexion, passant de 0,8 à 3,0 MPa. Cette observation est également en accord avec l'augmentation de la vitesse des impulsions ultrasonores décrite précédemment, qui peut être liée à une géopolymérisation supplémentaire pendant les phases de séchage à 50 °C.

La même tendance est également observée pour les bétons où le MK est partiellement remplacé par l'OPC avec une augmentation de 43 et 24% de la résistance à la flexion passant de 3,0 à 4,3 MPa et de 2,5 à 3,2 MPa respectivement pour les bétons 10OPC et 15OPC. Cependant, pour cette famille de béton contenant du ciment OPC, cette augmentation est en contradiction avec les résultats de la vitesse d'impulsion ultrasonique de l'essai Pundit. Des travaux similaires ont montré que lorsque le ciment Portland est utilisé pour remplacer l'aluminosilicate dans les géopolymères, l'amélioration des performances mécaniques après des cycles de mouillage-séchage pourrait être liée à la formation de produits d'hydratation du ciment au contact de l'eau lorsque la totalité du ciment n'a pas été consommée lors des réactions de géopolymérisation.

D'après les résultats obtenus, la sensibilité des bétons géopolymères aux cycles de mouillage-séchage diffère selon le type de produits riches en calcium utilisés. Le ciment Portland comme additif dans le géopolymère améliorerait ses performances en flexion et en compression après les cycles de mouillage-séchage. En revanche, malgré une baisse de la résistance à la flexion après les cycles de mouillage-séchage, tous les bétons contenant des produits riches en calcium, tels que le CCR, le QLM et le SLM, ont une résistance à la flexion finale supérieure à la résistance à la flexion initiale du béton de référence avant l'exposition. Ceci traduit donc que les produits calciques entraînent une amélioration de la résistance en flexion du béton géopolymère constitué uniquement de métakaolin dans les conditions de mouillage-séchage.

Les résultats de résistance à la compression après les cycles de mouillage-séchage (Figure 99) montrent globalement une augmentation, à l'exception de ceux contenant plus de 5% de substitution de CCR. Plus précisément, lorsque le métakaolin est remplacé par 15% de SLM, une augmentation significative de la résistance à la compression est observée, avec une hausse de 37%, passant de 24,9 à 39,8 MPa. En revanche, lorsque le métakaolin est remplacé par 15% de CCR, la résistance à la compression diminue d'environ 25%, passant de 36,4 à 27,3 MPa. L'ajout de CCR à des taux élevés dans le béton géopolymère à base de MK pourrait donc être préjudiciable à sa stabilité face au cycle de mouillage-séchage.

L'augmentation de la résistance à la compression observée dans les autres bétons n'est pas incompatible avec la diminution de la résistance à la flexion après des cycles de mouillage-séchage. En effet, même si une géopolymérisation supplémentaire a lieu pendant les phases de séchage à 50 °C en raison de la chaleur additionnelle entraînant une amélioration des résistances à la compression, l'apparition de microfissures, mise en évidence par une réduction des vitesses d'impulsion ultrasonique, peut créer des chemins de rupture préférentiels en flexion. En conséquence, on peut résumer que le béton géopolymère est plus affecté en flexion qu'en compression après les cycles de mouillage-séchage.

D'autres études sur les matériaux géopolymères ont produit des résultats similaires et sont parvenues à la conclusion que la résistance à la compression du béton géopolymère pouvait augmenter dans des conditions d'exposition similaires, mais que la résistance à la traction pouvait diminuer en raison des pressions de cristallisation causées par le dépôt de sels de carbonate dans la matrice géopolymère [103], [182].

Certains chercheurs ont observé qu'après 56 cycles de mouillage-séchage, les matériaux géopolymères présentaient une amélioration de la résistance à la compression, tandis que la résistance à la flexion diminuait [95]. Cependant, lorsque le nombre de cycles de mouillage-séchage augmente jusqu'à 90, les matériaux géopolymères subissent des dommages plus importants, ce qui entraîne une diminution des performances mécaniques en flexion et en compression [95], [181]. Par ailleurs, certains auteurs ont rapporté que la diminution des performances mécaniques après les cycles de mouillage-séchage pouvait être attribuée à la lixiviation de l'alcalinité par l'eau et à la perte de cohésion des gels d'aluminosilicate de sodium (N-A-S-H) [79]. Pour d'autres chercheurs, l'effet de lixiviation lors du mouillage-séchage

provoque une baisse des performance mécanique de l'ordre de -90% en flexion, -40% en compression et -60% en traction [183], [184].

La Figure 100 présente la corrélation entre les propriétés mécaniques (résistance à la compression et à la flexion) et la vitesse d'impulsion ultrasonore des bétons géopolymères avant et après exposition à des cycles de mouillage-séchage.

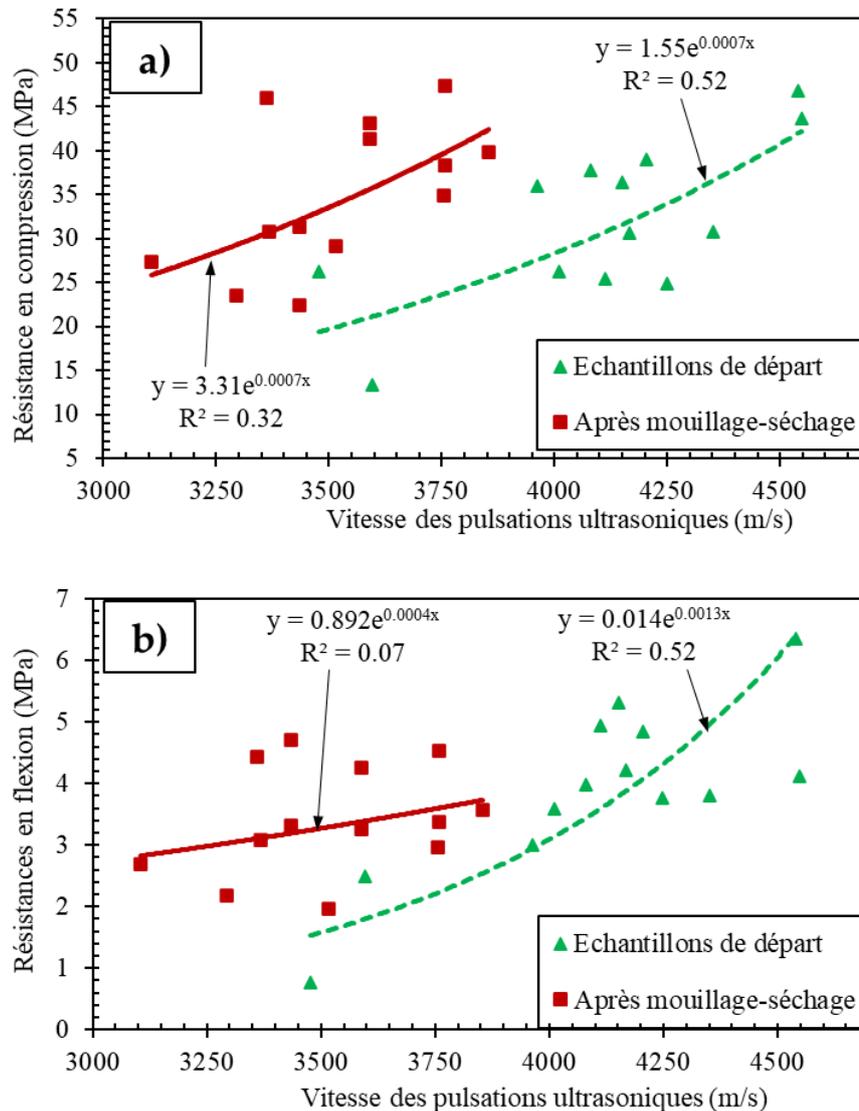


Figure 100. Effet des cycles de mouillage et séchage : a) Corrélation entre la résistance en compression et les vitesses ultrasoniques ; b) corrélation entre la résistance en flexion et les vitesses ultrasoniques

Ces résultats montrent une diminution générale des vitesses des impulsions ultrasonores (UPV) du béton après les cycles de mouillage-séchage, reflétant l'apparition de porosités dans la matrice du béton. A l'état initial, il existe une corrélation relativement forte entre la résistance en compression et les vitesses ultrasonores d'une part. D'autre part, les résultats montrent

également une corrélation relativement faible entre la résistance en flexion et les vitesses ultrasonores pour les échantillons de béton initial n'ayant subi aucun cycle de mouillage-séchage. Dans ces deux cas, le coefficient de corrélation R^2 est de 0,52. Les équations présentées à la Figure 100 permettent d'estimer la résistance en compression et en flexion à partir de la mesure de la vitesse des pulsations ultrasonores.

Par ailleurs, il apparaît que les données présentent une distribution plus aléatoire après les cycles de mouillage-séchage, comme en témoigne le coefficient de détermination de la courbe de régression, qui est plus faible après les cycles de mouillage-séchage ($R^2 = 0,32$) qu'il ne l'était initialement ($R^2 = 0,52$) pour ce qui concerne la corrélation entre les vitesses ultrasonores et la résistance en compression. Cette tendance à la dispersion est encore plus prononcée lorsque la flexion et l'UPV sont corrélées, ce qui se traduit par un coefficient de détermination encore plus faible ($R^2 = 0,07$) après les cycles de mouillage-séchage. L'absence de corrélation entre les valeurs de l'UPV et les résistances à la flexion après les cycles de mouillage-séchage suggère une fois de plus l'apparition de fissures constituant des points de rupture préférentiels lorsque les bétons sont soumis à des contraintes de flexion. L'apparition de ces microfissures peuvent conduire à des ruptures imprévisibles lorsque les spécimens sont soumis à la flexion d'où la faible corrélation observée comparée à l'état initial. Globalement, ces résultats démontrent que le comportement du béton devient de plus en plus difficile à prédire lorsqu'il est soumis à des cycles de mouillage-séchage.

4. Résistance à l'attaque acide

4.1. Pertes de masse

Les Figure 101 et Figure 102 présentent les résultats des pertes de masse des bétons géopolymères après 3, 7, 14 et 28 jours d'immersion dans une solution d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique respectivement (pH de $1 \pm 0,5$). Le Tableau 9 résume le facteur de corrélation linéaire entre la perte de masse (en pourcentage) et le temps d'immersion (en jours^{0,5}) à l'issue de l'attaque acide.

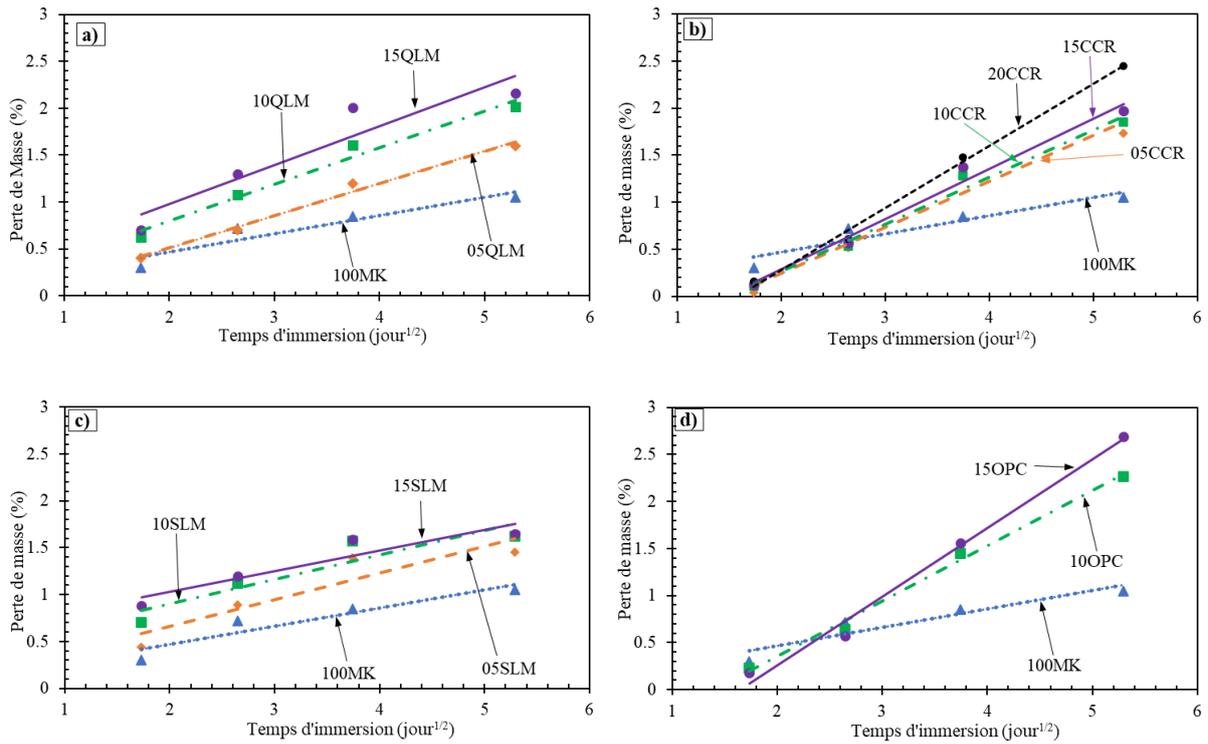


Figure 101. Perte de masse des bétons géopolymères dans la solution d'acide sulfurique ($pH 1 \pm 0.5$) :
 a) échantillons avec QLM ; b) échantillons avec CCR ; c) échantillons avec SLM ; d) échantillons avec OPC

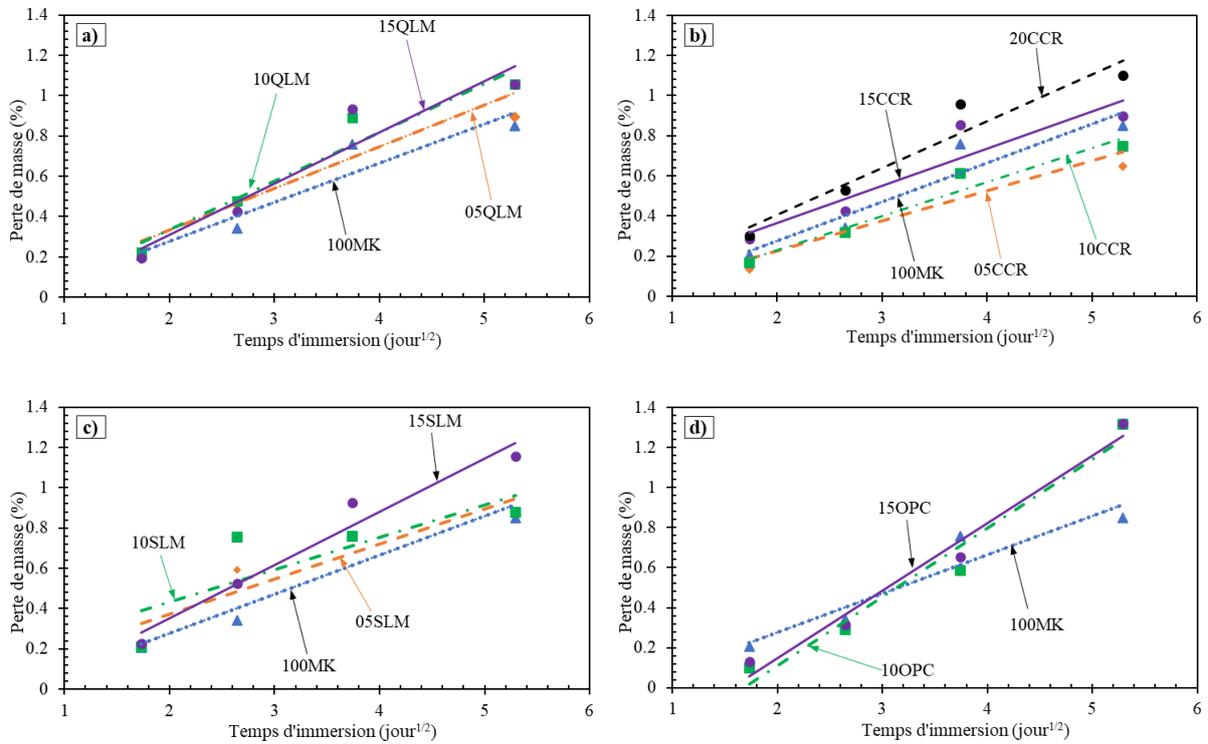


Figure 102. Perte de masse des bétons géopolymères dans la solution d'acide chlorhydrique ($pH 1 \pm 0.5$) :
 a) échantillons avec QLM ; b) échantillons avec CCR ; c) échantillons avec SLM ; d) avec OPC

Tableau 9. Facteurs de corrélation linéaire entre la perte de masse (Y) et le temps d'immersion (T) durant l'attaque acide (R² étant le coefficient de détermination)

Y = aT^{0.5} + b						
Mix	Acide sulfurique			Acide chlorhydrique		
Design	a	b	R²	a	b	R²
100MK	0,195	0,077	0,89	0,194	-0,112	0,90
05QLM	0,345	-0,181	0,99	0,207	-0,081	0,82
10QLM	0,391	0,018	0,98	0,241	-0,146	0,94
15QLM	0,414	0,155	0,88	0,255	-0,202	0,91
05CCR	0,489	-0,734	0,96	0,149	-0,070	0,87
10CCR	0,501	-0,736	0,98	0,170	-0,108	0,95
15CCR	0,534	-0,782	0,98	0,186	-0,007	0,87
20CCR	0,660	-1,038	0,99	0,233	-0,059	0,93
05SLM	0,286	0,085	0,85	0,174	0,026	0,87
10SLM	0,260	0,381	0,85	0,160	0,114	0,69
15SLM	0,219	0,595	0,87	0,265	-0,181	0,96
10OPC	0,588	-0,824	0,99	0,343	-0,577	0,97
15OPC	0,728	-1,192	0,99	0,337	-0,527	0,98

Ces résultats indiquent que tous les échantillons subissent des pertes de masse lorsqu'ils sont immergés dans des solutions acides et que ces pertes de masse augmentent linéairement avec la racine carrée du temps d'immersion, avec des coefficients de détermination allant de 0,69 à 0,99. Cependant, le degré de dégradation observé dans l'acide sulfurique est plus élevé que dans l'acide chlorhydrique, comme le montrent les valeurs des pentes des droites de régression (a) plus élevées pour l'acide sulfurique en comparaison à l'acide chlorhydrique (Tableau 9). En effet, après 28 jours d'immersion, les pertes de masse atteignent 2,7 et 1,3% de la masse initiale dans les solutions d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique, respectivement.

Le béton de référence 100MK présente pratiquement le même niveau de dégradation dans la solution d'acide sulfurique et dans la solution d'acide chlorhydrique, avec des pertes de masse

après 28 jours d'immersion qui varient de 1,1 à 0,9% respectivement. C'est le béton qui conserve le mieux sa masse lors de l'attaque acide.

Les bétons incorporant des produits calciques ont tendance à être plus endommagés lorsque la teneur en produits calcique augmente. Ainsi, lorsque le taux de substitution en QLM passe de 0 à 15%, les pertes de masse après 28 jours d'immersion dans l'acide sulfurique passent de 1,1 à 2,2%. La même tendance peut être observée pour les bétons contenant du CCR, où la perte de masse augmente dans les mêmes conditions passant de 1,1 à 2,5% lorsque le taux de substitution du CCR passe de 0 à 25%. En outre, parmi les produits riches en calcium, les bétons contenant du ciment Portland OPC ont tendance à présenter les pertes de masse les plus élevées.

Lorsque les bétons sont immergés dans de l'acide chlorhydrique pendant 28 jours, les pertes de masse observées sur les bétons contenant du QLM, du CCR ou du SLM présentent des niveaux de dégradation similaires. Lorsque le taux de substitution passe de 0 à 15%, la perte de masse des échantillons de béton passe de 0,9 à 1,1%.

Les bétons contenant 10 et 15% de ciment Portland ont enregistré une dégradation de 1,3% de la masse initiale. Les dégradations observées après immersion dans l'acide sulfurique étant relativement plus faibles, il serait plus approprié d'étendre les temps d'immersion à 90 jours afin de mieux évaluer les dégradations à long terme.

Les pertes de masse observées sont du même ordre de grandeur que celles rapportées par Deb et al. qui ont noté une perte de masse des mortiers géopolymères d'environ 6% lors d'une immersion prolongée de 90 jours dans une solution d'acide sulfurique à 3% [185]. Certaines études n'ont pas observé de dégradation, mais plutôt une augmentation de la masse des matériaux géopolymères d'environ 1,5% après une immersion prolongée de 90 jours dans de l'acide sulfurique à 10%. Cependant, l'auteur a utilisé du silicate de sodium et de l'hydroxyde de sodium, ce qui peut entraîner des produits de réaction différents dans les matériaux [85].

Plusieurs études ont également montré que l'acide sulfurique est plus dommageable que l'acide chlorhydrique [97], [186]. En effet, l'acide sulfurique est connu pour sa capacité à décomposer le $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dans les matrices des matériaux qui en contiennent. La décomposition du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ produit du gypse qui, en raison de sa capacité à gonfler, fragilise la matrice des

matériaux et conduit à leur désintégration progressive [179]. Par ailleurs, l'alcalinité de la portlandite joue un rôle essentiel dans la stabilité de certains produits de réaction, notamment ceux issus de l'hydratation du ciment Portland. Par conséquent, sa dénaturation a un impact indirect sur ces produits de réaction, dont la présence est cruciale pour l'intégrité structurale du béton. Récemment, il a été démontré que les phases calciques contenues dans les géopolymères ont tendance à se transformer en gypse après exposition à l'acide sulfurique [108].

4.2. Résistance résiduelle en compression

Les Figure 103 et Figure 104 présentent les résultats des résistances en compression des béton géopolymères après immersion à diverses échéances dans l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique respectivement.

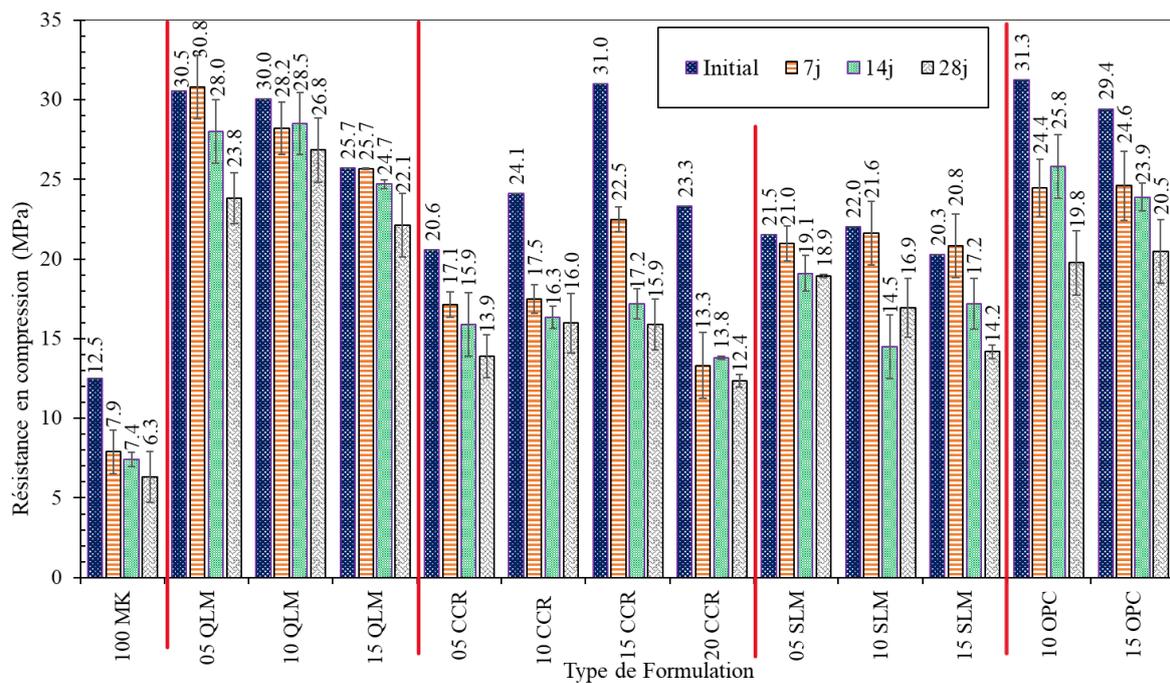


Figure 103 Résistances en compression des bétons soumis à l'attaque de l'acide sulfurique ($pH 1 \pm 0,5$)

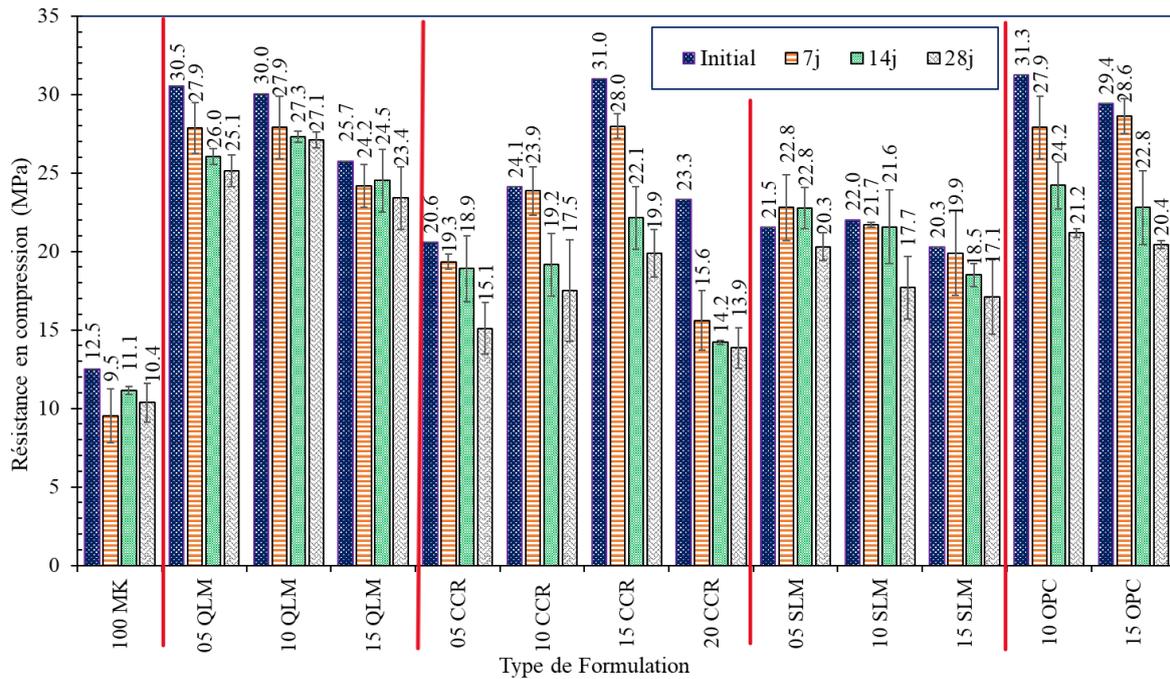


Figure 104 Résistances en compression des bétons soumis à l'attaque de l'acide chlorhydrique (pH 1 ± 0,5)

Le Tableau 10 résume les pertes de résistance en compression des bétons géopolymères exposés à l'attaque acide.

