



HAL
open science

Conception d'un géopolymère illitique : étude de la faisabilité industrielle

Baptiste Luzu

► **To cite this version:**

Baptiste Luzu. Conception d'un géopolymère illitique : étude de la faisabilité industrielle. Matériaux. Université Gustave Eiffel, 2021. Français. NNT: . tel-03545186v2

HAL Id: tel-03545186

<https://theses.hal.science/tel-03545186v2>

Submitted on 31 Mar 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL
open science

Conception d'un géopolymère illitique : étude de la faisabilité industrielle

Baptiste Luzu

► **To cite this version:**

Baptiste Luzu. Conception d'un géopolymère illitique : étude de la faisabilité industrielle. Matériaux. Université Gustave Eiffel, 2021. Français. NNT : 2021UEFL2010 . tel-03545186

HAL Id: tel-03545186

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-03545186>

Submitted on 27 Jan 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ÉCOLE DOCTORALE
SCIENCES, INGENIERIE et ENVIRONNEMENT

Thèse pour obtenir le grade de
DOCTEUR de l'Université Paris-Est

Spécialité : SCIENCES des MATÉRIAUX

Présentée par
Baptiste LUZU

Conception d'un géopolymère illitique : étude de la faisabilité industrielle

Thèse présentée et soutenue à Champs-sur-Marne, le 8 février 2021

Composition du Jury

Rapporteur :	Mme. Maguy JABER	Professeur, Sorbonne Université
Rapporteur :	Mr. Martin CYR	Professeur, Université Paul Sabatier Toulouse III
Examineur :	Mr. André LECOMTE	Professeur, Université de Lorraine
Examineur :	Mr. Rabah HAMZAOUI	Docteur HDR, ESTP Paris, Université Paris-Est
Examineur :	Mr. Xavier BOURBON	Docteur, Andra
Invité :	Mr. Teddy FEN-CHONG	Directeur de recherche, Université Gustave Eiffel
Directeur de Thèse :	Mr. Laurent GAUTRON	Professeur, Université Gustave Eiffel
Co-encadrant de Thèse :	Mme. Assia DJERBI	Chargé de Recherche, Université Gustave Eiffel
Co-encadrant de Thèse :	Mme. Myriam DUC	Chargé de Recherche (HDR), Université Gustave Eiffel

Résumé

Dans un contexte de diminution du CO₂ émis lors de la fabrication du clinker et de valorisation de sous-produits industriels, la communauté de la recherche internationale dédiée au génie civil a vu l'émergence des géopolymères en guise d'alternative aux classiques liants hydrauliques. Les sources aluminosilicatées massivement géopolymérisées sont le kaolin calciné (métakaolin) et les cendres volantes. En effet le métakaolin est très utilisé grâce à la facilité de désydroxylation (DHX) par simple activation thermique de la kaolinite (structure TO), qui est le minéral argileux majoritaire des kaolins. En revanche les autres minéraux argileux possédant une structure TOT comme l'illite sont délaissés à cause de leur activation plus difficile. Cette thèse propose donc de valoriser un sol argileux (argile verte de Romainville) extrait des travaux du Grand Paris avec une composante illitique majoritaire (51wt%) pour réaliser un liant géopolymère illitique.

Les premiers travaux de cette thèse ont été d'élaborer un procédé d'activation permettant l'obtention d'une réactivité suffisante du précurseur pour qu'il puisse réagir en condition alcaline. Plusieurs modes d'activation ont été explorés. Le couplage de l'activation thermique avec l'activation mécano-chimique (broyage à sec à haute vitesse) s'est avéré être la méthode la plus efficace pour amorphiser la structure de l'illite. Les précurseurs fabriqués ont été caractérisés à différentes étapes du procédé d'activation (DRX, ATG/ATD, IRTF et MEB) afin de relier l'influence des paramètres d'activation sur la structure des précurseurs avec leur potentiel de géopolymérisation.

Ensuite, plusieurs études ont été réalisées pour déterminer les paramètres de formulations les plus adaptés à l'obtention d'une pâte de géopolymère possédant de bonnes propriétés mécaniques. Le taux de phase amorphe du précurseur, le type d'activateur, le ratio massique Liquide/Solide (L/S) correspondant à la quantité de liquide sur la quantité de précurseur et le type de cure se sont révélés être des paramètres clés lors de la géopolymérisation. La résistance à la compression de chaque géopolymère a été testée et chaque matrice a été caractérisée par DRX, IRTF, PIM et MEB (EDX). Il a donc été possible de relier la composition d'une formule et sa microstructure avec la résistance en compression développée. Le protocole d'activation du précurseur illitique et l'optimisation des formules ont permis l'obtention d'une pâte de géopolymère présentant de hautes performances mécaniques (R_c = 126MPa à 28j).

La dernière partie de ces travaux de thèse est dédiée à la détermination d'une ou plusieurs applications industrielles à ces géopolymères illitiques. Pour cela, 3 formules de pâte de géopolymère ont été sélectionnées en fonction de leur coût, de leur résistance en compression et de leur ouvrabilité pour fabriquer des mortiers (NF EN 196-1). La microstructure des mortiers a été analysée grâce aux essais de porosité accessible à l'eau et de porosimétrie au mercure. La connectivité des pores a été évaluée avec des essais de perméabilité au gaz. Des essais d'immersion en conditions acide et des essais de tenue en température (20 - 800°C) ont été réalisés pour évaluer leur durabilité dans des conditions extrêmes.

Mots clés : Géopolymère – Illite – Activation thermique - Activation mécano-chimique – Résistance en compression – Durabilité

Abstract

In a context of reduction in CO₂ emitted during the manufacture of clinker and recovery of industrial by-products, the international research community dedicated to civil engineering has seen the emergence of geopolymers as an alternative to conventional hydraulic binders. The massively geopolymerized aluminosilicate sources are calcined kaolin (metakaolin) and fly ash. In fact, metakaolin is widely used thanks to the ease of dehydroxylation (DHX) by simple thermal activation of kaolinite (TO structure), which is the major clay mineral in kaolins. On the other hand, other clay minerals with a TOT structure such as illite are neglected because of their more difficult activation. This thesis therefore proposes to valorize a clay soil (green clay from Romainville) extracted from the “Grand Paris” project with a majority illitic component (51wt%) to produce an illitic geopolymer binder.

The first work of this thesis was to develop an activation process allowing sufficient reactivity of the precursor to be obtained so that it can react under alkaline conditions. Several modes of activation have been explored. Coupling thermal activation with mechanochemical activation (high speed dry grinding) has proven to be the most effective method in order to amorphize the structure of illite. The precursors produced were characterized at different stages of the activation process (XRD, TGA / DTA, FTIR and SEM) in order to relate the influence of the activation parameters on the structure of the precursors with their potential for geopolymerization.

Then, several studies were carried out to determine the most suitable formulation parameters for obtaining a geopolymer paste with good mechanical properties. The rate of amorphous phase of the precursor, the type of activator, the Liquid / Solid mass ratio (L / S) corresponding to the amount of liquid over the amount of precursor and the type of cure have turned out to be key parameters during geopolymerization. The compressive strength of each geopolymer was tested and each matrix was characterized by XRD, FTIR, MIP and SEM-EDS. It was therefore possible to relate the composition of a formula and its microstructure with the developed compressive strength. The activation protocol for the illitic precursor and the optimization of the formulas made it possible to obtain a geopolymer paste with high mechanical performance (R_c = 126MPa at 28d).

The last part of this thesis work is dedicated to the determination of one or more industrial applications to these illitic geopolymers. For this, 3 geopolymer paste formulas were selected according to their cost, their compressive strength and their workability to manufacture mortars (NF EN 196-1). The microstructure of the mortars was analyzed using water-accessible porosity and mercury porosimetry tests. Pore connectivity was assessed with gas permeability tests. Immersion tests in acidic conditions and temperature resistance tests (20 - 800 ° C) were carried out to assess their durability under extreme conditions.

Keywords : Geopolymer – Illite – Thermal activation – Mechanochemical activation – Compressive strength – Durability

Table des matières

Abréviations	8
Liste des figures	9
Liste des tableaux	20
Introduction générale	24
I État de l'art	28
I.1 Les argiles	28
I.1.1 Structure des feuillets TO (1 :1)	29
I.1.2 Structure des feuillets TOT (2 :1)	29
I.2 Méthodes d'activation des argiles	30
I.2.1 L'activation thermique	31
I.2.2 L'activation mécano-chimique	35
I.3 La géopolymérisation	40
I.3.1 Généralités	40
I.3.2 Les paramètres influençant la géopolymérisation	41
I.3.3 Les différentes sources aluminosilicatées	41
I.3.4 Les solutions alcalines	44
I.3.4.1 Le type d'alcalin utilisé dans la solution alcaline	44
I.3.4.2 Les ratios Si/Al et Na/Al	45
I.3.4.3 Le rôle de l'eau dans la géopolymérisation	47
I.3.5 Les conditions de cure des matériaux géopolymériques	47
I.3.6 Les géopolymères illitiques	49
I.4 Les propriétés des géopolymères	52
I.4.1 Résistance au feu	52
I.4.2 Résistance aux attaques acides	54
II Matériaux et méthodes	57
II.1 Matériaux	57
II.1.1 L'argile Verte de Romainville (AV)	57
II.1.2 Autres matériaux argileux	58
II.1.3 Les solutions silicatées alcalines	59
II.1.3.1 Le silicate de sodium Na54	59
II.1.3.2 Les solutions Geosil®	60
II.2 Méthodes expérimentales	60
II.2.1 Conditionnement du précurseur	60
II.2.2 L'activation thermique	60
II.2.3 L'activation mécano-chimique par broyage planétaire	61
II.2.4 Broyage giratoire	62
II.2.5 Synthèse des géopolymères	62
II.2.5.1 Fabrication des pâtes de géopolymère	62
II.2.5.2 Fabrication des mortiers géopolymères	64
II.2.6 Résumé des phases d'activation et de synthèse des géopolymères	65
II.3 Méthodes de caractérisation	66
II.3.1 Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)	66
II.3.2 Diffraction des rayons X (DRX)	68
II.3.2.1 Identification des phases cristallines dans un échantillon poudre	68
II.3.2.2 Quantification (méthode d'affinement Rietveld)	70

II.3.3	Spectroscopie Infrarouge par Transformée de Fourier (IRTF).....	73
II.3.4	Microscopie électronique à balayage (MEB-EDX).....	75
II.3.4.1	Observation microstructurale	75
II.3.4.2	Analyse d'image	75
II.4	Essais mécaniques	76
II.5	Analyse du réseau poreux	77
II.5.1	Porosité accessible à l'eau (PoroH ₂ O).....	77
II.5.2	Perméabilité au gaz (Kgaz)	77
II.5.2.1	Instrumentation.....	77
II.5.2.2	Principe de détermination de la perméabilité	79
II.5.2.3	Correction du débit mesuré :	80
II.5.3	Porosimétrie par intrusion de mercure (PIM).....	81
II.6	Essai de durabilité sur mortier géopolymère	83
II.6.1	Essai de tenue en température	83
II.6.2	Attaque acide.....	84
II.7	Autres techniques de caractérisation	85
II.7.1	Spectroscopie à plasma à couplage inductif (ICP-OES)	85
II.7.2	La méthode BET :	86
II.7.3	Propriétés thermiques	87
II.8	Nomenclatures et plan d'expérience	87
III	Activation des précurseurs illitiques	91
III.1	Caractérisation de l'argile verte brute (1AV)	91
III.1.1	Identification des phases minérales.....	91
III.1.2	Quantification des phases minérales	94
III.2	Influence de la température de calcination sur l'AV	97
III.2.1	Détermination de la température optimale de calcination.....	97
III.2.2	Suivi de l'impact de la calcination par diffraction des rayons X	99
III.2.3	Suivi de l'impact de la calcination par spectroscopie Infra-Rouge	100
III.2.4	Suivi des effets de la calcination en microscopie électronique à balayage	101
III.3	Influence de l'activation mécano-chimique par broyage planétaire	103
III.3.1	Optimisation du temps de broyage sur 1AV	103
III.3.1.1	Suivi par diffraction des rayons X de l'activation mécano-chimique	103
III.3.1.2	Suivi par spectroscopie infra-rouge de l'activation mécano-chimique	106
III.3.1.3	Analyses thermogravimétrique et thermique différentielle au cours de l'activation mécano-chimique	108
III.3.1.4	Suivi par microscopie électronique à balayage des effets de l'activation mécano-chimique	110
III.3.2	Optimisation du ratio massique bille:poudre sur 1AV lors de l'activation mécano-chimique ...	113
III.3.3	Influence de l'activation mécano-chimique en fonction de la température de calcination.....	116
III.3.4	Activation mécano-chimique de divers matériaux illitiques potentiellement utilisables comme précurseurs à la géopolymérisation	120
III.3.4.1	Analyses thermiques et spectres infrarouge des différents matériaux précurseurs activés ...	120
III.3.4.2	Étude détaillée de l'activation de l'illite Arvel.....	121
III.3.4.3	Étude détaillée de l'activation de l'argilite de Bure (AGLT)	124
III.3.4.4	Étude de l'effet de l'activation mécano-chimique sur la Marne Bleue d'Argenteuil (MB) ...	126
III.3.4.5	Bilan sur l'influence des carbonates et des phases secondaires sur l'activation des précurseurs	128
III.4	Étude exploratoire de l'effet d'une activation du précurseur argileux au broyeur giratoire	129

III.5 Étude de l'impact des méthodes d'activation sur le second lot d'argile verte testée au cours de cette étude (lot 2AV)	131
III.6 Bilan	134
IV Géopolymérisation des précurseurs illitiques	136
IV.1 Influence du temps d'activation mécano-chimique sur la géopolymérisation	136
IV.2 Influence du ratio massique liquide/solide (L/S)	141
IV.2.1 Cas des précurseurs activés thermiquement et mécano-chimiquement en broyeur planétaire (exemple de de AV850P7,7-240) :	142
IV.2.1.1 Analyses minéralogiques, porosimétriques et thermogravimétriques confrontées aux mesure de Rc 142	
IV.2.1.2 Observation au microscope électronique analytique à balayage	147
IV.2.2 Cas des précurseurs activés thermiquement puis broyé en broyeur giratoire (exemple de AV850850GX-240 avec X = 3,7 ou 7,7)	161
IV.2.2.1 Analyse minéralogique confrontée aux mesures de Rc	161
IV.2.2.2 Observation au Microscope Electronique Analytique à Balayage	164
IV.3 Influence du ratio massique bille:poudre (B:P) lors de l'activation mécano-chimique sur la géopolymérisation	173
IV.4 Influence du type de solution alcaline (Na54-Na59-K67)	178
IV.4.1 Cas des précurseurs présentant une réactivité importante (AV850P7,7-240)	178
IV.4.2 Cas des précurseurs présentant une faible réactivité (AV850G7,7-240 et G3,7-240)	181
IV.4.2.1 Cas du précurseur AV850G7,7-240	181
IV.4.2.2 Cas du précurseur AV850G3,7-240	188
IV.5 Influence de la température d'activation thermique sur la géopolymérisation	193
IV.5.1 Géopolymérisation d'AV600P7,7	193
IV.5.2 Géopolymérisation d'AV300P7,7	196
IV.5.3 Géopolymérisation d'AVP7,7	198
IV.6 Influence du taux de calcium dans le précurseur sur la géopolymérisation	202
IV.6.1 Géopolymérisation de l'illite d'Arvel (IA850P7,7-240)	204
IV.6.2 Géopolymérisation de l'argilite de Bure (AGLT850P7,7-240)	207
IV.6.3 Géopolymérisation de la marne bleue d'Argenteuil (MB850P7,7-240)	209
IV.7 Bilan	214
V Conception et applicabilité des mortiers géopolymères	216
V.1 Choix des formules retenues pour la fabrication des mortiers	216
V.1.1 Formulation P2PNa54/M2PNa54	217
V.1.2 Formulation P2GK59/M2GK59	217
V.1.3 Formulation P2GNa59/M2GNa59	218
V.2 Caractérisation mécanique des mortiers et pâtes de références	219
V.3 Étude des du réseau poreux	220
V.3.1 Porosité accessible à l'eau	220
V.3.2 Porosimétrie par intrusion de mercure	223
V.3.3 Perméabilité au gaz	224
V.4 Attaque acide	226
V.4.1 Mortier M2GK59	227
V.4.2 Mortier M2GNa59	232
V.4.3 Mortier M2PNa54	234
V.5 Essais de résistance à la chaleur	237
V.5.1 Mortier M2GK59	238

V.5.2	Mortier M2GNa59	241
V.5.3	Mortier M2PNa54	245
V.6	Essais en condition d'incendie	248
V.6.1	Essais préliminaires	248
V.6.2	Adaptation et optimisation du procédé d'activation à l'échelle semi-industrielle	250
V.6.2.1	Pelletisation de l'argile verte initiale	250
V.6.2.2	Calcination.....	251
V.6.2.3	Broyage	254
V.6.3	Conception et fabrication des dalles (40×500×500 mm)	256
V.7	Bilan	258
Conclusion générale		260
Perspectives		265
Références bibliographiques		267
Annexes :		276

Abréviations

AGLT : Argilite de Bure

ATG/ATD : Analyse thermogravimétrique/ Analyse thermique différentielle

AV : Argile verte de Romainville

AV850 : Argile verte calcinée à 850°C

B:P : Ratio massique bille : poudre

DHX : Déshydroxylation

DRX : Diffraction des rayons X

EDX : Spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (Energy Dispersive X-ray)

GX-Y : Argile verte calcinée à 850°C broyée avec un broyeur giratoire avec B:P = X pendant Y minutes. Si Y n'est pas spécifié, cette valeur est égale à 240 min.

IA : Illite Arvel

IRTF : Infrarouge par Transformée de Fourier

K59 : Solution silicate de potassium Geosil® 14517

K67 : Solution silicate de potassium Geosil® 14515

K_{gaz} : Perméabilité au gaz

L:S : Ratio massique liquide : solide des géopolymères

MB : Marne Bleue d'Argenteuil

MEB : Microscope électronique à balayage

MIR : Moyen Infrarouge

NRP : Particules n'ayant pas réagi

NVG : Niveaux de gris

Na54 : Solution de silicate de sodium ($\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 0.54$)

Na59 : Solution silicate de sodium Geosil® 34417

PIM : Porosimétrie par intrusion de mercure

Por_{H₂O} : Porosité accessible à l'eau

PRP : Particules ayant partiellement réagi

PX-Y : Argile verte calcinée à 850°C activée mécano-chimiquement avec un broyeur planétaire avec B:P = X pendant Y minutes. Si Y n'est pas spécifié, cette valeur est égale à 240 min.

R_c : Résistance à la compression

R_f : Résistance à la flexion

RMN : Spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire

Liste des figures

- Figure I-1: Modèles de la structure des minéraux argileux; a) tétraèdre [TO₄]; b) couche tétraédrique avec Oa et Ob correspondant aux oxygènes apicaux et basaux, a et b correspondent aux paramètres d'une unité cellulaire; c) Ooct (OH, F, Cl) orienté en position cis et trans ; d) localisation des sites cis- et trans- dans la couche octaédrique ; e) couche tri-octaédrique ; f) couche dioctaédrique, Ooct représente le site anionique partagé entre deux octaèdres adjacents ; g) feuillet 1 :1 (TO) et h) feuillet 2 :1 (TOT) avec M et T indiquant respectivement les cations octaédriques et tétraédriques [3]. 28
- Figure I-2: Structure des différents minéraux argileux. a) Feuillet 1:1 (TOT) de la kaolinite; b) Feuillet 2:1 (TOT) de type illite; c) feuillet 2;1 (TOT) hydraté de type montmorillonite et d) Feuillet 2:1:1 de type chlorite. R correspond aux cations, Oa et Ob aux oxygènes apicaux et basaux respectivement [3]. 30
- Figure I-3: Courbe ATG ou TG et courbe DTA ou ATD d'un kaolin standard pur [11]. 31
- Figure I-4:a) Évolution et réaction des particules lors de l'activation mécano-chimique selon le modèle d'Avvakumov [29], [32] et b) courbe théorique de la surface spécifique des particules en fonction du temps de broyage [29], [31]. 36
- Figure I-5: (a) Diffractogrammes de rayons X et b) spectres infrarouge de l'illite en fonction du temps d'activation mécano-chimique, de 0 à 8h [37]. 37
- Figure I-6: Morphologie des particules argileuses activées mécano-chimiquement selon divers procédés. a) kaolinites activée au HEBM pendant 0 min; b) pendant 16 min, c et d) pendant 256 min, e) montmorillonite activée au HEBM pendant 256 min ; f) ripidolite activée au HEBM pendant 256 min [40]; g) kaolinite activée au broyeur planétaire pendant 240 min à 400 tr/min et h) pendant 75 min à 500 tr/min [41]. 39
- Figure I-7: Différents oligomères formés lors de la polycondensation, en cours de géopolymérisation. 40
- Figure I-8: Représentation de la notation Q_n(mAl) pour n=4 et différentes valeurs de m. 41
- Figure I-9: Structure d'un géopolymère Na-polysialate proposé par Barbosa et al. [49] et b) Structure du réseau tridimensionnel d'un géopolymère K-polysialate proposé par Davidovits. ⊗ SiQ4(3Al) ; *, SiQ4(2Al) ; ⊕, SiQ4(1Al) ; ∅, AlQ4(4Si). 42
- Figure I-10: Schéma de mécanisme réactionnel de la géopolymérisation proposé par van Deventer [54]. 42
- Figure I-11: Image MEB de géopolymères synthétisés avec des cendres volantes (a) et du métakaolin (b). Dans les deux cas le géopolymère a été réalisé avec une solution de silicate de sodium (SiO₂/Na₂O = 2,0) [54]. 43
- Figure I-12: Distribution de la taille des pores (méthode BJH appliquée sur isotherme d'adsorption d'azote) de Na-géopolymère et K-géopolymère après 6 mois [61]. 45
- Figure I-13: Distribution du volume de pores des Na-géopolymères en fonction du ratio Si/Al. Ces mesures ont été réalisées à partir des isothermes d'adsorption d'azote (BET) [50]. 45
- Figure I-14: a) Développement des résistances en compression à diverses échéances de géopolymères à base de métakaolin curés à diverses températures pendant 4h [69]; b) Impact du temps de pré-cure à 40°C sur la Rc à diverses échéances de géopolymères à base de cendre volantes curés 24h à 90°C [70] et c) Impact de la durée de pré-cure à 40°C sur la distribution porale de géopolymères à base de cendre volantes curés pendant 24h à 90°C. Les mesures ont été réalisées à 28 jours [70]. 48
- Figure I-15: Expansion thermique mesurée par dilatométrie sur un géopolymère à base de cendres volantes (Si/Al=2,3 et w/c=0,2 [97]). 52
- Figure I-16: a) Analyse EDX d'un échantillon de pâte de géopolymère en coupe allant d'une zone superficielle corrodée à gauche vers une zone saine du géopolymère à droite; b) Dépôt de cristaux de gypse dans la couche corrodée près de la partie non-affectée par l'attaque acide dans H₂SO₄ du géopolymère ; c) Couche corrodée de l'échantillon de géopolymère (zone blanche à gauche). L'échantillon a été analysé après 60 jours d'immersion dans H₂SO₄ (pH=1)[100]. 56
- Figure II-1: Photos représentant en a) le broyeur planétaire utilisé et en b) le creuset, la poudre d'argile verte activée et les billes à la fin d'un protocole d'activation mécano-chimique. 61

Figure II-2: Photos représentant en a) le broyeur giratoire et en b) le tambour contenant les billes et l'AV850..	62
Figure II-3: Photos représentant en a) le malaxeur utilisé pour la synthèse des pâtes de géopolymère, b) la pâte de géopolymère coulée dans le moule en polyéthylène et en c) la pâte de géopolymère démoulée après la cure.	63
Figure II-4: Représentation schématique de la mise en place d'une pâte de géopolymère possédant un L:S très faible. Exploitation du caractère thixotrope.	64
Figure II-5: Photos des différentes éprouvettes réalisées lors pour une formule de mortier a) 3×(40×40×160 mm), b) 40×40×160 mm, c) Ø50×150 mm et d) Ø33×50 mm.	65
Figure II-6: Schéma de principe du protocole d'activation du précurseur et de sa géopolymérisation.	66
Figure II-7: Courbes représentant l'analyse thermogravimétrique (rouge), sa dérivée (verte) ainsi que l'analyse thermique différentielle (bleue) pour le cas de l'argile verte (AV).....	67
Figure II-8 : Diffractogrammes des rayons X. AV: Argile Verte brute, AV850: AV calcinée à 850°C, P240: AV850 broyée au planétaire pendant 240 min (B:P=7.7) et GP-P240: P240 géopolymérisé avec Na54 (L:S=1.0). A : Anatase, C : Calcite, D : Dolomite, Di : Diopside, I/M : Illite/muscovite, K/Ch: Kaolinite/Chlorite, Mi : Microcline et Q: Quartz.....	68
Figure II-9: a) Photo de l'appareil de diffraction des rayons X, b) schéma de principe du fonctionnement.	69
Figure II-10: a) Diffractogrammes des lames orientées de l'argile verte et b) zoom sur les petits angles. AV LN : lame naturelle séchée à l'air, AV EG : lame mise en contact avec une vapeur d'éthylène glycol, AV 550: lame calcinée à 550°C. Ch: chlorite, K: kaolinite, I/M: illite/muscovite et Mtm: montmorillonite.....	70
Figure II-11 : Spectres d'absorption infrarouges. AV : Argile Verte brute, AV850 : Calcinée à 850°C, P240 : AV850 broyée au planétaire pendant 240 min (B:P=7,7) et GP-P240 : P240 géopolymérisé avec Na54 (L:S=1,0).	73
Figure II-12: Schéma des modes vibrationnels des molécules observables en Infrarouge.....	74
Figure II-13: Résultats d'une quantification des fractions surfaciques par analyse d'image MEB. Poro: porosité et fissures; MG1: matrice générale 1, MG2: matrice générale 2, NRN: Phase non réagi, Mtx: métaux et NVG: niveaux de gris.....	76
Figure II-14: Schéma de la cellule de perméabilité au gaz.....	78
Figure II-15: Schéma de principe du fonctionnement du dispositif de perméabilité au gaz.	79
Figure II-16: Détermination de la perméabilité intrinsèque d'une éprouvette à différente étape de séchage, entraînant un changement du mode d'écoulement du gaz.	80
Figure II-17: Exemples de traitements des données PIM, a) courbe représentant le volume cumulé de mercure introduit dans l'échantillon en fonction du diamètre des pores, b) représentation graphique de la distribution des tailles de pores (identification de familles) et c) histogramme des proportions volumiques de ces familles de pores.	82
Figure II-18: Représentation a) d'un petit pore cylindrique relié à l'extérieur par un plus grand pore et b) d'un grand pore cylindrique relié à l'extérieur par un plus petit pore.	83
Figure II-19: Photos représentant en a) le four utilisé pour l'exposition à haute température et en b) les éprouvettes dans la chambre du four.	84
Figure II-20: Dispositif d'immersion des mortiers dans H ₂ SO ₄ (15%).....	84
Figure II-21: Éprouvette MGN59 immergée 7 jours dans H ₂ SO ₄ (15%), testée en compression puis pulvérisée à la phénolphtaléine.	84
Figure III-1: Diffractogramme sur poudre (anode Co K α) du lot n°1 d'argile verte (1AV)). A: Anatase; C: Calcite; D: Dolomite; K/Ch: Kaolinite/Chlorite; I/M: Illite/Muscovite; Mi: Microcline et Q: Quartz.....	92
Figure III-2: Diffraction des rayons X sur les lames orientées obtenues à partir de la fraction argileuse extraite de 1AV. 1AV-LN : lame orientée obtenue par extraction des argiles du matériau et dépôt (sédimentation) avec séchage à l'air ; 1AV-EG : Lame orientée exposée à l'éthylène glycol à 55°C pendant une nuit et 1AV550 : lame orientée calcinée à 550°C pendant 2h.	93
Figure III-3: Spectre d'absorbance infrarouge de 1AV de 4000 à 2500 cm ⁻¹	94

Figure III-4: Spectre d'absorbance infrarouge de 1 AV de 2000 à 400cm ⁻¹ .	94
Figure III-5: Quantification des différentes phases minérales présentes dans 1AV suivant différentes méthodes de calcul. 1AV : utilisation de la technique CDC. 1AV-XC : utilisation de la méthode EI-13%, où X représente la quantité de corindon utilisée dans le calcul, (notez 13% d'Al ₂ O ₃ ont été ajouté en masse expérimentalement) .	96
Figure III-6: Analyse thermogravimétrique (en rouge), sa dérivée (en vert) et l'analyse thermique différentielle (en bleu) obtenue sur l'argile verte 1AV.	97
Figure III-7: Comparaison des analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles d'1AV et 1AV850.	98
Figure III-8: Diffractogrammes de l'argile 1AVX calcinée à différentes températures pendant 2h où X représente la température de calcination. A: anatase; C: calcite; D: dolomite; Di: diopside ; He : hématite ; K/Ch: kaolinite/chlorite; I/M: illite/muscovite; Mi: microcline et Q: quartz.	99
Figure III-9: Quantification des phases minérales présentes dans AVX par la méthode CDC (Calcul du Degré de Cristallinité), X représente la température de calcination.	100
Figure III-10: Spectres d'absorbance par spectroscopie infrarouge (3800-2800 cm ⁻¹) d'AV X ou X représente la température de calcination.	101
Figure III-11: Spectres d'absorbance par spectroscopie infrarouge (2000-400 cm ⁻¹) d'AV X ou X représente la température de calcination.	101
Figure III-12: Photos MEB en mode electron secondaire de différents précurseurs avec différents grossissements ; a) 1AV (× 400) ; b) 1AV (× 8000) ; c) 1AV (× 25000) ; d) 1AV850 (× 400) ; d) 1AV850 (× 8000) et d) 1AV850 (× 25000).	102
Figure III-13: Diffractogrammes de l'argile verte (AV) après activation thermique et mécano-chimique [147]. AV850: AV calciné à 850°C pendant 2h; PX-Y: AV850 activé mécano-chimiquement avec un B:P=X pendant Y minutes. A: anatase; C: calcite; D: dolomite; Di: diopside ; He: hématite ; I/M: illite/muscovite; Mi: microcline et Q: quartz.	104
Figure III-14: Quantification des phases cristallines présentes dans le précurseur en fonction du temps d'activation mécano-chimique. La figure de gauche montre les résultats obtenus par la méthode CDC [147] et celle de droite par la méthode de l'étalon interne avec 13% de corindon (EI-13%).	104
Figure III-15: Comparaison du diffractogramme expérimental d'1AV850P7,7 (en bleu) avec le diffractogramme simulé avec le logiciel TOPAS en appliquant la méthode CDC (en rouge). Représentation de I _{diffractée} = f(2θ). Observation d'un large pic centré à 29,12 ° 2θ introduit pour ajuster le background simulé par une courbe. La courbe en gris montre la différence entre le diffractogramme simulé et mesuré.	106
Figure III-16: Comparaison du diffractogramme expérimental d'1AV850P7,7 (en bleu) avec le diffractogramme en rouge simulé avec le logiciel TOPAS en appliquant la méthode EI-13%. Le diffractogramme expérimental montre la présence des pics caractéristiques du corindon ajouté à l'échantillon à quantifier. Le background est ajusté avec un polynôme de degré 5 et la courbe en gris montre la différence entre le diffractogramme simulé (en imposant un ajout de 13% de corindon) et le diffractogramme mesuré expérimentalement.	106
Figure III-17: Spectres infrarouge de l'argile verte de Romainville après activation thermique et mécano-chimique. 1AV850: 1AV calciné à 850°C pendant 2h et PX: 1AV850 activé mécano-chimiquement avec un B:P=7.7 pendant X minutes.	107
Figure III-18: Analyse thermogravimétrique de 1AV thermiquement et mécano-chimiquement activée. 1AV850: 1AV calcinée à 850°C pendant 2h et PX: 1AV850 activée mécano-chimiquement avec un B:P=7.7 pendant X minutes.	108
Figure III-19: Analyse thermique différentielle: de 1AV thermiquement et mécano-chimiquement activée. 1AV850: 1AV calcinée à 850°C pendant 2h et PX: 1AV850 activée mécano-chimiquement avec un B:P=7.7 pendant X minutes.	108
Figure III-20: Observation au MEB en mode BSE de 1AV850 activée mécano-chimiquement avec différents grossissements; a) P30 (× 400) ; b) P30 (× 25 000) ; c) P60 (× 400) ; d) P60 (× 25 000) ; e) P120 (× 400) et f) P120 (× 25 000).	111