Tableau 10. Perte de résistance des bétons géopolymères exposés à l'attaque acide (pH 1 ± 0,5)

Formulation	Solution d'acide sulfurique			Solution d'acide chlorhydrique		
	7 jours	14 jours	28 jours	7 jours	14 jours	28 jours
100MK	- 36,9	- 40,8	- 49,6	- 24,0	- 11,2	- 16,8
05QLM	+ 0,1	- 8,2	- 22,0	- 8,5	- 14,8	- 17,7
10QLM	- 6,0	- 5,0	- 10,7	- 7,0	- 9,0	- 9,7
15QLM	- 0,0	- 3,9	- 14,0	- 5,8	- 4,7	- 8,9
05CCR	- 17	- 22,8	- 32,5	- 6,3	- 8,3	- 26,7
10CCR	- 27,4	- 32,4	- 34	- 0,8	- 20,3	- 27,4
15CCR	- 27,4	- 44,5	- 48,7	- 9,7	- 28,7	- 35,8
20CCR	- 42,9	- 40,8	- 46,8	- 33	- 39,1	- 40,3
05SLM	- 2,3	- 11,2	- 12,1	+ 6,0	+ 6,0	- 5,6
10SLM	- 1,8	- 34,1	- 23,2	- 1,4	- 1,8	- 19,5
15SLM	+ 2,0	- 15,3	- 30,0	- 2,0	- 8,9	- 15,8
10OPC	- 22	- 17,6	- 36,7	- 10,9	- 22,8	- 32,3
15OPC	- 16,3	- 18,7	- 30,3	- 2,7	- 22,4	- 30,6

Les pertes de résistance (%) sont déterminées par rapport à la résistance initiale avant exposition

Tout comme dans le cas des pertes de masse discutées dans la section précédente, l'on constate que tous les bétons subissent une perte graduelle de leur résistance à mesure que les temps d'immersion augmentent.

Dans la solution d'acide sulfurique, le béton de référence 100MK subit une réduction de -49,6% passant de 12,5 à 6,3 MPa à l'issue de 28 jours d'immersion. Cette perte de résistance ne s'est toutefois pas réalisée de façon linéaire pendant cette période. En effet, les pertes de résistances au cours des premiers jours d'immersion s'avèrent plus importantes. La perte de résistance au cours des 7 premiers jours d'immersion est de -36,6% et de seulement -12,8% entre le 7^{ème} et le 28^{ème} jour. Ce qui signifie qu'il y a vraisemblablement une période d'accélération de la dégradation comme observée dans de précédents travaux [186]. Cette période pourrait correspondre au temps mis pour que la dégradation atteigne les granulats grossiers à savoir les graviers après avoir rongé la couche de mortier recouvrant ces graviers comme illustré à la Figure 105.

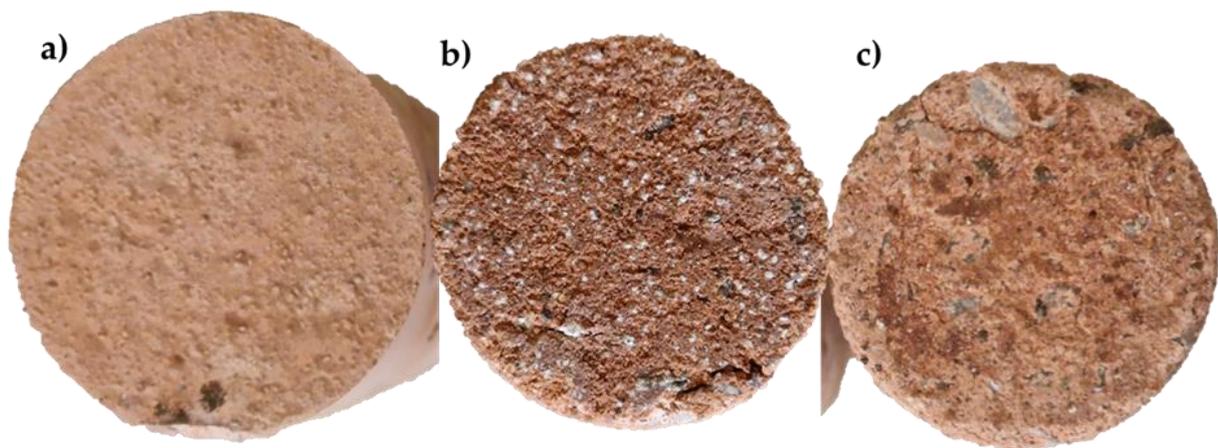


Figure 105. Aspect visuel des bétons 10QLM après exposition à l'acide sulfurique ($\text{pH } 1 \pm 0,5$) :

a) aspect initial ; b) 14 jours d'exposition ; c) 28 jours d'exposition

Lorsque le métakaolin est substitué par les produits calciques dans les bétons, ces derniers connaissent une baisse graduelle de leur résistance mécanique à l'issue de l'immersion dans les différents acides. Toutefois, la perte de résistance en solution acide serait plus prononcée pour certains bétons. Dans la solution d'acide sulfurique, la résistance du béton 15CCR passe de 31 MPa à 15,9 MPa représentant une réduction de -48,7%. Ce béton connaît une dégradation similaire lorsque l'immersion se fait en solution d'acide chlorhydrique où la résistance initiale avant l'immersion de 31 MPa passe à 19,9 MPa (-35,8%). Tout comme dans le cas du béton de

référence 100MK, ces dégradations ne se font pas de façon linéaire. En effet, les dégradations surviennent de manière accélérée au cours des 7 premiers jours d'immersion (-27,4%) comparée aux dégradations observées entre le 7^{ème} et le 14^{ème} jour d'immersion (-17%) ou entre le 14^{ème} et le 28^{ème} jour d'immersion (-4%) en solution d'acide sulfurique. Les autres formulations contenant du CCR semblent également connaître d'importantes dégradation de leur résistance dans la solution d'acide sulfurique, avec une réduction de la résistance comprise entre 29,6 et 46,8% lorsque le taux de substitution varie entre 5 et 20%. De ce fait, l'on retiendra globalement que le béton géopolymère contenant du CCR a tendance à mieux conserver sa résistance initiale en milieu acide au fur et à mesure que le taux de CCR est réduit. Ce constat est en accord avec les observations des travaux similaires. En effet, les produits calciques susceptible de contenir du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sont plus enclin à se dégrader plus rapidement en milieu acide [107].

Les échantillons de béton contenant de la chaux vive QLM souffrent moins de la perte de résistance à l'issue de l'immersion en milieu acide comparée aux bétons contenant les autres additions calciques. La perte de résistance après 28 jours d'immersion dans la solution d'acide sulfurique pour les bétons contenant de la chaux vive est comprise entre 10,67 et 22%. En acide chlorhydrique ces pertes de résistance sont comprises entre 8,9 et 17,7% après 28 jours d'immersion. Globalement à l'issue de 28 jours d'attaque acide, tous les bétons contenant du QLM gardent des résistances à la compression supérieures à 20 MPa répondant ainsi aux exigences mécaniques de dimensionnement de la plupart des ouvrages courants.

Ces observations sont en accord avec les résultats des études microstructurales présentés au chapitre précédent. En effet, il a été noté la présence de singularités sous la forme de plaquettes hexagonales semblables à la portlandite dans la microstructure des liants des bétons géopolymères comportant une addition de produit calcique notamment le CCR, le SLM et l'OPC. Ces plaquettes étant majoritairement constitué de calcium et ayant une structure assez proche de la portlandite pourraient être particulièrement vulnérables en milieu acide comme l'est la portlandite elle-même en milieu acide. A l'inverse, le béton contenant du QLM dont la microstructure ne montre aucune trace de ces singularités de forme hexagonale semblable à la portlandite est celle qui a la résistance en compression la plus élevée. Cependant, la matrice des bétons contenant du QLM révèle la présence de singularités de nature filamenteuse moins riches en calcium que les plaquettes hexagonales semblables à la portlandite. Ces observations

pourraient donc expliquer les différences de sensibilité en milieu acide des différents bétons géopolymères selon le produit calcique qu'ils contiennent.

En somme, ces observations suggèrent que la résistance à l'acide des bétons géopolymères dépend de leur microstructure, en particulier de la présence de phases semblables à la portlandite. Les bétons contenant des produits riches en calcium et une plus grande propension à former de la portlandite sont plus sensibles aux environnements acides, en particulier à l'acide sulfurique. La corrélation suggérée entre la sensibilité à l'acide des bétons géopolymères et la présence de phases de type portlandite dans leur microstructure souligne l'importance de sélectionner des additifs à base de calcium appropriés en fonction de l'environnement d'exposition. Dans les environnements fortement sulfuriques, le QLM semble plus prometteur que le SLM, le CCR ou l'OPC. Pour les environnements riches en acide chlorhydrique, bien que les bétons présentent généralement des niveaux de résistance plus élevés que dans l'acide sulfurique, les taux d'ajout doivent être limités à 15% pour le CCR et à 10% pour le QLM, le SLM et l'OPC afin d'obtenir des performances optimales.

5. Tenue à haute température

5.1. Effets sur les propriétés physico-mécaniques

Les Figure 106 à Figure 109 présentent les aspects de différents bétons après l'exposition à haute température.

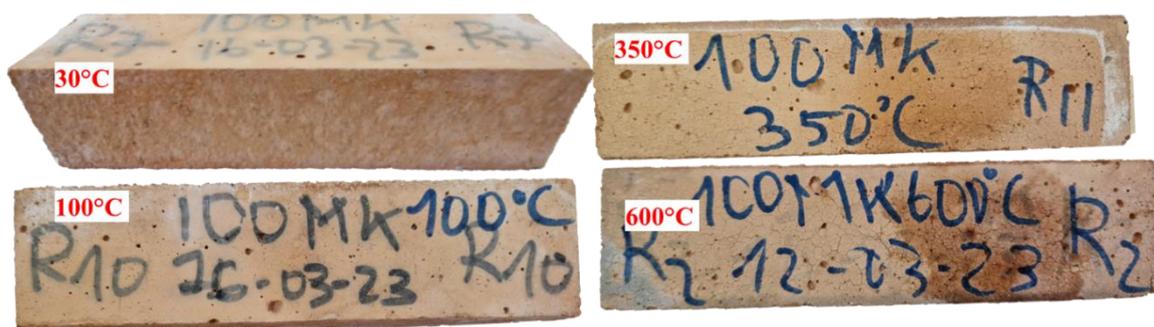


Figure 106. Aspect visuel du béton 100MK après exposition à différentes températures



Figure 107. Aspect visuel des bétons géopolymères après 2 heures d'exposition à 600°C :

A : 05QLM ; B : 10QLM ; C : 05SLM ; D : 15SLM



Figure 108. Aspect visuel du béton 15CCR après exposition à différentes températures

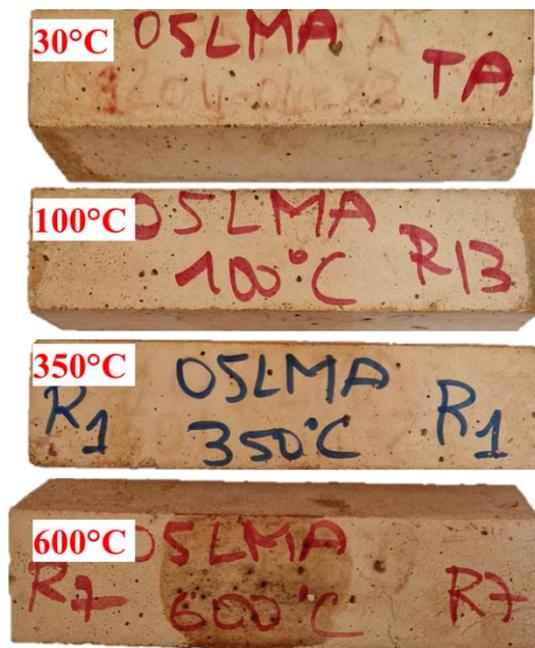


Figure 109. Aspect visuel du béton 05QLM après exposition à différentes températures

Lorsque les échantillons de béton sont exposés à 100 °C, ils ne présentent pas de dégradations visuelles et les aspects restent visiblement les mêmes qu'ils étaient avant l'exposition. Lorsque la température d'exposition atteint 350 °C, des fissures multidirectionnelles semblables à des écailllements apparaissent sur les échantillons indépendamment de leur composition. Ces fissures multidirectionnelles deviennent plus visibles lorsque la température d'exposition atteint 600 °C indiquant ainsi que les bétons deviennent vulnérables à des températures à partir de 350 °C. L'apparition de ces fissures multidirectionnelles, si elles ne sont pas uniquement superficielles, pourraient être préjudiciables pour les bétons les rendant susceptibles d'altérer leurs performances mécaniques. En effet, certains échantillons sont

devenus manuellement friables après exposition à 600 °C démontrant une altération assez prononcée de la structure de ces bétons due au stress thermique lors de l'exposition.

La Figure 110 présente les résultats des pertes de masse des bétons géopolymères après exposition aux hautes températures.

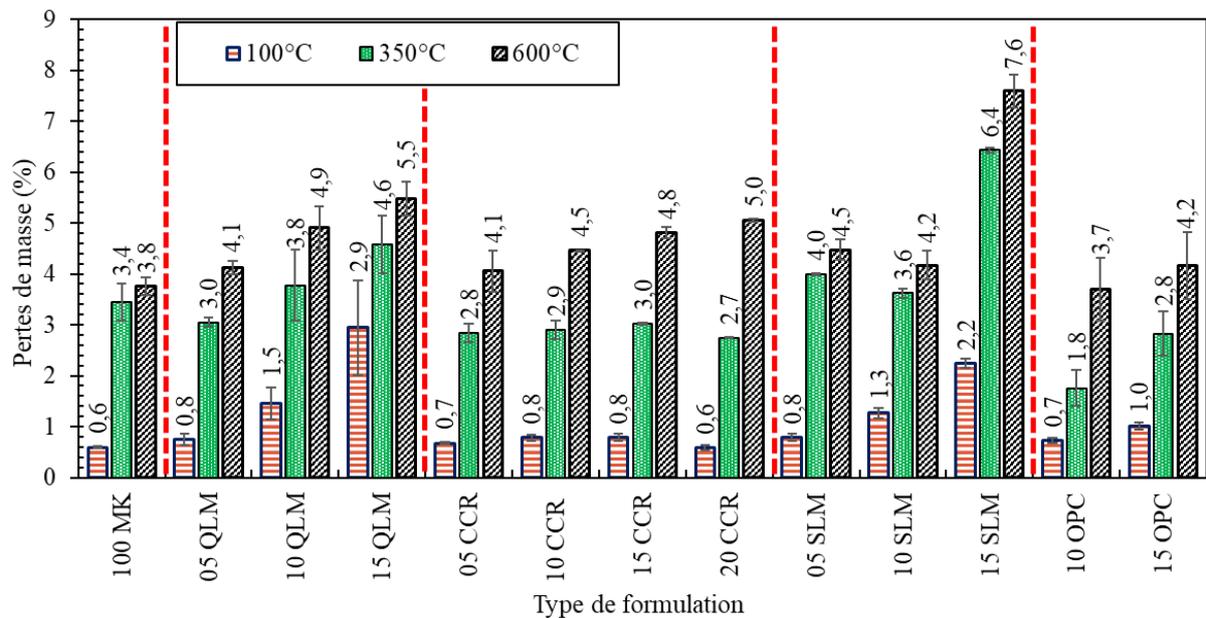


Figure 110. Perte de masse des bétons géopolymères après 2 heures d'exposition à 100, 350 et 600 °C

Il ressort de ces résultats que les éprouvettes de béton géopolymère perdent progressivement leur masse au fur et à mesure que les températures d'exposition augmentent. Lorsque la température d'exposition atteint 100 °C, le béton de référence 100MK perd 0,6% de sa masse par rapport à sa masse initiale. A cette même température, les pertes de masse des autres échantillons de béton contenant les produits calciques sont comprises entre 0,6 et 2,9%. La tendance à ce niveau montre que les pertes de masse augmentent progressivement lorsque la quantité de produit calcique augmente dans le béton. A 100 °C, dans la série des bétons contenant du QLM, les pertes de masse passent de 0,8 à 1,5 et 2,9% respectivement pour les formulations 5QLM, 10QLM et 15QLM. La même tendance est observée pour les séries de formulation contenant du SLM et du ciment OPC. Les série de béton contenant du CCR affichent des pertes de masse assez stable autour de 0,8% lorsque la température d'exposition est de 100 °C.

Lorsque la température atteint 350 et 600 °C, les pertes de masse du béton de référence 100MK s'établissent à 3,4 et 3,8% respectivement. Ceci démontre que l'essentiel des pertes se produit

entre 100 et 350 °C car, au-delà, la perte de masse devient insignifiante pour ce béton corroborant les observations de l'analyse ATG des liants géopolymères (Figure 77.). Par ailleurs, lorsque le métakaolin est substitué par les produits calciques, l'on note également des pertes de masse graduelles avec l'augmentation de la température d'exposition similaire au cas du béton de référence. Toutefois, à l'inverse du béton de référence, les pertes de masse entre 350 et 600 °C ne sont pas négligeables. Le béton 10QLM perd entre 3,8 et 4,9% de sa masse respectivement à 350 et 600 °C. Dans les mêmes conditions, le béton 15CCR perd respectivement 3 et 4,8% de sa masse. Les autres bétons contenant d'autres produits calciques dont le SLM et le OPC affichent des pertes de masses similaires à l'exception de la formulation 15SLM qui affiche des pertes de masse relativement plus élevées de 6,4 et 7,6% respectivement à 350 et 600 °C.

Les pertes de masse dans les géopolymères sont essentiellement liées à des pertes d'eau ainsi qu'à des phénomènes de dénaturation ou de restructuration des produits de réaction de la matrice de ces matériaux.

La Figure 111 présente les vitesses des pulsations ultrasonores (UPV) des bétons géopolymères exposés à des températures élevées.

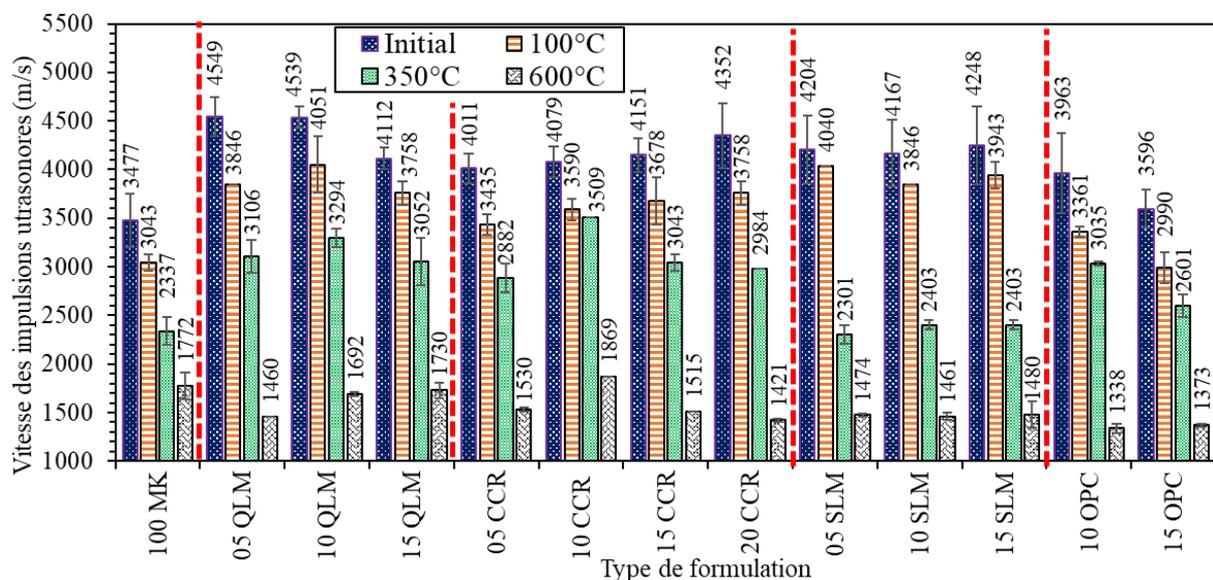


Figure 111. Vitesse des pulsations ultrasoniques des bétons géopolymères après 2 heures d'exposition à 100, 350 et 600 °C

Ces résultats indiquent qu'initialement à 30 °C, l'utilisation des produits calciques conduit à une augmentation des vitesses d'impulsion des ondes ultrasoniques. En effet, le UPV du béton de référence qui est de 3 477 m/s augmente à 4 549, 4 539 et 4 112 m/s respectivement pour les bétons 5QLM, 10QLM et 15QLM. La baisse observée pour 15QLM pourrait suggérer que l'optimum de substitution du QLM est entre 5 et 10%. Une tendance identique est observée pour les formulations contenant d'autres produits calciques tels que le CCR, le SLM et le ciment OPC. L'UPV du béton 100MK qui était de 3 477 m/s à 30 °C augmente à 4 011, 4 079, 4 151 et 4 352 m/s respectivement pour les bétons contenant 5CCR, 10CCR, 15CCR et 20CCR. Pour les bétons contenant du SLM, cette vitesse initiale augmente à 4 204, 4 167 et 4 248 m/s respectivement pour les bétons contenant 5SLM, 10SLM et 15SLM. Pour les bétons contenant du OPC, cette vitesse initiale de 3 477 m/s augmente à 3 963 et 3 596 m/s respectivement pour les bétons contenant 10OPC et 15OPC. Cette augmentation pourrait indiquer que l'ajout de produit calcique dans les géopolymères conduirait à une densification de leur matrice du fait de l'apparition de nouveaux produits de réaction favorisés par la mise à contribution du calcium.

Lorsque les bétons sont exposés à de hautes températures allant de 100 à 600 °C, les vitesses UPV sont réduites traduisant l'apparition de porosité causée soit par l'évaporation de l'eau de la matrice soit par la dénaturation des produits de réaction initialement formés.

En effet, à 100 °C, la vitesse UPV du béton de référence diminue de 3 477 à 3 043 m/s représentant une perte de 12,5% de sa valeur initiale à 30 °C. A 100 °C, les bétons contenant une les produits calciques affichent une diminution de vitesse UPV comprise entre 12 et 20% de leur valeur initiale observée à 30 °C. Pour les bétons contenant du QLM, les diminutions de UPV à 100 °C sont de 15,45, 10,75 et 8,6% respectivement pour les bétons 5QLM, 10QLM et 15QLM. Pour les bétons contenant du CCR, les pertes de vitesse UPV à 100 °C sont de 14,36, 11,99, 11,39 et 13,65% respectivement pour les bétons contenant 5CCR, 10CCR, 15CCR et 20CCR. Les bétons contenant du SLM affichent une diminution de vitesse UPV de 3,9, 7,7 et 7,18% respectivement pour les bétons 5SLM, 10SLM et 15SLM. Dans les mêmes conditions, les bétons contenant du ciment OPC affichent une diminution des vitesses UPV allant de 15,19 à 16,85% respectivement pour des taux de substitution allant de 10OPC à 15OPC. A 100 °C, les bétons contenant du SLM affichent les diminutions de UPV les plus faibles, alors que les bétons contenant du ciment OPC affichent les diminutions les plus élevées. Toutefois, toutes ces UPV

restent supérieures à celle du béton de référence 100MK dans les mêmes conditions. De ce fait, les bétons contenant une addition de produits calciques conserveraient dans l'ensemble de meilleures propriétés mécaniques après une exposition à 100 °C par rapport au béton de référence ne contenant aucune addition calcique.

Lorsque la température d'exposition des bétons atteint 350 °C, les réductions des UPV sont plus significatives que celles observées précédemment à 100 °C. A 350 °C, les échantillons de bétons géopolymères affichent une réduction moyenne de 33,28% de leur vitesse UPV initiale observée à 30 °C. Les UPV des bétons géopolymères subit une baisse drastique à 600 °C. A cette température, les bétons géopolymères contenant des produits calciques retiennent en moyenne moins de 37% de leur UPV initiale observée à 30 °C. Dans les mêmes conditions, le béton de référence 100MK retient pour sa part près de 51% de son UPV observé initialement à 30 °C.

La diminution des vitesses UPV après expositions aux hautes températures traduirait d'une part l'apparition de porosité au sein de la matrice des bétons liée à la dénaturation des produits de réaction. D'autre part, ces porosités additionnelles mises en évidence par la diminution des vitesses des pulsations ultrasonores pourraient être liées à des phénomènes de retrait de dessiccation sous l'effet des différentiels de température.

Les vitesses des pulsations ultrasoniques sont en concordance avec les résultats des travaux similaires où les auteurs ont obtenu des vitesses de l'ordre de 1 500 à 3 700 m/s sur des bétons géopolymères dont les résistances en compression sont comprises entre 0 et 55 MPa [106].

La Figure 112 présente les résultats des résistances en flexion des bétons géopolymères après exposition à 100, 350 et 600 °C.

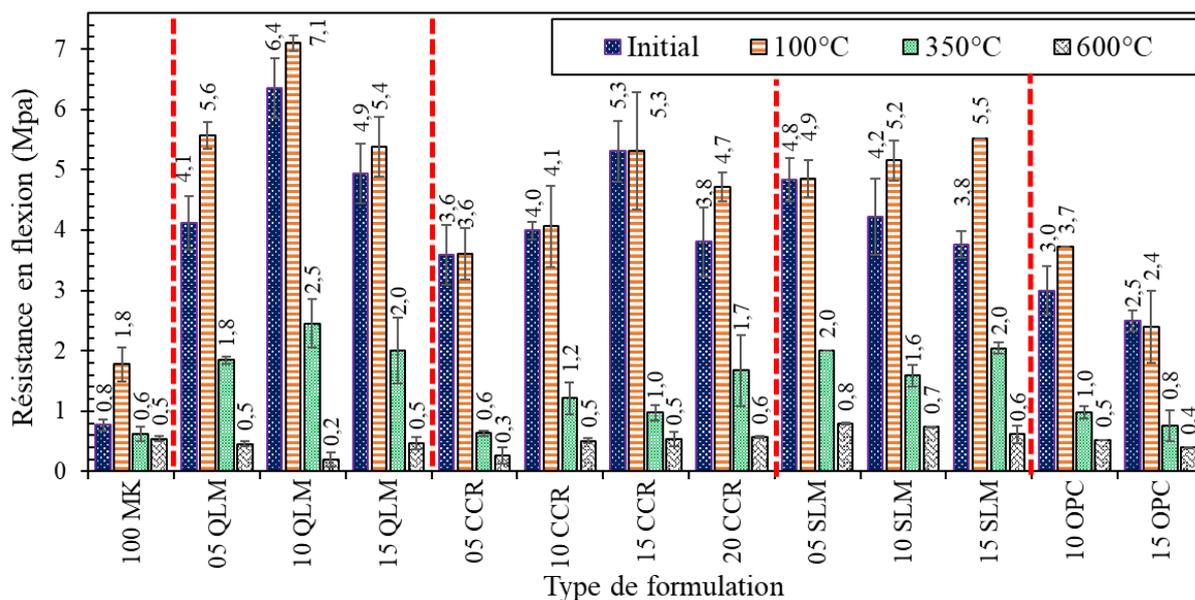


Figure 112. Résistance en flexion des bétons géopolymères après 2 heures d'exposition à 100, 200 et 600 °C

Les résultats montrent que l'exposition à 100 °C n'a pas eu d'effet néfaste sur la résistance à la flexion de tous les bétons géopolymères. A l'inverse, certains types de béton ont montré une amélioration notable de leur résistance à la flexion lorsque la température d'exposition a été augmentée de 30 à 100 °C. La résistance à la flexion du béton de référence augmente de 0,8 à 1,8 MPa (+125%) entre 30 et 100 °C. Pour les bétons de 5QLM, 10QLM et 15QLM, la résistance à la flexion augmente respectivement de 4,1 à 5,6 MPa (+36,6%), de 6,4 à 7,1 MPa (+10,9%) et de 4,9 à 5,4 MPa (+10%) entre 30 et 100 °C. Une tendance similaire est observée pour les bétons contenant de la chaux hydratée SLM, où l'augmentation de la résistance à la flexion entre 30 et 100 °C varie de +2 à +45%, ce qui correspond à une augmentation moyenne de +23%. L'augmentation moyenne est d'environ +12% pour les bétons contenant du ciment Portland. En revanche, les bétons contenant du CCR restent stables en termes de résistance à la flexion, qui reste inchangée lorsque la température d'exposition varie de 30 à 100 °C.

L'amélioration des résistances entre 30 et 100 °C pourrait être liée à la continuité de la cure du géopolymère. Ce phénomène a également été observé par de récentes études. Des auteurs ont observé que les performances mécaniques des bétons géopolymères pouvaient s'améliorer lorsqu'ils sont exposés à 100 °C. Leurs recherches ont également démontré que, pour un béton géopolymère formulé à base d'aluminosilicate dépourvu de calcium et combiné à un composé calcique, les pertes de performances deviennent importantes pour une exposition à 300 °C [187]. D'autres auteurs sont arrivés à une conclusion similaire et ont noté une amélioration des

performances mécaniques pour des températures d'exposition comprises entre 100 et 200 °C [188].

Lorsque la température d'exposition atteint 350 °C, les bétons de géopolymères subissent un changement structurel significatif, entraînant une réduction générale de la résistance à la flexion, indépendamment des constituants calciques utilisés dans leur formulation. En effet, lorsque la température d'exposition passe de 30 à 350 °C, la résistance à la flexion du béton de référence 100MK diminue de 0,8 à 0,6 MPa, ce qui correspond à une réduction d'environ -25%. Pour les bétons 5QLM, 10QLM et 15QLM, la résistance à la flexion diminue de 4,1 à 1,8 MPa (soit -56,1%), de 6,4 à 2,5 MPa (soit -60,9%) et de 4,9 à 2,0 MPa (soit -59,2%) respectivement, entre 30 et 350 °C. Une tendance similaire est observée pour les échantillons de béton contenant de la chaux hydratée, où la diminution de la résistance à la flexion entre 30 et 350 °C varie de -56,3 à -61,9%, ce qui correspond à une diminution moyenne de -58,8%.

Lorsque les températures atteignent 600 °C, les bétons subissent tous une diminution drastique de leur résistance en flexion. Les résistances résiduelles en flexion après l'exposition à 600 °C sont toutes inférieures à 1 MPa. Pour l'ensemble des bétons géopolymères et indépendamment du matériau calcique utilisé, la réduction de la résistance en flexion se situe autour de -83,8% en moyenne lorsque la température d'exposition varie de 30 à 600 °C. Cette réduction drastique des résistances en flexion n'est que la continuité du phénomène de dégradation déjà observée à 350 °C d'exposition. D'autre part, le phénomène d'expansion des granulats serait en partie responsable des dégradations accrues observées à 600 °C comme observé au cours des recherches similaires [189].

La Figure 113 présente les résultats de la résistance à la compression du béton géopolymère exposé à des températures élevées. Les résultats montrent une tendance similaire à celle de la résistance à la flexion après exposition à des températures élevées.

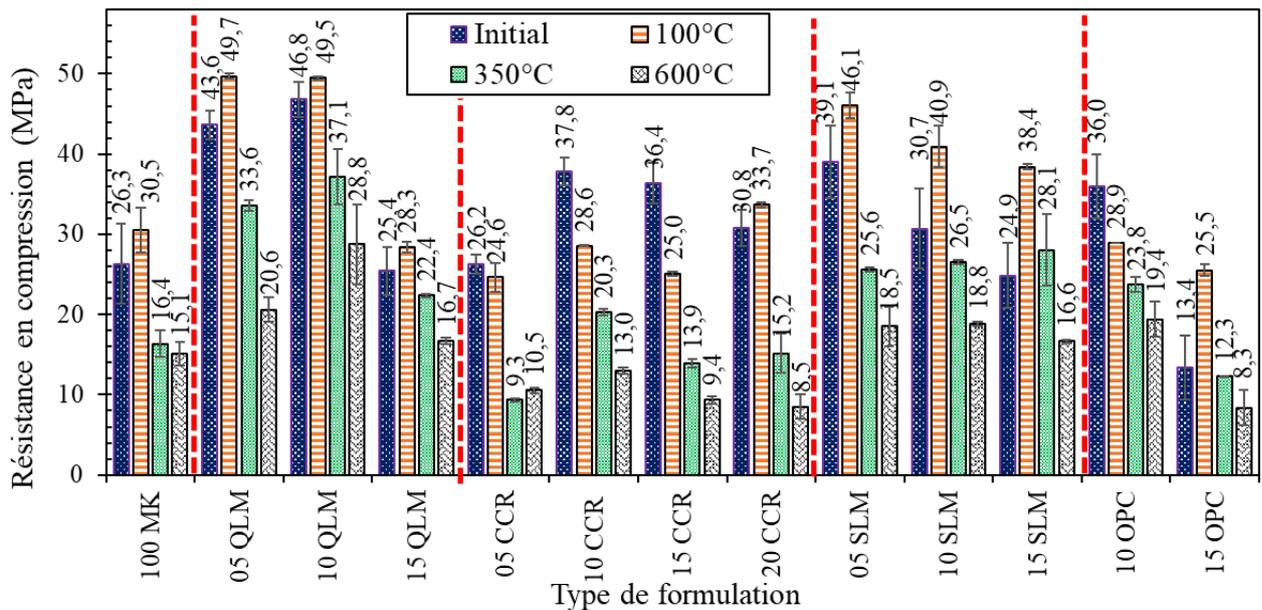


Figure 113. Résistance en compression des bétons géopolymères après 2 heures d'exposition à 100, 200 et 600 °C

L'exposition à 100 °C a eu différents effets sur les résistances à la compression des bétons géopolymères. Lorsque la température d'exposition varie de 30 à 100 °C, certains types de béton, tels que les bétons QLM et SLM, ont montré une amélioration notable de leur résistance à la compression, tandis que d'autres, tels que les bétons CCR et OPC, ont montré une légère diminution. Plus précisément, la résistance à la compression du béton de référence 100MK passe de 26,3 à 30,5 MPa (+16%) entre 30 et 100 °C. Pour les bétons 5QLM, 10QLM et 15QLM, la résistance à la compression passe respectivement de 43,6 à 49,5 MPa (+13,5%), de 46,8 à 49,5 MPa (+5,8%) et de 25,4 à 28,3 MPa (+11,4%). Une tendance similaire est observée pour les bétons contenant de la chaux hydratée SLM, où l'augmentation de la résistance à la compression entre 30 et 100 °C varie de +17,9% à +54,2%, ce qui correspond à une augmentation moyenne de +35,1%. En revanche, les bétons contenant du CCR et de l'OPC présentent une diminution de leur résistance à la compression lorsque la température d'exposition passe de 30 à 100 °C. La baisse moyenne de la résistance à la compression après une exposition à 100 °C est de -13,1% pour les bétons contenant du CCR. Le béton contenant de l'OPC présente une tendance incohérente, puisqu'il montre une diminution de la résistance à la compression pour les échantillons 10OPC (-19,7%) alors qu'une amélioration est observée pour les échantillons 15OPC (+90%) lorsque la température passe de 30 à 100 °C.

Lorsque la température d'exposition atteint 350 °C, l'ensemble des bétons à l'exception du béton 15SLM subissent une diminution de leur résistance en compression initiale à 30 °C. Cette diminution des résistances en compression continue lorsque la température d'exposition atteint 600 °C. En effet lorsque la température d'exposition des bétons passe de 30 à 600 °C, la réduction moyenne des résistances en compression est de -48,6% pour les bétons contenant des produits calciques et -42,5% pour le béton de référence 100MK. Cette réduction des résistances est en concordance avec les réductions des UPV (Figure 111) traduisant une fragilisation de la matrice du fait de l'apparition de microfissures dans les bétons.

Une étude précédente est parvenue à des conclusions similaires, car les bétons géopolymères à base de métakaolin ont présenté une baisse similaire de la résistance à la compression après une exposition à des températures élevées allant de 30 à 700 °C [190].

Les Figure 114.,Figure 115. et Figure 116. présentent les corrélations entre les propriétés mécaniques des bétons géopolymères exposés à des températures variées.

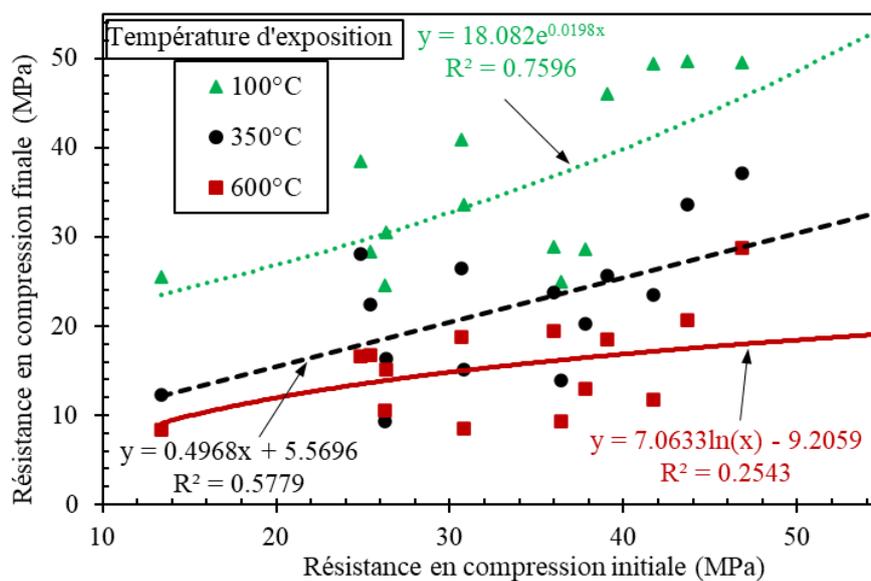


Figure 114. Corrélation entre les résistances en compression des bétons géopolymères avant et après exposition aux hautes températures

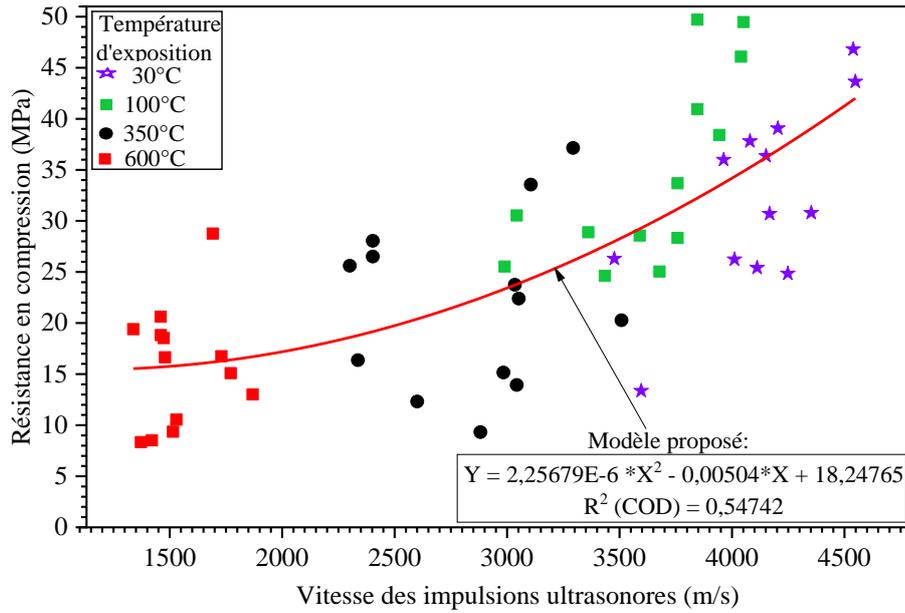


Figure 115. Corrélation entre les résistances en compression des bétons géopolymères et leurs pulsations ultrasonores avant et après exposition aux hautes températures

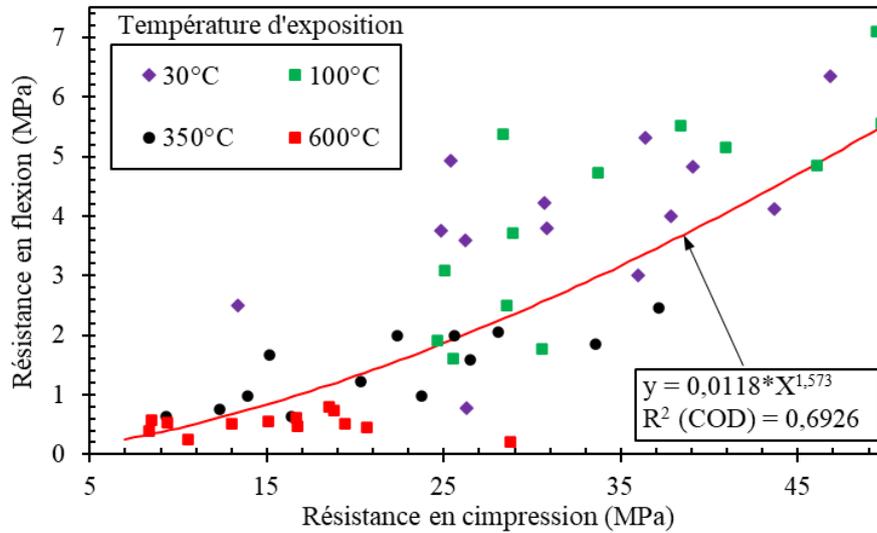


Figure 116. Corrélation entre les résistances en flexion (Y) et les résistances en compression (X) des bétons géopolymères avant et après exposition aux hautes températures

Certains auteurs ont suggéré une relation exponentielle entre la résistance à la flexion et la résistance à la compression [191]–[193]. Nath et al. ont proposé l'équation suivante [194] :

$$f_f = 0,93f_c^{0,5} \quad (14)$$

Les normes australiennes (AS 3600-2009) proposent un modèle qui est en grande partie similaire à celui de l'institut américain du béton (ACI Code 318-14), comme le montrent respectivement les équations (14) et (15) ci-dessous :

$$f_f = 0,6 * f_c^{0,5} \quad (15)$$

$$f_f = 0,62 * f_c^{0,5} \quad (16)$$

Pour la plupart, excepté celui de Nath et al., ces modèles estiment très bien la résistance en flexion des bétons à partir de leur résistance en compression lorsqu'ils ne sont pas exposés à des températures élevées. Ils deviennent inutilisables lorsque la température d'exposition atteint 350 °C, car ils surestiment alors la résistance en flexion des bétons géopolymères (Figure 117). Ces observations suggèrent un changement des lois de comportement des bétons géopolymères lorsqu'ils sont exposés à de hautes températures. Les endommagements subis par l'exposition à de hautes températures pourraient être associés à la dénaturation des produits de réaction qu'il conviendrait donc d'étudier afin d'élucider les phénomènes chimiques à l'origine de ces endommagements, et c'est l'objectif de la section à venir.

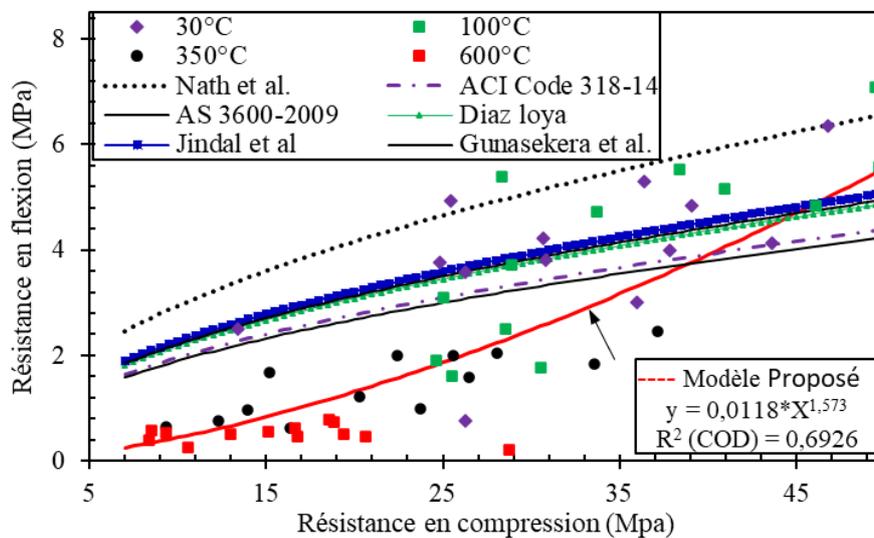


Figure 117. Corrélation entre la résistance en compression et la résistance en flexion des bétons géopolymères exposés à des températures variées

5.2. Effet de l'exposition à haute température sur les propriétés physiques et minéralogiques des pâtes

Les résultats mécaniques ont montré que les bétons géopolymères subissent une baisse significative de performance à 350 °C et au-delà. Afin de comprendre les changements chimiques dans la matrice des bétons, cette section se concentrera sur les pâtes des formulations optimales de chaque série de produits calciques, à savoir 100MK, 15CCR, 10QLM, 10SLM et 15OPC.

5.2.1. Aspect visuel et perte de masse des pâtes utilisées pour les caractérisations chimiques après exposition aux températures cibles

La Figure 118 et la Figure 119 présentent respectivement les aspects visuels et la perte de masse des pâtes géopolymères après 2 heures d'exposition à 350 °C.

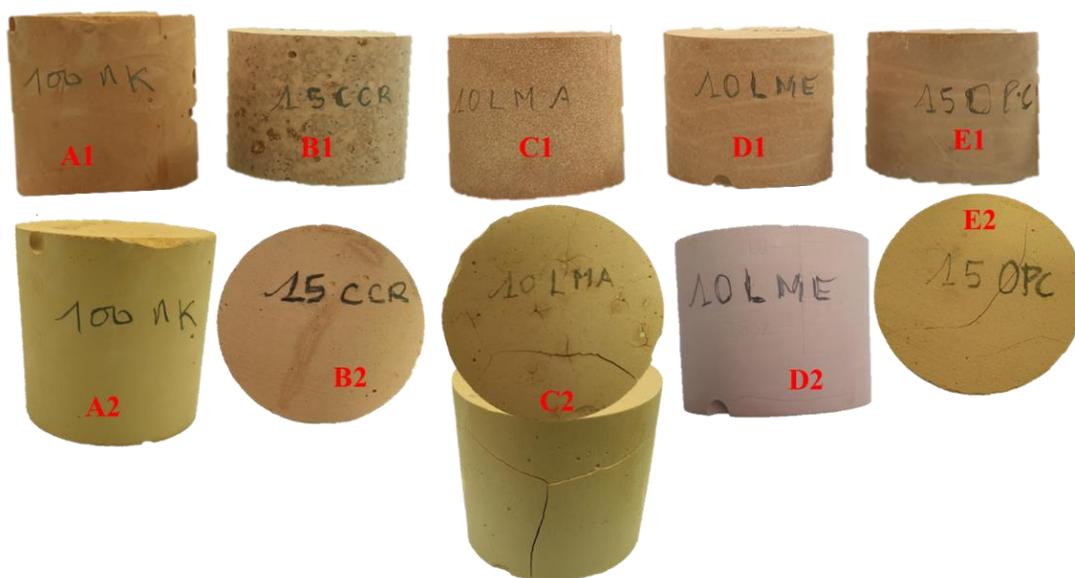


Figure 118. Aspect visuel des pâtes géopolymères avant (1) et après (2) 2 heures d'exposition à 350°C :

A = 100MK ; B = 15CCR ; C = 10QLM ; D = 10SLM ; E = 15OPC

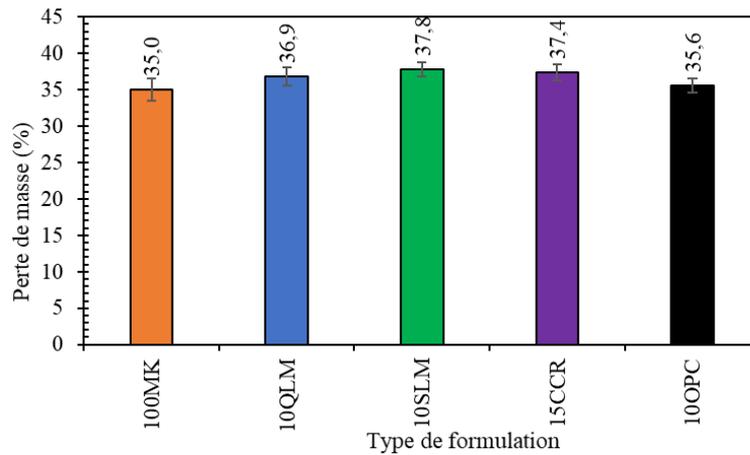


Figure 119. Perte de masse des pâtes géopolymères après 2 heures d'exposition à 350 °C

Les résultats montrent que toutes les pâtes géopolymères présentent une perte de masse d'au moins 35% après exposition à 350°C. La substitution du MK par les produits calciques augmente la perte de masse de 35 à 36,9% avec le QLM, de 35 à 37,8% avec le SLM, de 35 à 37,4% avec le CCR et de 35 à 35,6% avec l'OPC. Ces pertes de masse sur les liants sont plus élevées que celles observées sur les bétons exposés à la même température du fait des granulats qui sont absents dans les pâtes contrairement aux bétons. En outre, la pâte contenant du QLM et l'OPC présentent plus de fissures que celles contenant le SLM, le CCR et la pâte de référence 100MK, comme le montre la Figure 118.