Figure III-21: Observation au MEB en mode BSE de 1AV850 activée mécano-chimiquement avec différents grossissements; a) P180 (× 400) ; b) P180 (× 25 000) ; c) P240 (× 400) ; d) P240 (× 25 000) ; e) P30 (× 400) et f) P300 (× 25 000).	112
Figure III-22: Diffractogrammes de rayon X de PX-Y où P correspond à 1AV850 activé mécano-chimiquement avec un B:P=X pendant Y minutes. Di : diopside ; F : feldspaths ; He : hématite ; I/M: illite/muscovite et Q: quartz.	113
Figure III-23: Quantification des phases minérales présentes dans le précurseur en fonction du ratio massique B:P lors de l'activation mécano-chimique de 1AV850 pendant 240 min. La figure de gauche montre les résultats obtenus par la méthode CDC (Calcul du Degré de Cristallinité) et celle de droite par la méthode EI-13% (méthode de l'étalon interne avec ajout de 13% de corindon).....	114
Figure III-24: Spectres infrarouge de l'argile verte de Romainville 1AV après activation thermique et mécano-chimique. PX-Y: 1AV850 activé mécano-chimiquement avec un B:P=X pendant Y minutes.....	114
Figure III-25: Observation au MEB en mode BSE de 1AV850 activé mécano-chimiquement avec différents grossissements; a) P7,7-240 (× 400) ; b) P7,7-240 (× 25 000) ; c) P11-240 (× 400) ; d) P11-240 (× 25 000) ; e) P15-240 (× 400) et f) P15-240 (× 25 000).	115
Figure III-26: Diffractogrammes de rayons X de l'argile verte (1AV) après activation thermique et mécano-chimique. AV : Argile Verte brute ; AVX: AV calcinée à X°C pendant 2 h ; AVXPY-Z : AVX activé mécano-chimiquement avec un B:P=X pendant Y minutes. A: anatase; C: calcite; D: dolomite; Di : diopside ; I/M: illite/muscovite ; K/Ch : kaolinite/chlorite ; Mi : microcline ; Mtm : montmorillonite et Q: quartz.....	116
Figure III-27: Quantification par la méthode CDC des précurseurs suivants: AV : Argile Verte brute ; AVX: AV calcinée à X°C pendant 2 h ; AVXPY : AVX activé mécano-chimiquement avec un B:P=X pendant 240 minutes.	117
Figure III-28: Spectres d'absorbance infrarouge (3800-2800 cm ⁻¹) d'AVX ou X représente la température de calcination et AVXPY-Z où Y représente le B:P et Z la durée d'activation mécano-chimique.....	118
Figure III-29: Spectres d'absorbance infrarouge (2000-400 cm ⁻¹) d'AVX ou X représente la température de calcination et AVXPY-Z où Y représente le B:P et Z la durée d'activation mécano-chimique.	118
Figure III-30: Analyse thermogravimétrique d'1AV: lot n°1 d'Argile Verte; IA: Illite Arvel; AGLT: Argilite de Bure et MB: Marne Bleue d'Argenteuil.	120
Figure III-31: Analyse thermique différentielle d'1AV: lot n°1 d'Argile Verte; IA: Illite Arvel; AGLT: Argilite de Bure et MB: Marne Bleue d'Argenteuil.	120
Figure III-32: Spectres d'absorbances de 1AV: lot n°1 d'Argile Verte, AGLT: Argillite de Bure, IA: Illite d'Arvel et MB: Marne Bleue d'Argenteuil.	121
Figure III-33: Diffractogrammes de IA: Illite Arvel; IA850: IA calcinée à 850°C pendant 2h et IA850P7,7: IA850 activée mécano-chimiquement avec B:P=7,7 pendant 240 min. Ak : Akermanite ; Al : albite ; C : calcite ; K : kaolinite ; I/M : illite/muscovite.....	122
Figure III-34: Quantification par la méthode CDC des phases minérales présentes dans IA, IA850 et IA850P7,7.	122
Figure III-35 : Spectres d'absorbance infrarouge (4000-2500 cm ⁻¹) d'IA ou X représente la température de calcination et IAXPY-Z où Y représente le B:P et Z la durée d'activation mécano-chimique.	123
Figure III-36 : Spectres d'absorbance infrarouge (2000-400 cm ⁻¹) d'IA ou X représente la température de calcination et IAXPY-Z où Y représente le B:P et Z la durée d'activation mécano-chimique.	123
Figure III-37: Diffractogrammes de AGLT: Argillite de Bure; AGLT850: AGLT calcinée à 850°C pendant 2h et AGLT850P7,7 : AGLT850 activé mécano-chimiquement avec B:P=7,7 pendant 240 min. Ak : akermanite ; Al : albite ; C : calcite ; D : dolomite ; Di : diopside ; He : hématite ; K/Ch : kaolinite/chlorite ; I/M : illite/muscovite ; Mtm : montmorillonite ; P : pyrite et Q : quartz.	124
Figure III-38: Quantification par la méthode CDC des phases minérales présentes dans AGLT, AGLT850 et AGLT850P7,7.....	124
Figure III-39: Spectres d'absorbance infrarouge (4000-2500 cm ⁻¹) d'AGLT ou X représente la température de calcination et AGLTXY-Z où Y représente le B:P et Z la durée d'activation mécano-chimique.	125

Figure III-40 : Spectres d'absorbance infrarouge (2000-400 cm^{-1}) d'AGLT ou X représente la température de calcination et AGLTXY-Z où Y représente le B:P et Z la durée d'activation mécano-chimique.	125
Figure III-41: Diffractogrammes de MB: Marne Bleue; MB850: MB calcinée à 850°C pendant 2h et MB850P7,7 : MB850 activée mécano-chimiquement avec un ratio B:P=7,7 pendant 240 min. A : anatase ; Ak : akermanite ; An : anhydrite ; C: calcite; D: dolomite ; Di : diopside ; G : gypse ; He : hématite ; I/M: illite/muscovite ; P : pyrite et Q : quartz.....	126
Figure III-42:Quantification par la méthode CDC des phases minérales présentes dans MB, MB850 et MB850P7,7.....	127
Figure III-43:Spectres d'absorbance infrarouge (4000-2500 cm^{-1}) d'MB ou X représente la température de calcination et MBXPY-Z où Y représente le B:P et Z la durée d'activation mécano-chimique.	127
Figure III-44:Spectres d'absorbance infrarouge (2000-400 cm^{-1}) d'MB ou X représente la température de calcination et MBXPY-Z où Y représente le B:P et Z la durée d'activation mécano-chimique.	127
Figure III-45: Diffractogrammes de l'argile verte (AV) après activation thermique et broyage giratoire. AVX: AV calcinée à X°C pendant 2 h ; AVXGY : AVX broyé avec un B:P=X pendant 240 minutes, le G est relatif au broyeur giratoire contrairement au P utilisé précédemment pour le broyeur planétaire.. A: anatase; Di: diopside ; He : hématite ; I/M : illite/muscovite ; Mi : microcline et Q : quartz.	129
Figure III-46: Quantification par la méthode CDC des phases minérales présentes dans 1AV850, 1AV850G3,7 et 1AV850G7,7.....	130
Figure III-47:Spectres d'absorbance infrarouge (4000-2500 cm^{-1}) d'AV ou X représente la température de calcination et AVXGY où Y représente le B:P lors du broyage giratoire de 240 minutes.....	130
Figure III-48:Spectres d'absorbance infrarouge (2000-400 cm^{-1}) d'AV850, AV850G3,7 et AV850G7,7.....	130
Figure III-49: Diffractogrammes de rayons X des lots n°1 (1AV) et n°2 (2AV) d'argile verte de Romainville. A: anatase; C: calcite; D: dolomite; K/Ch: kaolinite/chlorite; I/M: illite/muscovite; Mi: microcline ; Mtm : montmorillonite et Q: quartz.	132
Figure III-50: Spectres d'absorbance des lots n°1 (1AV) et n°2 (2AV) d'argile verte.	132
Figure III-51: Quantification par la méthode CDC des lots n°1 (1AV) et n°2 (2AV) d'argile verte en fonction de leur mode d'activation. AV850 : AV calciné à 850°C pendant 2h ; AV850G7,7 : AV850 broyé avec un B:P = 7,7 pendant 240 minutes et AV850P15 : AV850 activé mécano-chimiquement avec un B:P = 15 pendant 240 minutes.	133
Figure IV-1: Photos des éprouvettes des pâtes de géopolymère après démoulage (48h) en vue aérienne en haut et vue latérale en bas. P1PX: 1AV850P7,7 activée mécano-chimiquement pendant X minutes et géopolymérisée avec Na54 pour un L/S=1,0. Les éprouvettes ont subi le protocole de cure étuve.	137
Figure IV-2: Mise en relation de la résistance à la compression à 48h des géopolymères en fonction du temps d'activation mécano-chimique du précurseur (1AV850P7,7) avec leur taux d'illite/muscovite et de phase amorphe respectif obtenus par la méthode CDC.....	137
Figure IV-3: Diffractogrammes des pâtes de géopolymères en fonction du temps d'activation mécano-chimique du précurseur. P1P7,7-X: 1AV850P7,7 activé mécano-chimiquement pendant X minutes, géopolymérisé avec Na54 pour un L/S=1,0.	138
Figure IV-4:Spectres d'absorbance (FTIR) de 1AV850P7,7-X et des pâtes de géopolymère en fonction du temps d'activation mécano-chimique du précurseur. P1P7,7-X: 1AV850P7,7 activé mécano-chimiquement pendant X minutes, géopolymérisé avec Na54 pour un L/S=1,0	139
Figure IV-5: Dérivée de l'analyse thermogravimétrique des pâtes de géopolymère en fonction du temps d'activation mécano-chimique du précurseur. P1P7,7-X: 1AV850P7,7 activé mécano-chimiquement pendant X minutes, géopolymérisé avec Na54 avec un L/S égal à 1,0.	139
Figure IV-6: Courbes de calorimétrie différentielle à balayage des pâtes de géopolymère en fonction du temps d'activation mécano-chimique du précurseur. P1P7,7-X: 1AV850P7,7 activé mécano-chimiquement pendant X minutes, géopolymérisé avec Na54 avec un L/S égal à 1,0.	139
Figure IV-7: Résistance en compression des pâtes de géopolymère en fonction du ratio massique L/S et du temps. Les géopolymères testés sont issus de la réaction entre 1AV850P7,7-240 et Na54.	142

Figure IV-8: Distribution porales des pâtes de géopolymère en fonction du ratio massique L/S et du temps. Les géopolymères testés sont issus de la réaction entre 1AV850P7,7-240 et Na54.	143
Figure IV-9: Diffractogrammes des pâtes de géopolymère P1P7,7-XNa54 où X représente le ratio massique L/S lors du mélange de P7,7-240 et Na54.	144
Figure IV-10: Spectres d'absorbance des pâtes de géopolymères P1P7,7-XNa54 où X représente le ratio massique L/S lors du mélange de P7,7-240 et Na54.....	145
Figure IV-11:Analyse thermogravimétrique (TGA) et sa dérivée (DTG) des pâtes de géopolymère en fonction du L/S. P1P7,7-XNa54:pâte de géopolymère issue de la réaction entre 1AV850P7,7-240 et Na54 avec un L/S=X.	145
Figure IV-12:Courbes de calorimétrie différentielle à balayage des pâtes de géopolymère en fonction du ratio massique L/S. P1P7,7-240-XNa54: 1AV850P7,7-240, géopolymérisé avec Na54 avec un L/S égal à X.....	146
Figure IV-13: Observations MEB de différents géopolymères et leur analyse d'image en fonction de leur L/S. a) P1P7,7-1,0Na54 (MEB x28) ; b) P1P7,7-0,75Na54 (MEB x27) ; c) P1P7,7-0,5Na54 (MEB x27) ; d) analyse d'image P1P7,7-1,0Na54 ; e) analyse d'image P1P7,7-0,75Na54 et f) analyse d'image P1P7,7-0,5Na54. Les zones jaune représentent les particules, les zones verte, la matrice géopolymérique et les zones rouges la porosité et les fissures.	148
Figure IV-14:Fractions surfaciques des différentes phases présentes dans les géopolymères à base de P7,7-240 en fonction du L/S.....	149
Figure IV-15: Fractions surfaciques des particules dans les géopolymères à base de P7,7-240 en fonction du L/S.	149
Figure IV-16: a) Observation au microscope électronique à balayage (BSD) P1P7,7-1,0Na54 (x464) et b) traitement des niveau de gris. Bleu : phase intermédiaire ; Rose : particule n'ayant pas réagi ; Rouge : porosité et fissure ; Vert clair : matrice foncée et Vert foncé : matrice plus claire.	150
Figure IV-17:a) Observation au microscope électronique à balayage (BSD) P1P7,7-0,75Na54 (x262) et b) traitement des niveau de gris. Bleu : particule n'ayant pas réagi ; Rouge : porosité et fissure ; Vert foncé : matrice claire et Vert clair : matrice foncée.	151
Figure IV-18: Observation au microscope électronique à balayage (BSD) de P1P7,7-0,75Na54 (x2 940).....	151
Figure IV-19:Observation au microscope électronique à balayage (BSD) P1P7,7-0,5Na54 (x27). Le cadre vert est présenté sur la Figure IV-20 et le cadre mauve sur la Figure IV-21.	153
Figure IV-20: a) Observation au microscope électronique à balayage (BSD) P1P7,7-0,5Na54 (x204) et b) traitement des niveau de gris. Bleu : particule ayant partiellement réagi (PRP) ; Rose : particule n'ayant pas réagi (NR) ; Rouge : porosité et fissure ; Vert foncé : matrice générale.	154
Figure IV-21: a) Observation au microscope électronique à balayage (BSD) P1P7,7-0,5Na54 (x214) et b) traitement des niveau de gris. Bleu : particule ayant partiellement réagi (PRP) ; Rose : particule n'ayant pas réagi (NR) ; Rouge : porosité et fissure ; Vert clair : matrice générale. Le cadre vert est représenté sur la Figure IV-22.	154
Figure IV-22: Observation au microscope électronique à balayage (BSD) P1P7,7-0,5Na54 (x2 870). Zoom de la Figure IV-22.....	154
Figure IV-23: Observation au MEB (BSD) de P1P7,7-0,5Na54. Reconstitution d'un échantillon de plusieurs millimètres à partir d'images réalisée avec un grossissement x27.....	157
Figure IV-24: Observation MEB (BSD) de P1P7,7-0,5Na54. Zoom de la Figure IV-23 (cadre bleu).	157
Figure IV-25: Cartographie mono-élémentaire de la Figure IV-23. a) Cartographie du sodium (Na); b) Cartographie du calcium (Ca); c) Cartographie du potassium (K); d) Cartographie de l'aluminium (Al) et d) cartographie du silicium (Si).	158
Figure IV-26:Zoom de la cartographie mono-élémentaire de la Figure IV-25. a) Sodium; b) Calcium; c) Silicium; d) Aluminium; e) Magnésium; f) Potassium; g) Titane et h) Fer.	160
Figure IV-27: Résistance en compression à 48h de P1GX-YNa54 où X correspond au ratio massique B:P lors du broyage du précurseur et Y le ratio massique L/S lors de la réaction entre AV850GX et Na54.....	161

Figure IV-28: Comparaison des diffractogrammes avant et après géopolymérisation de 1AV850G3,7 et G7,7. Les géopolymères ont été synthétisés avec Na54 et avec un L :S=1,0.	162
Figure IV-29: Diffractogrammes de AV850G7,7 avant et après géopolymérisation avec différentes quantités de Na54. AV850G7,7-XNa54: AV850G7,7 géopolymérisé avec Na54 avec un L:S=X.....	162
Figure IV-30: Spectres d'absorbance d'AV850G3,7 avant et après géopolymérisation. AV850G3,7-XNa54 : AV850G3,7 géopolymérisé avec Na54 et un L/S = X.	163
Figure IV-31: Spectres d'absorbance d'AV850G7,7 avant et après géopolymérisation. AV850G7,7-XNa54 : AV850G7,7 géopolymérisé avec Na54 et un L/S = X.	164
Figure IV-32: Observations MEB de différents géopolymères et leur analyse d'image en fonction de leur L/S. a) P1G7,7-1,0Na54 (MEB x28) ; b) P1G7,7-0,75Na54 (MEB x27) ; c) P1G7,7-0,5Na54 (MEB x27) ; d) analyse d'image P1G7,7-1,0Na54 ; e) analyse d'image P1G7,7-0,75Na54 et f) analyse d'image P1G7,7-0,5Na54.	165
Figure IV-33: Fractions surfaciques des différentes phases présentes dans les géopolymères à base de G7,7-240 en fonction du L/S.....	166
Figure IV-34: Observation au microscope électronique à balayage (BSD) à différents grossissements de P1G7,7-1,0Na54 a) ($\times 1\,000$), b) vue zoomée ($\times 10\,000$) de la zone du rectangle bleu sur (a), c) vue zoomée ($\times 10\,000$) de la zone du rectangle rouge sur (a) et d) points de microanalyse chimique sur une autre zone de P1G7,7-1,0Na54 ($\times 1\,000$).....	167
Figure IV-35: Observation au microscope électronique à balayage (BSE) à différents grossissements de P1G7,7-0,75Na54 a) ($\times 27$), b) points d'analyse dans la vue zoomée ($\times 1\,000$) de la zone entourée d'un rectangle jaune sur (a) dans P1G7,7-0,75Na54, c) vue zoomée ($\times 10\,000$) de la zone entourée d'un rectangle vert sur (b) et d) point d'analyse sur une autre zone ($\times 10\,000$) de P1G7,7-0,75Na54.	168
Figure IV-36: Matrice géopolymérique d'un géopolymère synthétisé avec du métakaolin Argical1200 et Na54 (L/S = 1,4). Image obtenue avec un grossissement ($\times 3\,000$).	169
Figure IV-37: Observation au microscope électronique à balayage (BSE) à différents grossissements de P1G7,7-0,5Na54 a) ($\times 26$), b) vue zoomée ($\times 222$) du cadre bleu sur (a), c) points d'analyse dans la vue zoomée ($\times 1\,520$) du cadre vers dans (b) et d) points d'analyse dans la vue zoomée ($\times 1\,850$) du cadre jaune dans (a) de P1G7,7-0,5Na54.....	171
Figure IV-38: Résistance en compression à 28 jours des géopolymères P1AV850PX-0,5Na54 avec X le ratio massique B:P avec lequel le précurseur (AV850) a été activé mécano-chimiquement pendant 240 minutes.	174
Figure IV-39: Distribution de la taille des pores des géopolymères P1AV850PX-0,5Na54 en fonction du ratio massique B:P du précurseur.	174
Figure IV-40: Courbe du volume de mercure introduit en fonction du diamètre des pores des géopolymères P1PX-0,5Na54 avec X le ratio massique B:P utilisé lors de l'activation mécano-chimique d'1AV850.	174
Figure IV-41: Diffractogrammes de P1PX-0,5Na54 où X représente le ratio massique B:P avec lequel 1AV850 a été activé mécano-chimiquement pendant 240 minutes. C : calcite ; Di : diopside ; He : hématite ; I/M : illite/muscovite ; Mi : microcline et Q : quartz.	175
Figure IV-42: Spectres d'absorbance de P1PX-0,5Na54 où X représente le ratio massique B:P avec lequel 1AV850 a été activé mécano-chimiquement pendant 240 minutes.	176
Figure IV-43: Analyse thermogravimétrique (TGA) et sa dérivée (DTG) des pâtes de géopolymère P1PX-0,5Na54 où X représente le ratio massique B:P avec lequel 1AV850 a été activé mécano-chimiquement pendant 240 minutes.	176
Figure IV-44: Courbes de calorimétrie différentielle à balayage des pâtes de géopolymère P1PX-0,5Na54 où X représente le ratio massique B:P avec lequel 1AV850 a été activé mécano-chimiquement pendant 240 minutes.	177
Figure IV-45: Résistance en compression à 28 jours des géopolymères P1P7,7-XY avec X le ratio massique L/S et Y la solution utilisée pour la synthèse.	178
Figure IV-46: Distribution de la taille des pores des géopolymères P1P7,7-XY avec X le ratio massique L/S et Y la solution utilisée pour la synthèse.....	178

Figure IV-47: Courbe du volume de mercure introduit en fonction du diamètre des pores des géopolymères P1P7,7-XY avec X le ratio massique L/S et Y la solution utilisée pour la synthèse.	179
Figure IV-48: Diffractogrammes des pâtes de géopolymères P1P7,7-XY avec X le ratio massique L/S et Y la solution utilisée pour la synthèse. C : calcite ; Di : diopside ; He : hématite ; I/M : illite/muscovite ; Mi : microcline et Q : quartz.	180
Figure IV-49: Spectres d'absorbance des pâtes de géopolymères P1P7,7-XY avec X le ratio massique L/S et Y la solution utilisée pour la synthèse.	180
Figure IV-50: Résistance en compression en fonction du temps des géopolymères P1G7,7-0,75X avec X la solution utilisée lors de la géopolymérisation.	181
Figure IV-51: Diffractogrammes des pâtes de géopolymères P1G7,7-0,75X avec X la solution utilisée pour la synthèse. C : calcite ; Di : diopside ; He : hématite ; I/M : illite/muscovite ; Mi : microcline et Q : quartz.	182
Figure IV-52: Spectres d'absorbance des pâtes de géopolymères P1G7,7-XY avec X le ratio massique L/S et Y la solution utilisée pour la synthèse.	183
Figure IV-53: Observation au MEB (BSE) du P1G7,7-0,75Na59 à différent grossissement. a) ($\times 27$); b) traitement de l'image (a) en fonction des nuances de gris (jaune : particules, vert : matrice générale et rouge : porosité et fissures); c) vue zoomée ($\times 100$) du cadre jaune dans (a) et d) vue zoomée ($\times 1000$) du cadre vert dans (c).	183
Figure IV-54: Fractions surfaciques des différentes phases présentes dans P1G7,7-0,75X avec X correspondant au type de solution silicatée alcaline utilisée pour la synthèse.	184
Figure IV-55: Observation au MEB (BSE) de P1G7,7-0,75K67 à différent grossissement. a) ($\times 28$); b) traitement de l'image (a) en fonction des nuances de gris (jaune : particules, bleu : quartz, vert : matrice générale et rouge : porosité et fissures); c) vue zoomée ($\times 400$) du cadre vert dans (a) et d) vue zoomée ($\times 1000$) du cadre mauve dans (c).	186
Figure IV-56: Résistance à la compression à 28j des géopolymères P1G3,7-XY où X correspond au L/S appliqué et Y à la solution alcaline silicatée utilisée.	189
Figure IV-57: Évolution de la résistance en compression en fonction du L/S. a) P1G3,7-XK67; b) P1G3,7-XNa54 et c) P1G3,7-XNa59. X correspond au ratio massique L/S appliqué lors de la synthèse.	189
Figure IV-58: Distribution de la taille des pores des géopolymères P1G3,7-XK67 en fonction du ratio massique Liquide/Solide L/S, X dans la formule.	191
Figure IV-59: Courbe du volume de mercure introduit en fonction du diamètre des pores des géopolymères P1G3,7-XK67 en fonction du ratio massique Liquide/Solide L/S, X dans la formule.	191
Figure IV-60: Distribution de la taille des pores des géopolymères P1G3,7-XNa54 en fonction du ratio massique Liquide/Solide L/S, X dans la formule.	191
Figure IV-61: Courbe du volume de mercure introduit en fonction du diamètre des pores des géopolymères P1G3,7-XNa54 en fonction du ratio massique Liquide/Solide L/S, X dans la formule.	191
Figure IV-62: Distribution de la taille des pores des géopolymères P1G3,7-XNa59 en fonction du ratio massique Liquide/Solide L/S, X dans la formule.	191
Figure IV-63: Courbe du volume de mercure introduit en fonction du diamètre des pores des géopolymères P1G3,7-XNa59 en fonction du ratio massique Liquide/Solide L/S, X dans la formule.	191
Figure IV-64: Perte de masse en fonction du temps des géopolymères P1G3,7-XY où X représente le L/S et Y le type de solution.	192
Figure IV-65: Photos des géopolymères PAVXP7,7-YNa54 avec X correspondant à la température de calcination ($^{\circ}\text{C}$) et Y au ratio massique L/S.	193
Figure IV-66: Résistance en compression à 48h des géopolymères AVXP7,7-YNa54 où X correspond à la température de calcination d'AV et Y le ratio massique L/S appliqué lors de la formulation.	193
Figure IV-67: Comparaison des diffractogrammes des précurseurs AVXP7,7 avant et après géopolymérisation. AVXP7,7-YNa54 où X correspond à la température de calcination d'AV et Y le ratio massique L/S appliqué lors de la formulation.	194

Figure IV-68: Observation au MEB (BSE) d'AV600P7,7-0,5Na54 à différents grossissement. a) ($\times 29$); b) vue zoomée ($\times 486$) du cadre vert dans (a); c) vue zoomée ($\times 4950$) du cadre mauve dans (b) et d) Vue zoomée ($\times 14\ 850$) d'une zone représentative de la matrice géopolymérique.	195
Figure IV-69: Observation au MEB (BSE) d'AV300P7,7-0,69Na54 à différents grossissement. a) ($\times 27$); b) vue zoomée ($\times 240$) du cadre violet sur (a); c) vue zoomée ($\times 6300$) du cadre jaune sur (b) et d) vue zoomée ($\times 29580$) du cadre orange dans (c).	197
Figure IV-70 : Observation au MEB (BSE) d'AVP7,7-0,75Na54 à différents grossissement. a) ($\times 71$); b) vue zoomée ($\times 1070$) du cadre bleu sur (a); c) vue zoomée ($\times 774$) du cadre rose sur (a) et d) vue zoomée ($\times 2700$) du cadre vert sur (c).	199
Figure IV-71: Résistance à la compression à 48h de géopolymères à base de différents précurseurs. Tous les géopolymères ont été synthétisés avec Na54 et un L/S=1,0.	203
Figure IV-72: Photos des géopolymères X850P7,7-1,0Na54 où X correspond au précurseur utilisé.	203
Figure IV-73: Diffractogrammes de IA850P7,7 avant et après géopolymérisation avec Na54 pour un L/S=1,0. Al : albite ; C : calcite ; I/M : illite/muscovite ; Mi : microcline.	204
Figure IV-74: Spectre d'absorbance d'IA850P7,7 avant et après géopolymérisation avec Na54 pour un L/S=1,0.	205
Figure IV-75: Observation MEB (BSE) de PIA850P7,7-1,0Na54 à différents grossissements. a) ($\times 28$); b) vue zoomée ($\times 100$) du cadre bleu dans (a); c) vue zoomée ($\times 1\ 000$) du cadre rose dans (b) et d) vue zoomée ($\times 10\ 000$) du cadre jaune dans (c).	205
Figure IV-76: Résistance à la compression en fonction du temps des géopolymères AGLT850P7,7-XY où X correspond au L/S et Y le type de solution utilisé pour la synthèse	207
Figure IV-77: Diffractogrammes d'AGLT850P7,7 avant et après géopolymérisation. AGLT850P7,7-XY : AGLT850P7,7 géopolymérisé avec une solution Y pour un L/S=X. Al : albite ; Ak : akermanite ; C : calcite ; Di : Diopside ; He : hématite ; Mi : microcline et Q : quartz.	207
Figure IV-78: Spectre d'absorbance de AGLT850P7,7 avant et après géopolymérisation. AGLT850P7,7-XY : AGLT850P7,7 géopolymérisé avec une solution Y pour un L/S=X.	208
Figure IV-79: Résistance à la compression en fonction du temps des géopolymères MB850P7,7-XY(C ou A) où X correspond au L/S, Y au type de solution utilisé, C à la cure étuve et A à la cure ambiante.	209
Figure IV-80: Diffractogrammes de MB850P7,7 avant et après géopolymérisation. MB850P7,7-XY : MB850P7,7 géopolymérisé avec une solution Y pour un L/S=X. Ak : akermanite ; C : calcite ; Di : Diopside ; He : hématite ; Mi : microcline ; T : thénardite et Q : quartz.	210
Figure IV-81: Spectres d'absorbance de MB850P7,7 avant et après géopolymérisation. MB850P7,7-XY : MB850P7,7 géopolymérisé avec une solution Y pour un L/S=X.	210
Figure IV-82: Observation au MEB (BSE) de MB850P7,7-1,0Na54 à différents grossissements. a) ($\times 28$); b) ($\times 28$); c) vue zoomée ($\times 100$) du cadre vert dans (b) ; d) vue zoomée ($\times 400$) du cadre bleu dans (c) et e) vue zoomée ($\times 10\ 000$) du cadre jaune dans (d).	211
Figure V-1: Éprouvettes de géopolymères fabriquées à base de P2PNa54. a) P2PNa54 à l'état frais ; b) P2PNa54 ($\varnothing 33 \times 50$ mm) ; c) cône d'Abrams M2PNa54 ; d) M2PNa54 ($\varnothing 33 \times 50$ mm) ; e) M2PNa54 ($\varnothing 50 \times 150$ mm) et f) M2PNa54 ($40 \times 40 \times 160$ mm).	217
Figure V-2: Éprouvette de géopolymères fabriqués à base de PGK59. a) P2GK59 ($\varnothing 33 \times 50$ mm) ; b) cône d'Abrams M2GK59 ; c) M2GK59 ($\varnothing 33 \times 50$ mm) ; d) M2GK59 ($\varnothing 50 \times 150$ mm) et e) M2GK59 ($40 \times 40 \times 160$ mm).	218
Figure V-3: Éprouvette de géopolymères fabriqués à base de PGNa59. a) P2GNa59 ($\varnothing 33 \times 50$ mm) ; b) M2GK59 à l'état frais ; c) M2GNa59 ($\varnothing 33 \times 50$ mm) ; d) M2GNa59 ($\varnothing 50 \times 150$ mm) et e) M2GNa59 ($40 \times 40 \times 160$ mm).	218
Figure V-4: Résistance en compression en fonction du temps des mortiers et pâtes de références.	219
Figure V-5: Résistance à la flexion 3 points des mortiers en fonction du temps.	220
Figure V-6: Perte de masse des pâtes de géopolymères PGK59 (violet – L/S = 0,5), PNa54 (rouge – L/S = 0,5) et PNa59 (bleu – L/S = 0,75), en fonction du temps et de la température.	221