5.2.2. Analyses chimiques

La Figure 120 montre les résultats de l'analyse FTIR des pâtes géopolymères exposées à la température ambiante (30 °C) et à 350 °C.

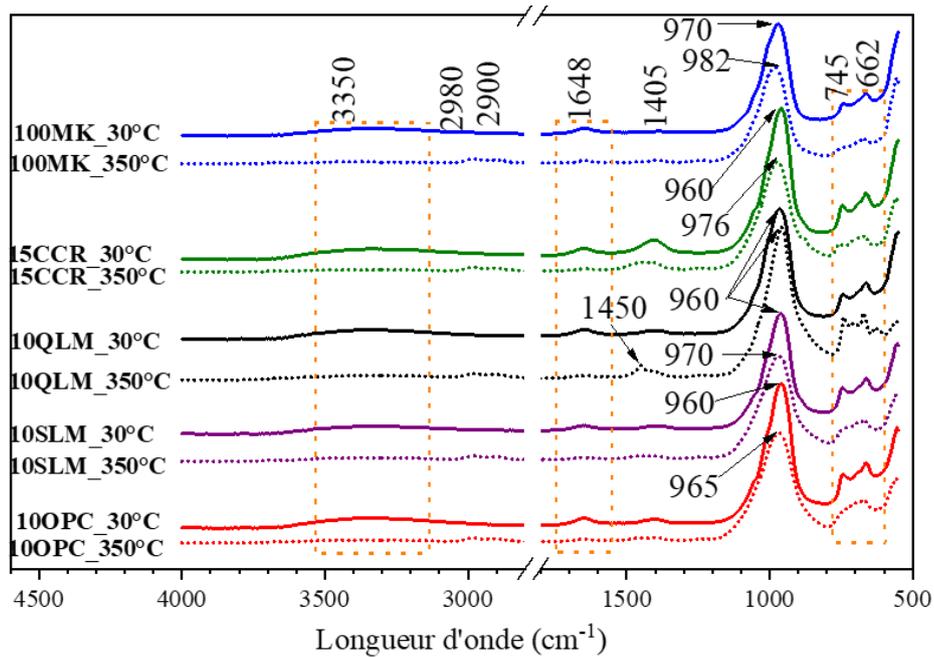


Figure 120. Diagramme infrarouge (FTIR) des liants géopolymères exposés à différentes températures

On peut observer que les pâtes géopolymères exposées à 30 °C contiennent une quantité d'eau libre ou faiblement liée, révélée par la présence de bandes d'absorption autour de 3 350 et 1 645 cm^{-1} qui correspondent respectivement à des groupes H-O-H libres ou liés et aux vibrations des groupes O-H ou H-O-H de l'eau dans la matrice géopolymère. Les pics observés autour de 650 et 745 cm^{-1} correspondent aux vibrations des liaisons Si-O-Al impliquant des atomes d'Al dans une coordination tétraédrique [195]. Les pics observés autour de 1 400 cm^{-1} uniquement observables dans les pâtes contenant des additions calciques correspondent aux vibrations des groupes C-O, indiquant la présence de carbonate dans ces pâtes géopolymères. La bande d'absorption entre 948 et 970 cm^{-1} correspond aux vibrations de l'allongement symétrique et asymétrique des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al et met en évidence une empreinte majeure de la matrice géopolymère, puisque les bandes correspondant aux liaisons Si-O-Si et Si-O-Al du métakaolin se situent autour de 1061 cm^{-1} [120], [196], [197]. Cependant, la position exacte de ce pic semble dépendre du rapport Si/Al dans les matériaux de base. Par ailleurs, la dénaturation de la matrice est mise en évidence par la disparition des bandes d'absorption initialement observées autour de 650 et 745 cm^{-1} qui correspondent aux vibrations des liaisons Si-O-Al impliquant des atomes d'aluminium dans une coordination tétraédrique.

La même observation est faite sur les pâtes contenant des produits calciques. En effet, la bande principale observée autour de 960 cm^{-1} sur les pâtes contenant des produits riches en calcium

à 30 °C, a évolué pour se situer vers 976, 960, 970 et 965 cm^{-1} respectivement pour les pâtes 15CCR, 10QLM, 10SLM et 10OPC. De plus, toutes les pâtes géopolymères présentent la disparition des bandes correspondant aux groupes H-O-H et -O-H, liées à l'eau libre ou faiblement liée dans la matrice géopolymère. En effet, les matériaux géopolymères sont bien connus pour leur facilité à laisser l'eau s'évaporer de leurs matrices à des températures relativement basses, de l'ordre de 100 à 200 °C, en raison de la faible ou de la non-participation des molécules d'eau dans les structures de leurs produits de réaction, comme cela a été constaté dans des études similaires [158].

Toutes les pâtes géopolymères contenant des produits calciques, à l'exception du 10QLM, présentent un changement dans la structure des liaisons détectées autour de 650 et 745 cm^{-1} correspondant aux vibrations des liaisons Si-O-Al impliquant des atomes d'aluminium dans une coordination tétraédrique. La structure de la pâte 10QLM reste inchangée pour les liaisons détectées autour de 650 et 745 cm^{-1} .

Les résultats montrent que les pics correspondant aux produits de géopolymérisation se déplacent vers la gauche lorsque la température d'exposition augmente de 30 à 350 °C. Pour la pâte de référence, la bande principale autour de 970 cm^{-1} à 30 °C a évolué pour se situer à 982 cm^{-1} lorsque la température d'exposition a atteint 350 °C. Ce déplacement pourrait être lié à la dénaturation de la matrice géopolymère. En effet, la dépolymérisation de la matrice géopolymère conduirait à l'aluminosilicate MK initial dont les liaisons Si-O-Si et Si-O-Al ont été précédemment détectées autour de 1061 cm^{-1} .

Les résultats indiquent également que toutes comme les bandes des groupes H-O-H et -O-H discutées précédemment, celles observées autour de 1 400 cm^{-1} associés à la calcite ont tendance à diminuer lorsque la température augmente de 30 à 350 °C. Pour la pâte 10QLM, même si la hauteur des bandes de calcite est restée relativement la même qu'avant l'exposition à 350 °C, on remarque que cette bande est passée de 1 405 cm^{-1} pour une condition thermique ambiante de 30 °C à 1 450 cm^{-1} sous une condition thermique de 350 °C. En effet, les carbonates sont courants dans les géopolymères en raison de leur réaction avec le dioxyde de carbone présent dans l'atmosphère et de leur température de dénaturation, estimée à environ 700 °C, lorsqu'ils sont bien cristallisés. Cependant, lorsqu'ils ne sont pas bien cristallisés, la dénaturation peut commencer à des températures inférieures à 700 °C [67], [198].

Dans cette étude, les conditions de maturation sont fixées de manière à limiter le risque de carbonatation environnementale puisque les pâtes sont stockées dans des bouteilles fermées. De plus, la pâte de référence 100MK ne présente aucune trace de calcite. Par conséquent, les calcites détectées pourraient provenir du produit calcique, comme le montrent les Figure 41 et Figure 42. En particulier, la pâte 15CCR présente un signal de carbonates plus fort que les autres pâtes de géopolymères contenant des matériaux riches en calcium, ce qui confirme une fois de plus que la calcite pourrait provenir des matériaux calciques car le CCR en soit, contient plus de calcite que les autres produits calciques.

La Figure 121 présente les résultats de l'analyse DRX des pâtes géopolymères exposées à la température ambiante (30 °C) et à 350 °C.

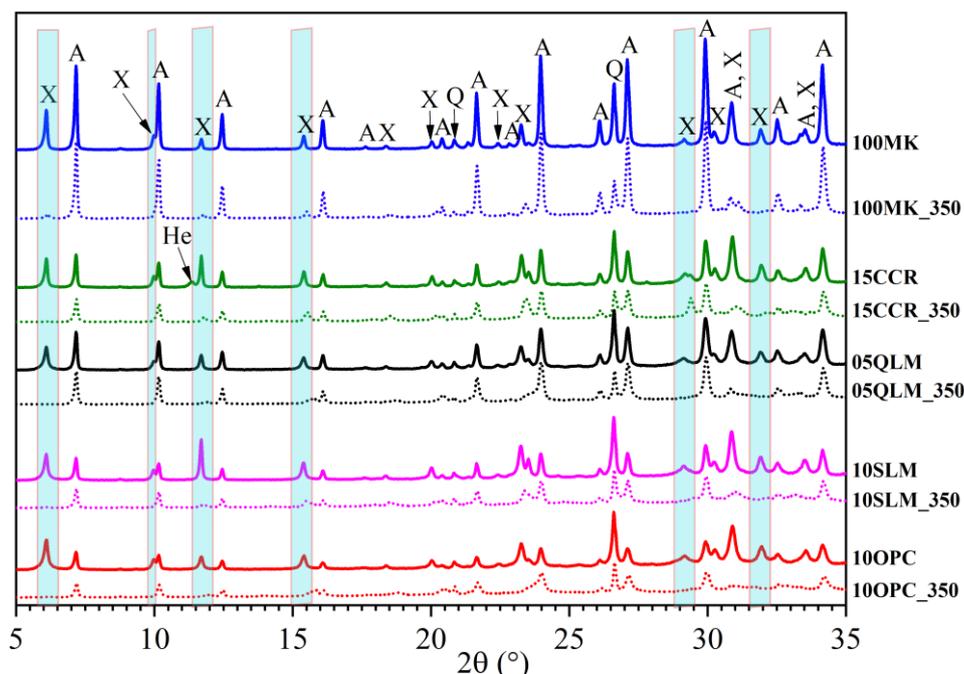


Figure 121: Diagramme DRX des liants géopolymères exposés à différentes températures

Avant l'exposition, les principaux produits de réaction détectés par l'analyse DRX sont constitués de zéolites X et A, ainsi que de particules de SiO₂ (quartz) provenant de l'aluminosilicate MK. La pâte 15CCR contient un produit de réaction supplémentaire, à savoir l'Heulandite-calcian, détecté à 11,4° (2θ). Les diagrammes DRX des pâtes géopolymères avant l'exposition à haute température montrent que les pics des produits de réaction dans les géopolymères à base de MK (100MK) sont plus élevés que ceux des pâtes contenant des produits riches en calcium, quelle que soit leur nature. Cela pourrait indiquer que lorsque des

produits calciques sont ajoutés à la pâte de géopolymère à base de MK activée uniquement par une solution de NaOH, la formation de produits de réaction amorphes pourrait conduire à la diminution des produits cristallisés, comme l'ont observé d'autres auteurs [167].

Lorsqu'elles sont exposées à une température élevée, les structures des pâtes géopolymères présentent des changements, car certains produits de réaction ont tendance à disparaître. L'analyse DRX montre que les produits géopolymères constitués de zéolite X ne sont pas stables et tendent à disparaître à 350 °C, tandis que les pics de la zéolite A restent pour la plupart détectables avec toutefois une réduction de leur intensité par endroit. De même, la zéolithe supplémentaire Heulandite-calcian détectée dans la pâte géopolymère 15CCR est instable à 350 °C, car elle devient indétectable après l'exposition à cette température. Par conséquent, la zéolithe A est plus stable que la zéolithe X et que la zéolithe Heulandite-calcian en termes d'exposition à haute température.

6. Conclusions

Ce chapitre avait pour objectif d'évaluer la durabilité des bétons géopolymères. Pour se faire, les bétons géopolymères ont été soumis à différentes agressions à travers les tests d'absorption capillaire, de mouillage-séchage, d'attaque acide et de tenue à haute température. Les résultats indiquent que l'ajout de produits riches en calcium a des effets variés sur la durabilité des bétons :

- Son impact est négligeable sur la porosité accessible à l'eau des bétons, alors qu'il améliore leur sorptivité en réduisant leur capacité à absorber l'eau par capillarité ;
- L'attaque acide affecte de plus en plus les bétons à mesure que la teneur en produits riches en calcium augmente. La chaux vive présente la meilleure performance globale en matière de durabilité et, lors du test d'attaque acide, les bétons contenant de la QLM sont les seuls à conserver une résistance à la compression supérieure à 20 MPa après 28 jours dans un environnement acide. L'acide sulfurique est plus agressif pour les bétons de géopolymères que l'acide chlorhydrique ;
- Les cycles d'humidification et de séchage entraînent une porosité supplémentaire dans les bétons, sans préjudice majeur sur la résistance à la compression. Cependant, la résistance à la flexion a légèrement diminué après les cycles de mouillage-séchage.

Globalement, la résistance à l'acide des bétons géopolymères dépend de leur microstructure, en particulier de la présence de phases de type portlandite. Les bétons contenant des produits riches en calcium, avec une plus grande propension à former de la portlandite, sont plus sensibles aux attaques acides, en particulier dans le cas de l'acide sulfurique. Lorsqu'ils sont exposés à des températures de 100 °C, les bétons connaissent globalement une amélioration de leurs performances mécaniques. Cependant lorsque la température d'exposition atteint 350 °C, les bétons connaissent tous une réduction de leur performance mécanique. La diminution des résistances mécaniques est beaucoup plus prononcée en flexion qu'en compression. A 600 °C, l'on note globalement une réduction de -84 et -48% respectivement pour les résistances en flexion et les résistances en compression lorsque la température varie de 30 à 600 °C.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

1. Résumé et discussions sur les découvertes majeures

A la question « comment formuler sous une cure à température ambiante un béton géopolymère à base d'argile kaolinique calcinée activée à l'hydroxyde de sodium et présentant des caractéristiques mécaniques requises en ingénierie pour une utilisation en structure ? », la littérature répondrait « à travers l'introduction de matériaux calciques et d'additifs tels que les silicates alcalins ». Toutefois, ces réponses restaient vagues et suscitaient d'autres questions lorsque l'on s'intéresse au sujet de plus près. Quelques-unes pourraient être : Dans un système de matériaux géopolymères formulés à base de métakaolin et activés par de l'hydroxyde de sodium, lequel des additifs calciques suivants est plus efficace : le CCR, la chaux éteinte, la chaux vive ou le ciment Portland ? L'usage de ces matériaux calciques conduit-il aux mêmes résultats d'un point de vue microstructural ? Qu'en est-il de la durabilité ? Malgré une multitude d'études scientifiques disponible aujourd'hui sur la problématique des géopolymères, l'absence de réponses à ces quelques questions ont conduit à la présente étude afin de comprendre au mieux ces matériaux prometteurs dans la perspective d'enrichir la base de données nécessaire à leur adoption future.

La revue de la littérature présentée au premier chapitre a discuté de la chimie des géopolymères, des produits de réactions ainsi que des méthodes de formulation et de caractérisations adoptées pour évaluer leur propriétés physiques, microstructurales et leur durabilité dans des travaux antérieurs. Ces observations ont jeté les bases de la présente thèse dont l'objectif global est l'étude du comportement physico-mécanique et la durabilité de béton géopolymère sous une cure ambiante à partir d'argile kaolinique calcinée dans le contexte du climat subsahélien.

S'inscrivant dans un contexte général de valorisation de matériaux locaux pour une construction durable et plus particulièrement la valorisation du potentiel argileux du Burkina Faso, cette étude a été organisée autour de trois objectifs spécifiques qui ont pour but de :

1. Etudier les propriétés physiques et mécaniques des béton géopolymère en fonction des additions calciques ;
2. Etudier les propriétés chimiques et microstructurales des liants géopolymères en fonction des additions calciques ;
3. Evaluer la durabilité des bétons et liants géopolymères au regard des agressions hydriques, chimiques et thermiques.

Dans un premier temps, des matériaux calciques susceptibles d'être ajoutés dans le béton géopolymère et qui sont disponibles localement ont été caractérisés aux côtés de l'argile kaolinique. Ces matériaux calciques sont : le résidu de carbure de calcium noté CCR (un sous-produit industriel), une chaux commerciale éteinte notée SLM, une chaux commerciale vive notée QLM et un ciment CEM-II noté OPC. Les analyses ont révélé que le CaO est le principal oxyde contenu dans ces différents produits calciques avec 60,1, 74,8, 75,5 et 54,4% respectivement pour le CCR, le SLM, le QLM et l'OPC. L'argile kaolinique quant à elle est constituée de 96% de SiO₂ et Al₂O₃.

Les études préliminaires présentées au chapitre 3 ont permis de définir la température ambiante de cure. Pour ce faire, les propriétés physico-mécaniques du béton géopolymère ont été parallèlement évaluées à 20 et 30 °C. Les résultats ont révélé qu'il existe un écart important entre le comportement du béton lorsque la maturation se fait à 20 ou à 30 °C. Les temps de prise sont nettement plus longs à 20 qu'à 30 °C lorsque le béton contient du CCR. Ces temps de prise se répercutent sur les résistances mécaniques à jeune âge des bétons géopolymères : à 14 jours, les résistances mécaniques sont nettement plus élevées (+25 à +60%) à 30 °C qu'à 20 °C. Toutefois, l'ajout de CCR a permis d'améliorer les résistances mécaniques à 20 et à 30 °C. Vu ces observations et afin d'explorer le plein potentiel de ces bétons géopolymères tout en se rapprochant des réalités climatiques de la zone d'étude, la température de 30 °C a été retenue comme température de maturation des bétons. Cette approche a l'avantage de ne nécessiter aucun dispositif particulier si ce n'est une couverture plastique pour recouvrir les échantillons.

Les études des propriétés physico-mécaniques ont été abordées au chapitre 4. Les résultats ont montré que, lors de la cure à température ambiante, la substitution du MK par des produits riches en calcium conduit à une amélioration de la résistance mécanique du béton géopolymère par rapport au béton géopolymère de référence à base du MK. Cependant, les

performances au jeune âge diffèrent en fonction de la nature du produit calcique : le QLM et le SLM ont un effet global d'accélération sur le développement de la résistance au jeune âge, tandis que le CCR et l'OPC provoquent un ralentissement général du développement de la résistance. L'amélioration des performances à travers l'introduction de ces produits doit tenir compte du taux optimal de chaque produit calcique. Ces taux optimaux sont 15, 5 à 10, 10 et 10-15% respectivement pour le résidu (CCR), la chaux vive (QLM), la chaux éteinte (SLM) et le ciment hydraulique (OPC). En deçà de ces taux optimaux, les propriétés mécaniques augmentent. Au-delà de ces taux optimaux, l'excès de produits calciques provoquent des retraits de dessiccation engendrant des fissures dans les bétons et leur résistances mécaniques en sont considérablement affectées. De plus, l'analyse de microcalorimétrie révèle que la substitution du MK par des produits calciques entraîne une diminution globale de la chaleur totale dégagée, quel que soit le type de produit calcique. En outre, il a été observé que le pic exothermique était retardé et généralement étalé, ce qui entraîne un durcissement prolongé des pâtes et, par conséquent, une résistance mécanique plus élevée. Cette étude a démontré la faisabilité de la conception de bétons géopolymères à base de métakaolin à température ambiante pour atteindre une résistance de 30 MPa pour des applications d'ingénierie. Toutefois, à l'inverse des bétons hydrauliques où plus de 90% des performances sont atteintes à 28 jours, l'introduction de sources de calcium à l'intérieur des bétons géopolymères conduit à une amélioration significative des résistances mécaniques après 28 jours. De ce fait, les normes de calculs classiques définissant les valeurs caractéristiques à 28 jours pourraient ne pas être adaptées aux bétons géopolymères au risque de sous-estimer les résistances réelles des bétons.

La microstructure ainsi que les propriétés chimiques des liants géopolymères ont été abordé au chapitre 5. A l'issue de traitements spécifiques, les matériaux ont été analysés à travers les essais infrarouge FTIR, les analyses DRX, les analyses thermiques (ATG-DTG), les analyses au microscope électronique à balayage (MEB/EDS) et des analyses de microcalorimétrie. Les résultats ont révélé que les produits de réaction consistent principalement en 2 types de zéolithes (zéolite A et zéolite X) et en un gel de type C-(N)-A-S-H à faible teneur en calcium. Plus le produit riche en calcium a tendance à dégager de la chaleur, plus les réactions de géopolymérisation sont rapides et vice versa. En dehors de ces principaux produits de réaction, la matrice des liants géopolymères est parsemée de produits de réaction secondaires

constitués de zéolites E (ou Heulandite-calcian observé sur les liants contenant du CCR) et deux types de singularités de natures variées observées dans les pores des liants géopolymères. Les premières singularités, de structure fibreuse, sont exclusivement observables dans les pâtes contenant de la chaux vive. Les secondes singularités sont des plaquettes hexagonales similaires à la portlandite. Toutefois, malgré leur ressemblance avec la portlandite, ces dernières singularités renferment une teneur en calcium d'environ 40%, associée à environ 10% d'aluminium. On les trouve exclusivement dans les cas où le MK est remplacé par le CCR, le SLM et l'OPC. Une projection de leur composition sur le diagramme ternaire $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ montre qu'elles sont proches de la portlandite. Cependant, comme leur teneur en aluminium ($\geq 10\%$) et en silicium ($\leq 5\%$) reste homogène, il serait inexact de les considérer comme de la portlandite, dont la composition chimique ne contient ni silice ni alumine. Il s'agirait donc d'une altération de la portlandite conduisant à la formation de nouveaux produits de réactions pouvant densifier la matrice des liants géopolymères. Les premières singularités d'apparence fibreuse sont exclusivement observées lorsque le QLM est utilisé comme substitut du MK. Leur composition chimique homogène caractérisée par une teneur élevée en calcium, combinée à l'alumine et au silicium, les rapproche davantage des gels de type C-(A)-S-H que de la portlandite. La formation de gels C-(N)-A-S-H et C-(A)-S-H pourrait être responsable de la résistance des géopolymères.

La durabilité des bétons géopolymères a été abordée au chapitre 6. La démarche expérimentale consiste à évaluer la porosité accessible à l'eau, le potentiel d'absorption de l'eau par capillarité, la résistance aux cycles consécutifs de mouillage et de séchage, la résistance à l'attaque acide et la tenue à haute température des bétons géopolymères. Les résultats indiquent que l'ajout de produits riches en calcium a un effet négligeable sur la porosité accessible à l'eau des bétons, mais qu'il améliore leur sorptivité en réduisant leur capacité d'absorption de l'eau par capillarité. La chaux vive présente les meilleures performances globales en matière de durabilité. Lors de l'essai d'attaque acide, les bétons contenant du QLM sont les seuls à conserver une résistance à la compression supérieure à 20 MPa après 28 jours dans un environnement acide. L'acide sulfurique est plus agressif pour les bétons de géopolymères que l'acide chlorhydrique. Globalement, la résistance à l'acide des bétons de géopolymères dépend de leur microstructure, en particulier de la présence de phases de type portlandite. Les bétons contenant un produit riche en calcium, avec une plus grande propension à former de la

portlandite, sont plus sensibles aux attaques acides, en particulier dans un environnement d'acide sulfurique. Lorsqu'ils sont exposés à des températures élevées, les produits de réaction tels que la zéolithe X et la zéolithe Heulandite-calcian ne sont pas stables et tendent à se dénaturer dès 350 °C, tandis que la zéolithe A reste stable. Cette étude montre que la stabilité thermique des pâtes géopolymères est affectée différemment selon le type d'ajout de calcium, étant donné la réactivité différente des produits géopolymères à la température.