Figure V-7: Perte de masse des mortiers géopolymères MGK59 (L/S = 0,5), MPNa54 (L/S = 0,5) et MGNa59 (L/S = 0,75), en fonction du temps et de la température.	221
Figure V-8: Distribution porales des pâtes et mortiers de géopolymères. La fraction [0,5-3]nm inexplorable avec le mercure et calculée grâce à la porosité accessible à l'eau.	223
Figure V-9: Courbes du volume de mercure introduit en fonction du diamètre des pores des pâtes et mortiers de géopolymères.	223
Figure V-10: Mesure de la perméabilité apparente à 0,2MPa en pression d'entrée ($k_{A-0,2MPa}$) en fonction de la température de séchage. Les valeurs des éprouvettes de M2PNa54 sont montrées en a) et celles de M2GNa59 en b).	225
Figure V-11: Résistance à la compression des éprouvettes de mortiers de géopolymères après différentes durée d'immersion dans H ₂ SO ₄ (15%).	227
Figure V-12: Perte de masse des éprouvettes de mortier de géopolymères en fonction de leur durée d'immersion dans H ₂ SO ₄ (15%).	227
Figure V-13: Photos des éprouvettes de mortier de géopolymères après différentes durées d'immersion dans H ₂ SO ₄ (15%). Le dernier chiffre des nomenclatures, après HS indique le temps d'immersion dans H ₂ SO ₄ . Les photos de droites sur les deuxième et troisième lignes représentent des vues zoomées de la surfaces des éprouvettes MGNa59HS150 et MPNa54HS120 respectivement.	228
Figure V-14: Photos des fronts de désalcalinisation des éprouvettes de mortier de géopolymères après différentes durées d'immersion dans H ₂ SO ₄ (15%).	229
Figure V-15: Diffractogrammes de M2GK59HSX où X correspond à la durée d'immersion dans H ₂ SO ₄ (15%). a) Diffractogrammes à l'échelle 1:1, b) zoom sur la bosse amorphe des diffractogrammes superposés et c) diffractogrammes décalés. A : anatase ; Ak : akermanite ; C : calcite ; Di : diopside ; G : gypse ; K : alum-(K) ; Mi : microcline et Q : quartz.	230
Figure V-16; Spectres d'absorbance infrarouge de MGK59HSX où X correspond à la durée d'immersion dans H ₂ SO ₄ (15%).	231
Figure V-17: Diffractogrammes de M2GNa59HSX où X correspond à la durée d'immersion dans H ₂ SO ₄ (15%). a) zoom sur la bosse amorphe des diffractogrammes superposés et c) diffractogrammes décalés. A : anatase ; Ak : akermanite ; C : calcite ; Di : diopside ; G : gypse ; Mi : microcline et Q : quartz.	233
Figure V-18: Spectres d'absorbance infrarouge de MGNa59HSX où X correspond à la durée d'immersion dans H ₂ SO ₄ (15%).	234
Figure V-19: Diffractogrammes de M2PNa54HSX où X correspond à la durée d'immersion dans H ₂ SO ₄ (15%). a) zoom sur la bosse amorphe des diffractogrammes superposés et c) diffractogrammes décalés. A : anatase ; Ak : akermanite ; C : calcite ; Di : diopside ; G : gypse ; Mi : microcline et Q : quartz.	235
Figure V-20: Spectres d'absorbance infrarouge de MPNa54HSX où X correspond à la durée d'immersion dans H ₂ SO ₄ (15%).	236
Figure V-21: Résistance en compression des mortiers de géopolymère en fonction de leur température d'exposition.	237
Figure V-22: Perte de masse moyenne des éprouvettes de mortiers de géopolymères en fonction de leur température d'exposition.	237
Figure V-23: Diffractogrammes de M2GK59TX où X correspond à la température d'exposition. a) Échelle 1:1 du diffractogramme et b) zoom du diffractogramme sur la bosse amorphe. A : anatase ; Ak : akermanite ; C : calcite ; Di : diopside ; Mi : microcline et Q : quartz.	238
Figure V-24: Spectres d'absorbance infrarouge de M2GK59TX où X correspond à la température d'exposition.	239
Figure V-25: Analyses thermogravimétriques (ATG) de M2GK59TX où X correspond à la température d'exposition.	239
Figure V-26: Dérivée des courbes d'analyses thermogravimétriques (DTG) de M2GK59TX où X correspond à la température d'exposition.	239

Figure V-27: Photos d'une éprouvette de M2GK59 avant et après 3h d'exposition à 800°C.	241
Figure V-28: Photos d'éprouvettes de M2GNa59 après différentes températures d'exposition. M2GNa59TX où X correspond à la température d'exposition (par ex T8 : exposition à 800°C).	242
Figure V-29: Diffractogrammes de M2GNa59TX où X correspond à la température d'exposition. A : anatase ; Ak : akermanite ; Al : albite ; C : calcite ; Di : diopside ; Mi : microcline ; N : néphéline et Q : quartz.	242
Figure V-30: Spectres d'absorbance infrarouge de M2GNa59TX où X correspond à la température d'exposition.	243
Figure V-31: Analyses thermogravimétriques (ATG) de M2GNa59TX où X correspond à la température d'exposition.	244
Figure V-32: Dérivée des courbes d'analyses thermogravimétriques (DTG) de M2GNa59TX où X correspond à la température d'exposition.	244
Figure V-33: Photos d'une éprouvette de M2PNa54 avant et après exposition à 800°C. Les deux photos du bas représentent une coupe transversale des deux éprouvettes du haut.	245
Figure V-34: Diffractogrammes de M2PNa54TX où X correspond à la température d'exposition (ex T8 : 800°C). A : anatase ; Ak : akermanite ; C : calcite ; Di : diopside ; Mi : microcline et Q : quartz.	246
Figure V-35: Spectres d'absorbance infrarouge de M2PNa54TX où X correspond à la température d'exposition (ex T8 : 800°C).	247
Figure V-36: Analyses thermogravimétriques (ATG) de M2PNa54TX où X correspond à la température d'exposition (ex T8 : 800°C).	247
Figure V-37: Dérivée des courbes d'analyses thermogravimétriques (DTG) de M2PNa54TX où X correspond à la température d'exposition (ex T8 : 800°C).	247
Figure V-38: Essai Tin Test (@Groupe Fichet) sur différents matériaux.	249
Figure V-39: Mélangeurs Eirich utilisés pour la pelletisation ; a) unité de laboratoire et b) unité pilote.	250
Figure V-40: Four rotatif de laboratoire utilisé pour les essais d'orientation n°2 à 4 et la calcination des 150 kg d'argile verte.	252
Figure V-41: Diffractogrammes d'AV à l'issue des différents essais d'orientation. Les analyses DRX ont été réalisées avec un appareil disposant d'une anode de cuivre et non au cobalt comme pour les diffractogrammes présentés précédemment. C : calcite ; Di : diopside ; He : hématite ; I/M : illite/muscovite ; Mi : microcline ; Mtm : montmorillonite et Q : quartz.	253
Figure V-42: Broyeur à boulet de type KHD.	254
Figure V-43: Comparaison de divers diffractogrammes d'argile verte suite à différents procédés d'activation. 2AVXG8 correspond à l'échantillon d'AV ayant subi le procédé d'activation semi-industriel. C : calcite ; Di : diopside ; He : hématite ; I/M : illite/muscovite ; Mi : microcline ; Mtm : montmorillonite et Q : quartz.	255
Figure V-44: Quantification selon la méthode CDC d'argiles verte suite à divers procédés d'activation. 2AVXG8 correspond à l'échantillon d'argile verte ayant subi le procédé d'activation à l'échelle semi-industriel.	255
Figure V-45: a) Malaxeur utilisé pour réaliser la formulation ; b) moules (40x500x500mm) en acier contenant le treillis et photo du moule en acier rempli avec PGK59.	257
Figure V-46: Essai d'étalement au mini cône d'Abrams pour les différentes formules; a) PGK59; b) MGK59 et c) MFGK59.	257

Liste des tableaux

Tableau I-1: Surface spécifique, diamètre et volume de pore mesurés par adsorption d'azote sur des géopolymères Na et K à différentes échéances (soit 3, 7, 14 jours et 6 mois) [61].	48
Tableau I-2: Essais de géopolymérisation de précurseurs illitiques; A: ankérite; Ch: chlorite; F: feldspaths; I: illite; K: kaolinite; M: muscovite; Mtm: montmorillonite; Q: quartz; Sm: smectite.	51
Tableau I-3: Comportement thermique caractéristique (retrait/expansion) des géopolymères [97].	53
Tableau II-1: Tableau des caractéristiques physico-chimique de l'Argile Verte 2007 (1AV).	57
Tableau II-2: Caractérisation minéralogique des 2 lots d'argile verte. Am : amorphe, Q : quartz, I/M : illite/muscovite, Mtm : montmorillonite, K/Ch: kaolinite/chlorite, F: feldspath, D: diopside, C: carbonates et A: anatase.	58
Tableau II-3; Caractéristiques physico-chimiques de la marne bleue d'Argenteuil (MB)[103].	58
Tableau II-4: Caractérisation minéralogique de la marne bleu (MB), de l'argilite (AGLT) et de l'illite Arvel (IA). Am : amorphe, Q : quartz, I/M : illite/muscovite, Mtm : montmorillonite, K/Ch : Kaolinite/Chlorite, F: feldspaths, C: Carbonates, G: gypse, D : diopside, P: pyrite, H: hématite et A: anatase.	59
Tableau II-5: Caractéristiques des solutions alcalines silicatées. NC : Non connue.	60
Tableau II-6: Protocole de malaxage des pâtes de géopolymère.	63
Tableau II-7: Nomenclatures des précurseurs et méthodes de caractérisation appliquées sur chaque type d'éprouvette. Lot n°1: 2017 et lot n°2: 2019, B:P : ratio massique Bille:Poudre, DRX -Id: identification et Q: quantification.	88
Tableau II-8: Nomenclatures des pâtes de géopolymères, résultats des résistances en compression de chaque formule et les méthodes de caractérisation utilisées. o: réalisée.	89
Tableau II-9: Nomenclature des mortiers et les essais réalisés. Le ratio massique sable:précurseur (S:P=3,0) et le protocole de cure (24h-40°C + 24h-70°C) sont les mêmes pour toutes les formules. B:P ratio massique Bille/Poudre, L :S : ratio massique Liquide :Solide, N : nombre d'éprouvettes fabriquées et Microstructure regroupe la porosité accessible à l'eau, la perméabilité au gaz et la prosimétrie au mercure (PIM).	90
Tableau III-1: Composition chimique en % massique d'oxyde de 1AV réalisée à l'ICP-OES. PAF: Perte au Feu.	92
Tableau III-2: Attribution des différentes bandes d'absorption. ν : vibration d'élongation et δ : vibration de déformation de la liaison considérée.	94
Tableau III-3: Paramètres des différents fichiers utilisés pour la quantification des phases minérales de 1AV.	95
Tableau III-4: Quantification des phases minérales de 1AV. Am : amorphe ; Q : quartz ; I/M : illite/muscovite ; Mtm : montmorillonite ; K/Ch : kaolinite/chlorite ; F : feldspaths ; C : carbonate et A : anatase.	97
Tableau III-5: Perte de masse de 1AV activée thermiquement et mécano-chimiquement, mesurée par l'analyse thermogravimétrique en fonction de la température.	109
Tableau III-6: Température (en degré Celsius) des transformations mises en évidence à partir des courbes d'analyse thermique différentielle de 1AV activé thermiquement et mécano-chimiquement.	109
Tableau III-7: Perte de masse (%) en fonction des différentes plages de température.	120
Tableau III-8: Surface spécifique des précurseurs mesurée par la méthode BET.	131
Tableau IV-1: Perte de masse des pâtes de géopolymères en fonction de la température (°C). PM _{TOT} : Perte de masse totale à 1098°C.	140
Tableau IV-2: Compositions élémentaires (at%) des différentes phases de la Figure IV-16.	150
Tableau IV-3: Ratios élémentaires des différentes phases de la Figure IV-16. M : somme de Na et K ; MG : matrice géopolymérique ; Musco NRP : muscovite n'ayant pas réagi ; Q : quartz ; Tot : somme de Na, K, Fe, Ca et Mg.	150

Tableau IV-4: Compositions élémentaires (at%) des différentes phases de la Figure IV-18.....	152
Tableau IV-5: Ratios élémentaires des différentes phases de la Figure IV-18. M : somme de Na et K ; MG : matrice géopolymérique ; Musco NRP : muscovite n'ayant pas réagi ; Q : quartz ; Tot : somme de Na, K, Fe, Ca et Mg.	153
Tableau IV-6: Compositions élémentaires des différentes phases de la Figure IV-22.....	155
Tableau IV-7: Ratios élémentaires des différentes phases de la Figure IV-22. A : anatase ; Int : phase intermédiaire ; M : somme de Na et K ; MG : matrice géopolymérique ; Musco NRP : muscovite n'ayant pas réagi ; Q : quartz ; Tot : somme de Na, K, Fe, Ca et Mg.	155
Tableau IV-8: Moyenne de la composition élémentaire (at%) du gel en fonction du ratio massique L/S.	156
Tableau IV-9: Moyenne des ratios élémentaires du gel en fonction du ratio massique L/S.	156
Tableau IV-10:Composition élémentaire des différentes phases de la Figure IV-36 (d).	167
Tableau IV-11:Ratios élémentaires des différentes phases de la Figure IV 36 (d). MG : matrice géopolymérique ; M : somme de Na et K ; Musco NRP : muscovite n'ayant pas réagi ; PRP : particule partiellement réagi (muscovite) ; Tot : somme de Na, K, Fe, Ca et Mg.	167
Tableau IV-12: Composition élémentaire des différentes phases de la Figure IV-35 (b).	169
Tableau IV-13: Ratios élémentaires des différentes phases de la Figure IV-35 (b). MG : matrice géopolymérique ; M : somme de Na et K ; PRP : particule partiellement réagi ; Q : quartz ; Tot : somme de Na, K, Fe, Ca et Mg.	170
Tableau IV-14: Composition élémentaire des différentes phases de la Figure IV 35 (d).....	170
Tableau IV-15: Ratios élémentaires des différentes phases de la Figure IV 35 (d). MG : matrice géopolymérique ; M : somme de Na et K ; PRP : particule partiellement réagi ; Q : quartz ; Tot : somme de Na, K, Fe, Ca et Mg.	170
Tableau IV-16: Composition élémentaire des différentes phases de la Figure IV-37(c).	171
Tableau IV-17: Ratios élémentaires des différentes phases de la Figure IV-37 (c). MG F ou C : matrice générale foncée ou claire ; M : somme de Na et K ; PRP : particule partiellement réagi ; Q : quartz ; Tot : somme de Na, K, Fe, Ca et Mg.....	171
Tableau IV-18: Composition élémentaire des différentes phases de la Figure IV-37 (d).	172
Tableau IV-19: Ratios élémentaires des différentes phases de la Figure IV-37 (d). A : anatase (TiO ₂) ; MG F, C ou Int : matrice générale foncée, claire ou intermédiaire ; M : somme de Na et K ; I/M NRP : illite/muscovite n'ayant pas réagi ; PRP : particule partiellement réagi ; Q : quartz ; Tot : somme de Na, K, Fe, Ca et Mg.	172
Tableau IV-20 : Compositions élémentaires de la matrice générale en fonction du L/S.	173
Tableau IV-21: Ratios élémentaires de la matrice générale en fonction du L/S.	173
Tableau IV-22: Perte de masse enregistrée en fonction de la température des pâtes de géopolymère P1PX-0,5Na54 où X représente le ratio massique B:P avec lequel 1AV850 a été activé mécano-chimiquement pendant 240 minutes.	177
Tableau IV-23:Composition élémentaire (at %) des différentes phases de la Figure IV-53 (d).	184
Tableau IV-24: Ratios élémentaires des différentes phases de la Figure IV-53 d). MG : matrice géopolymérique ; M : somme de Na et K ; NRP : particule n'ayant pas réagi ; PRP : particule partiellement réagi ; Q : quartz ; Tot : somme de Na, K, Fe, Ca et Mg.	185
Tableau IV-25:Composition élémentaire (at%) des différentes phases de la Figure IV-55 (c).....	186
Tableau IV-26: Ratios élémentaires des différentes phases de la Figure IV-55 (c). MG : matrice géopolymérique ; M : somme de Na et K ; PRP : particule partiellement réagi ; Q : quartz ; Tot : somme de Na, K, Fe, Ca et Mg.	187
Tableau IV-27: Composition élémentaire (at%) des différentes phases de la Figure IV-55 (d)	187
Tableau IV-28: Ratios élémentaires des différentes phases de la Figure IV-55 (d). MG : matrice géopolymérique ; M : somme de Na et K ; PRP : particule partiellement réagi ; Tot : somme de Na, K, Fe, Ca et Mg.	187

Tableau IV-29: Composition élémentaire moyennes (at%) des différentes matrices géopolymériques en fonction du type de solution.	187
Tableau IV-30: Ratios élémentaires moyens des différentes matrices géopolymériques en fonction du type de solution.	188
Tableau IV-32: Composition élémentaire (at%) des phases observées sur la Figure IV-68 (c).	196
Tableau IV-33: Ratio élémentaires des phases observées sur la Figure IV-68 (c). MG : matrice géopolymérique ; M : somme de Na et K ; NRP : particule n'ayant pas réagi ; PRP : particule partiellement réagi ; Tot : somme de Na, K, Fe, Ca et Mg.	196
Tableau IV-34: Composition élémentaire (at%) des phases observées sur la Figure IV-73 c).	198
Tableau IV-35: Ratio élémentaires des phases observées sur la Figure IV-73 c). MG : matrice générale ; M : somme de Na et K ; PRP : particule partiellement réagi ; Q : quartz ; Tot : somme de Na, K, Fe, Ca et Mg.	198
Tableau IV-36: Composition élémentaire (at%) des phases observées sur la Figure IV-70 b).	200
Tableau IV-37: Ratios élémentaires des phases observées sur la Figure IV-70 b). MG : matrice générale ; M : somme de Na et K ; NRP : particule n'ayant pas réagi ; PRP : particule partiellement réagi ; Tot : somme de Na, K, Fe, Ca et Mg.	200
Tableau IV-38 : Compositions élémentaires (at%) des phases observées sur la Figure IV-70 d).	200
Tableau IV-39: Ratios élémentaires des phases observées sur la Figure IV-70 d). MG : matrice générale ; M : somme de Na et K ; NI : phase non-identifiée ; PRP : particule partiellement réagi ; Tot : somme de Na, K, Fe, Ca et Mg.	200
Tableau IV-40: Composition élémentaire moyenne (at%) de la matrice géopolymérisée des géopolymères PAVXP7,7-YNa54 où X représente la température de calcination du précurseur et Y le L/S avec lequel ils ont été mélangé avec Na54.	201
Tableau IV-41: Ratios élémentaires moyens de la matrice géopolymérisée des géopolymères PAVXP7,7-YNa54 où X représente la température de calcination du précurseur et Y le L/S avec lequel ils ont été mélangé avec Na54.	201
Tableau IV-42: Composition élémentaires des phases présentes sur la Figure IV-75 (c).	206
Tableau IV-43: Ratios élémentaires des phases présentes sur la Figure IV-75 (c). MG : matrice générale ; M : somme de Na et K ; NI : phase non-identifiée ; NRP : particule n'ayant pas ou très peu réagi ; PRP : particule partiellement réagi ; Q : quartz ; Tot : somme de Na, K, Fe, Ca et Mg.	206
Tableau IV-44: Compositions élémentaires (at%) des phases présentes sur la Figure IV-82 (c).	212
Tableau IV-45: Ratios élémentaires des phases présentes sur la Figure IV-82 (c). MG : matrice générale ; M : somme de Na et K ; NRP : particule n'ayant pas ou très peu réagi ; PRP : particule partiellement réagi ; Q : quartz ; Tot : somme de Na, K, Fe, Ca et Mg.	212
Tableau IV-46: Compositions élémentaires (at%) des phases présentes sur la Figure IV-82 (d).	213
Tableau IV-47: Ratios élémentaires des phases présentes sur la Figure IV-82 (d). MG : matrice générale ; M : somme de Na et K ; NRP : particule n'ayant pas ou très peu réagi ; PRP : particule partiellement réagi ; Q : quartz ; Tot : somme de Na, K, Fe, Ca et Mg.	213
Tableau V-1: Paramètres de formulation des différents géopolymères fabriqués et testés dans ce chapitre. P indique les formules de pâte de géopolymère et M celles des mortiers. L/S : ratio massique Liquide/Solide ; S/P : ratio massique Sable/Précurseur.	216
Tableau V-2: Valeurs des pertes de masses en fonction des plages de température, des porosités à l'eau et des masses volumiques des pâtes et des mortiers de géopolymères.	222
Tableau V-4: Perméabilité apparente à 0,2 MPa (2 bar) de pression d'entrée, des mortiers de géopolymères en fonction de la température de séchage.	225
Tableau V-4: Perte de masse enregistrée en analyse thermique de M2GK59TX ou X correspond à la température d'exposition du mortier de géopolymère.	240

Tableau V-5: Perte de masse enregistrée en analyse thermique de M2GNa59TX ou X correspond à la température d'exposition du mortier de géopolymère.	244
Tableau V-6: Perte de masse enregistrée en analyse thermique de MPNa54TX ou X correspond à la température d'exposition du mortier de géopolymère.	247
Tableau V-7: Résultats des essais de conductivité thermique des géopolymères avec l'analyseur Hot Disk.....	248
Tableau V-8: Conditions opératoires de la pelletisation.	251
Tableau V-9: Bilan massique du tamisage pré-calcination.	251
Tableau V-10: Caractéristiques de l'unité de cuisson utilisée pour la calcination de l'argile verte.	252
Tableau V-11: Paramètres opératoires des essais d'orientation.	253
Tableau V-12: Conditions opératoires des essais de broyage sur l'AV calcinée.	254
Tableau V-13: Détails des paramètres des formulations des différentes dalles (40×500×500 mm) et leur protocole de malaxage.	256
Tableau V-14: Synthèse des performances des mortiers de géopolymère étudiés.	259

Introduction générale

La France s'est fixée comme objectif de réduire ses émissions de CO₂ de 30% d'ici l'horizon 2030. D'après le syndicat français de l'industrie cimentière (SFIC), cette industrie est responsable de 2,9% de l'émission de CO₂ en France et de 5 à 6% des émissions mondiales. Afin d'atteindre cet objectif, des liants alternatifs pour remplacer le ciment Portland classique (CEM I) se sont développés tels que le CEM III, IV et V ou LC3 (Limestone Calcined Clay Cement). Ces nouveaux liants impliquent l'ajout de sous-produits industriels (notamment des laitiers de haut fourneau ou des cendres volantes) ou de métakaolin (kaolin calciné) comme substitut au clinker. D'autres types de liants ont également émergés ces vingt dernières années comme les liants alcali-activés (AA) et les géopolymères (GP).

Le mécanisme de prise qui aboutit au durcissement du liant géopolymérique est très différent de la réaction d'hydratation du liant hydraulique de type CEM I qui génère des hydrates cimentaires. Ces derniers servent d'agents de liaison qui assurent le durcissement puis le développement des propriétés mécaniques du liant. S'ajoutent des réactions de pouzzolanité qui induisent des hydrates cimentaires additionnels. Ces réactions ont lieu par exemple dans les liants de type CEM IV et V. Dans le cas des géopolymères, une aluminosilicatée est utilisée. Il s'agit le plus souvent de cendres volantes ou de métakaolin qui vont se dissoudre rapidement dans une solution alcaline à pH très élevé. Suite à une réaction de polycondensation, un matériau durci se forme à l'aide de liaisons covalentes et ioniques inorganiques procurant aux géopolymères de très bonnes propriétés mécaniques ainsi qu'une très bonne résistance au feu et aux agressions chimiques. Si le faible impact environnemental des géopolymères reste à démontrer, l'impact environnemental du précurseur argileux est nettement inférieur à celui du clinker utilisé pour la fabrication de liants hydrauliques. En effet, comme les aluminosilicates utilisés comme matière première sont en général faiblement carbonatés, la phase d'activation thermique de ces matériaux nécessaire avant leur utilisation émet peu ou pas de CO₂ contrairement à la fabrication du clinker. Ce dernier est fabriqué à partir de la calcination à haute température d'un mélange d'argile et de calcaire (CaCO₃). De plus, les géopolymères à base de matériaux argileux utilisent des ressources naturelles plus abondantes que les sous-produits industriels introduits dans les liants hydrauliques alternatifs. N'importe quelle source de matériaux argileux semble pouvoir produire des géopolymères, avec des performances cependant variables. Ce processus de fabrication de liant est donc très intéressant comme voie de valorisation pour des sources aluminosilicatées telles que les terres argileuses excavées sur les chantiers.

Par exemple, les chantiers du Grand Paris Express vont engendrer l'excavation de 43 millions de tonnes de déblais d'ici 2030 dont 20 à 30% seront valorisés comme sous-couche routière. Le volume restant est destiné au stockage dans des installations pour déchets faute de débouchés existant (les chantiers de construction en cours ne sont pas assez nombreux pour accueillir toutes les terres excavées) ou de caractéristiques adaptées (problème des teneurs en sulfates ou composés organiques trop élevées) [1].

La Société du Grand Paris comme de nombreuses autres entreprises du secteur des Travaux Publics ont mis l'accès sur la recherche des voies de valorisation des terres inertes pour éviter leur mise en stockage. Or, une partie de ces déblais, notamment les couches superficielles, sont fortement argileuses. Cette nature de matériau a conduit à tester un certain nombre de solutions pour les valoriser sous forme de terre à briqueterie, matière première à introduire dans le processus de fabrication du clinker ou de produit d'imperméabilisant de fond de bassin de rétention des eaux. L'un des projets retenus en termes d'exploration des voies de valorisation des déblais argileux est la géopolymérisation. Cependant, la solution commercialisée ne semble pas être un géopolymère massif de haute performance compte tenu de la difficulté à géopolymériser les argiles contenues dans ces terres [1].

En effet, les minéraux argileux constituant les déblais argileux du Grand Paris sont essentiellement illitiques. L'illite est une nature d'argile particulière tout comme la kaolinite généralement utilisée pour fabriquer des géopolymères (la kaolinite est le minéral argileux majoritairement présent dans le kaolin).

Or, l'illite est plus difficile à activer que la kaolinite, l'activation étant un processus nécessaire pour augmenter la réactivité, soit la dissolution du matériau dans la solution alcaline, ce qui permet au final une géopolymérisation optimale. Ces conditions défavorables de géopolymérisation conduisent à des matériaux synthétisés avec des propriétés médiocres ce qui explique l'abandon de cette voie de valorisation pour des pièces massives.

Objectifs et méthodologie

L'objectif de cette thèse est de proposer des voies d'amélioration de la réactivité des matériaux illitiques pour un plein emploi dans le domaine des géopolymères. L'accent a été mis sur l'activation mécano-chimique qui permet de désorganiser la structure des argiles et les rendre plus réactives, en complément ou substitution de l'activation thermique.

Le premier axe de développement dans cette thèse a consisté à optimiser le protocole d'activation du précurseur illitique étudié, soit l'argile Verte de Romainville qui est une des formations argileuse présente dans le bassin parisien et qui constitue une grande partie des déblais argileux sur les chantiers du Grand Paris. Or il est nécessaire d'augmenter la réactivité de l'argile verte pour pouvoir produire des géopolymères à partir de ce matériau. Une méthode d'essai permettant de caractériser la réactivité du précurseur devra être développée afin de caractériser l'efficacité des protocoles d'activation. Les méthodes analytiques utilisées telles que la diffraction des rayons X ou la spectroscopie infrarouge devront mettre en évidence les changements microstructuraux du matériau au cours de l'activation. S'agira-t-il d'une simple micronisation accompagné d'une augmentation de la surface spécifique ou d'un changement plus profond de la structure des minéraux argileux ? De plus quel sera l'impact des impuretés comme le quartz, les feldspaths et surtout les carbonates sur le(s) procédé(s) d'activation des précurseurs ?

Après activation du précurseur illitique, la possibilité d'utiliser ce matériau comme précurseur de géopolymères devra être montrée. La variation des paramètres de formulation de ces pâtes de géopolymères devra être étudiée afin de maximiser les performances mécaniques et de durabilité de ces matériaux. Parmi les paramètres étudiés c'est-à-dire le taux de phase amorphe du précurseur, le ratio massique L/S ou le type de solution alcaline, lequel a le plus fort impact sur la géopolymérisation des précurseurs illitiques ? Est-ce que les propriétés mécaniques des géopolymères illitiques développés sont gouvernées par les mêmes paramètres que lors d'une géopolymérisation classique avec des cendres volantes ou du métakaolin, à savoir, les ratios compositionnels (Si/Al, Al/Na) de la matrice géopolymérique aussi appelée « gel », le type d'alcalin dans la solution et la porosité ? Quel sera l'impact des phases secondaires comme le quartz et les carbonates sur la géopolymérisation et les propriétés des matériaux ?

Un des enjeux importants de ce travail est aussi de réaliser des synthèses de mortiers géopolymériques à durabilité élevée vis-à-vis des attaques acides et des conditions d'incendie, en se rapprochant si possible des échelles industrielles. Il faudra déterminer quelle formule est la plus adaptée à un type d'application et quelles en sont les raisons ? A contrario, s'il y a dégradation des propriétés dans ces conditions extrêmes, quels sont les mécanismes mis en cause ? Comme première application visée, la fabrication de corps d'essai à l'échelle 1 : 1 simulant les parois d'un coffre-fort doit être réalisée. Ces parois subiront un essai en condition incendie normalisé. Quelles sont les propriétés requises pour qu'un matériau résiste dans de telles conditions ? Le choix de la formule sera donc déterminant. Par ailleurs afin de formuler un volume conséquent de géopolymère Un protocole d'activation du précurseur devra être adapté à l'échelle semi-industrielle. Parmi les protocoles développés dans le chapitre consacré à l'activation des précurseur illitiques, lequel est le plus adéquat pour une adaptation à cette échelle de production ? Quels impact aura le changement d'échelle et donc d'équipement sur l'augmentation de la réactivité du précurseur ?

Plan de la thèse

Le **premier chapitre** de cette thèse présente l'état de l'art concernant les différents modes d'activation des argiles de type kaolinite (TO) et de type illite (TOT). Ces fondamentaux issus de la littérature permettent de comprendre les mécanismes régissant la géopolymérisation avec des précurseurs conventionnels tels que les métakaolins (MK) et les cendres volantes (CV), puis avec des précurseurs illitiques. Une attention particulière est accordée à l'influence de la variation des paramètres de formulation sur la matrice géopolymérique, la microstructure et par conséquent sur les propriétés des géopolymères à l'état durci. Les études permettant d'apprécier les propriétés de résistance des géopolymères à la chaleur, à l'écaillage et aux attaques acide (et plus précisément dans l'acide sulfurique) seront également présentés.

Dans le **second chapitre**, la démarche adoptée pour l'optimiser le protocole d'activation du précurseur illitiques ainsi que les protocoles de géopolymérisation sera présentée. Les méthodes d'analyses utilisées pour la caractérisation des précurseurs illitiques et des géopolymères ainsi que les protocoles d'essai permettant d'évaluer leurs performances mécaniques et de durabilité en conditions extrêmes seront détaillés dans un second temps.

Le **troisième chapitre** est dédié à l'étude et la caractérisation des précurseurs illitiques. Les paramètres d'activation optimaux en termes de température de calcination, de temps d'activation mécano-chimique et de ratio massique bille:poudre lors du broyage seront sélectionnés afin d'obtenir un taux de phase amorphe maximal dans le précurseur. Pour évaluer cette quantité de phase amorphe, deux méthodes de quantification des phases minérales ont été comparées. Les deux méthodes utilisent l'analyse Rietveld appliquée aux résultats de diffraction de rayons X obtenus avec et sans étalon interne.

Après avoir optimisé le protocole d'activation mécano-chimique, ce dernier a été couplé à une activation thermique (calcination) à des températures décroissantes. Les résultats ont été comparés aux résultats obtenus sur le précurseur non activé thermiquement mais seulement par action mécano-chimique. L'objectif de cette action est de réduire l'impact environnemental du procédé d'activation.

Le protocole optimisé d'activation (permettant d'obtenir un taux d'amorphe maximal dans l'argile verte) a été appliqué à d'autres précurseurs illitiques avec notamment une teneur en carbonates variable. Il s'agit de montrer dans quelle mesure la présence des phases carbonatées impacte la formation de phase amorphe et la cristallisation de nouvelles phases pendant l'activation. Enfin, un protocole d'activation moins énergivore utilisant un second type de broyeur (broyeur giratoire) ne permettant pas une activation mécano-chimique comme obtenue avec un broyeur planétaire a été également mis au point afin de se rapprocher des procédés à l'échelle industrielle.

Tout au long de ce chapitre, le taux de phase amorphe pour les différents précurseurs fabriqués a été calculé grâce à l'analyse Rietveld à partir des diffractogrammes de rayons X. Les évolutions structurales des précurseurs ont été suivies par spectroscopie infrarouge et analyses thermiques tandis que les évolutions morphologiques des poudres ont été observées par microscopie électronique à balayage.

Le **quatrième chapitre** est dédié à la synthèse des pâtes de géopolymères à partir des différents précurseurs activés dans le chapitre III. L'impact des paramètres et du procédé d'activation sur la réactivité des précurseurs a été analysé cette fois-ci vis-à-vis des performances mécaniques des géopolymères durcis, qu'il s'agisse du temps d'activation mécano-chimique, du ratio massique Bille:Poudre (B:P) ou du procédé de broyage (broyeur planétaire ou giratoire). La résistance mécanique des géopolymères durcis, qui varie en fonction des paramètres de formulation comme le ratio massique Liquide/Solide (L/S) et le type de solution alcaline utilisé lors de la géopolymérisation, a été reliée à la porosité par intrusion de mercure (PIM), à la composition des différentes phases (évaluées par DRX, IRTF, ATG et DSC) et à leur agencement dans les pâtes de géopolymères (observé par MEB-EDX). Les impacts de la température de calcination dans le cas d'une activation mécano-chimique et de la teneur en carbonates des précurseurs argileux ont également été décrits. L'objectif de ce quatrième chapitre est de

sélectionner les meilleures matrices géopolymériques pour la réalisation de mortiers sur lesquels plusieurs tests de durabilité seront appliqués.

Le **dernier chapitre** (chapitre V) est donc consacré à la conception des mortiers de géopolymères. Trois formulations ont été sélectionnées en fonction des performances mécaniques obtenues sur les éprouvettes durcies et de la faisabilité industrielle, tant du point de vue du procédé d'activation du précurseur que de la synthèse des matériaux. Les propriétés physiques (porosité et perméabilité) ont été mesurées afin de cartographier le réseau poreux des matrices géopolymériques et expliquer leurs propriétés de durabilité, qu'il s'agisse de la tenue en conditions de chaleur extrême ou en condition acide. Pour finaliser ce travail, un protocole d'activation du précurseur a été adapté pour l'échelle semi-industrielle (TRL7) afin de produire une grande quantité de précurseur illitique. L'objectif est de concevoir des dalles de « grandes dimensions » (soit 4x50x50cm). Ces corps d'essai à l'échelle 1 :1 seront enrobés dans des plaques d'acier afin de simuler la paroi d'un coffre-fort. Une formulation de liant géopolymérique a été sélectionnée, dans laquelle plusieurs matériaux inertes ont été ajoutés (tel que du sable, des fibres et un treillis métalliques). Ces additions ont pour vocation de renforcer mécaniquement le corps d'essai et/ou d'apporter de la ductilité. Il est prévu que la première moitié des dalles subisse un essai d'exposition au feu normalisé et la seconde, un essai d'effraction. Ces derniers travaux se poursuivent parallèlement à la rédaction de la thèse, les délais d'exécution ayant été retardé par les épisodes de confinement lié à la COVID (à partir de mars 2020).

I État de l'art

I.1 Les argiles

Le terme argile est généralement employé pour parler des particules inférieures à $2\mu\text{m}$ dans un sol ou pour désigner des matériaux composés de minéraux argileux. Pour le JNCS (Journal of Non Crystalline Solids) la taille n'est pas un critère suffisant pour définir une argile et propose la définition suivante : les argiles sont des « minéraux phyllosilicatés et minéraux conférant de la plasticité au matériau argileux et durcissant lors du séchage ou de la calcination » [2]. Le terme « argile » dans ce travail de thèse se réfèrera à un matériau riche en « minéraux argileux » et on utilisera le terme de « fraction argileuse » pour parler des particules inférieures à $2\mu\text{m}$.

Les minéraux argileux font partie de la famille des phyllosilicates et sont constitués majoritairement de silicium, d'aluminium et d'oxygène. En effet les minéraux argileux sont composés d'un empilement de feuillets. Deux types de feuillets existent: les **feuillets tétraédriques** composés de tétraèdres, au centre duquel se trouve un atome de silicium (Si^{4+}), les sommets étant occupés par des oxygènes (O^-) (Figure I-1 (a) et (b)) et les **feuillets octaédriques**, composés de Al^{3+} pouvant être substitués par Mg^{2+} ou Fe^{2+} , et par des groupements hydroxyles (OH^-). Selon l'empilement des feuillets tétraédriques et octaédriques plusieurs familles de minéraux argileux sont identifiées (Figure I-1 (g) et (h)). Dans les couches tétraédriques, chaque tétraèdre (T) comprend 4 oxygènes et est lié au tétraèdre adjacent en partageant 3 oxygènes basals (Ob) afin de former une maille composée d'une infinité de cavités hexagonales en deux dimensions. Les oxygènes apicaux Oa assurent les liaisons avec la couche octaédrique. Les couches octaédriques sont composées d'octaèdres (M) reliés les uns aux autres par leurs côtés (Figure I-1 (d)). Il existe 2 topologies d'octaèdre dépendant de la position du groupement OH voisin (en position Ooct), soit les orientations *cis* et *trans* (Figure I-1 (c)) [3].

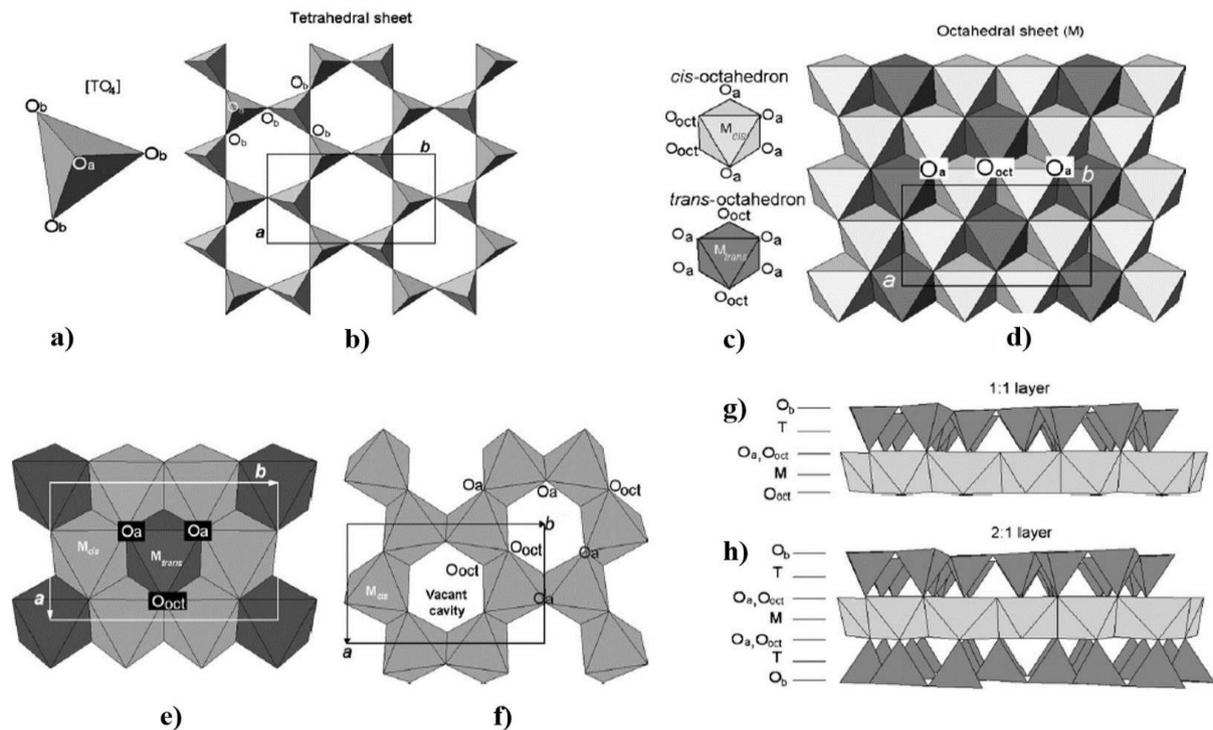


Figure I-1: Modèles de la structure des minéraux argileux; a) tétraèdre $[\text{TO}_4]$; b) couche tétraédrique avec Oa et Ob correspondant aux oxygènes apicaux et basals, a et b correspondent aux paramètres d'une unité cellulaire; c) Ooct (OH , F , Cl) orienté en position *cis* et *trans*; d) localisation des sites *cis*- et *trans*- dans la couche octaédrique; e) couche trioctaédrique; f) couche dioctaédrique, Ooct représente le site anionique partagé entre deux octaèdres adjacents; g) feuillet 1:1 (TO) et h) feuillet 2:1 (TOT) avec M et T indiquant respectivement les cations octaédriques et tétraédriques [3].

I.1.1 Structure des feuillets TO (1 :1)

Kaolinites : $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

Ce minéral est composé d'un feuillet tétraédrique et d'un feuillet octaédrique comme montré sur la Figure I-2 (a). C'est donc une phyllite 1/1 ou structure argileuse de type TO. L'espace interfoliaire n'est pas de taille variable car les feuillets TO sont reliés les uns aux autres par des liaisons hydrogène, et la distance entre deux feuillets est égale à 7Å. Du fait qu'elle ne possède pas d'espace interfoliaire pouvant varier en taille, les kaolinites ne gonflent pas. Leur CEC (ou Capacité d'Echange Cationique) varie entre 0 et 10 meq/100g.

I.1.2 Structure des feuillets TOT (2 :1)

Illites : $(\text{Si}_4)(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_{2,3}\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{K},\text{H}_2\text{O})$

Ce sont des phyllites 2/1 avec des substitutions isomorphiques dans le réseau cristallin apparues lors de la formations/altérations au cours de l'histoire géologique : certains Al^{3+} sont substitués par des Mg^{2+} ou Fe^{2+} ce qui crée une charge négative de surface. Elles sont constituées d'un feuillet octaédrique entouré par deux feuillets tétraédriques et les espaces interfoliaires sont de taille fixe à 10 Å, Dans cet espace sont présents des cations K^+ venus compenser l'excès de charge structurale négative des illites. La présence de ces cations en grande quantité et dans un état déshydraté (ils ont perdu leur eau d'hydratation), empêche la pénétration des molécules d'eau entre les feuillets qui se retrouvent fortement liés électrostatiquement entre eux. Ces argiles ne présentent pas de gonflement cristallin (Figure I-2 b)). Néanmoins, l'échange des cations est possible dans ces argiles à hauteur de la CEC qui est entre 30 et 40 meq/100g. La structure de l'illite est similaire à celle de la muscovite $(\text{Al}_2(\text{Si}_3\text{Al})(\text{O}_{10})(\text{OH})_2\text{K})$ qui possède un nombre de substitution plus importante (feuillet plus chargé). En général, il est difficile de discerner illite et muscovite en diffraction de rayons X.

Montmorillonites : $(\text{Na},\text{Ca})_{0,3}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2.n(\text{H}_2\text{O})$

Ces silicates d'aluminium et de silicium hydratés sont de types 2/1 ou TOT comme l'illite, sauf que le nombre de substitutions isomorphiques est plus faible par rapport à l'illite. L'attraction électrostatique étant plus faible entre les feuillets, la charge structurale est compensée par des cations hydratés (Ca, Na, K, Mg...) qui sont attirés dans l'espace interfoliaire (EIF) comme le montre la Figure I-2 (c). La présence des cations hydratés entraîne un gonflement cristallin des montmorillonites qui appartiennent au groupe des smectites. La taille de l'EIF varie entre 12 et 17 Å et la CEC entre 70 et 120 meq/100g.

Chlorites : $(\text{Mg},\text{Fe})_3(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2+(\text{Mg},\text{Al})_3(\text{OH})_6$

Leurs structures est semblable à celles des illites et des smectites, cependant une couche d'hydroxyde de type brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$, se trouve dans son EIF. C'est donc une phyllites de type 2/1/1. La couche octaédrique supplémentaire (par exemple la brucite) est stable et insensible à l'eau. La taille de l'EIF vaut 14Å et ne varie pas. Cette structure est illustrée sur la Figure I-2 (d).

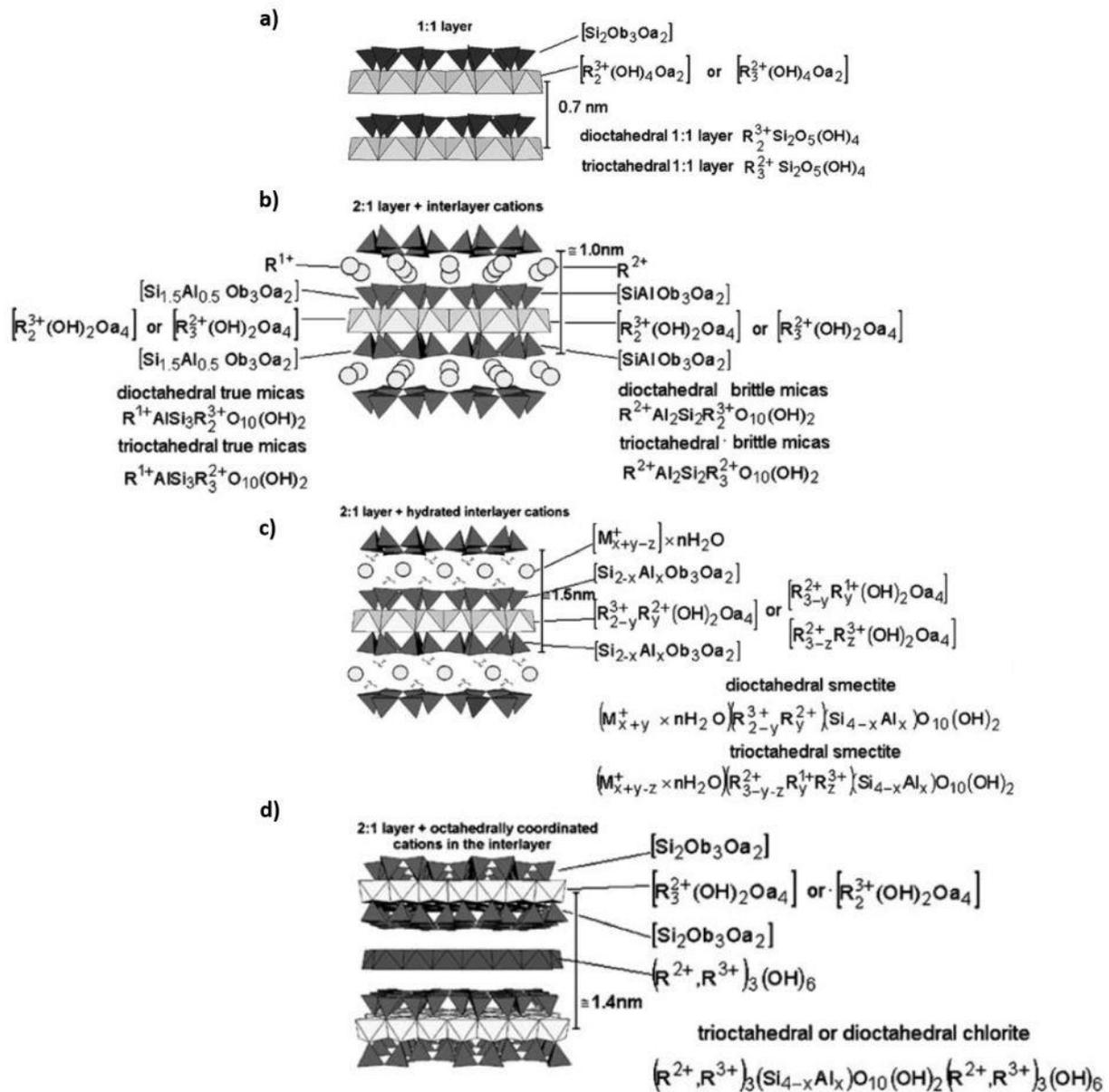


Figure I-2: Structure des différents minéraux argileux. a) Feuillet 1:1 (TOT) de la kaolinite; b) Feuillet 2:1 (TOT) de type illite; c) feuillet 2:1 (TOT) hydraté de type montmorillonite et d) Feuillet 2:1:1 de type chlorite. R correspond aux cations, Oa et Ob aux oxygènes apicaux et basaux respectivement [3].

I.2 Méthodes d'activation des argiles

La géopolymérisation dont le processus est présenté ci-après, se produit en présence d'un précurseur de type aluminosilicate (comme une argile) et d'une solution alcaline. Cette solution a pour objectif d'attaquer chimiquement le précurseur, permettre sa dissolution que l'on souhaite complète et libérer des éléments Si ou Al qui seront utilisés lors du processus de géopolymérisation. Or les argiles de par leur structure cristalline sont rarement sujettes à une dissolution rapide et totale en milieu alcalin. Il est nécessaire de les « activer » par différents processus qui permettent d'augmenter leur réactivité (dissolution). Activation thermique et mécano-chimique sont les deux types d'activation que l'on rencontre le plus couramment.

I.2.1 L'activation thermique

Plusieurs paramètres permettent d'améliorer la dissolution de l'argile et la libération de Si et Al comme la taille des particules, la charge des feuillets argileux ou le taux d'amorphisation du matériau. Pour augmenter ce taux il suffit souvent d'activer thermiquement le précurseur. En effet un phénomène important a lieu lors de la calcination des matériaux précurseurs : il s'agit de la déshydroxylation (DHX). La déshydroxylation des argiles a été étudiée par de nombreux auteurs, afin notamment de déterminer la structure du métakaolin composé majoritairement par de la kaolinite $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ déshydratée par chauffage et devenue amorphe aux rayons X [4]–[11]. Ce phénomène se traduit par une perte de masse importante due au départ des groupements hydroxyles OH contenus dans le minéral sous forme d'eau. Quatre groupements OH par maille de kaolinite vont quitter les feuillets 1/1 pour former 2 molécules d'eau et laisser place à 2 oxygènes résiduels conformément au mécanisme présenté selon l'équation (I-1).



La déshydroxylation de la kaolinite, entre 450 et 550°C opère d'après le mécanisme de l'équation (I-2).



Si la kaolinite paraît amorphisée aux rayons X à partir de 550°C il faut soit chauffer plus longtemps, soit à plus haute température (700 à 750°C) pour que les molécules d'eau quittent la structure et que la déshydroxylation soit complète. Plus la déshydroxylation sera importante plus la formation d'amorphe à base de Si et Al sera importante et donc plus la quantité de ces éléments susceptibles d'être libérés par dissolution en milieu alcalin le sera également. Une étude de Bergaya et al. [12] au Microscope Electronique à Transmission a montré qu'après la déshydroxylation d'une kaolinite, la couche tétraédrique persiste malgré sa distorsion. Cependant la couche octaédrique est profondément altérée même si un semblant d'ordre est localement conservé. Massiot et al. [8] ont montré par RMN du ^{27}Al que l'aluminium changeait de coordination avec la calcination à haute température, en passant de l' $\text{Al}^{(\text{VI})}$ (matériau cristallin à température ambiante) à l' $\text{Al}^{(\text{V})}$ et $\text{Al}^{(\text{IV})}$, tous deux se formant simultanément. À plus haute température $\text{Al}^{(\text{VI})}$ apparaît de nouveau lors de la cristallisation de nouvelles phases. Quelques $\text{Al}^{(\text{IV})}$ persistent cependant alors que les $\text{Al}^{(\text{V})}$ disparaissent totalement. La réactivité de la kaolinite calcinée est maximale en terme de dissolution, lorsque la quantité d' $\text{Al}^{(\text{V})}$ (état métastable) est maximal d'après l'étude de Lussier [13]. Ce dernier a montré que le métakaolin possédant le taux d' $\text{Al}^{(\text{V})}$ le plus élevé était le plus réactif en condition acide.

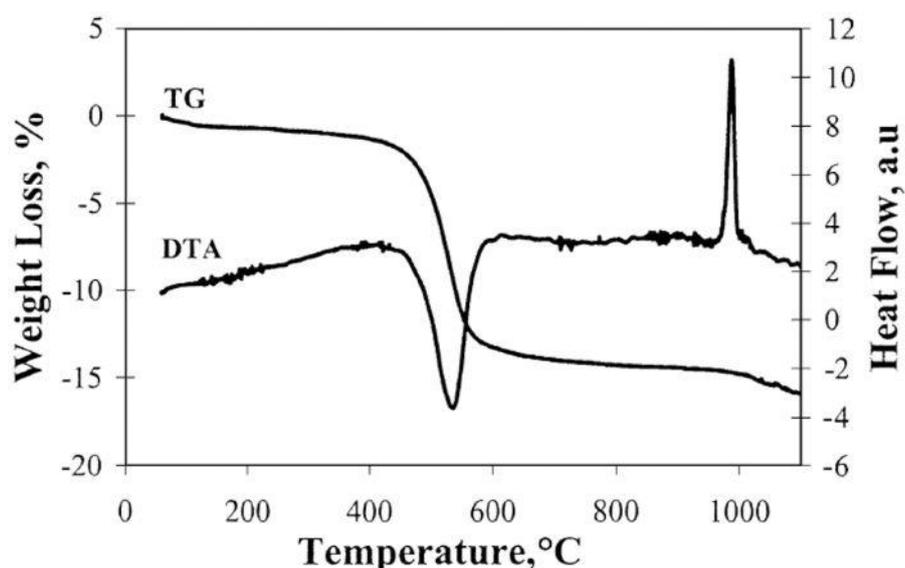
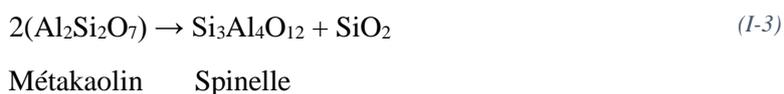


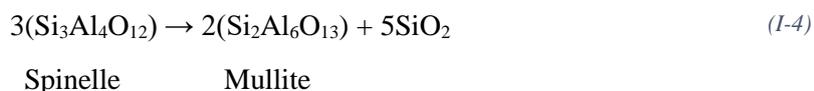
Figure I-3: Courbe ATG ou TG et courbe DTA ou ATD d'un kaolin standard pur [11].

La détermination de la température de calcination optimale pour laquelle la déshydroxylation est complète se fait en général par analyse thermogravimétrique (ATG). La température d'activation doit se situer à une température au-delà du pic de déshydroxylation observée sur la dérivée de la courbe ATG (soit la DTG) ou sur la courbe d'analyse thermique différentielle (ATD) montrant un pic pointant vers le bas lors de la déshydroxylation (réaction endothermique). On doit déterminer la température qui indique la fin du pic sur la courbe DTG ou DTA associé à la perte des hydroxyles de la kaolinite et avant le pic montrant la réorganisation structurale du minéral lors d'une recristallisation. En effet, à très haute température, certains minéraux peuvent apparaître (comme la mullite qui cristallise à une température proche de 1000°C). Permettre la cristallisation de nouvelles phases cristalline diminue la quantité de phase amorphe dans le précurseur et donc sa réactivité au contact de la solution alcaline utilisée dans le processus de géopolymérisation. Aussi, ce phénomène n'est pas souhaitable. Ainsi, sur la Figure I-3, la température de calcination optimale pour le kaolin est de 700°C. Shvarzman et al. [11] expliquent qu'entre 570 et 700°C la kaolinite voit le départ des molécules d'eau jusqu'à une déshydroxylation totale (lente diffusion des dernières molécules hors du réseau cristallographique).

À très hautes température, généralement au-delà de 900°C, de nouvelles phases cristallisent en fonction de la composition initiale des minéraux argileux. Ainsi dans les minéraux riches en aluminium comme la kaolinite ou la montmorillonite de type Wyoming, la mullite ($\text{Si}_2\text{Al}_6\text{O}_{13}$) et la cristobalite (SiO_2) peuvent cristalliser. De 950 à 1100°C le métakaolin ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) cristallise en spinelle de type Al/Si ($\text{Si}_3\text{Al}_4\text{O}_{12}$) et libère de la silice amorphe :



À 1050°C, le spinelle est consommé pour former de la mullite et de la silice amorphe :



Une mullite primaire sous-forme écaillée peut être générée par nucléation à partir des résidus du minéral argileux. Dans les régions riches en silicium, la cristobalite peut se former à 1200°C et des aiguilles de mullite secondaire peuvent également se développer parmi les phases vitreuses.

Il est nécessaire de préciser que la température d'activation optimale dépend de la composition minéralogique du matériau. Si une argile est composée majoritairement d'illite, la température de 700°C ne suffira pas à déshydroxyler le matériau précurseur. Drits et al. [14] relie la température de déshydroxylation de l'illite à la structure de sa couche octaédrique. En effet si la déshydroxylation avec la calcination entraîne l'effondrement de la structure des minéraux trioctaédriques comme le talc ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{12}(\text{OH})_2$) [15], ce n'est pas le cas des structures dioctaédriques comme l'illite dont la structure est préservée à la fin de la DHX. Cette étape de calcination engendre seulement la disparition de l'EIF (Espace InterFoliaire) de l'argile et la CEC des minéraux argileux TOT déshydroxylés s'approche de 0. De plus leur surface spécifique et leur porosité diminue fortement. Les diffractogrammes de rayons X de l'illite calcinée sont plus diffus mais les pics de DRX associés à l'illite « cristalline » sont toujours distincts.

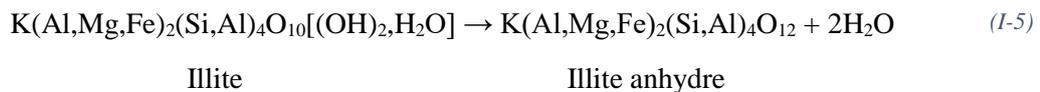
En effet, l'illite est composée d'un feuillet octaédrique situé entre deux feuillets tétraédriques (structure TOT), ainsi la molécule d'eau éliminée de la couche octaédrique au cours de la calcination a plus de mal à diffuser dans cette structure comparée à la structure simple de type TO de la kaolinite. Dans l'illite, la molécule d' H_2O issue de la recombinaison des groupements OH de l'argile doit accéder à l'espace interfoliaire pour pouvoir être évacuée. Elle doit donc diffuser à travers la couche tétraédrique, ce qui demande d'énergie et dépendra du nombre de défaut dans cette couche. De plus, une fois l'EIF atteint, la présence des cations K^+ dans l'illite vont empêcher/ralentir également cette évacuation. En conclusion il faudra fournir plus d'énergie pour évacuer tous les groupements OH présents dans une structure illitique sous forme d'eau, comme le confirme l'étude de Gualtieri et Ferrari [16], dans laquelle

l'illite est classée comme le matériau argileux demandant la plus haute énergie d'activation thermique (Ea) associée à la déshydroxylation.

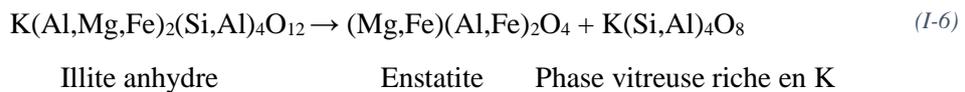
L'énergie d'activation thermique des aluminosilicates dépend de plusieurs paramètres :

- La quantité de cation compensateur dans la couche T faisant barrière à la diffusion d'H₂O ;
- Le degré de substitution et de défauts dans les couches T et O, favorisant la condensation et la distorsion du feuillet tétraédrique. En effet, une importante quantité de défauts (ou substitutions) dans une structure argileuse (comme dans la montmorillonite) facilite l'évacuation des molécules d'eau. L'énergie d'activation pour ce type d'argile est donc plus faible. Notez que l'énergie d'activation thermique est directement corrélée à la température à laquelle se produit le phénomène de déshydratation.

À l'issue de la déshydroxylation, les molécules d'eau produite et regroupées dans l'espace interfoliaire sont évacuées et transforme le minéral illitique se transforme en illite anhydre à environ 571°C. Cette réaction peut s'écrire selon l'équation (I-5).



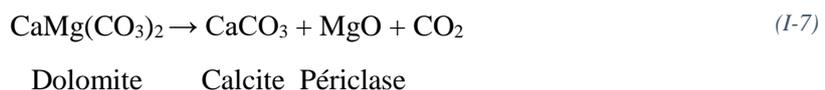
Les couches octaédriques s'effondrent aux alentours de 900°C. Les analyses thermiques différentielle présentent une inversion endothermique/exothermique sans intermédiaire amorphe. Cela montre la formation de spinelle de type MgAl₂O₄. Le fer contenu dans l'illite anhydre préfère cristalliser sous forme d'hématite α-Fe₂O₃ [17]. Lorsque les teneurs en aluminium sont élevées l'apparition de corindon α-Al₂O₃ est possible tout comme celles de la forsterite, de l'enstatite ou de la cordierite de formules chimiques: (Mg,Fe)(Al,Fe)₂O₄ [18].



La libération des ions potassium ou d'autres éléments alcalins de la couche tétraédrique lors de l'ouverture des feuilletts entraine la formation de phases vitreuses de type K(Si,Al)₄O₈. Ces composés amorcent une fusion partielle et à proximité des résidus argileux, il est possible d'observer l'apparition des premières aiguilles de mullite qui pourront se développer ensuite à environ 1200°C si la teneur en aluminium le permet [19].

De nombreux sols argileux sont souvent riches en carbonates et leur exposition à haute température engendre la cristallisation de nouvelles phases notamment aux interfaces carbonates/aluminosilicate. Cultrone et al. [20] ont étudié les réactions ayant lieu entre les phases silicatées et carbonatées pour des températures de calcination s'étendant de 700 à 1100°C. Ils ont observés la formation de gehlenite (Ca₂Al(Al,Si)O₇), wollastonite (CaSiO₃), diopside (CaMgSi₂O₆) et anorthite (Ca₂Al₂SiO₈) à l'interface carbonates/silicates.

La première transformation qu'ils observent est la décomposition de la dolomite aux alentours de 700°C, en deux temps. La première étape engendre la formation de périclase (MgO), de CO₂ et de calcite (équation (I-7)) qui sera décarbonatée dans un second temps entre 830 et 870°C suivant l'équation (I-8).



La chaux vive peut ensuite réagir avec l'eau présente dans l'atmosphère pour former de la Portlandite d'après l'équation (I-9) notamment à 22°C et 55%RH [20].



Portlandite

D'après leurs observations (BSE) la formation de gehlenite débute à 800°C selon l'équation (I-10) d'après une réaction au joint de grain entre CaO issue des carbonates, Al₂O₃ et SiO₂ issue des phyllosilicates déshydroxylés. Ces éléments seraient présents sous la forme d'un mélange amorphe 3SiO₂.Al₂O₃. Ils expliquent que la formation de la gehlenite est possible grâce au principe de « cristallisation facilitée » introduite par Goldsmith [21] selon lequel les phases silicatées avec tous les Al tétracoordonnés, comme dans la gehlenite, se forme plus facilement que les phases incluant des Al tétra et hexa-coordonnés, lorsqu'il n'y a pas de groupement (OH)⁻, notamment à cause de la plus grande barrière énergétique devant être franchi par l'Al pour passer dans une position hexacoordonnée.

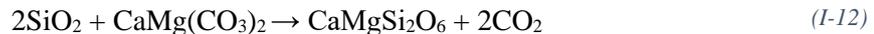


Illite Calcite Gehlenite

Toujours à partir de 800°C, la wollastonite peut se former à l'interface carbonate/quartz d'après l'équation (I-11) tandis qu'à 900°C c'est à l'interface dolomite/quartz que le diopside peut cristalliser selon l'équation (I-12). C'est également le cas de l'anorthite à partir de calcite, d'illite et de quartz d'après l'équation (I-13).



Wollastonite



Dolomite Diopside



Illite Calcite K-feldspar Anorthite

Pour une température supérieure à 1000°C, les phyllosilicates comme l'illite disparaissent pour se transformer en sanidine, mullite et en composé fondu suivant l'équation (I-14). La cristallisation de la mullite est observée dès 800°C et d'après les travaux de Cultrone et al. [20], cette phase et la seconde plus abondante après le quartz à 1100°C.