2. Principales contributions et limites

Outre la valorisation du potentiel argileux du Burkina Faso, la présente étude a contribué à la valorisation d'un sous-produit industriel notamment le CCR connu pour l'effet néfaste que consiste son entreposage anarchique pour l'écosystème au regard de son alcalinité et de sa capacité à contaminer les eaux souterraines. Le CCR s'est montré particulièrement bénéfique au développement des résistances à long terme et permet de densifier la matrice des bétons géopolymères. A cet égard, l'on a un regard différent du CCR qui pourrait ne plus constituer un problème environnemental mais un véritable allié pour la production de bétons résistants pour des constructions durables.

Par ailleurs, cette étude jette les bases des conditions de cure à adopter dans le contexte du climat sahélien. En effet, les résultats de cette étude ont démontré qu'une conservation à température ambiante réelle de la zone d'étude a engendré des réactivités différentes en comparaison d'une conservation sous une température contrôlée de 20 °C couramment rencontré dans la littérature. S'il existe de nombreuses études sur l'effet des températures de cure sur les propriétés géopolymères, cette étude a le mérite d'être parmi les premières à comparer l'effet d'une ambiance réelle de cure en comparaison d'une ambiance contrôlée. Rappelons qu'on parlera de cure thermique de géopolymère lorsque l'on met en place un procédé générateur de chaleur dans le but d'élever la température dans le milieu de conservation des échantillons, et, dans ce cas, l'on utilise couramment des étuves et les températures cibles sont autour de à 60 °C ce qui n'est pas le cas dans la présente étude.

Cette étude a également permis d'établir les taux maximaux des différentes additions calciques et d'élucider la contribution des phénomènes exothermiques dans le déroulement des réactions de géopolymérisation. En effet, il était admis que les matériaux calciques induisaient des réactions exothermiques supplémentaires lorsqu'ils sont introduits dans les

géopolymères. Toutefois, cette étude a permis d'établir que l'impact des produits calciques sur la production de chaleur au cours des réactions exothermiques est plutôt semblable à un étalement du pic exothermique plutôt qu'à une production de chaleur additionnelle provoquant une cure prolongée du géopolymère.

En définitif, cette étude a permis d'établir la différence de réactivité ainsi que les différences de comportement provoqué par l'addition du CCR, de la chaux vive, de la chaux éteinte et du ciment Portland dans un géopolymère à base de métakaolin activé à l'hydroxyde de sodium. Selon l'effet recherché, tel ou tel autre produit calcique peut être utilisé. Elle a permis de démontrer que la chaux vive et la chaux éteinte seraient mieux indiquées pour des applications nécessitant un temps de prise rapide des pâtes à l'inverse du CCR et du ciment OPC. Elle démontre également que, selon l'ambiance d'exposition, la durabilité des bétons est dépendante du produit calcique utilisée. Par-dessus tout, la chaux vive qui est peu étudiée dans les géopolymères dans la littérature constitue une piste sérieuse à prendre en considération au regard des résultats satisfaisants qu'elle génère tant sur le plan physico-mécanique que sur la durabilité des bétons géopolymères.

Toutefois, il serait prétentieux de penser que cette étude répond entièrement aux questionnements sur la problématique des géopolymères. Ces résultats suscitent d'autres questions pouvant constituer des pistes de réflexions pour une meilleure compréhension des phénomènes physico-chimiques qui ont lieu dans le milieu réactionnel.

Par quel procédé les temps de prise sont-ils prolongés lorsque le CCR ou le ciment OPC est introduit dans le géopolymère ? De plus, les caractérisations mécaniques ont révélé un développement non négligeable des résistances mécaniques entre le 28^{ème} et le 90^{ème} jour de maturation. Il serait donc intéressant de conduire des essais au-delà de 90 jours afin de répondre à la question : à quelle échéance ces bétons atteignent-ils la stabilité du point de vue de leurs résistances mécaniques ? En dehors des limites de cette étude marquées par ces quelques questionnements auxquels cette étude ne permet pas de répondre, d'autres observations préliminaires ont conduit à établir les perspectives pour les études à venir.

3. Perspectives pour les études à venir

Au cours de cette étude, des pistes ont été identifiées dont certaines ont fait l'objet d'études préliminaires en vue non seulement de mieux comprendre ces matériaux géopolymères mais aussi d'améliorer leurs performances tant sur le point de vue physico-mécanique que de durabilité tout en réduisant encore plus leur empreinte carbone.

➤ La problématique de la taille des échantillons

Les résultats des analyses de microcalorimétrie présentés à la Figure 92 et Figure 93 ont révélé que le processus de géopolymérisation est un processus exothermique. Toutefois ces chaleurs dégagées au cours de la géopolymérisation pourraient s'accumuler lorsque la taille des bétons devient importante. Or, du fait de la sensibilité des réactions de géopolymérisation à la température, il se pourrait qu'une variation de la taille des échantillons induisent des changements de température et de résistance mécanique des échantillons. Afin de vérifier cette hypothèse, des bétons géopolymères ont été formulés dans des moules cylindriques de dimensions variables telles que : Φ 50 mm \times H 100 mm, Φ 100 mm \times H 200 mm et Φ 160 mm \times H 320 mm. Les températures in-situ des bétons ont été suivies à l'état frais jusqu'à la fin de prise en utilisant le dispositif illustré à la Figure 122.



Figure 122. Dispositif de suivi de la température in-situ de bétons géopolymères de tailles différentes



Figure 123. Bétons géopolymères 10QLM de tailles diverses : de gauche à droite Φ 160 mm \times H 320 mm ; Φ 100 mm \times H 200 mm et Φ 50 mm \times H 100 mm

Les résultats préliminaires à la Figure 126 et au Tableau 11 montrent que les températures maximales in-situ augmentent lorsque la taille des éprouvettes augmente. D'un point de vue des résistances mécaniques, l'on remarque que l'éprouvette (Φ 100 mm \times H 200 mm) et (Φ 160 mm \times H 320 mm) atteint au bout de 7 jours une résistance de 25,9 MPa tandis que l'éprouvette (Φ 50 mm \times H 100 mm) n'atteint que 11,6 MPa dans les mêmes conditions. Une augmentation du diamètre de +100% a donc entraîné une amélioration de la résistance en compression à 7 jours de +124%. A 28 jours, l'éprouvette (Φ 50 mm \times H 100 mm) n'arrive pas à atteindre la résistance à 7 jours de l'éprouvette (Φ 100 mm \times H 200 mm). L'on remarque toutefois que malgré les résistances initiales élevées de l'éprouvette Φ 100 mm \times H 200 mm, sa résistance tend à se stabiliser rapidement de sorte que sa résistance à 28 jours reste sensiblement le même qu'à 7 jours. Cela suggère qu'une augmentation de la taille engendre plus de chaleur initiale et donc une accélération des réactions initiales. A long terme, les produits de réaction seraient les mêmes, vu que la quantité totale d'aluminosilicate réactif disponible reste le même. Une résistance à jeune âge élevée traduirait donc un épuisement rapide d'aluminosilicates réactifs dans le milieu réactionnel et par conséquent une stabilisation des résistances en compression.

À la vue de l'amélioration constatée surtout à jeune âge, il semble que l'effet de taille sur les bétons géopolymères produit des comportements différents de celui observable sur les bétons

hydrauliques. A partir de ces observations, l'on inviterait à la prudence quant à la transposition des résultats de résistance mécanique de micro-bétons (quelques centimètres d'épaisseur) aux bétons de taille plus imposantes. Cet effet de taille pourrait devenir problématique lorsque les dimensions des bétons atteignent des valeurs importantes (ouvrages de très grandes épaisseurs). Les prochaines études devraient donc se pencher sur cette question de l'effet de taille afin d'en sortir les lois de comportement nécessaires pour leurs applications.

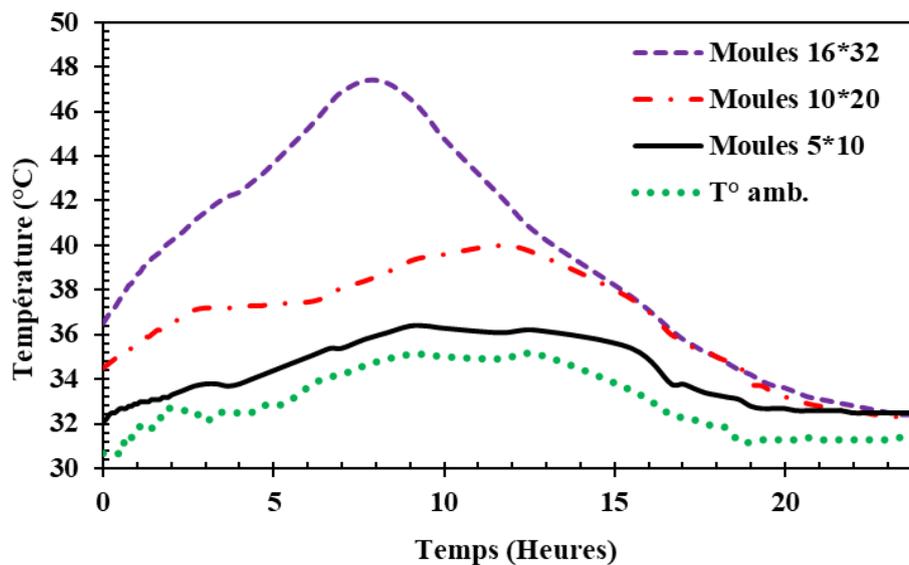


Figure 124 Évolution de la température in-situ du béton 10QLM à l'intérieure des moules de tailles différentes

Tableau 11. Résistance en compression des bétons selon la taille des éprouvettes

Résistance en compression	Φ 50 × H 100 mm	Φ 100 × H 200 mm	Φ 160 × H 320 mm
7 jours	11,6	25,9	Non testé *
28 jours	21,2	26,0	Non testé *
90 jours	30,5	Non testé	Non testé *, **

*: Hors des capacités du capteur de force ; **: Maturation en cours

➤ La problématique de la carbonatation

L'une des applications visées par les bétons géopolymères est celui de la construction. En architecture, le beau est roi. Cependant, il a été observé au cours de nos essais que certains

échantillons pouvaient présenter des fines couches blanchâtres à leur surface comme illustré dans les Figure 125 à Figure 128. Ces fines couches blanchâtres peuvent poser des problèmes esthétiques qui peuvent être résolus par l'application d'enduits ou de peintures spécifiques. Toutefois, il arrive que certains projets exigent des matériaux bruts. Dans ces cas de figures, ce phénomène de carbonatation est à maîtriser afin de ne pas limiter les champs d'applications de ces matériaux géopolymères. Il convient de noter que les échantillons de béton contenant de la chaux vive ont très peu carbonaté en comparaison aux bétons contenant du CCR. D'autres part, l'augmentation de la quantité du produit calcique semble être un facteur déterminant quant à l'apparition de la calcite à la surface des bétons comme illustré à la Figure 128. Par conséquent les prochaines études devraient chercher à comprendre cette différence de comportement des produits calciques vis-à-vis de la carbonatation afin de les améliorer.



Figure 125 Eprouvettes de béton non-carbonaté (10SLM à gauche et 15QLM à droite) et carbonaté (50PC au centre)



Figure 126. Photo montrant des échantillons de béton 5CCR (à gauche) 5QLM (au centre) et 5SLM (à droite) dans les mêmes conditions de conservation



Figure 127. Photo montrant des échantillons de béton carbonaté et non carbonatés dans les mêmes conditions de conservation



Figure 128. Aspect visuel de pâtes géopolymères contenant différentes proportions de chaux éteinte SLM

➤ La problématique du démoulage

Les résultats des temps de prise ont montré que certaines additions calciques bien qu'ayant des effets bénéfiques à long terme provoquent un ralentissement considérable des temps de

prise des bétons géopolymères. Ces prises lentes des bétons provoquent en retour des résistances mécaniques à jeune âge très basses. Ceci entraîne des problèmes au cours du démoulage au point que parfois des fissures apparaissent dans les bétons dès le desserrement des moules comme illustré à la Figure 129. Lorsque les résistances mécaniques sont faibles, la cohésion interne des bétons est également faible. Par conséquent, lorsqu'il y a une adhérence entre les bétons et les moules, les bétons sont sujets à une fissuration lors du démoulage.

Ces observations ont été récurrentes sur les formulations de béton contenant du CCR et du ciment Portland qui ont en commun une prise très lente. Etant donné que le démoulage des bétons a lieu 24 h après la prise des bétons et que les moules ont préalablement été lubrifiés, l'apparition de ces fissures signifierait que le temps de prise pourrait ne pas être suffisant pour prescrire la période au bout duquel les bétons peuvent être démoulés sans compromettre leur intégrité. D'autres études devraient être menées dans ce sens en vue de ressortir les prescriptions nécessaires à l'emploi de ces bétons géopolymères. Des pistes pour diminuer les temps de prise et augmenter les propriétés mécaniques à jeune âge pourraient être envisagées. L'on pourrait par exemple inclure des additions de sources de silice amorphe telles que les cendres de balle de riz ou des silicates alcalins dans ces formulations en vue de corriger ces aspects.



Figure 129. Apparition de fissures lors du démoulage des bétons

➤ La problématique de l'activateur

Dans cette étude, le NaOH a été utilisé comme activateur alcalin. Il est importé de Chine dans des sacs de 25 kg. Du fait qu'il ne soit pas produit localement, son coût de revient est relativement élevé. Le sac de 25 kg coûte 17 500 FCFA (29 \$ USD). Pour rendre le béton géopolymère compétitif vis-à-vis du béton hydraulique conventionnel, il convient de développer des alternatives locales au NaOH. Des recherches ont montré que le CCR peut être utilisé comme activateur en combinaison avec des sels de carbonate de calcium. Même si ces solutions peuvent considérablement réduire les coûts des géopolymères, des alternatives telles que la possibilité d'exploiter les gisements de natron présent dans la région ouest-africaine notamment au Niger peuvent constituer des solutions plus intéressantes du fait de l'impact socio-économique que cela pourrait engendrer. Il convient de rappeler qu'à l'heure actuelle, ces gisements de natron sont en exploitation artisanale au Niger et que les producteurs peinent parfois à écouler leurs productions par manque de filières de valorisation conséquent. Les usages sont limités à la consommation humaine, animale et la fabrication de détergents [199]. Dans la région de Balleyara par exemple, le natron se récolte dans les lits de marres salines. Le natron est riche en bicarbonate de Sodium et peut parfaitement être utilisé en lieu et place de l'hydroxyde de sodium.



Figure 130. Site d'extraction artisanale du natron

<https://www.lesahel.org/extraction-et-commercialisation-du-natron-a-balleyara-malgre-le-systeme-archaique-d'extraction-les-femmes-de-tondikandje-sattelent-a-latache/#:~:text=A%20la%20date%20du%20samedi,FCFA%20%C3%A0%2035%20000%20FCFA.>

- Pistes pour améliorer les propriétés physico-mécaniques et la durabilité des bétons géopolymères

Des études préliminaires ont été menées dans ce sens et les résultats sont présentés à la Figure 131 et à la Figure 132. Ces résultats indiquent que la cendre de balle de riz (noté RHA) a un effet notable sur les résistances en compression des bétons géopolymères. A 28 jours, l'apport de 3% RHA a presque le même effet que 5% OPC sur le plan mécanique (25 MPa pour 50PC). Toutefois, le taux optimal de balle de riz semble être entre 2 et 3%. Une solution de silicate alcalin a été préparé localement et a été ajouté à des doses variées (25Si-RHA, 50Si-RHA et 75Si-RHA). Le protocole de préparation de cette solution sera détaillé dans les annexes. Les effets de cette solution de silicate alcalin sont comparés à l'effet de l'ajout de la cendre de balle de riz. Les résultats (Figure 132) indiquent que la solution de silicate alcalin a globalement le même effet que la cendre de balle de riz à jeune âge (7 jours). A 28 jours, les performances du

béton augmentent avec le taux de silicates alcalin. Toutefois les performances des bétons contenant du silicate alcalin restent inférieures à celles des bétons contenant 2 ou 3% de la poudre de cendre de balle de riz. Ceci pourrait indiquer que l'ajout de la balle de riz serait plus efficace que le silicate alcalin préparé. En somme, l'ajout de cendre de balle de riz ou de silicate alcalin préparé localement permet d'améliorer les performances des bétons géopolymères (+57% au moins). Les résultats préliminaires ont par ailleurs indiqué une baisse de la porosité accessible à l'eau des bétons (passant de 16 à 12,3%) ainsi qu'une meilleure rétention des résistances en compression (38 MPa) après 2 h d'exposition à 350 °C. Les recherches futures pourraient donc optimiser les performances des bétons tant sur le plan mécanique que sur le plan de la durabilité en s'intéressant à ces apports de silice amorphes.

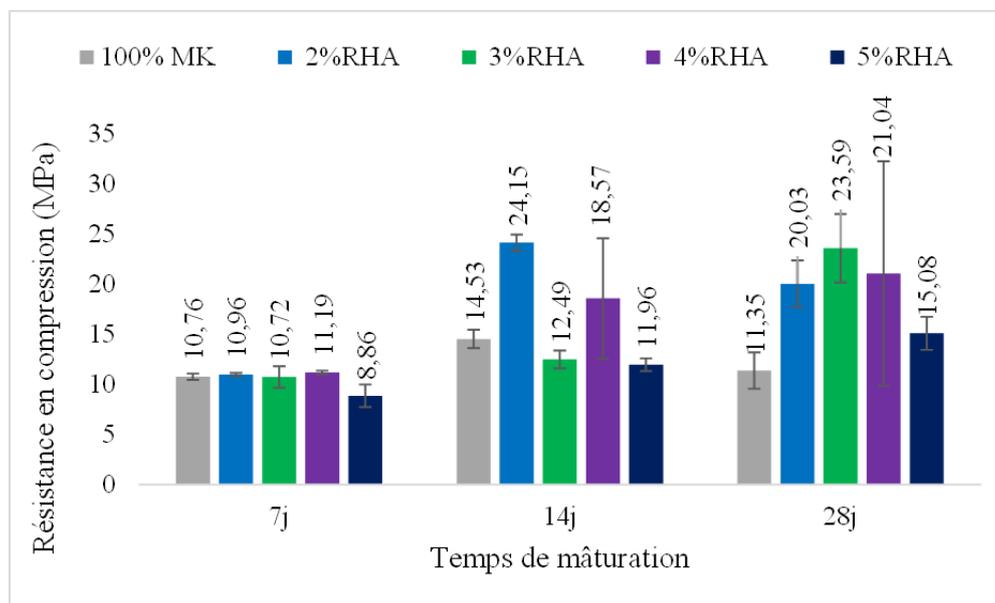


Figure 131. Effet de la cendre de balle de riz sur les propriétés mécaniques du béton géopolymère

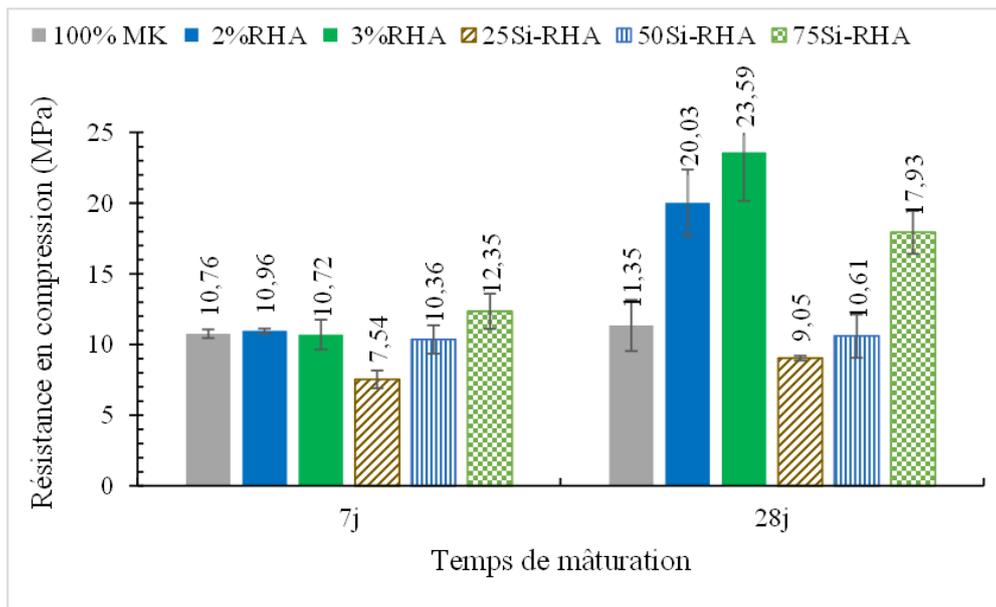


Figure 132. Effet de la cendre de balle de riz et d'un silicate alcalin sur les propriétés mécaniques du béton géopolymère

En dehors de ces pistes d'amélioration identifiées, il conviendra également d'effectuer des études à grande échelle qui permettront, d'une part, de valider les résultats obtenus et, d'autre part, de développer des normes adaptées aux bétons géopolymères dans les régions tropicales.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] F. Farooq *et al.*, "Geopolymer concrete as sustainable material: A state of the art review," *Constr. Build. Mater.*, vol. 306, p. 124762, Nov. 2021, doi: 10.1016/J.CONBUILDMAT.2021.124762.
- [2] P. J. M. Monteiro, S. A. Miller, and A. Horvath, "Towards sustainable concrete," *Nat. Mater.*, vol. 16, no. 7, pp. 698–699, 2017, doi: 10.1038/nmat4930.
- [3] Andrew R.M., "Global CO₂ emissions from cement production.," *Earth Syst. Sci. Data*, pp. 1675–1710, 2018.
- [4] R. Kajaste and M. Hurme, "Cement industry greenhouse gas emissions - Management options and abatement cost," *J. Clean. Prod.*, vol. 112, pp. 4041–4052, 2016, doi: 10.1016/j.jclepro.2015.07.055.
- [5] A. Valizadeh, F. Aslani, Z. Asif, and M. Roso, "Development of heavyweight self-compacting concrete and ambient-cured heavyweight geopolymer concrete using magnetite aggregates," *Materials (Basel)*, vol. 12, no. 7, 2019, doi: 10.3390/ma12071035.
- [6] D. Hardjito and B. V Rangan, "Development and Properties of Low-calcium Fly Ash Based Geopolymer LOW-CALCIUM FLY ASH-BASED GEOPOLYMER CONCRETE By Faculty of Engineering Curtin University of Technology," *Aust. Univ. Technol. Perth*, no. January, p. 48, 2005.
- [7] N. Chatziaras, C. S. Psomopoulos, and N. J. Themelis, "Use of waste derived fuels in cement industry: a review," *Manag. Environ. Qual. An Int. J.*, vol. 27, no. 2, pp. 178–193, Mar. 2016, doi: 10.1108/MEQ-01-2015-0012.
- [8] S. M. A. El-Gamal and F. A. Selim, "Utilization of some industrial wastes for eco-friendly cement production," *Sustain. Mater. Technol.*, vol. 12, pp. 9–17, 2017, doi: 10.1016/j.susmat.2017.03.001.
- [9] F. Kantarci, İ. Türkmen, and E. Ekinçi, "Improving elevated temperature performance of geopolymer concrete utilizing nano-silica, micro-silica and styrene-butadiene latex," *Constr. Build. Mater.*, vol. 286, 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.122980.
- [10] J. Davidovits, "GEOPOLYMERS: Man-Made Rock Geosynthesis and the Resulting Development of Very Early High Strength Cement," *Mater. Education*, vol. 16, no. 2–3, pp. 1–25, 1994.
- [11] J. Davidovits and S. France, "Geopolymer chemistry and sustainable development Geopolymer chemistry and sustainable Development . The Poly (silate) terminology"

- y : a v e r y u s e f u l a n d s i m p l e m o d e l f o r t h e p r o m o t i o n a n d u n d e r s t a n d i n g o f g r e e n - c h e m i s t r y . , ” n o . N o v e m b e r 2 0 1 8 , 2 0 1 9 .
- [12] J. Davidovits, “False Values on CO₂ Emission for Geopolymer Cement/Concrete published In Scientific Papers,” *Geopolymer Inst. Libr. Tech. Pap.*, vol. 24, pp. 1–9, 2015, [Online]. Available: <http://www.materialstoday.com/polymers-soft-materials/features/environmental-implications-of-geopolymers/>,
- [13] J. Davidovits, “Geopolymers: Ceramic-like inorganic polymers,” *J. Ceram. Sci. Technol.*, vol. 8, no. 3, pp. 335–350, 2017, doi: 10.4416/JCST2017-00038.
- [14] G. Habert, J. B. D’Espinose De Lacaillerie, and N. Roussel, “An environmental evaluation of geopolymer based concrete production: Reviewing current research trends,” *J. Clean. Prod.*, vol. 19, no. 11, pp. 1229–1238, 2011, doi: 10.1016/j.jclepro.2011.03.012.
- [15] M. Nedeljković, B. Ghiassi, and G. Ye, “Role of curing conditions and precursor on the microstructure and phase chemistry of alkali-activated fly ash and slag pastes,” *Materials (Basel)*, vol. 14, no. 8, Apr. 2021, doi: 10.3390/ma14081918.
- [16] J. Shen, Y. Li, H. Lin, J. Lv, S. Feng, and J. Ci, “Early properties and chemical structure analysis of alkali-activated brick geopolymer with varied alkali dosage,” *J. Build. Eng.*, vol. 60, no. 100, p. 105186, 2022, doi: 10.1016/j.jobbe.2022.105186.
- [17] H. Y. Zhang, V. Kodur, B. Wu, J. Yan, and Z. S. Yuan, “Effect of temperature on bond characteristics of geopolymer concrete,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 163, pp. 277–285, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.12.043.
- [18] S. O. Sore, A. Messan, E. Prud’homme, G. Escadeillas, and F. Tsobnang, “Synthesis and characterization of geopolymer binders based on local materials from Burkina Faso – Metakaolin and rice husk ash,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 124, pp. 301–311, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.07.102.
- [19] K. Ramujee and M. Potharaju, “Mechanical Properties of Geopolymer Concrete Composites,” *Mater. Today Proc.*, vol. 4, no. 2, pp. 2937–2945, 2017, doi: 10.1016/j.matpr.2017.02.175.
- [20] P. Kumar, C. Pankar, D. Manish, and A. S. Santhi, “Study of mechanical and microstructural properties of geopolymer concrete with GGBS and Metakaolin,” *Mater. Today Proc.*, vol. 5, no. 14, pp. 28127–28135, 2018, doi: 10.1016/j.matpr.2018.10.054.
- [21] G. M. Zannerni, K. P. Fattah, and A. K. Al-Tamimi, “Ambient-cured geopolymer concrete with single alkali activator,” *Sustain. Mater. Technol.*, vol. 23, p. e00131, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.susmat.2019.e00131.
- [22] Z. Li, X. Liang, Y. Chen, and G. Ye, “Effect of metakaolin on the autogenous shrinkage of alkali-activated slag-fly ash paste,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 278, Apr. 2021, doi:

- 10.1016/j.conbuildmat.2021.122397.
- [23] F. A. Z. Refaie, R. Abbas, and F. H. Fouad, "Sustainable construction system with Egyptian metakaolin based geopolymer concrete sandwich panels," *Case Stud. Constr. Mater.*, vol. 13, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.cscm.2020.e00436.
- [24] R. Pouhet and M. Cyr, "Formulation and performance of flash metakaolin geopolymer concretes," *Constr. Build. Mater.*, vol. 120, pp. 150–160, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.05.061.
- [25] L. Weng and K. Sagoe-Crentsil, "Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part I-Low Si/Al ratio systems," *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 9, pp. 2997–3006, 2007, doi: 10.1007/s10853-006-0820-2.
- [26] K. Sagoe-Crentsil and L. Weng, "Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part II. High Si/Al ratio systems," *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 9, pp. 3007–3014, 2007, doi: 10.1007/s10853-006-0818-9.
- [27] K. Chen, D. Wu, L. Xia, Q. Cai, and Z. Zhang, "Geopolymer concrete durability subjected to aggressive environments – A review of influence factors and comparison with ordinary Portland cement," *Constr. Build. Mater.*, vol. 279, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.122496.
- [28] J. N. Nouping Fekoua *et al.*, "Effects of curing cycles on developing strength and microstructure of goethite-rich aluminosilicate (corroded laterite) based geopolymer composites," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 270, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.matchemphys.2021.124864.
- [29] J. V. Sontia Metekong *et al.*, "Evaluation of performances of volcanic-ash-laterite based blended geopolymer concretes: Mechanical properties and durability," *J. Build. Eng.*, vol. 34, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.jobbe.2020.101935.
- [30] C. R. Kaze, A. Adesina, G. L. Lecomte-Nana, T. Alomayri, E. Kamseu, and U. C. Melo, "Alkali-activated laterite binders: Influence of silica modulus on setting time, Rheological behaviour and strength development," *Clean. Eng. Technol.*, vol. 4, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.clet.2021.100175.
- [31] S. Chellat, "Paleo-environnement des formations quaternaires du Nord-Est algérien : approche sédimentologique , stratigraphique et magnétique Résumé," vol. 07, no. 3, pp. 63–82, 2011.
- [32] M. F. Brigatti, E. Galán, and B. K. G. Theng, *Structure and Mineralogy of Clay Minerals*, vol. 5. 2013. doi: 10.1016/B978-0-08-098258-8.00002-X.
- [33] T. Hanein *et al.*, "Clay calcination technology: state-of-the-art review by the RILEM TC 282-CCL," *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, vol. 55, no. 1. Springer Science and Business Media B.V., Jan. 01, 2022. doi: 10.1617/s11527-021-01807-6.

- [34] M. Glid, I. Sobrados, H. Ben Rhaiem, J. Sanz, and A. B. H. Amara, "Alkaline activation of metakaolinite-silica mixtures: Role of dissolved silica concentration on the formation of geopolymers," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 15, pp. 12641–12650, 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.06.144.
- [35] J. M. Inocente, F. Elyseu, L. J. Jaramillo Nieves, J. Jiusti, M. Cargnin, and M. Peterson, "Production and characterization of high-reactivity metakaolins calcined in flash reactor," *Appl. Clay Sci.*, vol. 213, no. March, p. 106247, 2021, doi: 10.1016/j.clay.2021.106247.
- [36] D. D. Bridson; TW, Davies; Harrison, "PROPERTIES OF FLASH-CALCINED KAOLINITE," *Clays Clay Miner.*, vol. 33, no. 3, pp. 258–260, 1985, doi: 10.1346/CCMN.1985.0330313.
- [37] Luzu B, "Conception d'un géopolymère illitique résistant en condition incendie."
- [38] B. Luzu, M. Duc, A. Djerbi, and L. Gautron, "High Performance Illitic Clay-Based Geopolymer: Influence of the Mechanochemical Activation Duration on the Strength Development BT - Calcined Clays for Sustainable Concrete," 2020, pp. 363–373.
- [39] A. T. M. Marsh *et al.*, "Mineralogical characteristics influence the structure and pozzolanic reactivity of thermally and mechano-chemically activated meta-kaolinites," *J. Mater. Chem. A*, 2024, doi: 10.1039/d4ta02545h.
- [40] L. N. Assi, K. Carter, E. Deaver, and P. Ziehl, "Review of availability of source materials for geopolymer/sustainable concrete," *J. Clean. Prod.*, vol. 263, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.121477.
- [41] Y. D. Adufu, S. O. Sore, P. Nshimiyimana, A. Messan, and G. Escadeillas, "Effect of curing conditions on physico-mechanical properties of metakaolin-based geopolymer concrete containing calcium carbide residue," *MRS Adv.*, no. 0123456789, 2023, doi: 10.1557/s43580-023-00572-8.
- [42] P. De Silva and K. Sagoe-Crenstil, "Medium-term phase stability of Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O geopolymer systems," *Cem. Concr. Res.*, vol. 38, no. 6, pp. 870–876, 2008, doi: 10.1016/j.cemconres.2007.10.003.
- [43] O. Mahmoodi, H. Siad, M. Lachemi, S. Dadsetan, and M. Sahmaran, "Development of normal and very high strength geopolymer binders based on concrete waste at ambient environment," *J. Clean. Prod.*, vol. 279, p. 123436, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.123436.
- [44] A. Albidah, M. Alghannam, H. Abbas, T. Almusallam, and Y. Al-Salloum, "Characteristics of metakaolin-based geopolymer concrete for different mix design parameters," *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 10, pp. 84–98, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.jmrt.2020.11.104.

- [45] Y. D. Adufu, S. O. Sore, P. Nshimiyimana, A. Messan, and G. Escadeillas, "Effect of curing conditions on physico-mechanical properties of metakaolin-based geopolymer concrete containing calcium carbide residue," *MRS Adv.*, vol. 8, no. 10, pp. 591–595, Aug. 2023, doi: 10.1557/s43580-023-00572-8.
- [46] M. Sellami, M. Barre, and M. Toumi, "Synthesis, thermal properties and electrical conductivity of phosphoric acid-based geopolymer with metakaolin," *Appl. Clay Sci.*, vol. 180, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.clay.2019.105192.
- [47] H. Fazli, D. Yan, Y. Zhang, and Q. Zeng, "Effect of size of coarse aggregate on mechanical properties of metakaolin-based geopolymer concrete and ordinary concrete," *Materials (Basel)*, vol. 14, no. 12, 2021, doi: 10.3390/ma14123316.
- [48] G. Arcones-Pascual, F. Hernández-Olivares, and A. Sepulcre-Aguilar, "Comparative properties of a lime mortar with different metakaolin and natron additions," *Constr. Build. Mater.*, vol. 114, pp. 747–754, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.03.170.
- [49] J. Cai, J. Pan, X. Li, J. Tan, and J. Li, "Electrical resistivity of fly ash and metakaolin based geopolymers," *Constr. Build. Mater.*, vol. 234, p. 117868, 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117868.
- [50] F. Cassagnabère, M. Lachemi, M. Mouret, and G. Escadeillas, "Caractérisation performantielle d'un liant ternaire à base de ciment, laitier et métakaolin," *Can. J. Civ. Eng.*, vol. 38, no. 8, pp. 837–848, Aug. 2011, doi: 10.1139/111-043.
- [51] P. Perez-Cortes, K. Cabrera-Luna, and J. I. Escalante-Garcia, "Alkali-activated limestone/metakaolin cements exposed to high temperatures: Structural changes," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 122, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2021.104147.
- [52] L. Weng and K. Sagoe-Crentsil, "Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part I-Low Si/Al ratio systems," *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 9, pp. 2997–3006, May 2007, doi: 10.1007/s10853-006-0820-2.
- [53] L. Vickers, A. van Riessen, and W. D. A. Rickard, "Chemistry of Geopolymers," in *SpringerBriefs in Materials*, Springer, 2015, pp. 39–52. doi: 10.1007/978-981-287-311-8_3.
- [54] L. Vickers, *Fire-Resistant Geopolymers Role of Fibres and Fillers to Enhance Thermal Properties*. 2015.
- [55] M. T. Ghafoor, Q. S. Khan, A. U. Qazi, M. N. Sheikh, and M. N. S. Hadi, "Influence of alkaline activators on the mechanical properties of fly ash based geopolymer concrete cured at ambient temperature," *Constr. Build. Mater.*, vol. 273, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.121752.
- [56] P. Nuaklong, V. Sata, and P. Chindapasirt, "Properties of metakaolin-high calcium fly ash geopolymer concrete containing recycled aggregate from crushed concrete specimens," *Constr. Build. Mater.*, vol. 161, pp. 365–373, 2018, doi:

- 10.1016/j.conbuildmat.2017.11.152.
- [57] T. Phoo-Ngernkham, C. Phiangphimai, N. Damrongwiriyanupap, S. Hanjitsuwan, J. Thumrongvut, and P. Chindapasirt, "A Mix Design Procedure for Alkali-Activated High-Calcium Fly Ash Concrete Cured at Ambient Temperature," *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2018, 2018, doi: 10.1155/2018/2460403.
- [58] Y. F. Cao, Z. Tao, Z. Pan, and R. Wuhrer, "Effect of calcium aluminate cement on geopolymer concrete cured at ambient temperature," *Constr. Build. Mater.*, vol. 191, pp. 242–252, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.09.204.
- [59] N. S. M. Ravi Kumar and S. Venkateswara Rao, "Experimental studies on pavement quality geopolymer-based concrete (PQGPC) for high-volume roads: a sustainable infrastructure," *Int. J. Pavement Eng.*, vol. 25, no. 1, 2024, doi: 10.1080/10298436.2024.2337917.
- [60] A. F. H. Sherwani, K. H. Younis, R. W. Arndt, and K. Pilakoutas, "Influence of slag and recycled concrete aggregates contents on the performance of fly ash based self-compacted geopolymer concrete," *Innov. Infrastruct. Solut.*, vol. 9, no. 8, pp. 1–26, 2024, doi: 10.1007/s41062-024-01641-z.
- [61] A. Albidah, A. Abadel, F. Alrshoudi, A. Altheeb, H. Abbas, and Y. Al-Salloum, "Bond strength between concrete substrate and metakaolin geopolymer repair mortars at ambient and elevated temperatures," *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 9, no. 5, pp. 10732–10745, 2020, doi: 10.1016/j.jmrt.2020.07.092.
- [62] M. T. Marvila, A. R. G. Azevedo, G. C. G. Delaqua, B. C. Mendes, L. G. Pedroti, and C. M. F. Vieira, "Performance of geopolymer tiles in high temperature and saturation conditions," *Constr. Build. Mater.*, vol. 286, p. 122994, 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.122994.
- [63] Z. Pan, Z. Tao, Y. F. Cao, L. George, and R. Wuhrer, "High-temperature performance of alkali-activated binders of fly ash and calcium aluminate," *Ceram. Int.*, 2023, doi: 10.1016/j.ceramint.2023.01.028.
- [64] Y. F. Cao, Z. Tao, Z. Pan, and R. Wuhrer, "Effect of calcium aluminate cement on geopolymer concrete cured at ambient temperature," *Constr. Build. Mater.*, vol. 191, pp. 242–252, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.09.204.
- [65] C. Du and Q. Yang, "Experimental study of the feasibility of using calcium carbide residue as an alkaline activator for clay-plant ash geopolymer," *Constr. Build. Mater.*, vol. 301, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.124351.
- [66] P. Cong, Y. Cheng, W. Ge, and A. Zhang, "Mechanical, microstructure and reaction process of calcium carbide slag-waste red brick powder based alkali-activated materials (CWAAMs)," *J. Clean. Prod.*, vol. 331, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.129845.

- [67] X. Sun, J. Liu, J. Qiu, P. Wu, and Y. Zhao, "Alkali activation of blast furnace slag using a carbonate-calcium carbide residue alkaline mixture to prepare cemented paste backfill Alkali activation of blast furnace slag using a carbonate-calcium carbide residue alkaline mixture to prepare cemented pa," *Constr. Build. Mater.*, vol. 320, no. January, p. 126234, 2022, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.126234.
- [68] Q. An, H. Pan, Q. Zhao, and D. Wang, "Strength development and microstructure of sustainable geopolymers made from alkali-activated ground granulated blast-furnace slag, calcium carbide residue, and red mud," *Constr. Build. Mater.*, vol. 356, no. August, p. 129279, 2022, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2022.129279.
- [69] S. Khalid, T. V. Reshma, M. S. Shobha, G. Priyanka, and V. Satyanarayana Siriki, "Analysis of strength and durability properties of ternary blended geopolymer concrete," *Mater. Today Proc.*, vol. 54, pp. 259–263, 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2021.08.307.
- [70] S. Chakraborty, B. W. Jo, J. H. Jo, and Z. Baloch, "Effectiveness of sewage sludge ash combined with waste pozzolanic minerals in developing sustainable construction material: An alternative approach for waste management," *J. Clean. Prod.*, vol. 153, pp. 253–263, 2017, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.03.059.
- [71] D. Jeon, W. S. Yum, Y. Jeong, and J. E. Oh, "Properties of quicklime(CaO)-activated Class F fly ash with the use of CaCl₂," *Cem. Concr. Res.*, vol. 111, no. May, pp. 147–156, 2018, doi: 10.1016/j.cemconres.2018.05.019.
- [72] W. Gallala, M. E. Gaied, A. Tlili, and M. Montacer, "Factors influencing the reactivity of quicklime," *Proc. Inst. Civ. Eng. Constr. Mater.*, vol. 161, no. 1, pp. 25–30, 2008, doi: 10.1680/coma.2008.161.1.25.
- [73] A. R. Villca, L. Soriano, M. V. Borrachero, J. Payá, J. M. Monzó, and M. M. Tashima, "Hybrid Lime–Pozzolan Geopolymer Systems: Microstructural, Mechanical and Durability Studies," *Materials (Basel)*, vol. 15, no. 8, p. 2736, Apr. 2022, doi: 10.3390/ma15082736.
- [74] M. Kalaivani, G. Shyamala, S. Ramesh, K. Angusenthil, and R. Jagadeesan, "Performance evaluation of fly ash/slag based geopolymer concrete beams with addition of lime," in *Materials Today: Proceedings*, Jan. 2020, vol. 27, pp. 652–656. doi: 10.1016/j.matpr.2020.01.596.
- [75] Y. F. Cao, Z. Tao, Z. Pan, and R. Wuhrer, "Effect of calcium aluminate cement on geopolymer concrete cured at ambient temperature," *Constr. Build. Mater.*, vol. 191, pp. 242–252, 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.09.204.
- [76] W. Huo, Z. Zhu, J. Zhang, Z. Kang, S. Pu, and Y. Wan, "Utilization of OPC and FA to enhance reclaimed lime-fly ash macadam based geopolymers cured at ambient temperature," *Constr. Build. Mater.*, vol. 303, Oct. 2021, doi:

- 10.1016/j.conbuildmat.2021.124378.
- [77] E. Negahban, A. Bagheri, and J. Sanjayan, "Pore gradation effect on Portland cement and geopolymer concretes," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 122, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2021.104141.
- [78] C. Narattha, S. Wattanasiriwech, and D. Wattanasiriwech, "Sustainable, multifunctional fly ash geopolymer composite with rice husk aggregates for improved acoustic, hygric, and thermal performance," *Constr. Build. Mater.*, vol. 445, no. June, p. 137743, 2024, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2024.137743.
- [79] C. Fu, H. Ye, K. Zhu, D. Fang, and J. Zhou, "Alkali cation effects on chloride binding of alkali-activated fly ash and metakaolin geopolymers," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 114, no. August, p. 103721, 2020, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2020.103721.
- [80] T. Phoo-Ngernkham, C. Phiangphimai, N. Damrongwiriyanupap, S. Hanjitsuwan, J. Thumrongvut, and P. Chindaprasirt, "A Mix Design Procedure for Alkali-Activated High-Calcium Fly Ash Concrete Cured at Ambient Temperature," *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2018, 2018, doi: 10.1155/2018/2460403.
- [81] H. Upadhyay, M. Mungule, and K. K. R. Iyer, "Issues and challenges for development of geopolymer concrete," in *Materials Today: Proceedings*, Jan. 2022, vol. 65, pp. 1567–1574. doi: 10.1016/j.matpr.2022.04.520.
- [82] B. S. J and K. R. P R, "Effects of multiple precursors on strength, durability, and microstructural properties of ambiently cured geopolymer concrete," *Constr. Build. Mater.*, vol. 442, no. July, p. 137538, 2024, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2024.137538.
- [83] Y. Zhao, X. Gu, X. Xu, and Z. Zhang, "Using calcium carbide residue to prepare ecological alkali activated slag composites : Effect of anion type," *Ceram. Int.*, no. April, 2023, doi: 10.1016/j.ceramint.2023.05.039.
- [84] N. Hui-Teng *et al.*, "Formulation, Mechanical Properties and Phase Analysis of Fly Ash Geopolymer with Ladle Furnace Slag Replacement," *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 12, pp. 1212–1226, 2021, doi: 10.1016/j.jmrt.2021.03.065.
- [85] O. A. Mohamed, R. Al-Khattab, and W. Al-Hawat, "Resistance to acid degradation, sorptivity, and setting time of geopolymer mortars," *Front. Struct. Civ. Eng.*, 2022, doi: 10.1007/s11709-022-0862-9.
- [86] C. K. Yip, G. C. Lukey, J. L. Provis, and J. S. J. van Deventer, "Effect of calcium silicate sources on geopolymerisation," *Cem. Concr. Res.*, vol. 38, no. 4, pp. 554–564, 2008, doi: 10.1016/j.cemconres.2007.11.001.
- [87] K. Chen, D. Wu, M. Yi, Q. Cai, and Z. Zhang, "Mechanical and durability properties of metakaolin blended with slag geopolymer mortars used for pavement repair," *Constr. Build. Mater.*, vol. 281, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.122566.

- [88] B. Walkley *et al.*, "Phase evolution of C-(N)-A-S-H/N-A-S-H gel blends investigated via alkali-activation of synthetic calcium aluminosilicate precursors," *Cem. Concr. Res.*, vol. 89, pp. 120–135, 2016, doi: 10.1016/j.cemconres.2016.08.010.
- [89] M. Development *et al.*, "Study on High-Ductility Geopolymer Concrete : The Influence of Oven Heat Curing Conditions on Mechanical Properties and," 2024.
- [90] A. Sachdeva, P. Kumar, and M. A. Khan, "Can Geopolymer be a Replacement for Portland Cement in Full Depth Reclamation Projects? - Short and Long-term Performance Analysis," 2023, doi: 10.1177/03611981241265848.
- [91] L. S. Wong, "Durability Performance of Geopolymer Concrete: A Review," *Polymers (Basel)*, vol. 14, no. 5, 2022, doi: 10.3390/polym14050868.
- [92] Y. Aygörmez, O. Canpolat, and M. M. Al-mashhadani, "Assessment of geopolymer composites durability at one year age," *J. Build. Eng.*, vol. 32, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.jobbe.2020.101453.
- [93] F. N. Okoye, S. Prakash, and N. B. Singh, "Durability of fly ash based geopolymer concrete in the presence of silica fume," *J. Clean. Prod.*, vol. 149, pp. 1062–1067, 2017, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.02.176.
- [94] ASTM D559/D559M-15, "Standard Test Methods for Wetting and Drying Compacted Soil-Cement Mixtures, ASTM International, West Conshohocken, PA," *ASTM Int. West Conshohocken, PA*, vol. 15, no. Reapproved, pp. 1–6, 2015, doi: 10.1520/D0559.
- [95] Y. Aygörmez, O. Canpolat, M. M. Al-mashhadani, and M. Uysal, "Elevated temperature, freezing-thawing and wetting-drying effects on polypropylene fiber reinforced metakaolin based geopolymer composites," *Constr. Build. Mater.*, vol. 235, 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117502.
- [96] G. Z. Batista dos Santos, D. Passos de Oliveira, J. de Almeida Melo Filho, and N. Marques da Silva, "Sustainable geopolymer composite reinforced with sisal fiber: Durability to wetting and drying cycles," *J. Build. Eng.*, vol. 43, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.jobbe.2021.102568.
- [97] Y. Aygörmez and O. Canpolat, "Long-term sulfuric and hydrochloric acid resistance of silica fume and colemanite waste reinforced metakaolin-based geopolymers," *Rev. la Constr.*, vol. 20, no. 2, pp. 291–407, 2021, doi: 10.7764/rdlc.20.2.291.
- [98] P. Abhilash, C. Sashidhar, and I. V. R. Reddy, "Evaluation of performance of Geopolymer Concrete in acid environment," *Int. Res. J. Eng. Technol.*, vol. 4, no. 7, pp. 1433–1438, 2017, [Online]. Available: <https://irjet.net/archives/V4/i7/IRJET-V4I7308.pdf>
- [99] A. Mehta and R. Siddique, "Sulfuric acid resistance of fly ash based geopolymer concrete," *Constr. Build. Mater.*, vol. 146, pp. 136–143, 2017, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.04.077.

- [100] J.-P. O. & A. VICHOT, "La durabilité des bétons," *T48. Bétons ouvrages d'art*, p. 93, 2004, [Online]. Available: <http://www.infociments.fr/publications/genie-civil/collection-technique-cim beton/ct-t48>
- [101] S. A. Bernal, J. L. Provis, D. G. Brice, A. Kilcullen, P. Duxson, and J. S. J. Van Deventer, "Accelerated carbonation testing of alkali-activated binders significantly underestimates service life: The role of pore solution chemistry," *Cem. Concr. Res.*, vol. 42, no. 10, pp. 1317–1326, 2012, doi: 10.1016/j.cemconres.2012.07.002.
- [102] A. L. Almutairi, B. A. Tayeh, A. Adesina, H. F. Isleem, and A. M. Zeyad, "Potential applications of geopolymer concrete in construction: A review," *Case Stud. Constr. Mater.*, vol. 15, no. October, p. e00733, 2021, doi: 10.1016/j.cscm.2021.e00733.
- [103] L. Srinivasamurthy, V. S. Chevali, Z. Zhang, and H. Wang, "Phase changes under efflorescence in alkali activated materials with mixed activators," *Constr. Build. Mater.*, vol. 283, p. 122678, 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.122678.
- [104] T. Bakharev, "Resistance of geopolymer materials to acid attack," *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, no. 4, pp. 658–670, 2005, doi: 10.1016/j.cemconres.2004.06.005.
- [105] R. Zhong, M. Xu, R. Vieira Netto, and K. Wille, "Influence of pore tortuosity on hydraulic conductivity of pervious concrete: Characterization and modeling," *Constr. Build. Mater.*, vol. 125, pp. 1158–1168, 2016, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.08.060.
- [106] A. Alzaza, K. Ohenoja, and M. Illikainen, "Enhancing the mechanical and durability properties of subzero-cured one-part alkali-activated blast furnace slag mortar by using submicron metallurgical residue as an additive," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 122, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2021.104128.
- [107] M. Albitar, M. S. Mohamed Ali, P. Visintin, and M. Drechsler, "Durability evaluation of geopolymer and conventional concretes," *Constr. Build. Mater.*, vol. 136, pp. 374–385, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.01.056.
- [108] K. Chen *et al.*, "Resistance of blended alkali-activated fly ash-OPC mortar to mild-concentration sulfuric and acetic acid attack," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 29, no. 17, pp. 25694–25708, 2022, doi: 10.1007/s11356-021-17555-7.
- [109] N. K. Lee and H. K. Lee, "Influence of the slag content on the chloride and sulfuric acid resistances of alkali-activated fly ash/slag paste," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 72, pp. 168–179, 2016, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2016.06.004.
- [110] Z. Pan, Z. Tao, Y. F. Cao, L. George, and R. Wuhrer, "High-temperature performance of alkali-activated binders of fly ash and calcium aluminate," *Ceram. Int.*, no. January, pp. 1–10, 2023, doi: 10.1016/j.ceramint.2023.01.028.
- [111] S. Adjei, S. Elkatatny, and K. Ayranci, "Effect of Elevated Temperature on the Microstructure of Metakaolin-Based Geopolymer," *ACS Omega*, vol. 7, no. 12, pp.