Illite (muscovite) Sanidine Mullite

D'autres travaux sur les argiles riches en carbonates montrent la cristallisation de phases différentes en fonction du type de carbonates présent dans l'argile. C'est le cas de Trindade et al. [22] qui observent la formation de gehlenite, de wollastonite et de larnite (Ca₂SiO₄) dans une argile riche en calcite (CC) exposée à haute température tandis que pour une argile riche en dolomite (DC) les phases formées sont le diopside, l'akermanite, la monticellite, la forsterite, les periclase et des spinelles. Ces auteurs expliquent que le quartz se décompose progressivement entre 800 et 1100°C. Toutes les phases se décomposant avant 800°C (kaolinite, illite, calcite, dolomite et quartz) vont contribuer à la formation d'une phase vitreuse jusqu'à 800°C. La formation de ce type de phases vitreuse est possible grâce à la plus basse température de fusion (≈ 800°C) des argiles riches en carbonates par rapport à celles qui n'en possèdent pas [23]. En effet, le Ca et le Mg vont agir comme des fondants [24]. Ainsi les réactions entre la chaux (CaO), le périclase (MgO), le quartz et les minéraux argileux vont engendrer la formation de phase métastable comme le diopside (CaMgSi₂O₆), la monticellite (CaMgSiO₄), une solution solide composée d'un mélange gehlenite-akermanite (Ca₂Al₂SiO₇-Ca₂MgSi₂O₇), du grossulaire

($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$), de la forsterite (Mg_2SiO_4), du spinelle (MgAl_2O_4), de l'alumine- γ ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) et de l'hématite (Fe_2O_3) à cause de la teneur en fer des minéraux argileux [22].

1.2.2 L'activation mécano-chimique

Le broyage des argiles, avant géopolymérisation a plusieurs avantages. Le premier est la diminution de la taille des grains pour **augmenter la surface spécifique du matériau** et donc la réactivité de la poudre. En effet, les points d'attaque lors de la dissolution sont plus nombreux. Suraj et al. [25] ont montré par exemple que la taille des grains devient de plus en plus petite à mesure que la durée du broyage augmente. La surface spécifique maximale est obtenue pour une durée de 10 minutes avec un broyeur oscillatoire. Au-delà, les particules ont tendance à s'agglomérer de nouveau à cause des énergies de surface notamment les forces électrostatiques qui s'exercent sur les surfaces fraîchement créées par fracturation. Ce phénomène diminue la surface spécifique, en revanche, après 60 min de broyage oscillatoire, la kaolinite est totalement amorphisée [25].

En effet, broyer les matériaux argileux à sec, à haute intensité permet de les **amorphiser**, de détruire leur structure en feuillet et par conséquent d'augmenter leur réactivité. On appelle ce type de procédé, **l'activation mécano-chimique**. Les broyeurs à boulets parviennent à ce genre de résultats avec des vitesses de rotation très élevées (≥ 400 tour/min). En plus d'une vitesse de rotation élevée, le bol de broyage des broyeurs planétaires tourne sur lui-même en plus de l'axe de rotation sur lequel il est fixé. Cette conception permet de multiplier les impacts entre les billes et le matériau et de rendre plus efficace l'activation mécano-chimique. Les broyeurs oscillatoires sont constitués d'un anneau imbriqué dans un cylindre. La poudre est insérée dans le cylindre et l'ensemble est soumis à une fréquence de vibration relativement élevée (50 Hz) [26]. Les broyeurs oscillatoires sont les plus efficaces pour amorphiser les argiles [25] en revanche la quantité de matériau pouvant être activé mécano-chimiquement est faible.

L'objectif de ce type d'activation est de transférer un maximum d'énergie fourni par le broyeur au matériau. L'énergie accumulée améliore la réactivité chimique du matériau broyé grâce aux dislocations et aux défauts introduits. Plus généralement on dit qu'il y a activation mécano-chimique lorsque des changements quantitatifs reliés à la taille des particules de matériau causent des changements qualitatifs de sa nature [27]–[29].

Durant l'activation mécano-chimiques, 4 événements contribuent à augmenter le taux de stress et l'efficacité du transfert d'énergie dans le broyeur. Il s'agit de la compression, l'attrition, l'impact et la collision. Tkačova et al. [30] indiquent par ailleurs que l'activation mécano-chimique est contrôlée par différents effets :

- Le mouvement des dislocations ;
- L'augmentation de la température de la zone de contact ;
- La haute température ;
- La haute pression de type « impulsion » ;
- Le temps.

Juhász et Opozcky [31] expliquent que la première étape de l'activation mécano-chimique cause une réduction de la taille des particules, une augmentation de leur surface spécifique et de leur énergie de surface. Cependant, lors de la seconde étape, la surface spécifique et la taille des grains restent constante. L'énergie transmise par le broyeur est alors accumulée dans les particules engendrant l'augmentation du nombre de défauts dans le réseau cristallin.

Avvakumov et al. [32] relie l'évolution de la surface spécifique des particules, leur morphologie et le temps d'activation mécano-chimique. La Figure I-4 (a) permet de distinguer 3 étapes. La première lors de laquelle les particules se fragmentent engendrant une augmentation de leur surface spécifique. Dans la seconde étape, dite de « dispersion » il y a formation de particules secondaires issues de l'agglomération de fines particules durant le broyage [30]. C'est dans la troisième étape qu'à lieu

l'amorphisation et la cristallisation de nouvelles phases. Cette étape dure jusqu'à l'état stationnaire qui dépend directement de la quantité d'énergie mécanique transmise au matériau.

Le modèle d'Avvakumov (Figure I-4 (a)) peut être comparé à la corrélation théorique réalisée par Juhász et Opozcky [31] entre l'évolution de la surface spécifique (SSA) et le temps de broyage présentée sur la Figure I-4 (b). Dans la zone de Rittinger, l'augmentation de la SSA est proportionnelle au temps de broyage. Le mécanisme d'interaction des particules n'est pas considéré. Dans la zone d'agrégation, de nouvelles surfaces sont produites. La SSA stagne avant de diminuer avec l'augmentation du temps de broyage. L'agrégation des particules est liée aux forces de Van der Waals. Enfin, dans la zone d'agglomération, la SSA diminue et les particules sont chimiquement liées les unes aux autres.

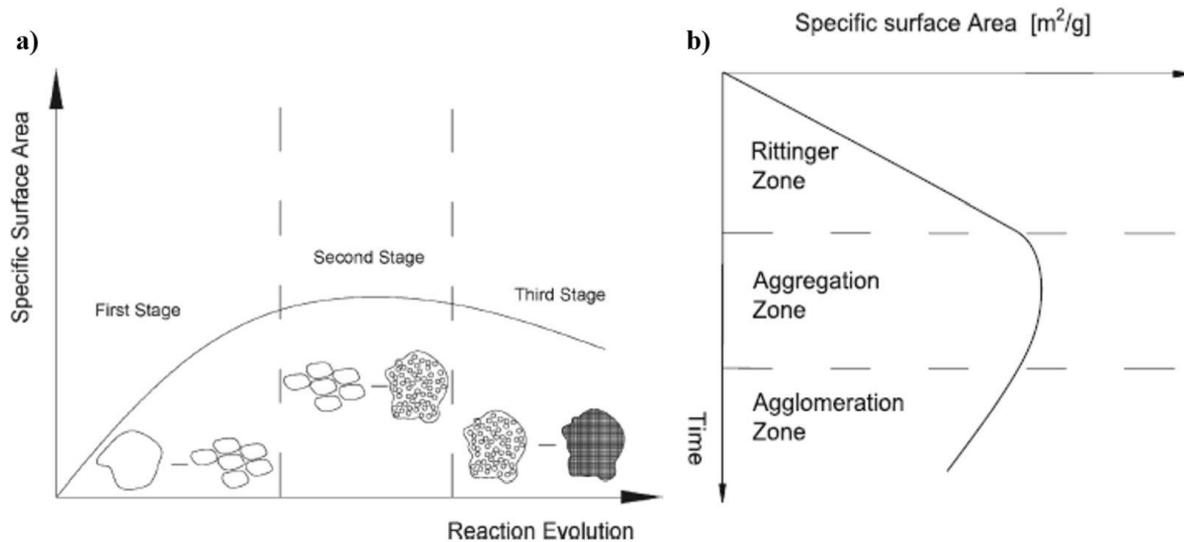


Figure I-4: a) Évolution et réaction des particules lors de l'activation mécano-chimique selon le modèle d'Avvakumov [29], [32] et b) courbe théorique de la surface spécifique des particules en fonction du temps de broyage [29], [31].

Les paramètres à contrôler dans le cas d'un broyage planétaire (avec bille ou boulet) afin de maîtriser le procédé d'activation et d'atteindre le résultat désiré sont les suivants:

- la vitesse de rotation du bol broyeur ;
- la taille des billes (voire leur composition);
- le ratio massique bille:poudre;
- le taux de remplissage;
- la durée de broyage ;
- l'environnement du broyage.

L'énergie totale d'impact va augmenter avec la vitesse de rotation. Il faut cependant faire attention à ce que les billes ne se collent pas à la paroi interne du bol sous peine qu'elles se mettent à tourner, ce qui supprimerait alors la force d'impact. De plus, la température à l'intérieur du bol broyeur va également augmenter avec la vitesse de rotation. Augmenter le ratio massique Bille:Poudre (B:P) augmente la probabilité de collision et améliore l'abrasion des particules. Le volume libre dans la chambre de broyage doit être suffisant afin de permettre le mouvement de la matière broyée. Le taux de remplissage ne doit pas excéder 50%. La quantité d'O₂ ou le gaz en contact avec la poudre dans le bol peuvent avoir un impact sur l'oxydation des matériaux. Plusieurs paramètres peuvent varier concernant les agents broyant comme leur taille, leur forme, leur densité et leur dureté qui doit être supérieure à 3 sur l'échelle de Mohs. En effet plus la densité et/ou la taille du diamètre des billes de broyage augmente plus l'énergie d'impact sera élevée lors de la collision. L'activation des particules broyées sera donc plus efficace [29].

Plusieurs chercheurs [33], [34] ont étudiés l'activation mécano-chimique afin d'augmenter la réactivité des minéraux argileux TOT, notamment sur la pyrophyllite Al₂Si₄O₁₀(OH)₂ (structure TOT non chargée

car les substitutions isomorphiques dans les couches octaédriques ou tétraédriques sont absentes). En l'absence de substitution isomorphique dans la pyrophyllite, aucun cation alcalin de type Ca, K ou Na n'est présent dans l'espace interfoliaire pour compenser la charge négative de l'argile contrairement à la structure de l'illite ou de la muscovite. L'activation mécano-chimique appliquée consiste en un broyage à sec à haute énergie générant des changements de surface et de structure importants. Les changements microstructuraux et minéralogiques après activation mécano-chimique ont été mis en évidence par diffraction des rayons-X et spectroscopie RMN ^{27}Al et ^{29}Si par MacKenzie et al. [33] mais également par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) par Frost et al. [35].

D'autres auteurs ont travaillé sur l'activation mécano-chimique de la montmorillonite et de l'illite [36], [37]. L'étude de Yang et al. [37] sur l'illite a été réalisée avec un broyeur planétaire KM-10 dont la vitesse de rotation a été fixée à 600 tour/min, le B:P à 10. Ils ont fait varier le temps d'activation mécano-chimique de 0 à 8h. La Figure I-5 (a) montre que l'intensité de tous les pics de l'illite diminue en fonction du temps d'activation mécano-chimique. Cette étude montre également que la taille des cristallites cesse de diminuer à partir de 2h d'activation mécano-chimique. Les valeurs de SSA déterminée par la méthode BET indiquent une diminution des SSA avec le temps de broyage. L'activation mécano-chimique favorise la formation de pores macrostructuraux. Les spectres infrarouges de la Figure I-5(b) montrent la destruction du lien entre les feuillets octaédriques et tétraédriques après 4h de broyage. En effet la bande à 429 cm^{-1} correspondants à la vibration de déformation de la liaison $\delta\text{Si-O-Al}$ disparaît. En revanche les bandes à 480 et 1027 cm^{-1} correspondant respectivement aux vibrations de déformation et d'élongation dans le plan de la liaison Si-O-Si ne change pas significativement. Cette liaison correspond au plan basal des tétraèdres. On peut quand même observer l'élargissement de cette bande indiquant un environnement amorphe pour cette liaison. Après 4 h d'activation mécano-chimique, une nouvelle bande apparaît à 3758 cm^{-1} indiquant l'absorption de molécules d'eau à la surface des particules d'illite amorphisées. Toutes ces observations prouvent l'amorphisation quasi-totale de l'illite après 8h d'activation mécano-chimique.

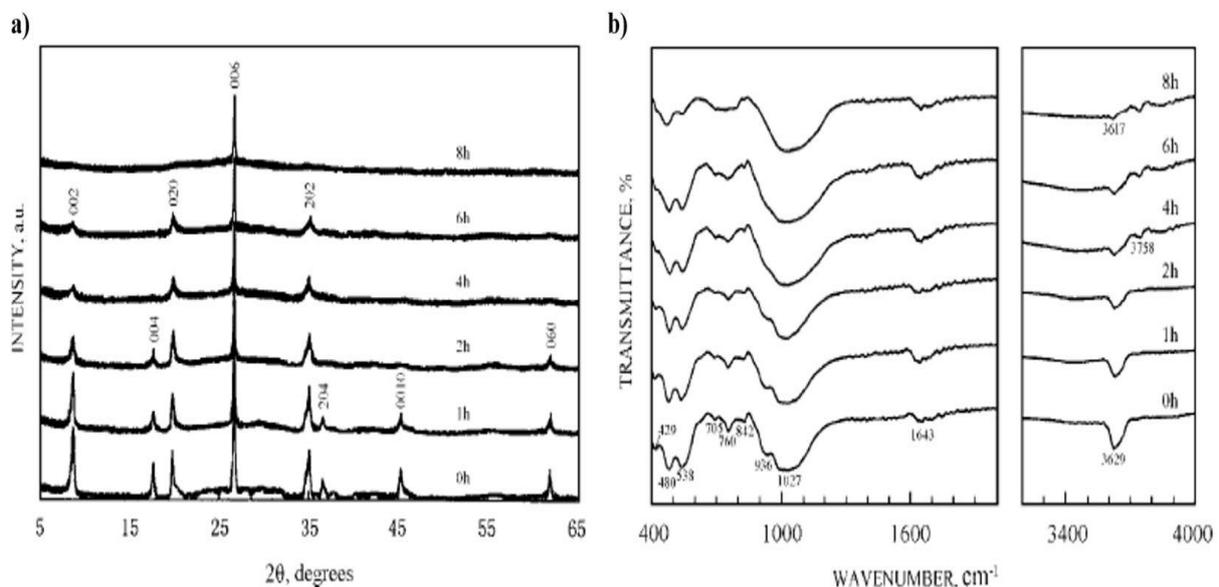


Figure I-5: (a) Diffractogrammes de rayons X et (b) spectres infrarouge de l'illite en fonction du temps d'activation mécano-chimique, de 0 à 8h [37].

Mako et al. [38] ont travaillé sur l'activation mécano-chimique d'un kaolin composé de 92% de kaolinite et de quartz en utilisant un broyeur planétaire. Ils ont montré que ce procédé entraîne la destruction de la structure cristalline de la kaolinite par rupture des liaisons O-H, Al-OH, Al-O-Si et Si-O. Ils ont également pointé le fait que le taux de quartz dans le kaolin accélérât l'amorphisation mécano-chimique de la kaolinite (le quartz étant une phase minérale dure qui agit comme une « microbille » de broyage de la poudre). L'étude de Ding et al. [39] avec une broyeur planétaire (1500 tr/min) montrent la

disparition d'un pic endothermique sur la courbe d'analyse thermique différentielle (ATD) après 1h de broyage. Ce pic situé entre 500 et 700°C est associé à la DHX de la kaolinite. Cela indique que le processus de déshydroxylation s'est produit pendant la durée du broyage et qu'il est achevé au bout d'une heure. Le ratio massique bille:poudre utilisé est dans ce cas égal à 3,0 [39].

Vizcayno et al. [26] ont montré que le couplage de l'activation mécano-chimique permet d'obtenir une pouzzolane active à partir d'un échantillon contenant une faible quantité de kaolinite alors que l'activation thermique avait été inefficace. L'activation mécano-chimique, en plus d'augmenter la surface spécifique du matériau augmente également sa réactivité, mesurée avec l'index de pouzzolanité (ASTM C311-07). Ils ont également remarqué qu'après 15 min de broyage la taille des grains ne diminuait que très légèrement. L'équipement utilisé pour cette étude était un broyeur oscillatoire dont la vitesse de rotation a été fixée à 1420 tr/min.

Vdovic et al. [40] ont activé mécano-chimiquement plusieurs types d'argiles, à savoir de la kaolinite, de la montmorillonite et de la ripidolite (un type de chlorite) avec un broyeur planétaire dont la vitesse de rotation était égale à 3 000 tour/min (HEBM pour High Energy Ball Milling). Les Figure I-6 (c), (d), (e) et (f) montrent les observations MEB des poudres obtenues après 256 min d'activation mécano-chimique. Par ailleurs ils ont montré que si la surface spécifique des échantillons augmentait pendant les 15 premières minutes d'activation, cette surface spécifique diminuait pour des temps d'activation supérieurs.

Balczár et al. [41] ont fait varier quant à eux le temps, le ratio massique bille:poudre (B:P) et la vitesse de rotation. Ils expliquent qu'augmenter la vitesse de rotation du broyeur planétaire diminue la surface spécifique des échantillons activés mécano-chimiquement, prouvant leur agglomération. L'activation mécano-chimique avec B:P =11 et une vitesse de rotation de 500 tr/min pendant 75 min, ont permis l'obtention d'un « métakaolin » qui lorsqu'il est géopolymérisé sous forme de mortier atteint une Rc convenable de 44,5 MPa à 28 jours . La meilleure Rc est cependant obtenue avec un « métakaolin » activé pendant 240 min avec B:P = 11 et une vitesse de rotation de 400 tr/min (\approx 55 MPa). Cette étude montre également la formation d'agglomérats compacts (8-10 μ m) constitués de particules rondes nanométriques de taille autour de 100-200nm qui sont visibles sur les Figure I-6 (g) et (h) [41].

Avec la formation de phase amorphe, l'activation mécano-chimique engendre des changements structuraux du précurseur qui sont suffisants pour améliorer sa réactivité en conditions alcalines. Bien sûr, la réactivité de la source aluminosilicatée peut être améliorée en couplant l'activation mécano-chimique au traitement thermique. Cela permet d'obtenir alors une meilleure désorganisation du réseau cristallographique du matériau. Plus encore, l'activation mécano-chimique peut permettre de diminuer la température d'activation thermique ou même supprimer cette étape [41]–[44].

Les différents travaux précédemment cités permettent de conclure que le broyage avec des billes à haute énergie peut remplacer le processus de calcination puisqu'il est en mesure de produire une structure amorphe semblable au métakaolin. Ce remplacement permet de réduire l'impact environnemental de la calcination du point de vue de la consommation énergétique (cependant ce point reste à vérifier en comparant précisément consommation énergétique d'un four à 850°C et broyage de haute énergie). Effet induit, l'absence de calcination remplacée par le broyage diminue clairement (ou supprime) les émissions de CO₂ dans le cas de précurseurs carbonatés ce qui est souvent le cas pour un matériau argileux naturel de type terres excavées (notamment pour les terres extraites des travaux du Grand Paris). Par ailleurs, si l'objectif est clairement l'amorphisation totale de la structure de l'argile activée mécano-chimiquement, les paramètres pour atteindre cet état varie en fonction de l'équipement utilisé (technologie des broyeurs).

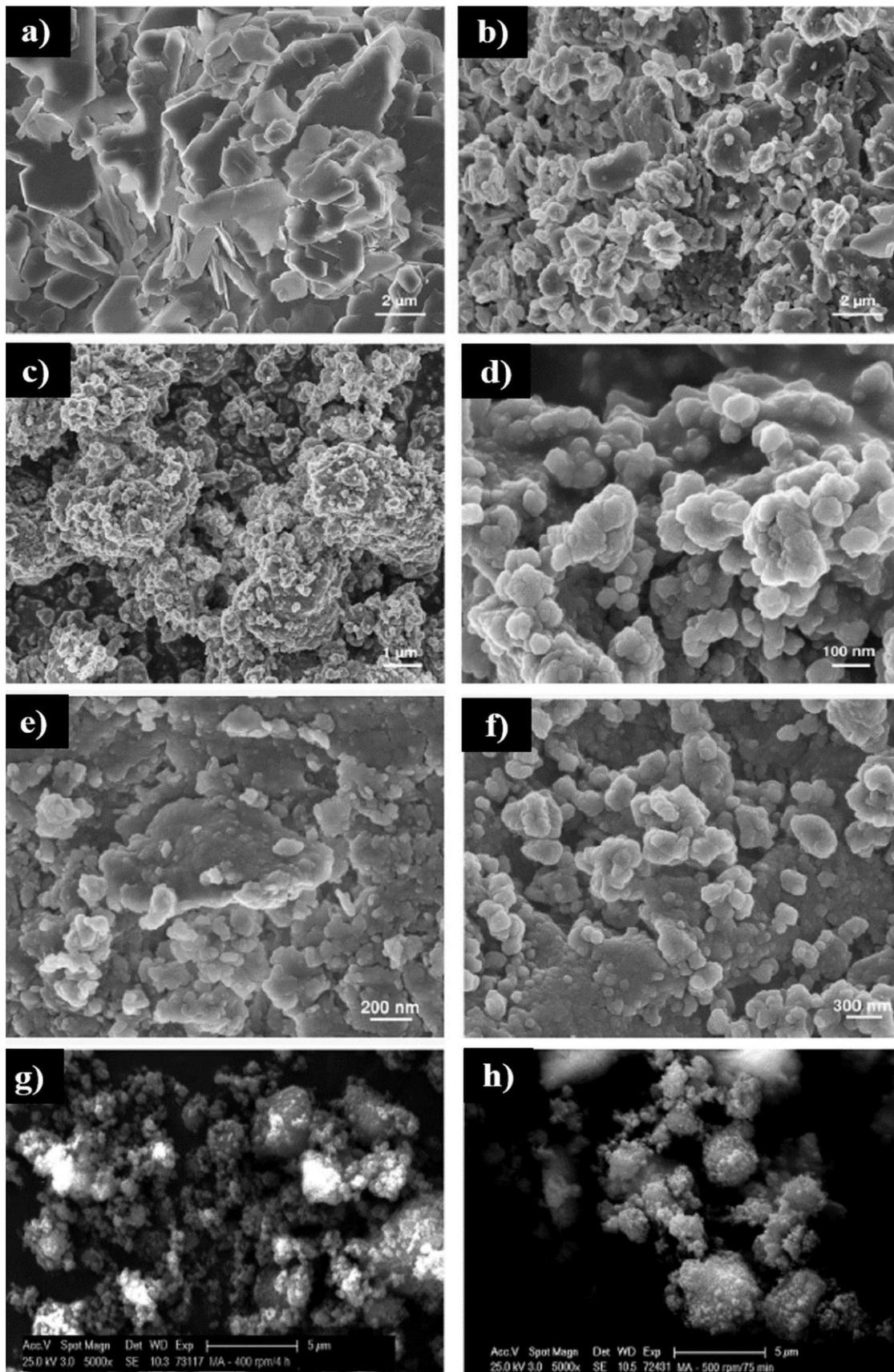


Figure I-6: Morphologie des particules argileuses activées mécano-chimiquement selon divers procédés. a) kaolinites activée au HEBM pendant 0 min; b) pendant 16 min, c et d) pendant 256 min, e) montmorillonite activée au HEBM pendant 256 min ; f) ripidolite activée au HEBM pendant 256 min [40]; g) kaolinite activée au broyeur planétaire pendant 240 min à 400 tr/min et h) pendant 75 min à 500 tr/min [41].

I.3 La géopolymérisation

I.3.1 Généralités

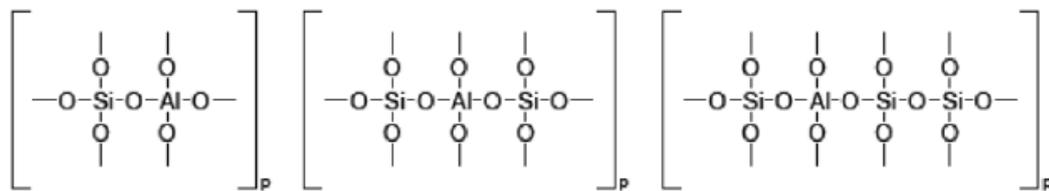
Un géopolymère [45], est un liant aluminosilicaté assimilable à un polymère minéral synthétisé à partir du mélange d'un solide (S) et d'un liquide (L). Classiquement la partie solide est une source aluminosilicatée telles que les métakaolins (kaolins calcinés), les argiles en général, les cendres volantes ou laitiers de haut fourneau. La partie liquide est une solution alcaline très concentrée. Il s'agit souvent d'hydroxyde de sodium (NaOH) ou de potassium (KOH) ou de silicate de sodium ou de potassium (Na,K)₂SiO₃.

La dissolution des aluminosilicates, idéalement sous forme amorphe, est rapide à pH élevé ce qui crée au final une solution d'aluminosilicates supersaturée. Les oligomères (exemple Figure I-7), présents dans la phase aqueuse vont former des réseaux par condensation et ces réseaux formés sont de nature inorganique, constitués de liaisons covalentes et ioniques très fortes, ce qui procure au géopolymère synthétisé une grande stabilité thermique. De plus, le caractère amorphe de la matrice du gel confère à ce matériau une grande stabilité chimique que ne possèdent pas les bétons couramment utilisés dans le domaine de la construction.

Davidovits [45] est le premier chercheur à étudier de manière approfondie les géopolymères. Compte tenu du caractère amorphe de ces matériaux observés par diffraction des rayons X (absence de structure cristalline à grande échelle), Davidovits a proposé une nomenclature pour les décrire et faciliter la compréhension du mécanisme réactionnel lors de leur formation. Il s'est inspiré des polymères organiques afin de décrire le réseau tridimensionnel constitué de tétraèdres SiO₄ et MAIO₄, M représentant un cation alcalin monovalent (Na⁺ ou K⁺). Cette nouvelle notation se base sur la coordination des tétraèdres de silicium et d'aluminium déterminée par RMN du solide (Résonance Magnétique Nucléaire). Cette nomenclature se sert de trois oligomères comme unité de base, que l'on appelle polysialate. Leur formule empirique est la suivante :



Dans cette formule p correspond au degré de polycondensation, z vaut 1, 2 ou 3 et w correspond au degré d'hydratation du composant. Les oligomères sont des chaînes de polysialates agglomérés. Ils peuvent être décrits comme des chaînes de polymères mais avec des cations Si⁴⁺ et Al³⁺ de coordinance IV et des anions O²⁻. La structure de ces oligomères est montrée sur la Figure I-7.



z = 1 : Poly(sialate) z = 2 : Poly(sialate-siloxo) z = 3 : Poly(sialate-disiloxo)

Figure I-7: Différents oligomères formés lors de la polycondensation, en cours de géopolymérisation.

La structure de ces sialates possède une charge négative causée par la substitution d'un Si⁴⁺ par un Al³⁺. Cette charge sera compensée par un cation alcalin Na⁺, K⁺, Li⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, NH₄⁺ ou H₃O⁺ [46]. La formation de Al-O-Al n'est pas autorisée par les poly(sialates) (Figure I-7). Bien qu'elle ne soit pas impossible, la formation de telles liaisons est thermodynamiquement défavorable. Cette nomenclature permet de montrer les connexions de chaque tétraèdre dans l'espace, cependant la possibilité de trouver Al en tant que second voisin est ignorée.

Dans les années 80, Engelhart [47] a introduit une nomenclature suite aux nombreuses études sur les zéolithes (nanocristaux aluminosilicatés) pour décrire les squelettes d'aluminosilicates alcalins. Cette notation est la suivante : $Q_n(mAl)$ avec $0 \leq n \leq m \leq 4$, où n est le nombre de coordination de l'atome central de silicium avec comme seconds voisins Si ou Al et m , le nombre d'Al comme deuxième voisin. L'illustration de cette notation est présentée sur la Figure I-8, pour $n=4$, valeur de n observée dans la matrice géopolymérique.

Les géopolymères ont été décrits précédemment comme une structure amorphe à partir de résultats de diffraction des rayons X (DRX). En effet la plupart des études réalisées sur des poudres de géopolymères avec cette technique font apparaître une large bosse associée à de l'amorphe autour de 27 à $29^\circ 2\theta$ (anode Cu $K\alpha$) sur le diffractogramme au lieu de plusieurs pics distincts et fins lorsqu'une structure cristalline est présente. Cependant, dans certaines conditions, la formation de phases semi-cristallines ou polycristallines sont présentes et mélangées à la phase amorphe (exemple obtenu par van Jaarsveld [48] lors de la géopolymérisation à partir de cendres volantes de deux origines différentes).

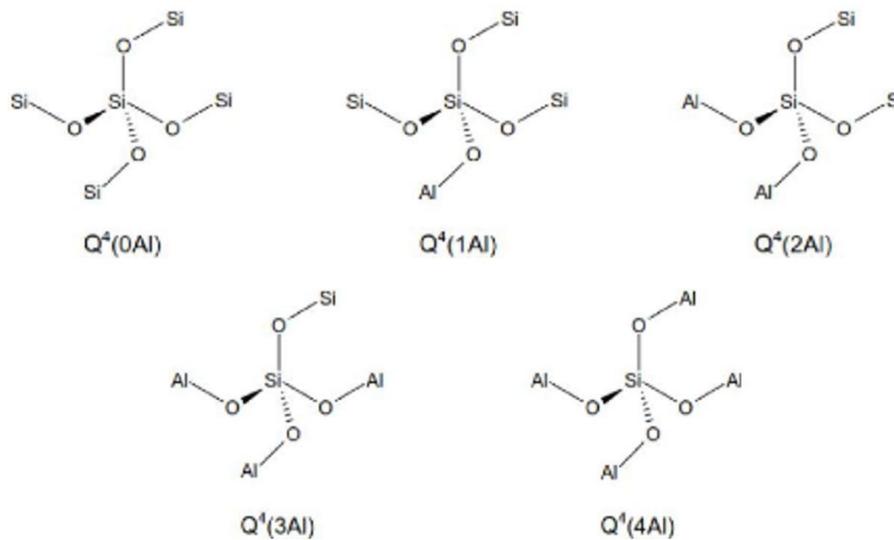


Figure I-8: Représentation de la notation $Q_n(mAl)$ pour $n=4$ et différentes valeurs de m .

1.3.2 Les paramètres influençant la géopolymérisation

1.3.3 Les différentes sources aluminosilicatées

Les géopolymères peuvent être élaborés à partir de toutes sortes de matériaux argileux, mais la géopolymérisation fonctionne particulièrement bien avec le kaolin calciné, appelé couramment métakaolin. La majorité des études concernant les géopolymères ces vingt dernières années ont été réalisées avec ce matériau car sa grande pureté et sa capacité à se dissoudre en milieu alcalin permet plus facilement de comprendre les mécanismes de la géopolymérisation. Un tel précurseur palie aux problèmes d'hétérogénéité des structures formées notamment avec les autres sources aluminosilicatées [45], [46], [49]–[54]. Les cendres volantes ont également fait l'objet de nombreuses études pour améliorer la compréhension du mécanisme de géopolymérisation tout en ajoutant une dimension de valorisation d'un sous-produit industriel [48], [54]–[57].

Davidovits [45] a été le premier à étudier en détail le processus d'activation alcaline du métakaolin, ce qui a donné naissance à une formule de liant géopolymérique brevetée. Il explique que les aluminosilicates présents dans le matériau précurseur (le métakaolin) sont dissous à pH élevé puis ils sont dépolymérisés en oligomère (oligo-sialates et oligo-siloxo) et ces oligomères interagissent ensuite entre eux pour former des polysialates par polycondensation. Les polysialates vont ensuite se réticuler

et former un réseau tridimensionnel permettant un durcissement rapide du géopolymère. Cependant la géopolymérisation sera différente selon l'utilisation de K^+ ou Na^+ dans la solution alcaline. En effet les cinétiques de géopolymérisation de Na-poly(sialate-siloxo) et K-poly(sialate-siloxo) sont différentes, certainement à cause de la différence de taille entre ces deux cations.