10268–10276, 2022, doi: 10.1021/acsomega.1c06878.

- [112] H. Zhang, L. Li, C. Yuan, Q. Wang, P. K. Sarker, and X. Shi, “Deterioration of ambient-cured and heat-cured fly ash geopolymer concrete by high temperature exposure and prediction of its residual compressive strength,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 262, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.120924.
- [113] M. Sasi Rekha and S. R. Sumathy, “Engineering properties of Self-cured Geopolymer concrete binded with supplementary cementitious materials,” *Mater. Today Proc.*, vol. 69, no. 2022, pp. 879–887, 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2022.07.357.
- [114] C. Ma, B. Zhao, S. Guo, G. Long, and Y. Xie, “Properties and characterization of green one-part geopolymer activated by composite activators,” *J. Clean. Prod.*, vol. 220, pp. 188–199, May 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.02.159.
- [115] H. Zheng, Y. He, Y. Zhu, L. Liu, and X. Cui, “Novel procedure of CO₂ capture of the CaO sorbent activator on the reaction of one-part alkali-activated slag,” *RSC Adv.*, vol. 11, no. 21, pp. 12476–12483, Mar. 2021, doi: 10.1039/d1ra01353j.
- [116] M. Zahid, M. I. Khan, N. Shafiq, Y. M. Abbas, and J. M. Khatib, “Achieving superior mechanical performance in one-part geopolymer composites through innovative hybrid fiber systems of recycled steel and PVA fibers,” *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 32, no. August, pp. 1772–1787, 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.08.002>.
- [117] M. Askarian, Z. Tao, G. Adam, and B. Samali, “Mechanical properties of ambient cured one-part hybrid OPC-geopolymer concrete,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 186, pp. 330–337, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.07.160.
- [118] S. Haruna, B. S. Mohammed, M. M. A. Wahab, and M. S. Liew, “Effect of paste aggregate ratio and curing methods on the performance of one-part alkali-activated concrete,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 261, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.120024.
- [119] S. K. Das and S. Shrivastava, “Influence of molarity and alkali mixture ratio on ambient temperature cured waste cement concrete based geopolymer mortar,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 301, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.124380.
- [120] A. Dehghani, F. Aslani, and N. Ghaebi Panah, “Effects of initial SiO₂/Al₂O₃ molar ratio and slag on fly ash-based ambient cured geopolymer properties,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 293, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.123527.
- [121] S. O. Sore, “Synthèse et caractérisation des liants géopolymères à base des matériaux locaux du Burkina Faso en vue d’une stabilisation des Briques en Terre Comprimées (BTC),” p. 158, 2017.
- [122] S. K. Das *et al.*, “Fresh, strength and microstructure properties of geopolymer concrete incorporating lime and silica fume as replacement of fly ash,” *J. Build. Eng.*, vol. 32, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.job.2020.101780.

- [123] R. Pouhet and M. Cyr, "Formulation and performance of flash metakaolin geopolymer concretes," *Constr. Build. Mater.*, vol. 120, pp. 150–160, 2016, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.05.061.
- [124] AFNOR, "NF EN 12350-2; Essais pour béton frais - Partie 2 : essai d'affaissement." 2019.
- [125] S. Mohammed, "Utilisation des argiles et des déchets argileux comme ajouts pouzzolaniques pour la fabrication des éco-ciments : Revue bibliographique," vol. 34, no. 1, pp. 943–950.
- [126] AFNOR, *NF EN 12390-3 Essais pour béton durci - Partie 3 : résistance à la compression des éprouvettes*. 2019, p. 22.
- [127] B. S. EN, "12390-13 (2013) Testing hardened concrete—part 13: determination of secant modulus of elasticity in compression," *BSI—Br Stand Inst*, 2009.
- [128] B. Poletanovic, K. Kopecsko, and I. Merta, "Fibre hornification improves the long-term properties of hemp fibre-reinforced fly ash-based geopolymer mortar," *Constr. Build. Mater.*, vol. 446, no. August, p. 137957, 2024, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2024.137957.
- [129] M. Askarian, Z. Tao, G. Adam, and B. Samali, "Mechanical properties of ambient cured one-part hybrid OPC-geopolymer concrete," *Constr. Build. Mater.*, vol. 186, pp. 330–337, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.07.160.
- [130] GIZ and KFW, "Profil de risque climatique : Burkina Faso," *ministère fédéral Allem. la Coopération économique du Développement en coopération étroite avec la Dtsch. Gesellschaft für Int. Zusammenarbeit GmbH*, pp. 1–12, 2021.
- [131] P. Nath and P. K. Sarker, "Effect of GGBFS on setting, workability and early strength properties of fly ash geopolymer concrete cured in ambient condition," *Constr. Build. Mater.*, vol. 66, pp. 163–171, Sep. 2014, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2014.05.080.
- [132] M. N. S. Hadi, H. Zhang, and S. Parkinson, "Optimum mix design of geopolymer pastes and concretes cured in ambient condition based on compressive strength, setting time and workability," *J. Build. Eng.*, vol. 23, no. November 2018, pp. 301–313, 2019, doi: 10.1016/j.job.2019.02.006.
- [133] T. Suwan and M. Fan, "Influence of OPC replacement and manufacturing procedures on the properties of self-cured geopolymer," *Constr. Build. Mater.*, vol. 73, pp. 551–561, 2014, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2014.09.065.
- [134] P. Nath and P. K. Sarker, "Use of OPC to improve setting and early strength properties of low calcium fly ash geopolymer concrete cured at room temperature," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 55, pp. 205–214, 2015, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2014.08.008.
- [135] S. Martinez-Ramirez and A. Palomo, "OPC hydration with highly alkaline solutions."
- [136] A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, G. Kovalchuk, L. M. Ordoñez, and M. C. Naranjo,

- “Opc-fly ash cementitious systems: Study of gel binders produced during alkaline hydration,” *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 9, pp. 2958–2966, 2007, doi: 10.1007/s10853-006-0585-7.
- [137] P. Nath and P. . . Sarker, “Geopolymer concrete for ambient curing condition,” *Australas. Struct. Eng. Conf. 2012 past, Present Futur. Struct. Eng.*, no. January, pp. 1–9, 2012.
- [138] S. V. Joshi and M. S. Kadu, “Role of Alkaline Activator in Development of Eco-friendly Fly Ash Based Geo Polymer Concrete,” *Int. J. Environ. Sci. Dev.*, vol. 3, no. 5, pp. 417–421, 2012, doi: 10.7763/ijesd.2012.v3.258.
- [139] S. V. Joshi and M. S. Kadu, “Role of Alkaline Activator in Development of Eco-friendly Fly Ash Based Geo Polymer Concrete,” *Int. J. Environ. Sci. Dev.*, pp. 417–421, 2012, doi: 10.7763/ijesd.2012.v3.258.
- [140] M. Ibrahim, M. A. Megat Johari, M. Maslehuddin, M. K. Rahman, B. A. Salami, and H. D. Mohamed, “Influence of composition and concentration of alkaline activator on the properties of natural-pozzolan based green concrete,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 201, pp. 186–195, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.12.117.
- [141] A. Mehta and R. Siddique, “Properties of low-calcium fly ash based geopolymer concrete incorporating OPC as partial replacement of fly ash,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 150, pp. 792–807, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.06.067.
- [142] S. Chakraborty, B. W. Jo, J. H. Jo, and Z. Baloch, “Effectiveness of sewage sludge ash combined with waste pozzolanic minerals in developing sustainable construction material: An alternative approach for waste management,” *J. Clean. Prod.*, vol. 153, pp. 253–263, Jun. 2017, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.03.059.
- [143] A. Nana *et al.*, “Mechanical strength and microstructure of metakaolin/volcanic ash-based geopolymer composites reinforced with reactive silica from rice husk ash (RHA),” *Materialia*, vol. 16, no. March, p. 101083, 2021, doi: 10.1016/j.mtla.2021.101083.
- [144] A. Albidah, A. S. Alqarni, H. Abbas, T. Almusallam, and Y. Al-Salloum, “Behavior of Metakaolin-Based geopolymer concrete at ambient and elevated temperatures,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 317, no. December 2021, p. 125910, 2022, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.125910.
- [145] H. Ye, C. Fu, and G. Yang, “Alkali-activated slag substituted by metakaolin and dolomite at 20 and 50°C,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 105, no. October 2019, p. 103442, 2020, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2019.103442.
- [146] P. Cong and L. Mei, “Using silica fume for improvement of fly ash/slag based geopolymer activated with calcium carbide residue and gypsum,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 275, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.122171.

- [147] A. Noushini, F. Aslani, A. Castel, R. I. Gilbert, B. Uy, and S. Foster, "Compressive stress-strain model for low-calcium fly ash-based geopolymer and heat-cured Portland cement concrete," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 73, pp. 136–146, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2016.07.004.
- [148] ACI 318, *ACI 318-11 Building Code Requirements for Structural Concrete*. 2011.
- [149] C. Shift, *Aci 363R -10*, no. 2.
- [150] N. K. Lee and H. K. Lee, "Setting and mechanical properties of alkali-activated fly ash/slag concrete manufactured at room temperature," *Constr. Build. Mater.*, vol. 47, pp. 1201–1209, 2013, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.05.107.
- [151] A. F. H. Sherwani, K. H. Younis, R. W. Arndt, and K. Pilakoutas, "Influence of slag and recycled concrete aggregates contents on the performance of fly ash based self-compacted geopolymer concrete," *Innov. Infrastruct. Solut.*, vol. 9, no. 8, Aug. 2024, doi: 10.1007/s41062-024-01641-z.
- [152] C. Rodrigue Kaze *et al.*, "Physico-mechanical and microstructural properties of geopolymer binders synthesized with metakaolin and meta-halloysite as precursors," *Clean. Mater.*, vol. 4, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.clema.2022.100070.
- [153] X. Liu *et al.*, "Thermal stability and microstructure of metakaolin-based geopolymer blended with rice husk ash," *Appl. Clay Sci.*, vol. 196, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.clay.2020.105769.
- [154] W. Mozgawa, W. Jastrzębski, and M. Handke, "Vibrational spectra of D4R and D6R structural units," in *Journal of Molecular Structure*, Jun. 2005, vol. 744–747, no. SPEC. ISS., pp. 663–670. doi: 10.1016/j.molstruc.2004.12.051.
- [155] A. Elimbi, H. K. Tchakoute, M. Kondoh, and J. Dika Manga, "Thermal behavior and characteristics of fired geopolymers produced from local Cameroonian metakaolin," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 3, pp. 4515–4520, 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2013.08.126.
- [156] A. Fernández-Jiménez and A. Palomo, "Mid-infrared spectroscopic studies of alkali-activated fly ash structure," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 86, no. 1–3, pp. 207–214, Nov. 2005, doi: 10.1016/j.micromeso.2005.05.057.
- [157] N. M. Musyoka, L. F. Petrik, E. Hums, A. Kuhnt, and W. Schwieger, "Thermal stability studies of zeolites A and X synthesized from South African coal fly ash," *Res. Chem. Intermed.*, vol. 41, no. 2, pp. 575–582, 2015, doi: 10.1007/s11164-013-1211-3.
- [158] R. Pouhet, M. Cyr, and R. Bucher, "Influence of the initial water content in flash calcined metakaolin-based geopolymer," *Constr. Build. Mater.*, vol. 201, pp. 421–429, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.12.201.
- [159] H. Ye, C. Fu, and G. Yang, "Alkali-activated slag substituted by metakaolin and

- dolomite at 20 and 50°C," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 105, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2019.103442.
- [160] P. Perez-Cortes and J. I. Escalante-Garcia, "Gel composition and molecular structure of alkali-activated metakaolin-limestone cements," *Cem. Concr. Res.*, vol. 137, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.cemconres.2020.106211.
- [161] S. Martinez-Ramirez and A. Palomo, "OPC hydration with highly alkaline solutions," *Adv. Cem. Res.*, vol. 13, no. 3, pp. 123–129, 2001, doi: 10.1680/adcr.13.3.123.39290.
- [162] S. Martinez-Ramirez and A. Palomo, "Microstructure studies on Portland cement pastes obtained in highly alkaline environments," *Cem. Concr. Res.*, vol. 31, no. 11, pp. 1581–1585, 2001, doi: 10.1016/S0008-8846(01)00603-2.
- [163] L. Huang and P. Yan, "Effect of alkali content in cement on its hydration kinetics and mechanical properties," *Constr. Build. Mater.*, vol. 228, p. 116833, 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.116833.
- [164] S. A. Bernal *et al.*, "Gel nanostructure in alkali-activated binders based on slag and fly ash, and effects of accelerated carbonation," *Cem. Concr. Res.*, vol. 53, pp. 127–144, 2013, doi: 10.1016/j.cemconres.2013.06.007.
- [165] M. Cyr and R. Pouhet, "Carbonation in the pore solution of metakaolin-based geopolymer," *Cem. Concr. Res.*, vol. 88, pp. 227–235, 2016, doi: 10.1016/j.cemconres.2016.05.008.
- [166] B. Ma *et al.*, "The influence of calcium hydroxide on the performance of MK-based geopolymer," *Constr. Build. Mater.*, vol. 329, no. January, p. 127224, 2022, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2022.127224.
- [167] L. Srinivasamurthy, V. S. Chevali, Z. Zhang, and H. Wang, "Phase changes under efflorescence in alkali activated materials with mixed activators," *Constr. Build. Mater.*, vol. 283, May 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.122678.
- [168] S. Onutai, J. Sato, and T. Osugi, "Possible pathway of zeolite formation through alkali activation chemistry of metakaolin for geopolymer–zeolite composite materials: ATR-FTIR study," *J. Solid State Chem.*, vol. 319, no. November 2022, p. 123808, 2023, doi: 10.1016/j.jssc.2022.123808.
- [169] F. Souayfan, E. Rozière, M. Paris, D. Deneele, A. Loukili, and C. Justino, "29Si and 27Al MAS NMR spectroscopic studies of activated metakaolin-slag mixtures," *Constr. Build. Mater.*, vol. 322, no. January, 2022, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2022.126415.
- [170] J. S. J. van Deventer, R. S. Nicolas, I. Ismail, S. A. Bernal, D. G. Brice, and J. L. Provis, "Microstructure and durability of alkali-activated materials as key parameters for standardization," *J. Sustain. Cem. Mater.*, vol. 4, no. 2, pp. 116–128, 2014, doi: 10.1080/21650373.2014.979265.

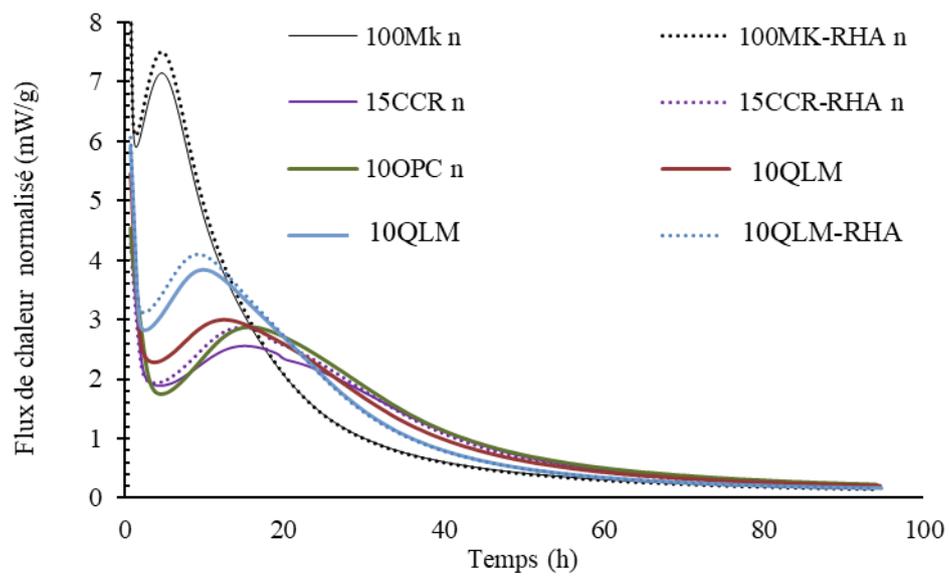
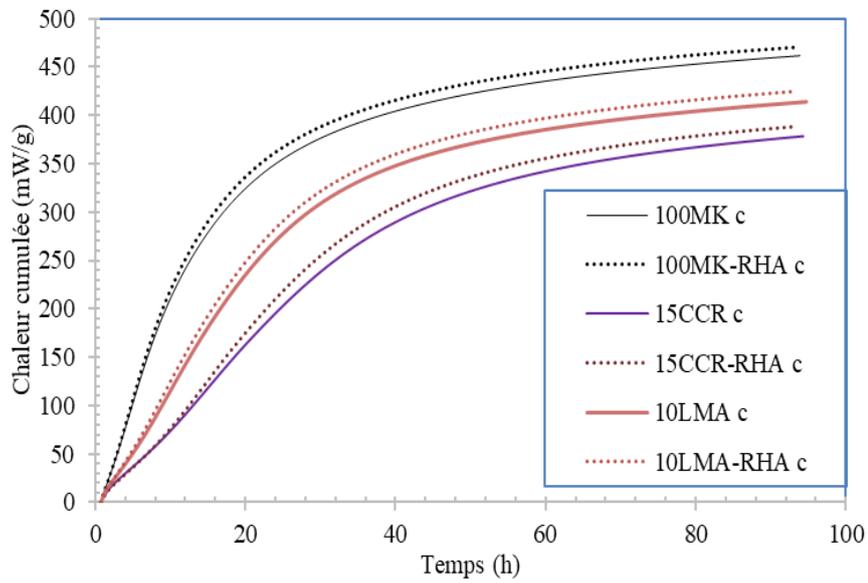
- [171] R. J. Myers, S. A. Bernal, R. San Nicolas, and J. L. Provis, "Generalized structural description of C-(N)-A-S-H gels: The crosslinked substituted tobermorite model," *Langmuir*, vol. 29, p. 5494, 2013.
- [172] B. Walkley *et al.*, "Phase evolution of C-(N)-A-S-H/N-A-S-H gel blends investigated via alkali-activation of synthetic calcium aluminosilicate precursors," *Cem. Concr. Res.*, vol. 89, pp. 120–135, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.cemconres.2016.08.010.
- [173] P. Rožek, M. Król, and W. Mozgawa, "Geopolymer-zeolite composites: A review," *Journal of Cleaner Production*, vol. 230. Elsevier Ltd, pp. 557–579, Sep. 01, 2019. doi: 10.1016/j.jclepro.2019.05.152.
- [174] S. Martinez-Ramirez and A. Palomo, "Microstructure studies on Portland cement pastes obtained in highly alkaline environments."
- [175] N. S. Amorim Júnior, J. S. Andrade Neto, H. A. Santana, M. S. Cilla, and D. V. Ribeiro, "Durability and service life analysis of metakaolin-based geopolymer concretes with respect to chloride penetration using chloride migration test and corrosion potential," *Constr. Build. Mater.*, vol. 287, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.122970.
- [176] A. Hasnaoui, E. Ghorbel, and G. Wardeh, "Performance of metakaolin/slag-based geopolymer concrete made with recycled fine and coarse aggregates," *J. Build. Eng.*, vol. 42, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.jobbe.2021.102813.
- [177] S. O. Sore, Y. D. Adufu, P. Nshimiyimana, A. Messan, and G. Escadeillas, "Effect of Portland Cement on Mechanical and Durability Properties of Geopolymer Concrete at Ambient Temperature," vol. 9, no. 07, pp. 1597–1609, 2023.
- [178] O. A. Mohamed, R. Al-Khattab, and W. Al-Hawat, "Resistance to acid degradation, sorptivity, and setting time of geopolymer mortars," *Front. Struct. Civ. Eng.*, vol. 16, no. 6, pp. 781–791, Jun. 2022, doi: 10.1007/s11709-022-0862-9.
- [179] P. S. Deb, P. K. Sarker, and S. Barbhuiya, "Sorptivity and acid resistance of ambient-cured geopolymer mortars containing nano-silica," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 72, pp. 235–245, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2016.06.017.
- [180] A. Dehestani, M. Hosseini, and A. Taleb Beydokhti, "Effect of wetting–drying cycles on mode I and mode II fracture toughness of cement mortar and concrete," *Theor. Appl. Fract. Mech.*, vol. 106, no. July 2019, p. 102448, 2020, doi: 10.1016/j.tafmec.2019.102448.
- [181] A. A. Arslan *et al.*, "Influence of wetting-drying curing system on the performance of fiber reinforced metakaolin-based geopolymer composites," *Constr. Build. Mater.*, vol. 225, pp. 909–926, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.07.235.
- [182] M. A. Longhi *et al.*, "Metakaolin-based geopolymers: Efflorescence and its effect on microstructure and mechanical properties," *Ceram. Int.*, vol. 48, no. 2, pp. 2212–2229, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.09.313.