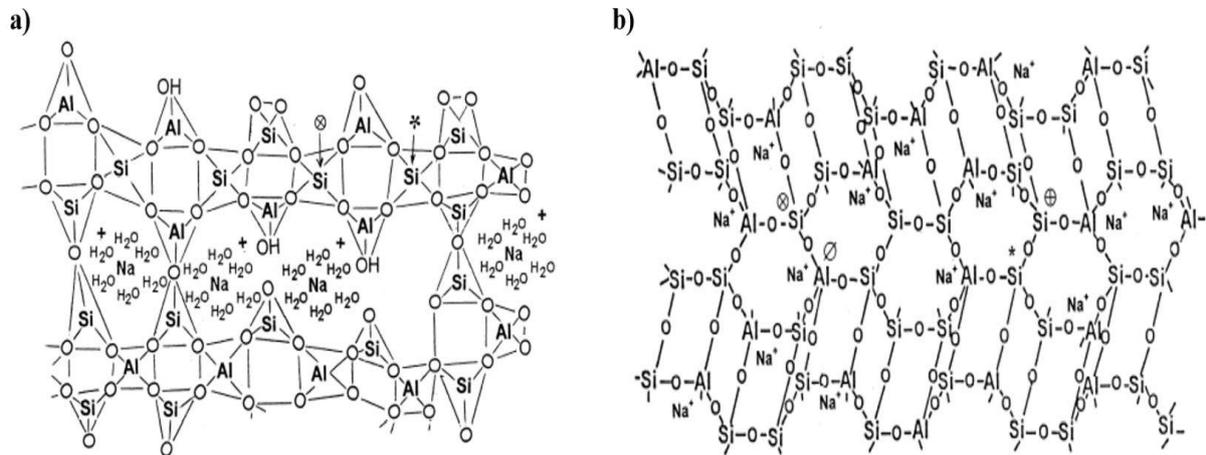


Figure I-9: Structure d'un géopolymère Na-polysialate proposé par Barbosa et al. [49] et b) Structure du réseau tridimensionnel d'un géopolymère K-polysialate proposé par Davidovits. \otimes SiQ4(3Al) ; * ; SiQ4(2Al) ; \oplus SiQ4(1Al) ; \emptyset AlQ4(4Si).

Barbosa et al. [49] ont proposé un modèle différent de la structure sous forme d'un gel géopolymérique. En effet une étude du ^{29}Si via RMN-MAS montre que le gel est saturé en Al c'est-à-dire que tous les Si sont Q₄(3Al). Ainsi les tétraèdres de Si et d'Al se croisent aléatoirement. D'après ce modèle sur la Figure I-9 (a), la structure du gel serait alors bien plus désordonnée que dans le modèle de Davidovits montré sur la Figure I-9 (b), et elle ferait intervenir des cavités dans lesquels se trouvent les cations alcalins hydratés (Na et K) [49].

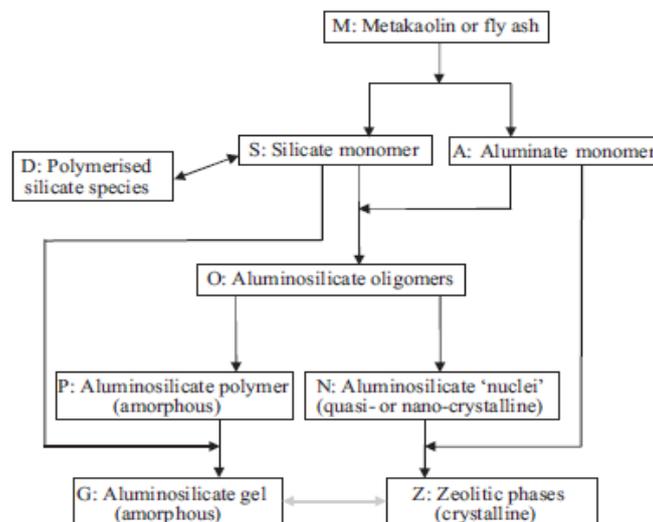


Figure I-10: Schéma de mécanisme réactionnel de la géopolymérisation proposé par van Deventer [54].

Si on rentre dans le détail du mécanisme réactionnel de la géopolymérisation à partir de cendres volantes proposé par van Deventer et al. [54] (Figure I-10), la source d'aluminosilicate après mélange avec la solution alcaline va produire des monomères de silicate et d'aluminate. Les monomères de silicates

peuvent interagir entre eux pour former des oligomères silicatés. Ensuite les monomères de Si et Al interagissent entre eux et forment des oligomères aluminosilicatés (oligo-sialates et oligo-siloxo). Une partie de ces oligomères va se polymériser, formant des polymères aluminosilicatés amorphes, l'autre partie subira une nucléation formant des noyaux d'aluminosilicate (quasi ou nano-cristallin) aboutissant à la formation de zéolithes cristallines. Après durcissement, une partie du gel aluminosilicaté peut se transformer en une phase zéolitique, qui cristallise avec le temps. De grosses simplifications ont été réalisées pour illustrer ce mécanisme. En effet rien n'empêche les polymères silicatés de réagir avec les monomères d'aluminate, ou encore les monomères d'Al ou de Si de participer aux réactions de polymérisation/cristallisation. De plus ce mécanisme ne prend pas en compte les « impuretés », notamment l'action du calcium qui complexifie le mécanisme en fournissant des sites de nucléation supplémentaire pour la précipitation des espèces dissoutes avec par exemple la formation d'hydrates de silicate de calcium ou CSH. Ce processus peut se produire lorsque des laitiers de haut fourneau contenant généralement du CaO sont utilisés comme source d'aluminosilicate.

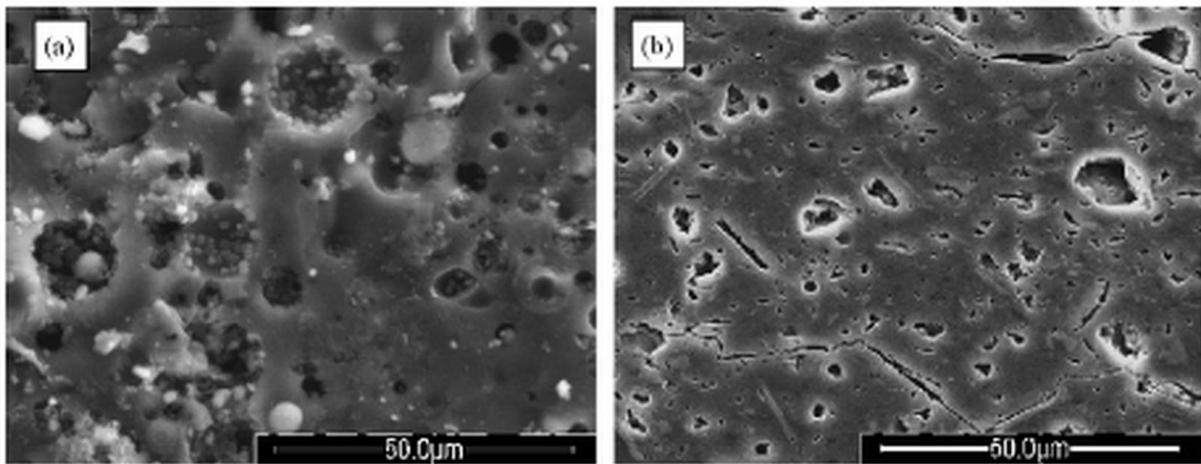


Figure I-11: Image MEB de géopolymères synthétisés avec des cendres volantes (a) et du métakaolin (b). Dans les deux cas le géopolymère a été réalisé avec une solution de silicate de sodium ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2,0$) [54].

Van Deventer et al. [54] ont ainsi comparé les structures des géopolymères synthétisés à partir de cendres volantes et de métakaolin au microscope électronique à balayage. Dans les deux cas présentés sur les Figure I-11 (a) et (b), les sources aluminosilicatées ont été géopolymérisées avec du silicate de sodium ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2,0$). Il semblerait que le géopolymère à base de métakaolin soit plus homogène que celui synthétisé à partir de cendres volantes. En effet on constate que très peu de particules n'ont pas réagi sur la Figure I-11 (b) en comparaison des nombreuses particules sphériques encore présentes sur la Figure I-11 (a) (particules de cendres volantes).

Les cinétiques de géopolymérisation et les propriétés qui en découlent sont donc influencées par plusieurs paramètres dont les principaux sont :

- La composition minéralogique du matériau précurseur (notamment la teneur en kaolin et en impuretés de types calcium).
- La taille des particules ;
- La cristallinité du précurseur (% d'amorphe, quantité d'OH encore présent dans la structure) ;
- Le rapport L/S (solution alcaline/matériaux aluminosilicatés) ;
- La nature de l'activateur : (Na, K)OH, $(\text{Na,K})_2\text{SiO}_3$, sa concentration, mais aussi les différents rapports Si/Na(K), Na(K)/Al.

1.3.4 Les solutions alcalines

De nombreux auteurs ont travaillé sur les paramètres de la solution alcaline. En effet, ils ont fait varier le type d'activateur alcalin (Na, K), sa concentration, la concentration en eau et de silicate soluble dans la solution. L'objectif est d'optimiser la quantité de gel formé puisqu'elle gouverne en partie la résistance à la compression (R_c) du matériau final durci.

1.3.4.1 Le type d'alcalin utilisé dans la solution alcaline

Le type d'alcalin utilisé dans la solution alcaline a une grande importance puisqu'il contrôle en partie la formation de réseau géopolymérique. En effet, cet ion (souvent Na^+ ou K^+) permet de compenser la charge négative de l'aluminium tétracoordonné Al^{3+} dans le réseau du géopolymère et par conséquent de stabiliser la structure géopolymérique. Par ailleurs, toutes les étapes de la géopolymérisation, de la dissolution à la polycondensation, sont impactées par la nature du cation alcalin car la taille du cation ainsi que les caractéristiques de sa sphère d'hydratation vont conditionner, le nombre et la taille des oligomères en solution mais également la structure du réseau poreux du géopolymères et donc ses propriétés mécaniques et de durabilité.

Activer un matériau précurseur avec KOH permet d'obtenir généralement des géopolymères plus résistant mécaniquement [48], [58]. La source aluminosilicatée est potentiellement mieux dissoute en présence d'une source alcaline potassique grâce à son niveau plus élevé d'alcalinité. Mais en réalité, une solution alcaline de type NaOH possède une capacité meilleure à libérer les monomères de Si et Al, la dissolution est plus rapide, les oligomères sont de grande taille, moins nombreux et moins mobile en solution. La taille du cation (Na et K) est un facteur déterminant pour les cinétiques de réaction, notamment à cause de la tendance de K^+ à former en priorité des oligomères de Si de plus petite taille, plus nombreux et plus mobiles en solution ce qui explique la cinétique de réaction plus lente. Ceci joue un rôle d'autant plus important quand des solutions alcalines fortement silicatées sont utilisées notamment K_2SiO_3 . L'utilisation de Na comme cation alcalin induit une meilleure capacité de zéolitisation dans le système géopolymérique, certainement parce qu'il est plus petit que K et a donc une meilleure capacité à migrer à travers le réseau du gel (humide), ou probablement à cause de sa plus grande densité de charge. Cela correspond à une tendance plus élevée du sodium à former des zéolites dans une synthèse hydrothermale ordinaire en comparaison des autres cations alcalins plus lourds K^+ , Rb^+ ou Cs^+ ou bien Li^+ , (le lithium est le plus petit ion utilisable mais le plus fortement hydraté et donc le plus encombrant) [59].

Des liaisons plus fortes, un désordre plus important dans le gel et la formation de pores de plus petite taille peuvent-être la raison pour laquelle les géopolymères synthétisés dans KOH sont mécaniquement plus résistant que ceux formés dans NaOH. Cependant les géopolymères à base de K-feldspath dans KOH craquent après une prise et un durcissement dans une étuve à 40°C pendant 28 jours comme montré par Xu et al. [60]. Ces auteurs ont également montré que pour des aluminosilicates possédant des alcalins dans leur structure (Na, K), une meilleure résistance à la compression du géopolymère pouvait être obtenue quand l'alcalin de la solution alcaline était différent de celui présent dans la structure de l'aluminosilicate de base.

En complément, l'étude de Stein et al. [61] montre des différences importantes de structure poreuse entre les géopolymères synthétisés avec du silicate de potassium et ceux synthétisés avec du silicate de sodium. En effet, les géopolymères synthétisés avec une solution alcaline potassique présentent une surface spécifique supérieure, une taille de pore moyenne plus faible et des pores en plus grand nombre que dans le géopolymères synthétisés avec une solution

alcaline sodique. La Figure I-12 illustre la différence de distribution poreuse entre ces deux types de géopolymère. Il semblerait donc que la nature du cation utilisé influence la connectivité des pores puisque la distribution des K-géopolymères semble plus resserrée (fine) que celles des Na-géopolymères qui présente une distribution plus dispersée.

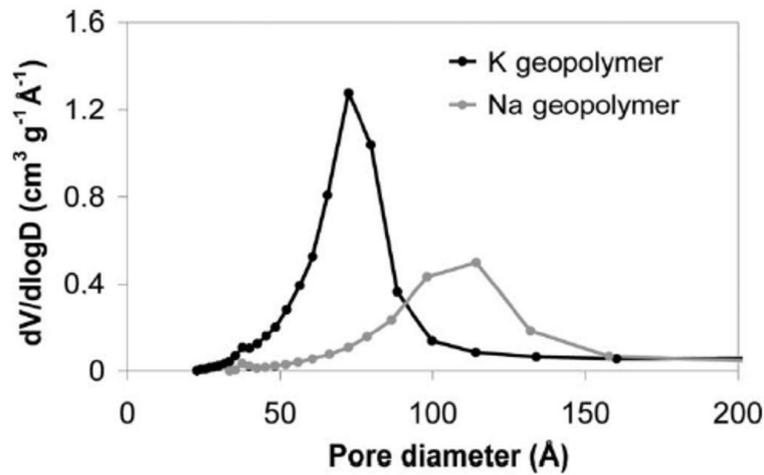


Figure I-12: Distribution de la taille des pores (méthode BJH appliquée sur isotherme d'adsorption d'azote) de Na-géopolymère et K-géopolymère après 6 mois [61].

I.3.4.2 Les ratios Si/Al et Na/Al

L'un des paramètres de formulation le plus important lors de la synthèse d'un géopolymère est le ratio Si/Al puisqu'il conditionne en partie les propriétés à l'état durci du géopolymère. Duxson et al. [50] montre que la distribution porale évolue significativement avec le ratio Si/Al (Figure I-13) et que le volume de pore diminue de 0,21 à 0,08 lorsque que le ratio Si/Al varie de 1,15 à 2,15.

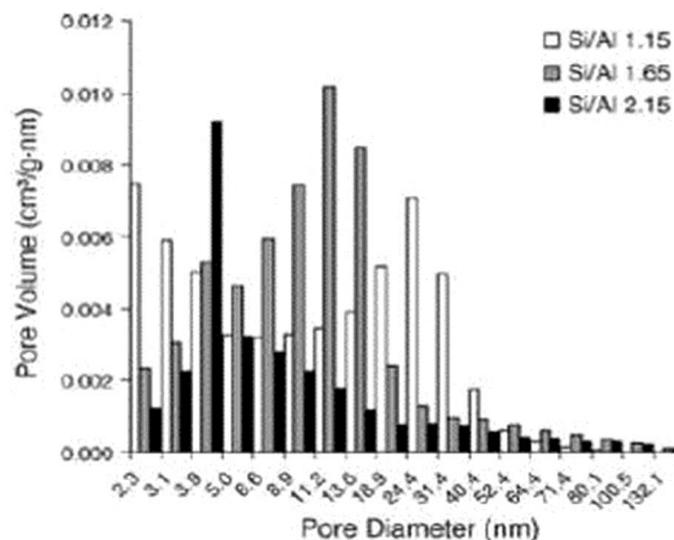


Figure I-13: Distribution du volume de pores des Na-géopolymères en fonction du ratio Si/Al. Ces mesures ont été réalisées à partir des isothermes d'adsorption d'azote (BET) [50].

La distribution se concentre sur les pores les plus petits lorsque le ratio Si/Al est élevé. Une telle distribution peut s'expliquer avec la réorganisation du réseau géopolymérique avant que le durcissement ne gêne l'organisation des pores. En effet les espèces silicatées à l'intérieure de la solution de silicate de sodium contrôle le taux de réorganisation structurale et la densification lors de la géopolymérisation. Une grande mobilité de ces espèces permet une importante réorganisation et densification du gel ce qui facilite l'agrégation des pores. Dans ce cas, la microstructure est constituée de particule de gel dense et de larges pores interconnectés. Lorsque la mobilité des espèces silicatées dans la solution alcaline est réduite, pour un Si/Al élevé, les pores formés sont isolés et de petite taille ce qui réduit la perméabilité du géopolymère une fois durci et donc augmente sa durabilité via la diminution de la pénétration des agents chimiques agressifs pour le matériau.

Duxson et al. [50] ont également relié le ratio Si/Al aux propriétés mécaniques des géopolymères synthétisés avec du métakaolin et du silicate de sodium. Lorsque le ratio Si/Al < 1,4, les pores sont larges et interconnectés. Ils ont observé la présence de précipités qui désorganisent la structure ainsi que des traces de précurseur n'ayant pas réagi. Par conséquent le module d'Young mesuré sur ce type de matériau est faible. Lorsque le ratio Si/Al est supérieur à 1,65, les pores sont plus petits et isolés, la matrice géopolymérique est plus homogène. Le ratio Si/Al = 1,9 permet d'obtenir la meilleure résistance mécanique, grâce notamment à une faible diminution de la porosité. En revanche, au-delà de ce ratio, les propriétés mécaniques se dégradent. En effet, si les liaisons Si-O-Si sont plus nombreuses et permettent normalement de renforcer mécaniquement le matériau, il semblerait que la quantité de métakaolin n'ayant pas réagi soit également plus importante. Ces particules n'ayant pas réagi agissent comme des « points faibles » dans la structure du matériau. Ainsi, la résistance mécanique diminue. Enfin, la prise du géopolymère pour un ratio Si/Al > 1,9 (2,15) serait plus rapide que la prise des mélanges avec un Si/Al plus faible.

Plus tard, Zhang et al. [62] ont fait varier les ratios Si/Al de 1,2 à 2,2 et Na/Al de 0,6 à 1,2, afin d'étudier leur influence sur les propriétés mécaniques du matériau à travers les différentes phases formées au cours du processus de géopolymérisation. Leur étude a permis d'extraire quatre phases différentes à l'intérieur du géopolymère synthétisé, une phase de type « gel », du gel partiellement formé, du métakaolin n'ayant pas réagi ou des cristaux, et les pores. Ces phases possèdent des propriétés mécaniques différentes et les résultats montrent que la fraction « gel » du géopolymère gouverne globalement le comportement mécanique. La résistance mécanique du matériau augmentera avec les ratios molaires Si/Al et Na/Al. Le temps de prise augmente également avec Si/Al, mais diminue lorsque le ratio Na/Al augmente. Les ratios ayant permis l'obtention des meilleures performances mécaniques sont Si/Al = 1,7 et Na/Al = 0,9.

Dans les géopolymères avec un faible ratio Si/Al ou (grande quantité d'Al), un gel riche en Al avec de nombreuses liaisons Si-O-Al est rapidement formé. Cela se traduit par une prise rapide et un développement rapide de la résistance. Quand le ratio Si/Al est élevé, la résistance au jeune âge se développe lentement mais elle peut atteindre une résistance bien plus importante à long terme à cause de la formation lente des liaisons Si-O-Si qui sont plus « fortes » que les liaisons Si-O-Al [62].

1.3.4.3 Le rôle de l'eau dans la géopolymérisation

Le rôle que joue l'eau lors de la géopolymérisation est uniquement celui de milieu réactionnel [63]. L'étape de dissolution des minéraux aluminosilicatés précurseur consomme l'eau présente dans la solution alcaline. En effet, les oligomères (ou poly(sialates)) qui sont les unités de base des géopolymères contiennent de l'eau comme le montre leurs formules $M_p\{(SiO_2)_zAlO_2\}_p.wH_2O$ (w étant le degré d'hydratation). Dans la première étape de la géopolymérisation, on observe la perte d'une faible quantité de cette eau, traduisant une importante transformation des minéraux aluminosilicatés de leur état solide à une phase gel. D'un autre côté, la polymérisation entre aluminates et sialates produit de l'eau. Une importante perte d'eau à un stade avancé de la géopolymérisation indique une importante géopolymérisation entre les espèces Al et Si dissoutes. De plus, la dernière perte d'eau dans le processus de géopolymérisation reflète directement la quantité d'eau encapsulée dans un géopolymère. Cette eau encapsulée peut lier physiquement et chimiquement le réseau du gel dans le géopolymère et augmenter l'ampleur du désordre dans le gel [60].

1.3.5 *Les conditions de cure des matériaux géopolymériques*

Les paramètres de cure après le gâchage sont extrêmement importants et doivent être soigneusement sélectionnés pour que le géopolymère atteigne les propriétés désirées à l'état durci. De nombreuses études ont montrés l'impact de la température, de l'humidité relative et du temps de la cure sur le développement du réseau poreux et donc sur les propriétés mécaniques des géopolymères. Palomo et al. [64] montrent que lorsque la température de cure est élevée (65 à 85 °C) les cinétiques réactionnelles de la géopolymérisation s'accroissent. L'élévation de la température en plus d'accroître la géopolymérisation, accélère également l'évacuation de l'eau à l'issue de la polycondensation, ce qui a un impact sur la porosité et les performances mécaniques du matériau [65]. Soumis à une cure ambiante, les Rc développées par les géopolymères sont plus faibles au jeune âge par rapport au Rc obtenues après une cure à température plus élevée. En revanche, lorsque la température de cure est trop haute, le géopolymère peut fissurer et dans ce cas les propriétés mécaniques se dégradent [66]. La fissuration des géopolymères a également été observée par Mo et al. [67] lors d'un séchage trop rapide pour des températures de cure de 80 et 100°C, notamment à cause d'un retrait excessif. Ce phénomène peut également être observé sur des géopolymères exposés à une humidité relative entre 30 et 70% lors de la cure [68]. Rovnanik [69] a synthétisé de son côté des géopolymères à base de métakaolin et fait varier la température de cure de 10 à 80°C et le temps de cure de 1 à 4h. Les Rc et Rf ont ensuite été testées à diverses échéances, de 1 à 28 jours. Il montre que le temps de cure doit être supérieur à 1h pour que la température ait un réel impact sur les propriétés mécaniques. Par ailleurs la Figure I-14 (a) montre que la cure à température élevée n'a un impact positif sur les Rc qu'au jeune âge. En effet les Rc_{28j} des géopolymères curés à 60 et 80°C pendant 4 heures sont plus faibles que celles des géopolymères curés à 10, 20 ou 40°C. À température ambiante, le réseau poreux semble avoir plus le temps de s'organiser ce qui augmente la Rc. Curer les géopolymères à haute température favorise par contre la formation de pores de grande taille, augmente le volume de pore dans le matériau et diminue sa résistance mécanique.

La quantité et le volume de macropores dans le matériau sont également des paramètres clés du développement de la résistance. Cho et al. [70] ont étudié ces paramètres en fonction du ratio

molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (Ms), du taux de Na_2O et du type de cure appliqué. En considérant les résultats des tests de compression (Rc), plus le volume de macropores est petit, plus la résistance à la compression est importante. Cependant, une concentration trop importante en silicate (Ms = 2,0) peut mener à une diminution de la résistance à cause de l'excès de silicium soluble n'ayant pas réagi. Les meilleures performances mécaniques ont été atteintes pour un ratio $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 1,4, un taux de Na_2O de 8%, une pré-cure à 40°C pendant 24h puis une cure à 90°C pendant 24h. Ces conditions entraînent un faible développement de la macroporosité comme montré sur la Figure I-14 (b) et (c). En revanche, un séchage prolongé (au-delà de 72h) provoque un retrait important impliquant la destruction de la microstructure et la diminution de la résistance à la compression.

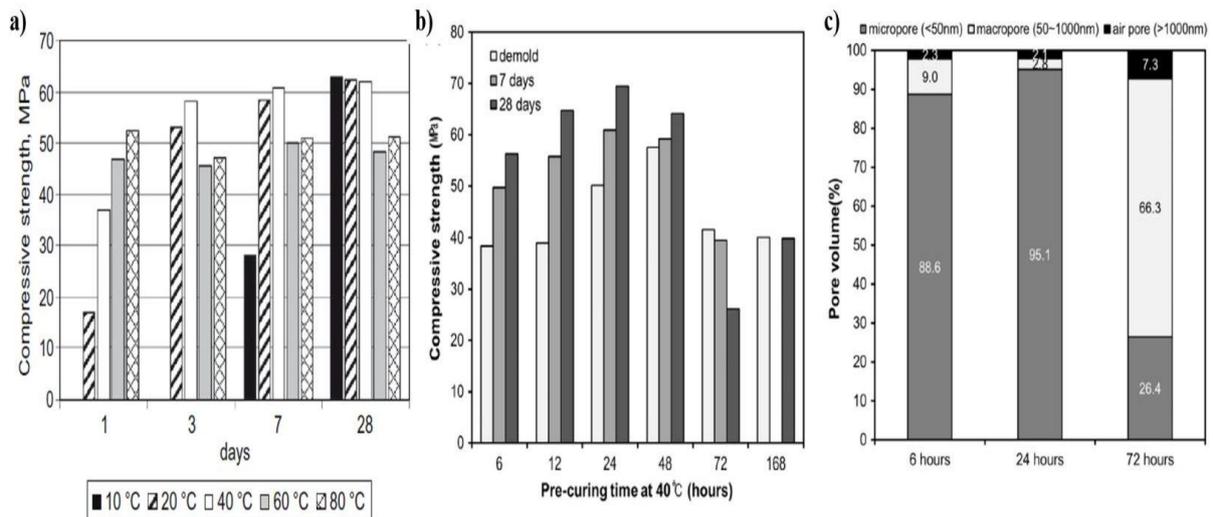


Figure I-14: a) Développement des résistances en compression à diverses échéances de géopolymères à base de métakaolin curés à diverses températures pendant 4h [69]; b) Impact du temps de pré-cure à 40°C sur la Rc à diverses échéances de géopolymères à base de cendre volantes curés 24h à 90°C [70] et c) Impact de la durée de pré-cure à 40°C sur la distribution porale de géopolymères à base de cendre volantes curés pendant 24h à 90°C. Les mesures ont été réalisées à 28 jours [70].

L'étude réalisée par Steins et al. [61] permet d'apprécier de son côté l'influence du temps sur la porosité de géopolymères synthétisés avec du métakaolin et du silicate de sodium ou du silicate de potassium. En effet, le **Erreur ! Référence non valide pour un signet.** montre que peu importe le type d'alcalin utilisé dans la solution alcaline silicatée, la surface spécifique et le volume des pores diminue significativement entre 3 jours et 6 mois.

Tableau I-1: Surface spécifique, diamètre et volume de pore mesurés par adsorption d'azote sur des géopolymères Na et K à différentes échéances (soit 3, 7, 14 jours et 6 mois) [61].

Temps	Na-géopolymères			K-géopolymères		
	S_{BET} (m^2/g)	D_{pore} (Å)	V_{pore} (cm^3/g)	S_{BET} (m^2/g)	D_{pore} (Å)	V_{pore} (cm^3/g)
3 jours	62	112	0,23	155	62	0,34
7 jours	59	102	0,19	145	60	0,30
14 jours	54	102	0,18	123	65	0,28
6 mois	36	107	0,13	106	73	0,26

Cette étude a également montrée grâce à l'analyse SANS (Small-Angle Neutron Scattering) sur ces géopolymères plongés dans l'eau et le deutérium à 1 et 6 mois que la porosité des géopolymères se refermait avec le temps. Si la porosité est ouverte, le deutérium pénètre dans la porosité, en revanche si elle est fermée, le deutérium n'y a pas accès.

1.3.6 *Les géopolymères illitiques*

Il existe une littérature abondante sur les géopolymères synthétisés à partir de métakaolin ou de cendres volantes cependant peu de travaux de recherche sont dédiés à la géopolymérisation d'autres sources argileuses comme l'illite ou les argiles TOT en général. La nature de ces travaux est souvent exploratoire, et peu de similitudes apparaissent entre les protocoles de fabrication.

Concrètement, les résultats de la littérature résumés dans le Tableau I-2 montrent que la géopolymérisation de précurseur illitique est possible.

En effet, MacKenzie et al. [33] démontrent la faisabilité d'un géopolymère synthétisé avec de la pyrophyllite (TOT) activée thermiquement à 800°C puis mécano-chimiquement. La structure TOT a été totalement détruite à l'issue du broyage. L'apparition de $\text{Al}^{(IV)}$ et $\text{Al}^{(V)}$ en plus de $\text{Al}^{(VI)}$ a été observée par RMN de ^{27}Al comme lors de la formation de la métakaolinite par simple activation thermique. Le précurseur à base de pyrophyllite activée a été mélangé à une solution de silicate de sodium avec un ratio massique (Liquide/Solide) L/S = 2,0. Le matériau à l'état frais a subi une cure de 24h à 60°C. Les analyses RMN du ^{29}Si et ^{27}Al ont confirmé la formation d'un réseau géopolymérique cependant les performances mécaniques de ce type de matériaux n'ont pas été mesurées.

Buchwald et al. [71] ont synthétisé un géopolymère à base d'illite/smectite (environ 70% du matériau précurseur). Le précurseur a été préalablement activé thermiquement à 850°C. Une solution silicatée composée à 10% de NaOH a été mélangée à l'illite calcinée avec un ratio L/S (liquide/solide) égal à 0,41. La synthèse a été réalisée à 60°C pour accélérer la dissolution. Après 20h de séchage à 20°C, les échantillons ($1 \times 1 \times 6 \text{ cm}^3$) sont démoulés puis curés pendant 7j à 60°C à 100%hr (humidité relative), puis 3h à 80°C (100%hr). Enfin, ils ont subi un dernier séchage pendant 24h à 40°C. Au bout des 9 jours de séchage, les échantillons sont testés en compression et présentent une Rc égale à 13 MPa.

Seiffarth et al. [72] réussissent de leur côté à synthétiser un géopolymère illitique avec de bonnes performances mécaniques. Trois précurseurs illitiques ont été étudiés et deux d'entre eux, IL1 et IL2 sont constitués à 38% d'illite. La particularité d'IL2 est de contenir en plus 11% de kaolinite. Le troisième échantillon noté SM possède 28% d'illite, 29% d'illite/smectite interstratifiée et 13% de kaolinite. Le reste des minéraux constitutifs de ces précurseurs sont le quartz (25 à 37%) et des feldspaths (2,0 à 13,9%). Les feldspaths sont ajoutés afin d'obtenir un ratio minéraux argileux/non argileux = 0,5. Les meilleures performances mécaniques ont été obtenues lorsque les précurseurs ont été calcinés à 850°C sous atmosphère réductrice. Les géopolymères ont été synthétisés avec du silicate de sodium ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 0,31$) et le L/S de la synthèse = 0,44. Les éprouvettes ont été curées 7 jours à 25°C (85%hr) puis 3 jours à 40°C (55%hr). Les résistances à la flexion trois points à 28j obtenues sont très prometteuses avec 10 MPa pour SM, 8,0 MPa pour IL1 et 6,0 MPa pour IL2.

Grase et al. [73] ont synthétisé des géopolymères à base d'illite issue des argiles grises et rouges de Liepas, extraite par sédimentation. Cette illite (100% de la partie solide) a été mélangée à une solution de NaOH (4M) puis curée 3 jours à 60°C puis à 100°C pendant 4 jours supplémentaires pour obtenir les meilleures performances. Selon cette méthode le géopolymère à base d'illite issue des argiles grises de Liepas a obtenu une Rc de 32MPa à 7j et celle issue des argiles rouges du Liepas, une Rc de 29MPa à 7 jours.

D'autres auteurs soit Dietel et al. [74] ont synthétisé un géopolymère dont le précurseur est de l'argile de Friedland composée à 30% d'illite. L'argile illitique a été calcinée à 875°C pendant 3h puis mélangée

à une solution de KOH (5M) avec un ratio L/S = 0,5. Les échantillons ont été curés 180j à 50°C (90%hr) puis testés en compression. Les géopolymères ont présenté une Rc à 180j égale à 20MPa. Hu et al. [75] ont également travaillé avec l'argile de Friedland. Ils l'ont calcinée à 850°C puis broyée pendant 2h avec un broyeur planétaire à billes d'agate pour augmenter la surface spécifique des grains. Plusieurs proportions de gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$ ont été mélangées au précurseur pour augmenter la proportion de gel créé lors de la géopolymérisation. La meilleure Rc obtenue à 28j est de 45MPa pour une cure à 50°C d'un mélange d'argile calcinée avec 10% de gibbsite et une solution de KOH (6 M), pour un ratio L/S = 0,5.

Plus récemment, des études sur la synthèse de liant alcali-activé à base d'argillite ont été réalisées. Dans un premier temps, Gharzouni et al. [76] ont montré la faisabilité de la synthèse d'un géopolymère durci à partir d'argillite calcinée à 750°C et d'une solution alcaline potassique (Si/K = 0,5). La géopolymérisation est rendu possible par la déshydroxylation totale des minéraux argileux (illite, illite/smectite, kaolinite, et chlorite) lors de la calcination en four rotatif à 750°C, les 26wt% de carbonates dans le précurseur sont également totalement décomposés. La RMN de l' ^{27}Al montre une transformation totale de l' $\text{Al}^{\text{(VI)}}$ en $\text{Al}^{\text{(IV)}}$. En revanche cette transformation n'est pas totale lors d'une calcination flash. Dupuy et al [77] synthétisent par la suite plusieurs géopolymères avec ce même type de précurseur et une solution de silicate de potassium (Si/K = 0,58). La cure est réalisée à température ambiante pendant 7 jours. Ils montrent que la conception de matériau alcali activé avec ce précurseur est possible dès qu'il y a au moins 25wt% d'argillite calcinée dans les précurseurs. Les meilleures résistances à la compression (16 MPa) sont atteintes lorsque la totalité du précurseur est calcinée.

Les résultats de la littérature du Tableau I-2 montrent que la géopolymérisation à base d'illite est possible mais elle ne permet pas d'atteindre de très hautes performances mécaniques. Si une addition de gibbsite est envisagée par certains, le couplage de l'activation mécano-chimique à l'activation thermique au-delà de 800°C semble pouvoir améliorer la déshydroxylation de l'illite, sa réactivité et donc les performances mécaniques des géopolymères synthétisés.

Tableau I-2: Essais de géopolymérisation de précurseurs illitiques; A: ankérite; Ch: chlorite; F: feldspaths; I: illite; K: kaolinite; M: muscovite; Mtm: montmorillonite; Q: quartz; Sm: smectite.

Auteurs	Précurseur	Activation	Solution alcaline	Addition	Cure	Performances
MacKenzie et al [33]	Pyrophyllite	800°C – 24h Broyage 60h – 400 tr/min – B/P = 50	Na ₂ SiO ₃ L/S=2,0	-	24h - 60°C	-
Buchwald et al [71]	70% (I/M – I/Mtm-Mtm-K-Ch) + 25% Q + F	Calcination 850°C – 1h	NaOH (6M) L/S = 0,41	-	7j - 60°C (100%hr) 3h - 80°C (100%hr) 24h - 40°C	Rc = 13 MPa (après cure)
Seiffarth et al [72]	SM (28% I/M – 29% Sm/I-Sm - 13% K – 2% Ch) +25% Q +2% F	850°C – 30 min Atm Réductrice Broyage 4 min 700 tr/min	Na ₂ SiO ₃ (Na ₂ O/SiO ₃ = 0,31)	Feldspaths (minéraux argileux/non- argileux = 0,5)	7j – 25°C (85%hr) 3h – 40°C (55%hr)	Rf = 10 MPa (après cure)
	IL1 (37,8% I/M - 2,5 % K – 5,2% Ch) +36,8% Q + 3,8% A + 13,9% F					Rf = 8 MPa (après cure)
	IL2 (38,0% I/M – 11,0% K – 6,5% Ch) + 33,5% Q + 11,0% F					Rf = 6 MPa (après cure)
Grase et al [73]	Liepas Devonian Grey Clay Dust: 25,1% Clay: 73,5% (I – K – Q – Orthoclase)	Fraction Ø<50µm	NaOH (4M)	-	3j - 60°C 4j - 100°C	Rc = 32MPa (après cure)
	Liepas Devonian Red clay Dust: 29,9% Clay: 47,8% (I – K – Q – Orthoclase)					Rc = 29 MPa (après cure)
Dietel et al [74]	Argile de Friedland 30% I/Sm – 19,8% I/M – 11,8% K – 3,6% Ch	875°C – 3h	KOH (5M) L/S = 0,5	-	180 j – 50°C (90%hr)	Rc = 20 MPa (après cure)
Hu et al [75]	+ autres (Q, F, ect)	850°C – 1h Broyage 2h	KOH (6M) L/S = 0,5	Gibbsite -10wt%	28 j – 50°C	Rc = 45 MPa (après cure)
Dupuy et al [77]	(COx)Argilite 52% (I/Sm – I – K – Ch) 26% Carbonates + 17% Q	750°C	K ₂ SiO ₃ (Si/K=0,58)	-	7j – 20°C	Rc _{28j} = 16MPa

I.4 Les propriétés des géopolymères

Parmi les nombreuses applications visées par les études dédiées aux géopolymères, comme l'enrobage de déchets municipaux [48], [78]–[81], l'immobilisation de déchets radioactifs [82] ou même la conception d'adhésifs [83], c'est la valorisation sous forme de matériau de construction avec des performances très spécifiques qui retiennent le plus souvent l'attention. Parmi ces performances, la résistance aux températures élevées, la résistance au feu ou aux agressions chimiques seront abordées plus spécifiquement dans cette thèse.

I.4.1 Résistance au feu

De nombreux auteurs ont étudiés le comportement à haute température des géopolymères, avec un précurseur aluminosilicaté de type métakaolin [84]–[90], cendres volantes [89], [91]–[94] ou un mélange des deux [95], [96].

Lors de leurs études sur le comportement thermique des géopolymères à base de métakaolin, Duxson et al. [84], [87] expliquent que les déformations observées en fonction de la température peuvent être décrites à l'aide de quatre régions. Dans la Région I, l'eau libre s'évapore, le retrait est très léger voire inexistant. Le retrait est initié dans la Région II avec une perte de masse rapide. Le retrait dans cette région augmente en fonction de la quantité d'eau du géopolymère et de la diminution du ratio Si/Al. La perte de masse et le retrait sont progressifs dans la Région III à cause de la déshydroxylation de la matrice géopolymérique. Dans la Région IV, une densification par frittage accompagnée d'une perte de masse très faible est observée. Par ailleurs, la température de densification de la matrice diminue lorsque le L/S augmente à cause de l'incorporation incomplète de l'aluminium du métakaolin engendrant la présence de cation Na^+ libre agissant comme fondant sur la matrice. Cette séparation du comportement thermique des géopolymères est reprise et complétée par Rickard et al. [93] qui observent un comportement thermique différent pour les géopolymère à base de cendre volantes et ajoutent les régions V et VI comme le montre la Figure I-15. Les différences observées sont dues aux impuretés contenues dans les cendres volantes, soit 20wt% de Quartz (α) dont la transformation en Quartz (β) à 573°C engendre une légère expansion. Les plages de température, les phénomènes intervenant pour chaque plage et les paramètres les influençant, pour chaque région sont présentés dans le Tableau I-3.

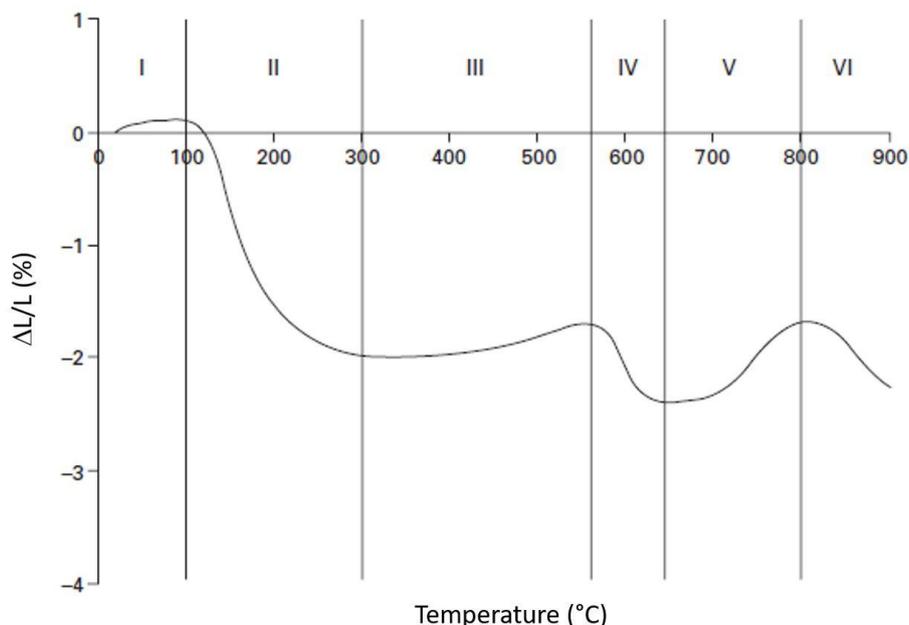


Figure I-15: Expansion thermique mesurée par dilatométrie sur un géopolymère à base de cendres volantes ($\text{Si}/\text{Al}=2,3$ et $w/c=0,2$ [97]).

Tableau I-3: Comportement thermique caractéristique (retrait/expansion) des géopolymères [97].

Région	Température (°C)	Description	Effet	Facteurs impactant
I	0-150	Déshydratation de l'eau adsorbée	Légère expansion	Module d'Young. Taux de chauffe.
II	100-300	Déshydratation de l'eau libre	Retrait significatif	Teneur en eau. Taux de chauffe
III	250-600	Déshydroxylation	Retrait léger	Quantité de groupement hydroxyle et d'eau chimiquement liée
IV	550-900	Densification par frittage visqueux	Retrait significatif	Teneur en eau résiduelle. Ratio Si/Al
V	>T° densification	Cristallisation dans la pâte de géopolymère Expansion due à la fissuration	Expansion modérée	Ratios compositionnels (Si/Al et Al/Na) Concentration et type d'impuretés
VI	>T° densification	Densification supplémentaire	Retrait important	Ratios compositionnels

Subaer et al. [86] observent le même phénomène d'expansion à 573°C lors de l'introduction de quartz dans une matrice géopolymérique à bases de métakaolin (Na-PPS) qui sur pâte pure montre une stabilité dimensionnelle jusqu'à 800°C (le quartz est ajouté pour former des mortiers). L'introduction de quartz (α) même s'il réduit le retrait, limite donc la température d'utilisation des géopolymère à cause de la transition $\alpha \rightarrow \beta$ du quartz engendrant une variation du volume des grains de 0,8%. La différence de comportement thermique entre le quartz qui gonfle et la matrice qui se contracte lors de sa déshydroxylation fragilise la structure (possible microfissuration).

Plusieurs facteurs impactent le comportement thermique des géopolymères. Il est donc nécessaire de sélectionner attentivement les paramètres de formulation et la composition des géopolymères lorsqu'une application à haute température est visée. En effet, que l'on utilise des cendres volantes ou du métakaolin comme source silicatée, le cation devant être utilisé dans la solution alcaline semble être le potassium. Bakharev et al [91] montrent que la Rc des K-géopolymères à base de cendres volantes augmente jusqu'à 1000°C avant de diminuer. La matrice est dans ce cas toujours amorphe aux rayons X et la taille moyenne des pores reste faible. En revanche, la Rc des Na-géopolymères diminue à 800°C à cause de l'augmentation de la taille des pores et de la cristallisation de feldspath. L'augmentation des Rc à haute température lors de l'utilisation de K dans la synthèse de géopolymère à base de métakaolin est également observée par Kong et al. [90]. Lorsque la source aluminosilicatée est le métakaolin, peu importe, l'alcalin utilisé, la cristallisation est inévitable à haute température. Duxson et al. [84], [88] mais également Rahier et al. [85] décrivent une matrice plus complexe lorsque le potassium est utilisé puisque deux phases cristallisent à 1000°C, soit la Leucite (KAlSi_2O_6) et la Kaliophilite (KAlSiO_4) tandis que seule la néphéline ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$) cristallise lorsque Na est utilisé. Ils montrent que K réduit le retrait thermique grâce à une densification de la matrice et au frittage qui diminue le diamètre moyen des pores lors de la déshydroxylation. Par ailleurs, l'impact du type d'alcalin et d'autant plus important lorsque le ratio Si/Al $\leq 1,65$.

De plus le ratio Si/Al a également un impact sur le comportement thermique puisque plus il est élevé plus le retrait engendré par la déformation capillaire lors de la déshydroxylation et le frittage est important. En revanche un ratio Si/Al élevé diminue la température de densification à cause de l'incorporation incomplète d'aluminium dans le réseau géopolymérique (sous forme de particules de métakaolin non-réagi) laissant des cations Na^+ libres dans la matrice qui agissent alors comme fondant un [87]. La quantité de phase cristallisant à haute température diminue lorsque le ratio Si/Al augmente

[88]. Kong et al [90] montrent que la perte de Rc des géopolymère à base de métakaolin à 800°C est plus faible lorsque le ratio Si/Al > 1,5 grâce au frittage des particules riches en silicium n'ayant pas réagi.

Une étude comparative du comportement à haute température de géopolymères réalisés à base de cendres volantes (CV) et de métakaolin (MK) par Kong et al. [89] montre que la Rc des CV-géopolymères augmente à 800°C tandis que celle des MK-géopolymères diminue. En effet les CV-géopolymères possèdent une quantité plus importante de micropores facilitant l'évacuation des molécules d'eau lors de l'augmentation de la température, limitant les dommages sur la matrice. Par ailleurs le frittage des particules de CV n'ayant pas réagi contribue également à l'augmentation de la Rc à 800°C. De plus la demande en eau du métakaolin étant significativement plus élevée que celle des cendres volantes, la teneur en eau des MK-géopolymères est bien plus élevée ce qui génère un stress plus important sur la matrice lors de la déshydratation et de la déshydroxylation.

Par ailleurs, l'ajout de granulats porte souvent préjudice à la résistance mécanique de la matrice géopolymérique à haute température comme l'a montré Subaer et al. [86] précédemment avec l'addition de quartz. Kong et al. [92] ajoute d'autres types d'agrégats grossiers avec un gonflement raisonnable avec la température, soit du basalte et des laitiers de haut fourneau. L'étude montre que lorsque la Rc de la pâte de géopolymère à base de cendres volantes augmente de 53% à 800°C, celle du mortier diminue de 65% à cause du gonflement des agrégats parallèlement à la contraction de la matrice géopolymérique. Lorsque les éléments ajoutés dans la matrice géopolymérique présentent un comportement thermique stable, les performances peuvent être significativement améliorées. He et al. [98] ont conçu un géopolymère avec du métakaolin et du silicate de potassium, renforcé avec des fibres de carbone. La résistance à la flexion initiale a augmentée de 76% à 1100°C pour la meilleure formule ($R_f = 234,2$ MPa). L'augmentation de la R_f est attribuée à la densification de la matrice, la cristallisation de nouvelle phase et l'amélioration de l'interface fibre/matrice. La R_f se dégrade significativement à 1400°C à cause de la dégradation des fibres, de la fusion de la matrice et de la dissolution des phases cristallines.

Enfin, le comportement à l'écaillage d'un béton de géopolymère dont la source aluminosilicatée est composée de 50% de métakaolin et 50% de cendre volantes a été étudié et comparé au comportement des bétons classiques à base de ciment portland (OPC) [95], [96]. Plusieurs tests ont été réalisés en fonction de la résistance des matériaux synthétisés, de leur teneur en eau et du taux de chauffe (5, 8 et 12°C/min). Les températures testées sont 100, 300, 400, 500, 600 et 700°C. Lorsque la température cible est atteinte, les éprouvettes restent exposées à cette température 3h avant un refroidissement naturel. Les bétons de géopolymères ont montré globalement une meilleure résistance à l'écaillage que les bétons ordinaires. En effet le réseau poreux très connecté des géopolymères, facilite l'évacuation de l'eau ce qui limite les dommages sur la structure de la matrice lors de la déshydratation. Par ailleurs, la dégradation des performances mécaniques à haute température est moins importante que celle des bétons ordinaires à cause de la décomposition des hydrates cimentaires tels que les CSH au-delà de 500°C dans la pâte de ciment hydraulique.

1.4.2 Résistance aux attaques acides

Les matrices géopolymériques sont connues pour leur très bonne résistance en condition acide. L'utilisation de ce type de matériau peut être préconisée dans des environnements particulièrement agressifs comme les conduites d'eaux usées, les usines de traitements des eaux, l'industrie agroalimentaire ou minière, les fosses à lisiers ou les bassins de traitement d'effluents industriels. Il n'existe pas de norme pour tester la résistance d'un matériau en condition acide c'est pourquoi les protocoles utilisés dans la littérature sont souvent très différents.

Song et al. [99] ont étudiés la résistance à l'acide sulfurique (10%) de béton de géopolymère à base de cendres volantes. Ils ont montrés que l'attaque acide de la matrice géopolymérique est contrôlée par un

mécanisme de diffusion suivant l'équation (I-15) où d correspond à la profondeur de diffusion de l'acide sulfurique en (mm) et t le temps d'immersion des échantillons (jours).

$$d = 1,35 \times \sqrt{t} \quad (I-15)$$

La majorité du Na et de l'Al du géopolymère attaqué a été lixiviée cependant les images MEB montrent que la matrice géopolymérique de la zone corrodée semble toujours assumer son rôle de liant avec des interfaces agrégats/matrice de bonne qualité. Par ailleurs les analyses par spectroscopie infrarouge (IRTF) ont montré un déplacement de la bande correspondant à la vibration de la liaison ν -Si-O-T (T = Si ou Al) à 1050 cm^{-1} vers les hautes fréquences ce qui confirme une modification de la liaison par lixiviation de l'aluminium et du sodium.

Allahverdi et al. [100] ont étudié le mécanisme de corrosion dans l'acide sulfurique (pH = 1) de géopolymères synthétisés avec un précurseur constitué de 50% de cendres volantes (classe F) et 50% de laitiers (GGBFS) avec une solution de silicate de sodium. Ils expliquent que la corrosion de la matrice s'effectue en deux temps :

- La première étape concerne l'échange du cation compensateur de charge (Na^+ ou Ca^{2+}) du réseau aluminosilicaté par un proton H^+ ou H_3O^+ présent dans la solution par l'intermédiaire d'une attaque électrophile du proton sur les liaisons sialate Si-O-Al et siloxo- Si-O-Si. La réaction s'achève par l'éjection d'un tétraèdre d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ du réseau aluminosilicaté.
- La seconde étape engendre la formation de cristaux de gypse. En effet les cations Ca^{2+} qui sont contenus dans le précurseur vont diffuser dans la solution acide jusqu'à ce qu'ils réagissent avec des ions sulfates SO_4^{2-} pour former des cristaux de gypse qui vont se déposer dans la couche corrodée comme montré sur la Figure I-16 (b). Les auteurs expliquent que le dépôt de gypse forme une couche protectrice observée sur la Figure I-16 (c) inhibant la destruction totale de l'éprouvette. Le dépôt de gypse ne se fait pas de façon homogène mais en couche parallèle. En effet les profils EDX de l'Al, Si, S et Ca sur la Figure I-16 (a), laissent supposer que la couche corrodée (à gauche) est constituée d'une matrice homogène (Al + Si) séparée par des couches de gypse (Ca + S). À 90 jours d'immersion il n'y a pas de desquamation, la couche corrodée adhère bien à la partie saine de l'éprouvette cependant l'expansion du matériau atteint 7%.

Bakharev et al [101] ont étudié la résistance en condition acide de trois types de géopolymères à base de cendres volantes (Classe F) synthétisés avec du NaOH, un mélange KOH/NaOH et du silicate de sodium pour le troisième géopolymère. Les géopolymères ont été immergés dans de l'acide acétique (5%) et de l'acide sulfurique (5%) jusqu'à 150 jours tout comme les éprouvettes de pâte de ciment Portland classique auxquelles elles sont comparées. Le géopolymère synthétisé avec NaOH est le plus durable en condition en acide car la structure de ce matériau est plus ordonnée et possède le diamètre de pore moyen le plus faible. L'ajout de potassium augmente cette taille de pore moyen et l'ajout de silicate de sodium engendre la formation d'un réseau plus amorphe moins stable en condition acide. D'après les analyses IRTF sur les géopolymères, le mécanisme de détérioration est lié à la dépolymérisation du réseau aluminosilicaté. Dans un premier temps, les cations K^+ et Na^+ sont remplacés par H^+ et H_3O^+ , puis s'amorce la désalumination du réseau et enfin la libération d'acide silicique qui va se condenser en polymère siliceux suite à la sursaturation de la solution. La formation de polymères siliceux et de zéolites engendre la diminution de la Rc.

Plus récemment, Purbasari et al [102] ont comparé la résistance en condition acide de mortier de géopolymère dont le précurseur est un mélange 95:5 de résidu de bambou et de kaolin calciné et celle d'un mortier de ciment Portland. Les éprouvettes ont été immergées dans de l'acide sulfurique concentré à 5% jusqu'à 6 semaines. Les géopolymères démontrent de meilleures performances par rapport aux mortiers à base d'OPC, qu'il s'agisse de la perte de masse (PM) ou de la réduction de la Rc. En effet la PM des éprouvettes d'OPC atteint 5,1% à 6 semaines tandis que celle des mortiers géopolymériques atteint 3,4%. La chute de Rc des mortiers OPC s'élève à 23,8% quand celle des mortiers GP atteint seulement 4,5%.

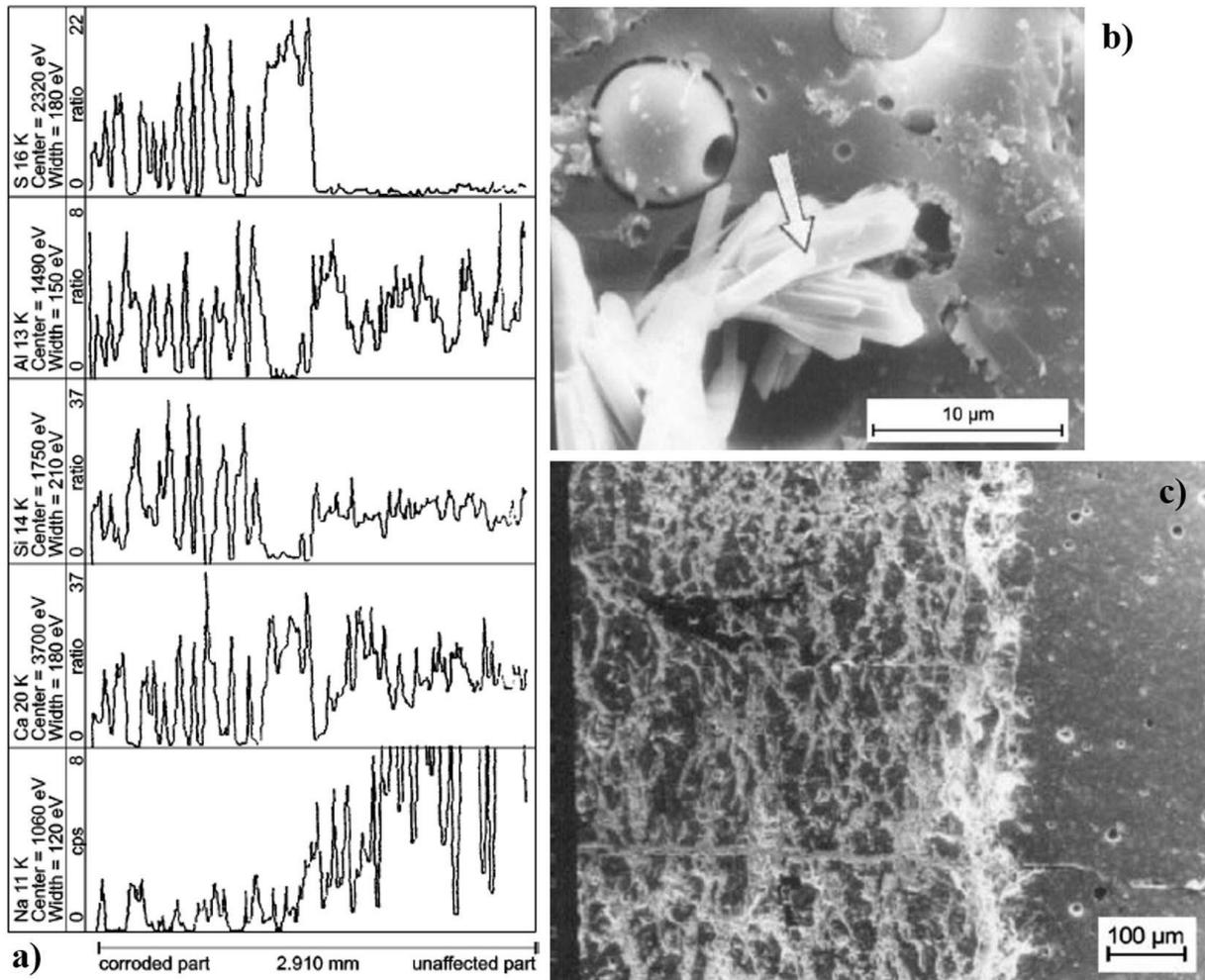


Figure I-16: a) Analyse EDX d'un échantillon de pâte de géopolymère en coupe allant d'une zone superficielle corrodée à gauche vers une zone saine du géopolymère à droite; b) Dépôt de cristaux de gypse dans la couche corrodée près de la partie non-affectée par l'attaque acide dans H_2SO_4 du géopolymère ; c) Couche corrodée de l'échantillon de géopolymère (zone blanche à gauche). L'échantillon a été analysé après 60 jours d'immersion dans H_2SO_4 (pH=1)[100].

II Matériaux et méthodes

La première partie de ce chapitre est dédiée à la description des matériaux précurseurs et des solutions alcalines silicatées utilisés dans cette thèse pour la synthèse des géopolymères. Le processus d'activation des précurseurs et de géopolymérisation sera expliqué dans une seconde partie. La description des méthodes de caractérisation pour analyser l'impact du processus d'activation sur les précurseurs ainsi que l'influence des paramètres de formulation sur les propriétés des géopolymères synthétisés (pâtes et mortiers durcis) seront abordées en dernier lieu.

II.1 Matériaux

II.1.1 *L'argile Verte de Romainville (AV)*

La formulation d'un géopolymère à base d'argile illitique est étudiée dans cette thèse. Aussi, le matériau choisi comme précurseur aluminosilicaté lors de la synthèse des géopolymères est l'argile verte de Romainville. Ce matériau argileux naturel est issu d'une couche géologique du bassin parisien dont la composante argileuse majoritaire est l'illite. L'argile verte de Romainville sera nommée AV dans la suite du manuscrit.

Deux lots ont été utilisés pour la réalisation des essais. En effet, considérant les quantités importantes de matériaux nécessaires pour la seconde partie du travail de thèse, l'approvisionnement initial en argile verte s'est avéré insuffisant. Le premier lot (1AV) provient d'un prélèvement datant de 2007 sur le site secondaire du gisement principal de l'entreprise PLACO (ce lot a été étudié par Makki (2009) [103]). Le second lot (2AV) a été prélevé en 2019 à Champs-sur-Marne (77420) sur l'un des chantiers d'extension des lignes de métro du Grand Paris. Les deux matériaux proviennent des couches profondes (au-delà de 1m voire plus de 10m ce qui limite les contaminations anthropiques et la présence de matière organique). Le travail sur 2 lots a compliqué dans une certaine mesure la présentation des résultats compte tenu de la variabilité qui peut apparaître entre les deux lots. Une comparaison de leur caractéristique permet cependant de montrer leur forte similitude.

Tableau II-1: Tableau des caractéristiques physico-chimique de l'Argile Verte 2007 (1AV).

Caractéristiques des échantillons intacts	Argile verte de Romainville 2007
Couleur	Verte avec des taches jaunes
Teneur en eau initiale w (%)	27
Masse volumique ρ (g/cm³)	2,02
Limite de liquidité w_L (-)	76
Limite de plasticité w_P (-)	37
Indice de plasticité I_P	39
Valeur de bleu V_{bs} (g/100g)	9,5
Fraction fine $C_{80\mu m}$ (%)	98,6
Fraction argileuse $C_{2\mu m}$ (%)	78,3
Capacité d'échange cationique CEC	39,5
Teneur en matière organique C_{MO} (%)	0,88
Surface spécifique BET (m²/g)	3,02

Les caractéristiques physicochimiques et géotechniques du lot 1 sont données pour informations dans le Tableau II-1 [103]. Parmi ces caractéristiques, la minéralogie des matériaux est un paramètre déterminant pour notre étude. Elle est comparée pour les deux lots testés dans le Tableau II-2.

On remarque ainsi certaines différences minéralogiques pouvant avoir un impact sur la réactivité de 2 lots d'AV lors de l'activation des matériaux avant géopolymérisation. En effet si la quantité d'argile est équivalente (61 – 62% respectivement pour le lot 1 et 2), les proportions d'illite et de montmorillonite sont différentes. Or la montmorillonite réagit thermiquement différemment de l'illite [14], [16], [104], [105] et sa capacité à se dissoudre en milieu alcalin est également plus grande [106], [107]. De plus le lot n°2 contient plus de carbonates (calcite et dolomite), 13% contre 9% dans le lot n°1. La présence de carbonates est un paramètre important à observer car après calcination, de la chaux vive CaO et un oxyde de magnésium en présence de dolomite peuvent se former. La présence de ces composés peut engendrer l'inclusion des éléments Ca et Mg dans le gel des géopolymères synthétisés en formant des liaisons (-Si-O-Ca- ou -Si-O-Mg-) [77], [108]. Une description plus précise de ces différences minéralogiques en fonction de la méthode d'activation ainsi que leur impact sur la réactivité du précurseur sera donnée dans le chapitre III.

Tableau II-2: Caractérisation minéralogique des 2 lots d'argile verte. Am : amorphe, Q : quartz, I/M : illite/muscovite, Mtm : montmorillonite, K/Ch: kaolinite/chlorite, F: feldspath, D: diopside, C: carbonates et A: anatase.

	Am	Q	I/M	Mtm	K/Ch	F	D	C	A
1AV (%)	1	22	53	6	2	7	0	8	1
2AV (%)	3	20	37	15	0	9	2	13	1

Le premier lot (1AV) a été utilisé pour l'étude du processus d'activation du précurseur argileux mais également pour observer l'influence des différents paramètres de formulation sur les pâtes de géopolymères (chapitres 3 et 4) tandis que le lot n°2 a été exclusivement utilisé pour les essais sur mortier (chapitre 5).

II.1.2 Autres matériaux argileux

- La marne bleue d'Argenteuil (MB)

Afin d'étudier l'influence du taux carbonate dans les matériaux précurseurs sur la géopolymérisation, d'autres matériaux illitiques ont été étudiés. La marne bleue d'Argenteuil notée MB, dont les caractéristiques physico-chimiques sont présentées dans le Tableau II-3 a également été prélevée sur le site du gisement secondaire de l'entreprise PLACO. Ce lot étudié dans la thèse de Makki en 2009 [103] a été prélevé en 2008.