- [183] A. R. Villca, L. Soriano, M. V. Borrachero, J. Payá, J. M. Monzó, and M. M. Tashima, "Hybrid Lime–Pozzolan Geopolymer Systems: Microstructural, Mechanical and Durability Studies," *Materials (Basel)*, vol. 15, no. 8, Apr. 2022, doi: 10.3390/ma15082736.
- [184] M. A. Longhi, Z. Zhang, B. Walkley, E. D. Rodríguez, and A. P. Kirchheim, "Strategies for control and mitigation of efflorescence in metakaolin-based geopolymers," *Cem. Concr. Res.*, vol. 144, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.cemconres.2021.106431.
- [185] P. S. Deb, P. K. Sarker, and S. Barbhuiya, "Sorptivity and acid resistance of ambient-cured geopolymer mortars containing nano-silica," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 72, pp. 235–245, 2016, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2016.06.017.
- [186] M. G. Sá Ribeiro, M. G. Sá Ribeiro, P. F. Keane, M. R. Sardela, W. M. Kriven, and R. A. Sá Ribeiro, "Acid resistance of metakaolin-based, bamboo fiber geopolymer composites," *Constr. Build. Mater.*, vol. 302, no. June, p. 124194, 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.124194.
- [187] B. Pratap and P. Kumar, "Effect of the elevated temperature on the mechanical properties of geopolymer concrete using fly ash and ground granulated blast slag," *J. Struct. Fire Eng.*, 2023, doi: 10.1108/JSFE-06-2023-0028.
- [188] M. Samadi, L. S. Wong, G. Murali, N. H. A. S. Lim, and I. S. Ayeni, "Influence of elevated temperatures on the mechanical behavior of one-part coal ash geopolymer concrete with sodium metasilicate pentahydrate and sodium metasilicate anhydrous as alkaline activators," *J. Build. Eng.*, vol. 91, no. May, p. 109692, 2024, doi: 10.1016/j.jobbe.2024.109692.
- [189] Y. Fang, C. Wang, H. Yang, J. Chen, Z. Dong, and L. yuan Li, "Development of a ternary high-temperature resistant geopolymer and the deterioration mechanism of its concrete after heat exposure," *Constr. Build. Mater.*, vol. 449, no. September, p. 138291, 2024, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2024.138291.
- [190] H. Y. Zhang, G. H. Qiu, V. Kodur, and Z. S. Yuan, "Spalling behavior of metakaolin-fly ash based geopolymer concrete under elevated temperature exposure," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 106, no. November 2019, p. 103483, 2020, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2019.103483.
- [191] B. B. Jindal, Parveen, D. Singhal, and A. Goyal, "Predicting Relationship between Mechanical Properties of Low Calcium Fly Ash-Based Geopolymer Concrete," *Trans. Indian Ceram. Soc.*, vol. 76, no. 4, pp. 258–265, 2017, doi: 10.1080/0371750X.2017.1412837.
- [192] C. Gunasekera, S. Setunge, and D. W. Law, "Correlations between Mechanical Properties of Low-Calcium Fly Ash Geopolymer Concretes," *J. Mater. Civ. Eng.*, vol. 29, no. 9, pp. 1–9, 2017, doi: 10.1061/(asce)mt.1943-5533.0001916.
- [193] E. I. Diaz-loya, E. N. Allouche, and S. Vaidya, "Mechanical Properties of Fly-Ash-Based

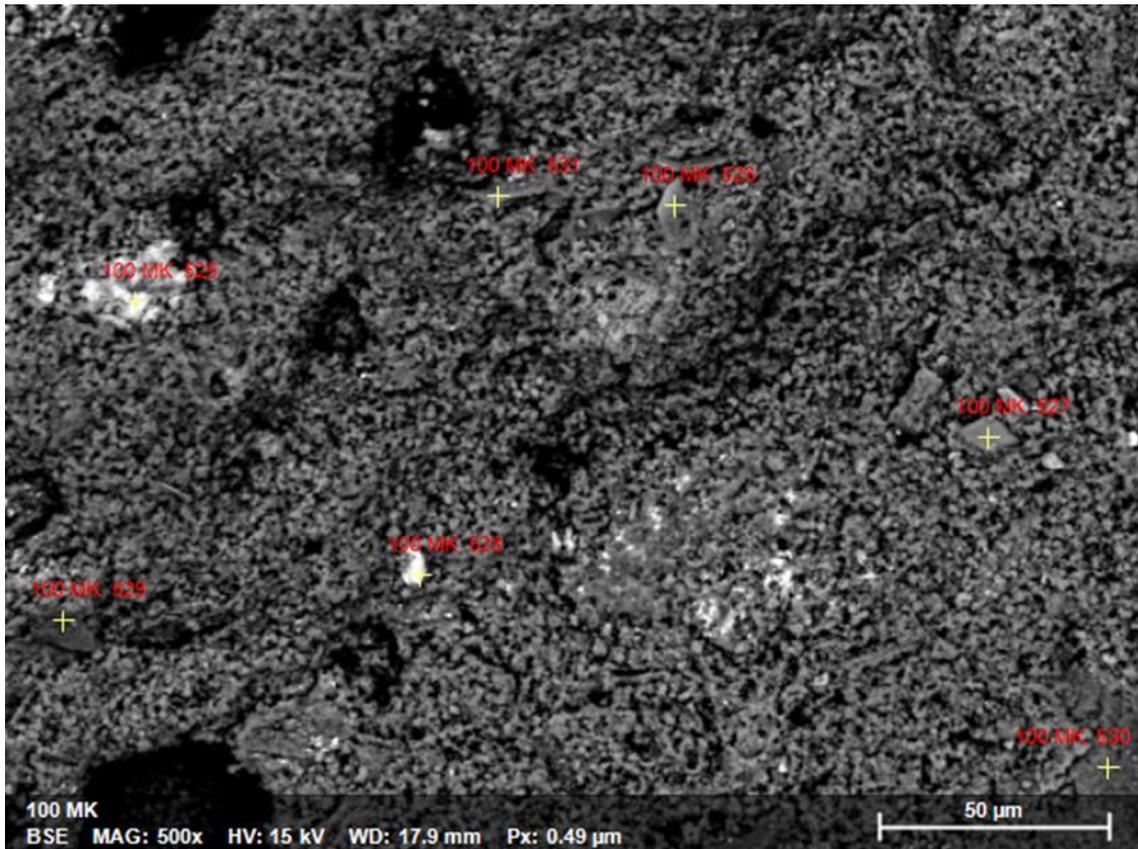
- Geopolymer Concrete,” no. 108, p. 2012, 2012.
- [194] P. Nath and P. K. Sarker, “Flexural strength and elastic modulus of ambient-cured blended low-calcium fly ash geopolymer concrete,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 130, pp. 22–31, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.11.034.
- [195] W. Mozgawa, W. Jastrzębski, and M. Handke, “Vibrational spectra of D4R and D6R structural units,” *J. Mol. Struct.*, vol. 744–747, no. SPEC. ISS., pp. 663–670, 2005, doi: 10.1016/j.molstruc.2004.12.051.
- [196] A. Elimbi, H. K. Tchakoute, M. Kondoh, and J. Dika Manga, “Thermal behavior and characteristics of fired geopolymers produced from local Cameroonian metakaolin,” *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 3, pp. 4515–4520, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2013.08.126.
- [197] A. Fernández-Jiménez and A. Palomo, “Mid-infrared spectroscopic studies of alkali-activated fly ash structure,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 86, no. 1–3, pp. 207–214, 2005, doi: 10.1016/j.micromeso.2005.05.057.
- [198] B. Liu *et al.*, “A preliminary study on waste marble powder-based alkali-activated binders,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 378, no. March, p. 131094, 2023, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2023.131094.
- [199] S. Kabirou, A. D. O. Salifou, and A. Moussa, “Article original L ’ exploitation du natron dans la cuvette de Guidimouni (Commune rurale de Guidimouni au Niger),” vol. 3, no. 1, pp. 33–50, 2017.

ANNEXES

Annexe 1 : Effet de la cendre de balle de riz sur la quantité de chaleur dégagée :

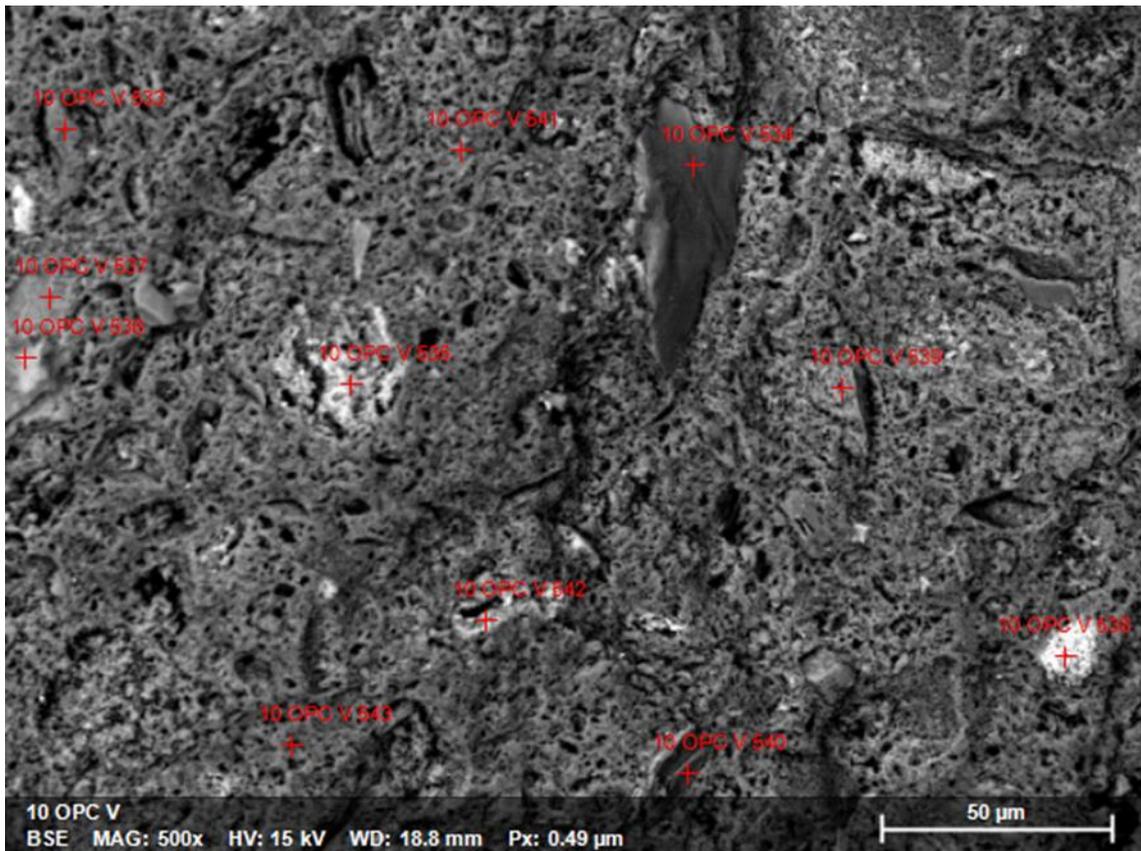


Annexe 2 : Teneur massique des éléments chimiques dans les pâtes géopolymères



Teneur massique normalisée [%]

Spectrum	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Fe
100 MK 524	44.13	16.98	0.11	17.35	18.31	0.00	0.52	0.19	0.46	0.10	1.84
100 MK 525	33.88	17.04	0.05	5.23	4.98	0.46	0.47	0.05	0.56	0.18	37.10
100 MK 526	44.28	12.48	0.52	16.27	19.58	0.04	0.32	2.27	0.01	0.03	4.19
100 MK 527	53.03	0.31	0.00	0.45	45.90	0.00	0.08	0.04	0.03	0.05	0.10
100 MK 528	40.05	0.79	0.00	0.47	0.48	0.03	0.10	0.05	0.03	57.34	0.66
100 MK 529	45.40	11.97	0.00	18.14	19.72	0.01	0.55	0.23	0.16	0.16	3.66
100 MK 530	43.63	17.03	0.12	17.00	17.92	0.10	0.20	0.29	0.14	0.06	3.51
100 MK 531	44.32	13.68	0.40	17.04	18.69	0.16	0.28	0.80	0.18	0.27	4.18
Mean	43.59	11.28	0.15	11.50	18.20	0.10	0.32	0.49	0.20	7.27	6.90
Sigma	5.35	6.93	0.20	7.97	13.42	0.15	0.19	0.76	0.21	20.23	12.30
SigmaMean	1.89	2.45	0.07	2.82	4.74	0.05	0.07	0.27	0.07	7.15	4.35

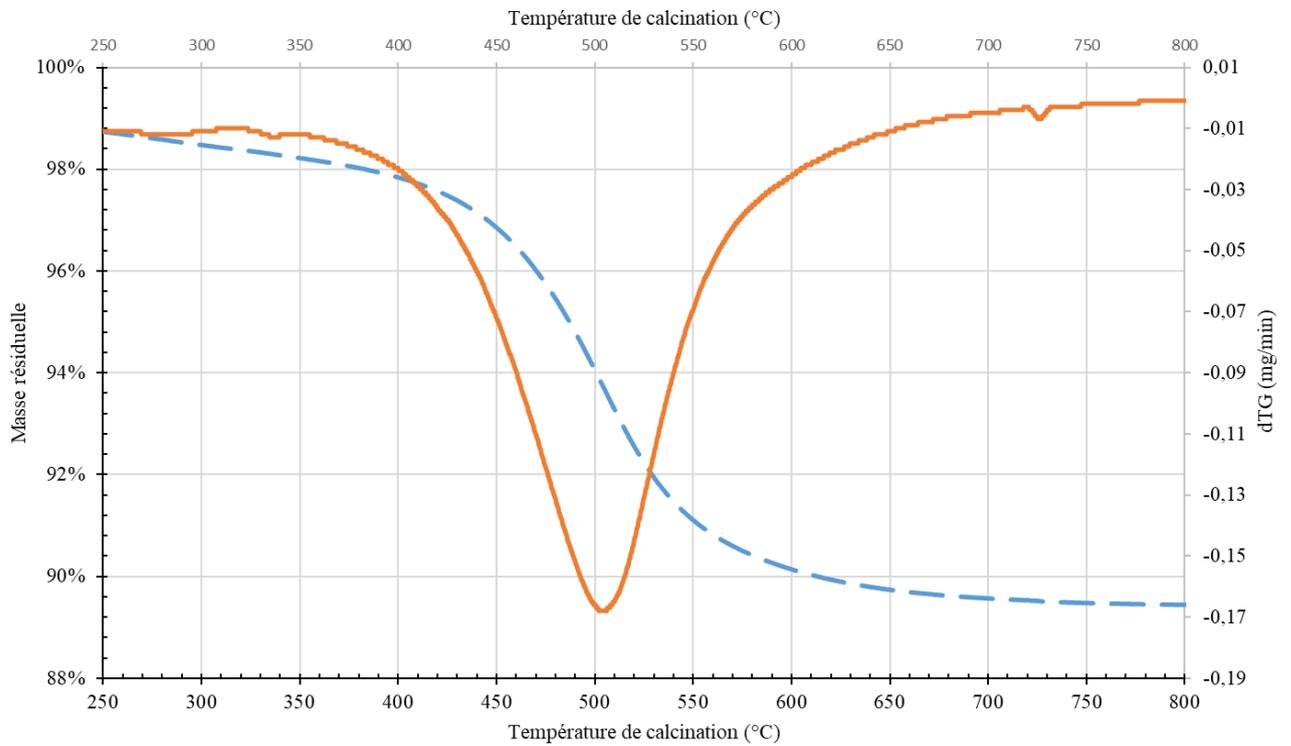


Teneur massique normalisée [%]

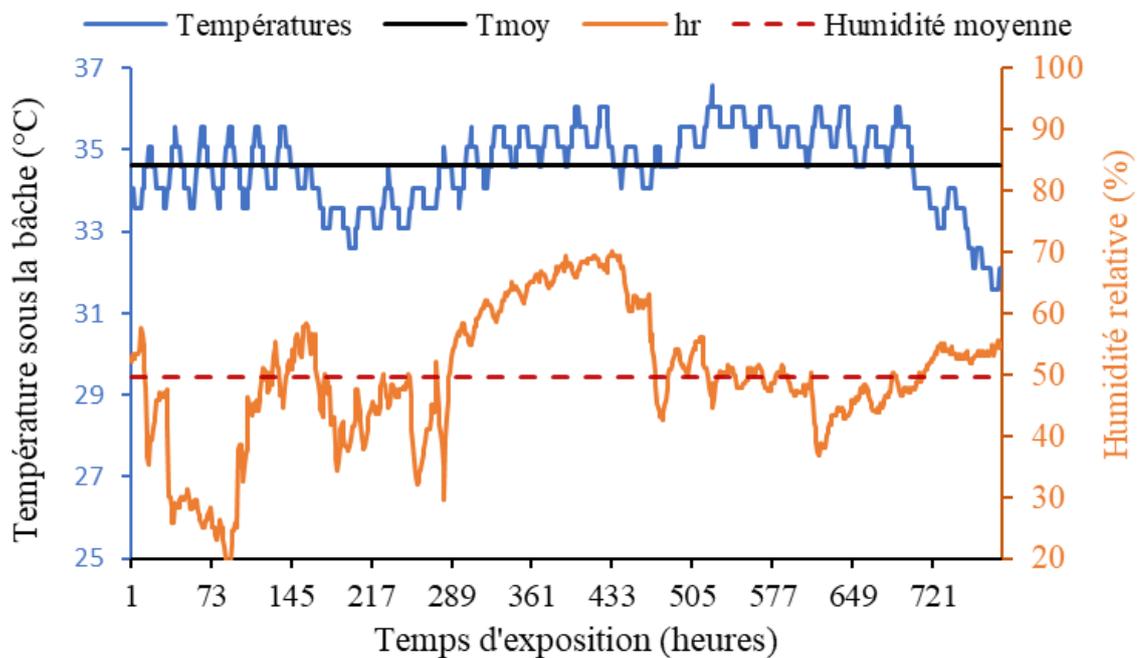
Spectrum	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Fe
10 OPC V 533	43.32	15.77	0.09	16.26	17.46	0.04	0.45	0.07	4.66	0.02	1.86
10 OPC V 534	44.69	5.65	0.88	16.65	20.72	0.00	0.26	6.62	0.39	0.18	3.94
10 OPC V 535	43.84	10.05	0.08	16.43	17.61	0.00	0.36	0.22	0.61	0.59	10.21
10 OPC V 536	44.57	9.92	0.40	16.96	19.69	0.00	0.28	2.34	2.93	0.02	2.89
10 OPC V 537	45.03	12.16	0.22	17.76	20.18	0.03	0.22	1.55	1.33	0.00	1.52
10 OPC V 538	36.36	9.20	0.00	8.13	7.80	0.00	0.40	0.11	0.46	0.45	37.08
10 OPC V 539	43.87	13.11	0.05	16.67	18.34	0.00	0.29	0.11	5.77	0.11	1.68
10 OPC V 540	46.37	4.01	0.89	17.24	22.67	0.08	0.42	4.88	0.30	0.05	3.09
10 OPC V 541	44.41	16.66	0.06	17.38	19.13	0.00	0.36	0.09	1.60	0.00	0.32
10 OPC V 542	43.00	12.86	0.09	15.98	16.41	0.00	0.43	0.16	0.95	0.65	9.47
10 OPC V 543	45.45	13.31	0.33	18.26	20.24	0.00	0.31	0.14	1.24	0.02	0.70
Mean	43.72	11.15	0.28	16.16	18.20	0.01	0.34	1.48	1.84	0.19	6.61
Sigma	2.62	3.90	0.32	2.75	3.87	0.03	0.08	2.27	1.84	0.25	10.63
SigmaMean	0.79	1.18	0.10	0.83	1.17	0.01	0.02	0.68	0.56	0.08	3.21

Annexe 3 : Taux de kaolinite dans l'argile calcinée :

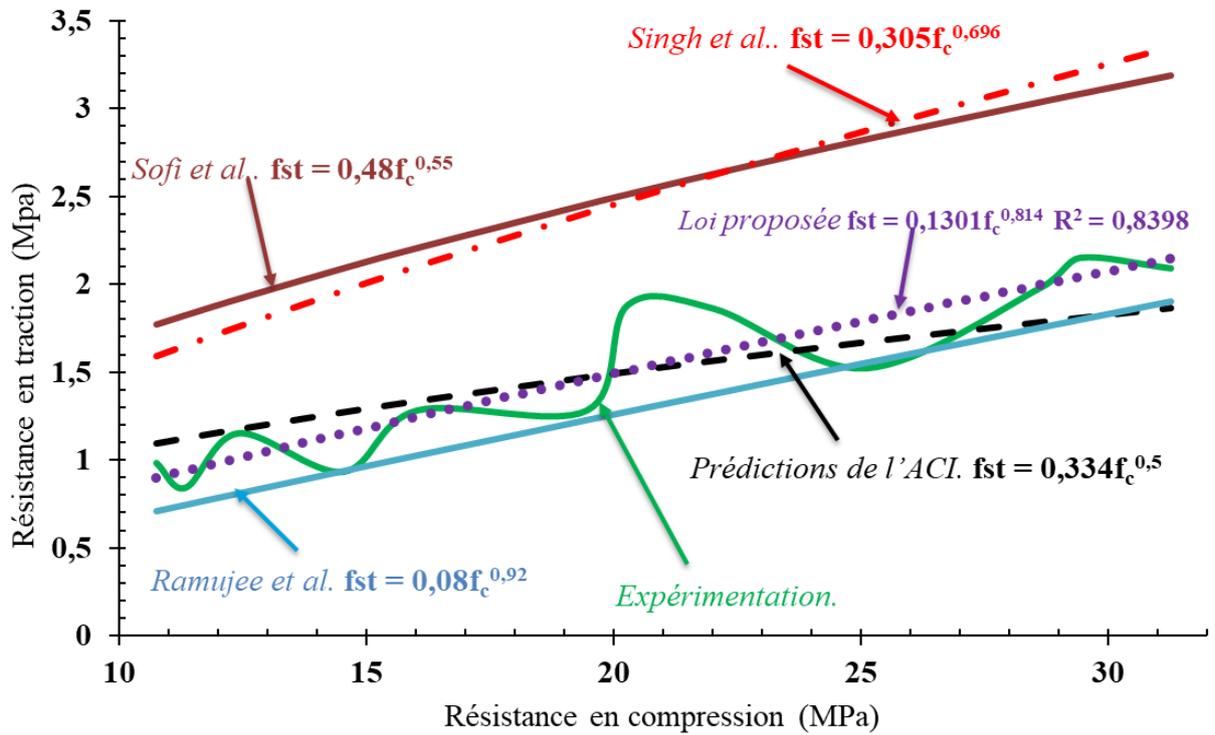
Perte de masse 9,4% Taux de kaolinite : 67,35%



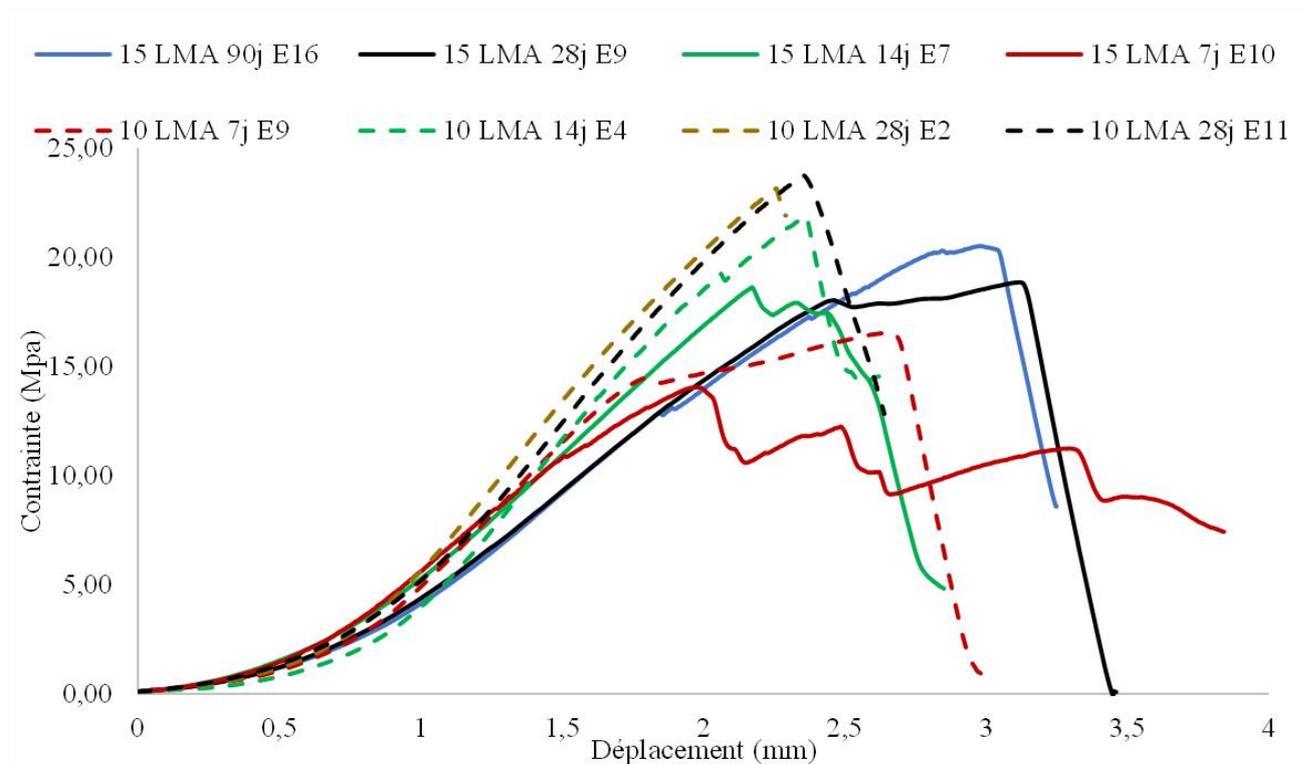
Annexe 4 : Ambiance hygrothermique sous la bâche de maturation :



Annexe 5 : Modèle de prévision des résistances mécaniques (traction par fendage et compression)



Annexe 6 : Modes de rupture en compression (capteurs de la presse hydraulique)



Annexe 7 : Propriétés physiques des bétons et granulats : Densité fraîche, rendement volumétrique et température après malaxage

	100PC-5RHA	100MK	4RHA	3RHA	2RHA	5CCR	10CCR	15CCR	20CCR
T° béton (°C)	39,87	41,2	39,5	38	38	38,7	38,2	36,2	35,7
Ecart Tamb	2,87	3,50	5,50	3,50	4,00	3,70	3,37	4,15	3,80
T° Granulat	39	39	36	35,4	35	35	35	33,3	32
T° Ambient	37	37,7	34	34,5	34	35	34,8	32,05	31,9
Densité fraîche	2201,42	2288,96	2263,9	2264,9	2250,9	2240,85	2246,85	2217,85	2234,9
Rendement	94,5%	98,3%	97,2%	97,2%	96,6%	96,2%	96,5%	95,2%	96,0%

Annexe 8 : dispositif de préparation de la solution de silicate de sodium

Préparation d'une solution de silicate de sodium à base de cendre de balle de riz:

- Méthodologie adoptée: Décrite par Bouzon et al. (2014) et utilisée par Lima et al. (2021)
- Temps de reflux: 2h
- Température de préparation: 80°C

COMPOSITION	SILICATE COMMERCIALE	SILICATE A BASE DE RHA
H ₂ O (%)	73	63
NaOH (%)	14	19
SiO ₂	13	18
Ph à 26°C	10,95	11,35