Tableau II-3; Caractéristiques physico-chimiques de la marne bleue d'Argenteuil (MB)[103].

Caractéristiques des échantillons intacts	Marne bleue d'Argenteuil 2008
Couleur	Bleu - gris
Teneur en eau initiale w (%)	27,2
Masse volumique ρ (g/cm³)	1,97
Limite de liquidité w_L (-)	68,8
Limite de plasticité w_P (-)	25,6
Indice de plasticité I_p	39
Fraction fine C_{80μm} (%)	97
Fraction argileuse C_{2μm} (%)	35
Capacité d'échange cationique CEC	14,9

L'analyse minéralogique de la marne bleue proposée dans le Tableau II-4 se différencie de celle de l'argile verte par sa plus grande quantité de carbonate, 40% dans MB contre 8 et 13% en masse respectivement dans 1AV et 2AV. La marne bleue contient également une quantité non négligeable de gypse (6%). La partie argileuse (25%) de la marne bleue est essentiellement composée d'illite/muscovite (80%). Cependant la quantité d'argile étant beaucoup plus faible que dans AV on s'attend à une moins bonne réactivité de ce type de précurseur et à une compétition entre géopolymérisation et hydratation des phases carbonatées réactives après calcination.

- L'argilite de Bure (AGLT)

L'argilite de Bure notée AGLT est issue de la formation du Callovo-Oxfordien datant de 160Ma où est implanté le site d'étude de stockage profond des déchets radioactifs (490 m), Cigéo. L'analyse minéralogique d'AGLT exposée dans le Tableau II-3 montre que ce matériau possède une composante argileuse majoritaire (43%) essentiellement composée d'illite/muscovite (environ 77% de la composante argileuse), les autres minéraux argileux sont la montmorillonite et la kaolinite. On observe des quantités non négligeables de quartz (22%) et de carbonates (22%) représentés par la calcite et la dolomite. Les autres phases minoritaires observées sont les feldspaths (9%) et des quantités infimes de pyrite (2%), diopside (1%) et anatase (1%). L'étude de l'argilite est particulièrement intéressante puisque ce matériau possède un taux de carbonates intermédiaire, entre celui de l'argile verte et de la marne bleue.

- L'illite Arvel (IA)

L'illite Arvel notée IA, fournit par la société Argile du Velay (ARVEL SAS) provient d'une formation argileuse illitique dont l'épaisseur totale atteint 150 m et datant de l'Éocène (34-40Ma). Cette formation est localisée dans le bassin sédimentaire du Puy-en-Velay (43). D'après l'analyse minéralogique du Tableau II-4, on constate que ce type de matériau possède 70% d'illite/muscovite, 16% de quartz et 12% de carbonate en guise de phases secondaires. On s'intéresse à ce matériau car sa quantité d'illite/muscovite est supérieure à celle de l'AV alors que son taux de carbonate est du même ordre. La quantité de quartz est légèrement inférieure mais il sera tout de même possible d'étudier l'influence du taux d'illite/muscovite sur la géopolymérisation. L'IA étudiée se trouve initialement sous forme d'une poudre dont la granulométrie est inférieure à 10µm (76% < 2µm), sa surface spécifique est égale à 110 m²/g et sa capacité d'échange cationique égale à 30 meq/100g [109].

Tableau II-4: Caractérisation minéralogique de la marne bleue (MB), de l'argilite (AGLT) et de l'illite Arvel (IA). Am : amorphe, Q : quartz, I/M : illite/muscovite, Mtm : montmorillonite, K/Ch : Kaolinite/Chlorite, F: feldspaths, C: Carbonates, G: gypse, D : diopside, P: pyrite, H: hématite et A: anatase.

	Am	Q	I/M	Mtm	K/Ch	F	C	G	D	P	H	A
MB (%)	0	21	20	5	0	5	40	6	0	1	1	1
AGLT (%)	0	22	33	7	3	9	22	0	1	2	0	1
IA (%)	0	16	70	0	2	0	12	0	0	0	0	0

II.1.3 Les solutions silicatées alcalines

II.1.3.1 Le silicate de sodium Na54

Cette solution de silicate de sodium a été fabriquée au laboratoire à partir d'une solution de silicate de sodium aqueuse Na₂O(SiO₂)_x.xH₂O TECHNICAL de l'entreprise VWR, contenant 26,5% de SiO₂, 8,5% de Na₂O et 65% d'H₂O. La concentration en sodium de cette solution a été ajustée avec des pastilles de NaOH (97% NaOH et 3% H₂O) fournies par VWR pour obtenir un ratio Na₂O/SiO₂ = 0,54.

Le ratio molaire de la solution de silicate de sodium reste inférieur au seuil de corrosion ($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 \leq 0,62$) défini par les directives européennes (67/548/CEE et 91/155/CEE) ce qui permet de pouvoir manipuler la solution sans risque. Le ratio de 0,54 a été choisi nettement inférieur à ce seuil pour conserver une viscosité raisonnable, et supérieur à 0,5 pour que l'alcalinité de la solution soit suffisante pour dissoudre les précurseurs. Pour réaliser cette solution, on dissout la masse de pastille voulu dans 1 L de solution de silicate de sodium, sous une hotte et avec une vitesse d'agitation élevée, pendant 16h. Le pH d'une telle solution est égal à 13,26. On laissera cette solution reposer au moins 24h avant son utilisation.

II.1.3.2 Les solutions Geosil®

Pour produire en grande quantité un géopolymère dans le cadre de cette thèse (quantité importante requise par certains essais), trois solutions alcalines silicatées commercialisées par Woëllner® ont été utilisées. Leurs caractéristiques sont décrites dans le Tableau II-5.

- Geosil 34417® : Cette solution sera appelée **Na59**. Il s'agit d'une solution de silicate de sodium possédant un ratio $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0,59$.
- Geosil 14517® : Cette solution de silicate de potassium sera appelée **K59** en raison de son ratio molaire $\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0,59$.
- Geosil 14515® : Il s'agit d'une solution de silicate de potassium appelée **K67** possédant un ratio molaire $\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0,67$. Ce ratio est situé au-dessus du seuil de corrosion des espèces silicatées. Cette solution a été utilisée exclusivement pour la synthèse de géopolymère dont le précurseur aluminosilicaté possède une faible réactivité.

Tableau II-5: Caractéristiques des solutions alcalines silicatées. NC : Non connue.

	Na54	Na59	K59	K67
$M_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (M=Na, K)	0,54	0,59	0,59	0,67
Matière sèche (%)	38,7	44,0	45,0	45,0
Densité - (g/cm^3)	1,42	1,55	1,5	1,51
pH - 20°C	13,26	13,57	>14,0	>14,0
Viscosité - 20°C (mPa.s)	NC	450	20	20

II.2 Méthodes expérimentales

II.2.1 *Conditionnement du précurseur*

Suite à leur extraction, les lots d'argile verte concassée grossièrement soit 400 kg environ ont été homogénéisés dans un malaxeur à béton (50 L). Chaque lot a été séparé en sous-lots de 10 kg pour être séché dans une étuve à 105°C pendant 24 h. L'argile verte sèche a ensuite été broyée grossièrement avec un broyeur giratoire pendant 4 h puis tamisée pour obtenir un $d_{100} < 1\text{mm}$. Le matériau a été conditionné dans des sacs plastiques de 20 kg stockés dans des fûts hermétiques pour empêcher une variation de leur teneur en eau.

II.2.2 *L'activation thermique*

La calcination de l'argile verte pré-broyée a été réalisée avec un four à moufle LE 114/11/B150 de Nabertherm. Une quantité limitée de matériaux (420g en moyenne) est déposée dans un creuset en alumine de contenance 500 ml et on programme le temps d'attente avant le démarrage du chauffage, la durée de la rampe de température, la température de calcination ainsi que la durée du palier à la température de calcination souhaitée.

Suite aux résultats de caractérisation exposés dans le chapitre 3, la température de calcination optimale a été fixée à 850°C et la durée de calcination à 2h. La rampe de montée en température de 20°C à 850°C a été fixée à 30 min. Une fois le programme terminé, plusieurs heures de refroidissement lent par inertie du creuset sont nécessaires pour retrouver la température ambiante, température à laquelle le matériau est sorti du four. Lorsque le creuset est vidé, le démoulage s'effectue d'un seul bloc à cause du frittage causé par le processus de calcination. Il est alors nécessaire d'écraser grossièrement l'argile verte calcinée à 850°C (notée AV850) pour reformer une poudre.

II.2.3 L'activation mécano-chimique par broyage planétaire

Il a été montré dans le chapitre 1 qu'il est difficile de réaliser une amorphisation complète de l'illite par simple calcination qui entraîne la déshydroxylation de l'argile. Par conséquent, la calcination n'est pas suffisante pour obtenir une réactivité permettant une dissolution convenable du précurseur illitique dans des conditions alcalines. L'ajout d'une étape d'activation mécano-chimique suite à l'activation thermique a été ajoutée puisque cette méthode s'est montrée performante pour modifier la structure des argiles [26], [35], [38], [40]–[42] voire celle de minéraux argileux dont la structure est organisée en TOT comme l'illite [33], [44].

Un broyeur planétaire à billes PM100 de la marque Retsch visible sur la Figure II-1.a, a été utilisé pour réaliser cette étape d'activation mécano-chimique. On place environ 80g de matériau dans un creuset en carbure de tungstène de 250 mL et on insère un nombre variable de bille en carbure de tungstène de diamètre 30 mm. Ce nombre varie en fonction du rapport masse des billes sur masse de poudre noté B:P et qui est un paramètre exploré par notre protocole d'activation du précurseur. Le creuset est fermé de manière hermétique et placé sur la roue solaire du broyeur. La roue solaire tourne dans le sens contraire à celui de la rotation du bol de broyage. Un tour de roue solaire correspond à 2 tours de bol. Les billes de broyage situées dans le bol subissent une déviation résultant de mouvements de rotation superposés responsables de la force de Coriolis. La différence de vitesse entre les billes et le creuset entraîne une interaction entre des forces d'impacts et de friction libérant des énergies importantes. La combinaison de ces forces se traduit par un broyage très efficace des broyeurs planétaires à billes (par rapport aux broyeurs à anneaux par exemple).

Il est possible de programmer la durée du broyage, les temps de repos entre séquence de broyage pour limiter l'échauffement du creuset et la vitesse de rotation. Cette dernière a été fixée à 400 tours/min en s'inspirant des travaux de Balczár et al. [41]. La durée de l'activation mécano-chimique et le ratio massique Bille:Poudre (B:P) sont les paramètres qui ont été testés pour optimiser le processus. Les résultats seront exposés dans le chapitre 3.

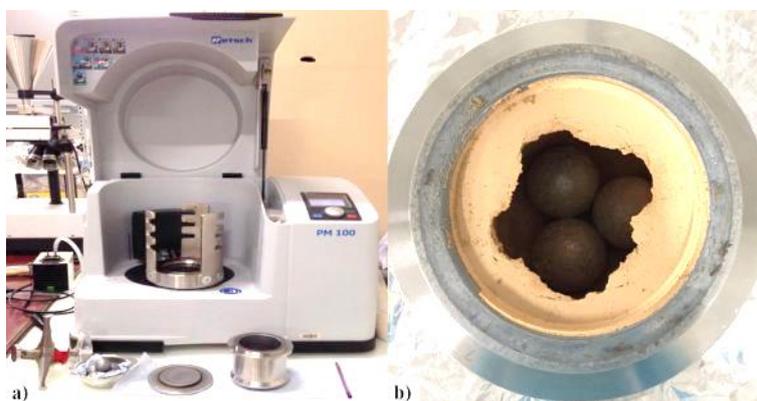


Figure II-1: Photos représentant en a) le broyeur planétaire utilisé et en b) le creuset, la poudre d'argile verte activée et les billes à la fin d'un protocole d'activation mécano-chimique.

Les précurseurs préparés selon ce procédé sont nommés **PX-Y** avec **X** le ratio massique B:P et **Y** le temps d'activation mécano-chimique en minutes. En guise d'exemple, **AV850P_{7.7}-240** est le nom d'un précurseur composé d'argile verte calcinée à 850°C, activée mécano-chimiquement avec un broyeur planétaire et avec un ratio massique B:P = 7.7 pendant 240 min.

II.2.4 Broyage giratoire :

Afin de fabriquer de plus grande quantité de matériaux, le broyeur planétaire n'est pas un équipement adapté puisqu'il ne peut préparer au maximum qu'une centaine de gramme par jour. Aussi, les broyages de grande quantité (4 à 8 kg) ont été réalisés avec un broyeur de type giratoire (FAURE Equipement S.A). Il s'agit d'un tambour de 50 L tournant autour d'un axe horizontal à 40 tours/min. Le revêtement intérieur du tambour est en corindur® (forte proportion d'alumine) de 38 mm d'épaisseur. Le broyeur est équipé d'un tympan démontable, d'une porte de remplissage et d'une crépine de vidange. Les agents de broyage sont des billes en alumines de deux tailles différentes (Ø 10 et 30 mm) afin de permettre un ajustement facile du B:P tout en optimisant le contact entre la poudre et les billes.

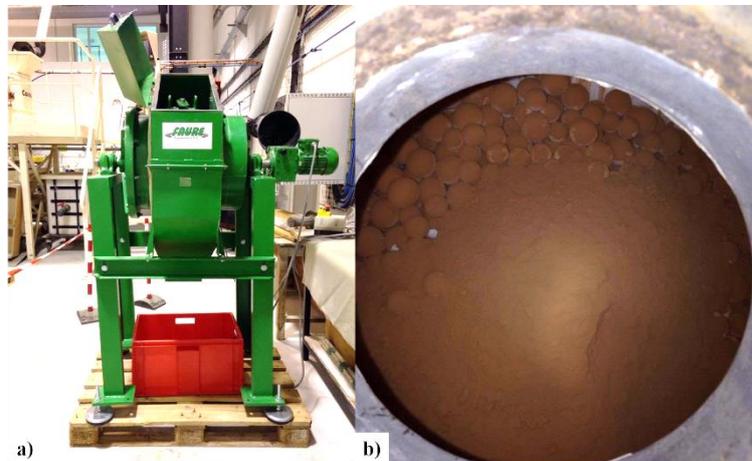


Figure II-2: Photos représentant en a) le broyeur giratoire et en b) le tambour contenant les billes et l'AV850.

Ce broyeur (Figure II-2.a) a été utilisé pour des sessions de broyage d'AV850 pendant 240 minutes avec deux ratios massiques bille : poudre (B:P = 3,7 et 7,7). Le précurseur préparé avec ce type de broyeur seront appelés **GX** avec **X** le ratio massique B:P (3.7 ou 7.7).

Ce type de broyage ne peut pas être appelé « activation mécano-chimique » à cause de la faible énergie transmise à la poudre lors du processus. Ce type de broyage permet uniquement de diminuer la taille des agrégats argileux, de concasser les particules plus massives des phases secondaires comme le quartz et d'augmenter la surface spécifique du précurseur illitique.

II.2.5 Synthèse des géopolymères

II.2.5.1 Fabrication des pâtes de géopolymère

Le protocole de malaxage permettant la réalisation des pâtes de géopolymères dans cette thèse est décrit dans le Tableau II-6. Ce protocole est inspiré du protocole de malaxage des mortiers de la norme NF EN 196-1. Le mélange est réalisé avec un malaxeur de type TURBOTEST du fabricant VMI-Rayneri équipé d'une tige à disque dissolvant en inox (Ø 42 mm) visible sur la Figure II-3.a). Il consiste en une succession de malaxage à vitesse variable pendant une durée donnée. Une fois le malaxage terminé, la pâte est coulée dans des moules cylindriques (Ø33x70 mm) en polyéthylène fournis avec des bouchons vissés assurant l'étanchéité de ces derniers (Figure II-3.b). Les moules sont ensuite vibrés sur une table vibrante à une fréquence de 2500 vibrations/min, seule la durée de vibration change en fonction de la viscosité de la pâte obtenue et par conséquent du ratio massique Liquide : Solide (L:S) de la formule.

Tableau II-6: Protocole de malaxage des pâtes de géopolymère.

Étape	Malaxage				Vibration
Durée	30s	60s	30s	90s	60 - 420 s
Valeur	Lent (500 tr/min)	Moyen (1000 tr/min)	Manuel	Rapide (1500 tr/min)	Table vibrante

Suite à l'étape de vibration, les moules sont curés à une température de 40°C pendant 24h puis à 70°C pendant 24h. Les moules étant fermés hermétiquement, l'humidité relative est égale à 100% pendant la cure. Ce protocole de cure est inspiré des travaux de géopolymérisation sur des cendres volantes de classe F de Cho et al (2017) [70]. En effet, ces travaux montrent qu'une pré-cure à 40°C pendant 24h permet le développement d'une porosité composée à 95,1% de micropore (< 50 nm). Après la cure, les échantillons sont refroidis à température ambiante pendant 1 h avant leur démoulage.

Les éprouvettes sont ensuite stockées dans des sacs plastiques hermétiques jusqu'à ce que les éprouvettes subissent des essais. L'objectif est de conserver un taux d'humidité supérieur à 70% afin d'éviter la microfissuration des éprouvettes.

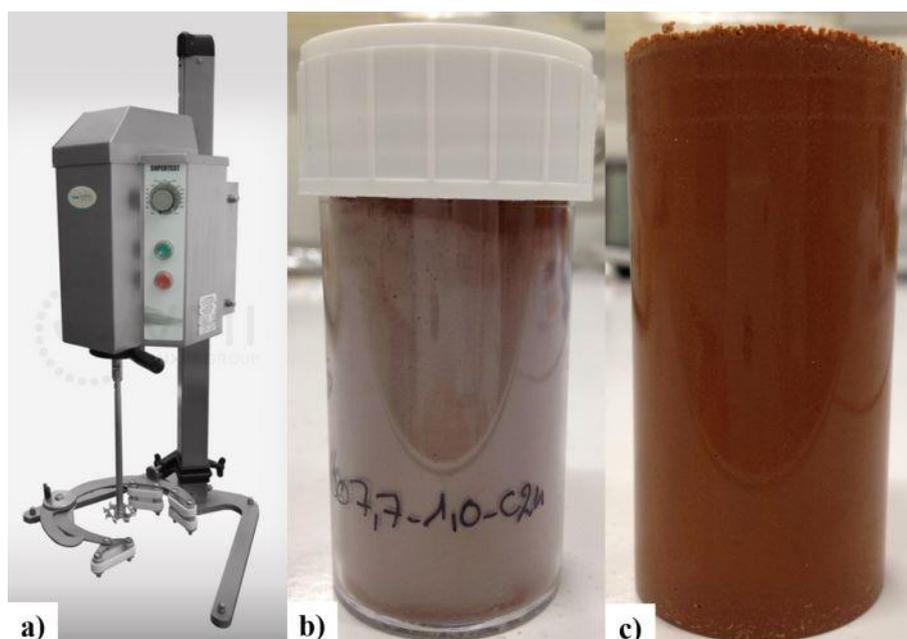


Figure II-3: Photos représentant en a) le malaxeur utilisé pour la synthèse des pâtes de géopolymère, b) la pâte de géopolymère coulée dans le moule en polyéthylène et en c) la pâte de géopolymère démoulée après la cure.

- Cas particuliers pour la réalisation des éprouvettes à faible L:S :

Afin de tester les limites de notre protocole de formulation, certaines pâtes de géopolymère ont été formulées avec des ratios massiques L:S très faibles. Ces formules ont requis l'utilisation d'un protocole de malaxage et de mise en place particulier au cours duquel on a exploité le caractère thixotrope des matériaux argileux et des géopolymères. On rappelle qu'un mélange thixotrope va passer d'un état de gel très visqueux à celui d'un liquide lorsque l'on augmente sa contrainte de cisaillement. C'est pourquoi, lors de la réalisation de telles formules, le protocole de malaxage a été réalisé à la vitesse maximale (1500 tours/min) pendant 3 min sans pause. À l'issue de cette étape, une pâte sèche pouvant être déchirée ou tenue dans la main sans s'étaler est obtenue. Les morceaux de pâte sont alors introduits dans les moules puis vibrer pendant 7 min sur une table vibrante pour « liquéfier » le mélange comme

on peut le voir sur la Figure II-4. L'objectif est que le mélange épouse parfaitement les formes du moule et qu'un maximum de bulle d'air quitte le mélange. Les formules réalisées selon ce procédé seront étudiées dans le chapitre IV, dans la partie dédiée à l'influence du ratio L:S.

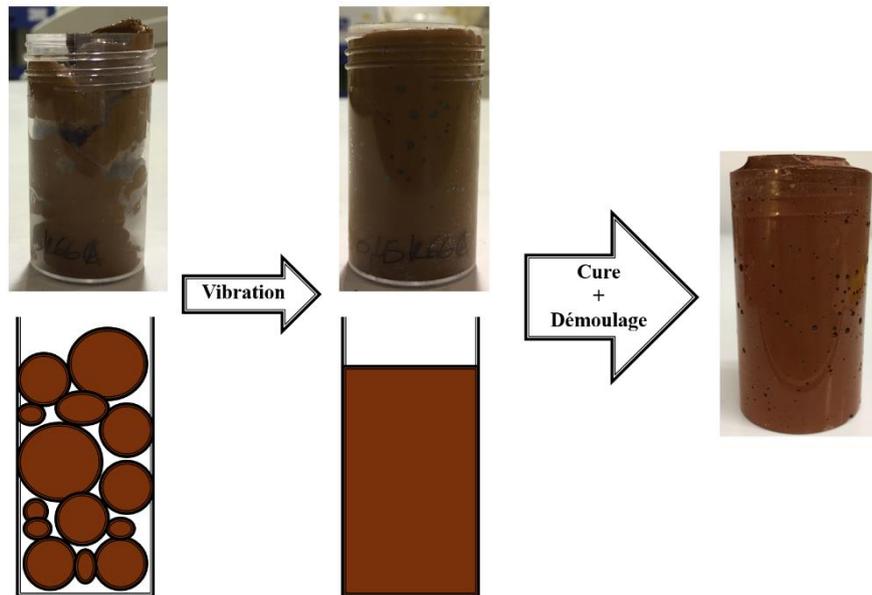


Figure II-4: Représentation schématique de la mise en place d'une pâte de géopolymère possédant un L:S très faible. Exploitation du caractère thixotrope.

II.2.5.2 Fabrication des mortiers géopolymères

La fabrication des pâtes de géopolymères a permis d'étudier l'effet des paramètres de préparation des précurseurs sur leur réactivité en condition alcaline. L'influence du type de solution alcaline ainsi que celle du ratio massique L:S ont également pu être mises en évidence. Ces études sur les pâtes ont permis de choisir les formulations les plus adaptées à la fabrication de mortier en fonction du coût et des performances mécaniques obtenues sur les pâtes.

Par la suite, trois formules de mortier ont été fabriquées selon le protocole décrit dans la norme NF EN 196-1 [110]. Le mélange précurseur, solution alcaline silicatée et sable a été réalisé avec un malaxeur à mortier automatisé de 5L. Le ratio massique Sable : Précurseur noté S : P = 3,0. Plusieurs formes d'éprouvettes ont été réalisées afin de permettre des essais normalisés. En effet pour chaque formule, 15 éprouvettes prismatiques 40×40×160 mm, 3 éprouvettes cylindriques Ø50×150 mm et 27 éprouvettes cylindriques Ø33×70 mm ont été fabriquées (Figure II-5).

Après la fabrication de la gâchée, les moules 40×40×160 mm sont remplis en deux fois. À chaque remplissage le moule a été vibré pendant 10 s sur table vibrante. Il est ensuite monté sur une table à choc pendant 60 s. Quant aux cylindres Ø50×150 mm et Ø33×70 mm, ils ont été remplis respectivement en 5 et 2 fois. À chaque remplissage, le mortier a été piqué 30 fois. Une fois le moule totalement rempli, il a été vibré sur une table vibrante pendant 180 secondes pour MGK59 et MPNa54. Les éprouvettes de MGNa59 ont été vibrées seulement 90 s compte tenu de leur meilleure ouvrabilité (mélange plus fluide).

Un essai au mini cône d'Abrams (Ø100×152mm) a été réalisé sur chaque formule de mortier en s'inspirant de la norme NF EN 12350 [111] afin de caractériser plus précisément leur rhéologie en mesurant l'affaissement ou l'étalement des mortiers géopolymériques.

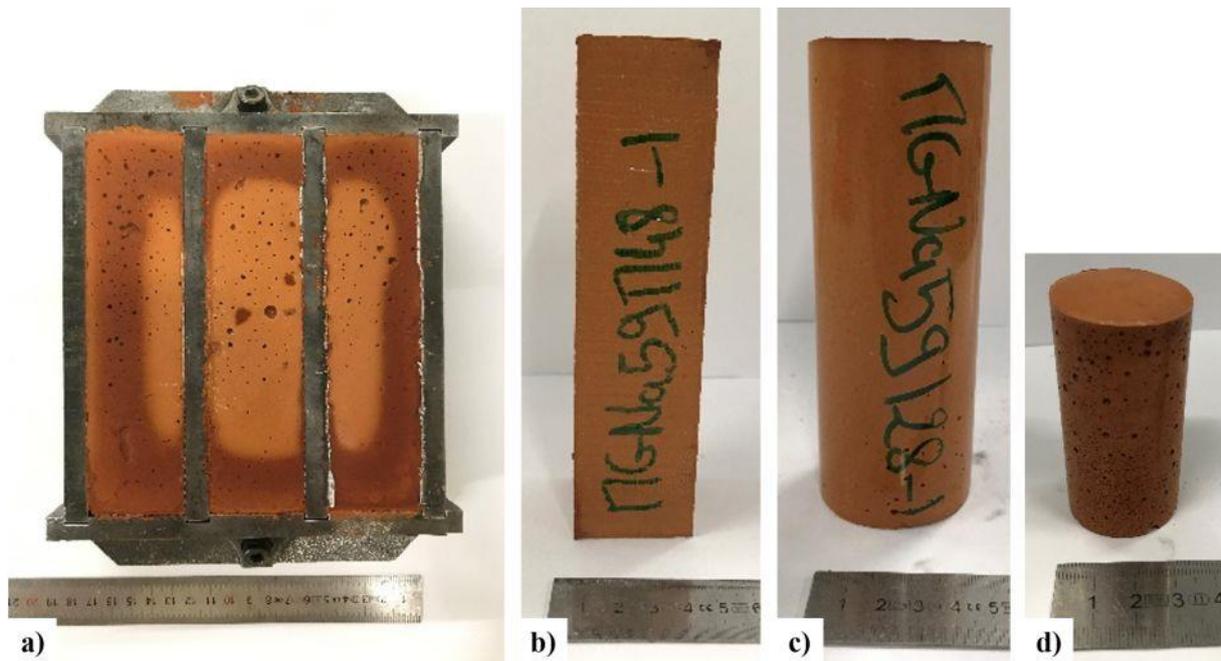


Figure II-5: Photos des différentes éprouvettes réalisées lors pour une formule de mortier a) $3 \times (40 \times 40 \times 160 \text{ mm})$, b) $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}$, c) $\text{Ø}50 \times 150 \text{ mm}$ et d) $\text{Ø}33 \times 50 \text{ mm}$.

II.2.6 Résumé des phases d'activation et de synthèse des géopolymères

La Figure II-6 résume les étapes nécessaires à la production d'un géopolymère illitique possédant de haute performance mécanique. Elle mentionne également les différentes options testées lors de formulations présentées dans cette thèse c'est-à-dire le mode d'activation du géopolymère, les caractéristiques des solutions alcalines silicatées et enfin les paramètres du mélange puis la cure.

L'étude des paramètres relatifs à l'activation thermique/mécanochimique sera abordée dans le chapitre 3. L'influence des paramètres de formulation (types de précurseur, type de solution alcaline silicatée et L:S) sera présentée dans le chapitre 4 alors que le cinquième chapitre présentera les propriétés des mortiers géopolymères.

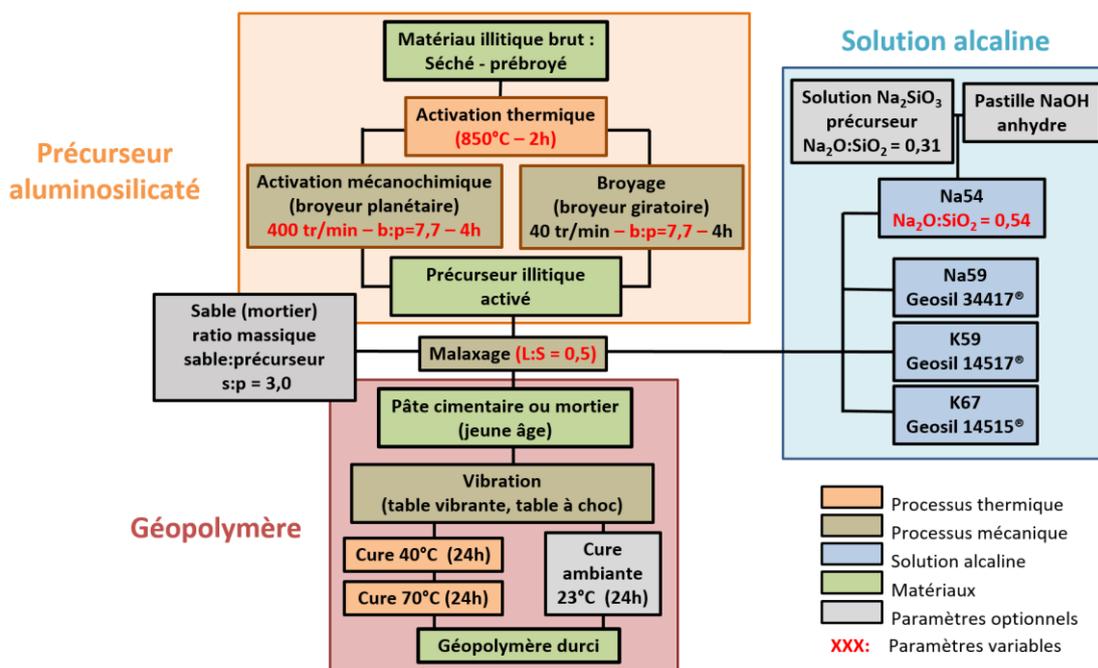


Figure II-6: Schéma de principe du protocole d'activation du précurseur et de sa géopolymérisation.

II.3 Méthodes de caractérisation

II.3.1 Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)

L'analyse thermogravimétrique (courbe ATG en rouge sur Figure II-7) permet de mesurer des variations de masse d'un échantillon en fonction du temps ou de la température lorsque celui-ci est soumis à une rampe de température déterminée. La dérivée de la courbe ATG (courbe DTG en vert sur la Figure II-7) permet d'identifier les températures caractéristiques de la courbe thermogravimétrique c'est-à-dire des points d'inflexion observées au cours de l'essai.

L'analyse thermique différentielle (ATD) mesure la différence d'énergie à fournir au four pour atteindre une certaine température dans le cas de l'échantillon testé et dans le cas d'un étalon de référence inerte, c'est-à-dire dépourvu d'effet thermique. La courbe ATD (en bleu sur la Figure II-7) permet de mettre en évidence des réactions exothermiques (pic vers le haut traduisant une libération d'énergie lorsque le processus de transformation à la température visée se produit) ou endothermiques (pic vers le bas traduisant une consommation d'énergie pour que le processus de transformation à la température visée se produise). Les variations sont provoquées par toute modification physique (changement de forme cristallographique) et/ou chimique (déshydratation) de l'échantillon lorsqu'il est soumis au même programme de température que la référence.

Ces essais sont réalisés avec une thermobalance NETZSCH STA 409 CD avec chauffage de 25 à 1150°C avec un pas de 10°C/min, sous flux d'azote (80 mL/min) pour éviter les reprises de masse des échantillons à la fin des essais et la possible carbonatation des échantillons sous l'effet du CO₂ de l'air. La prise d'essai est de 180 mg ± 1 mg.

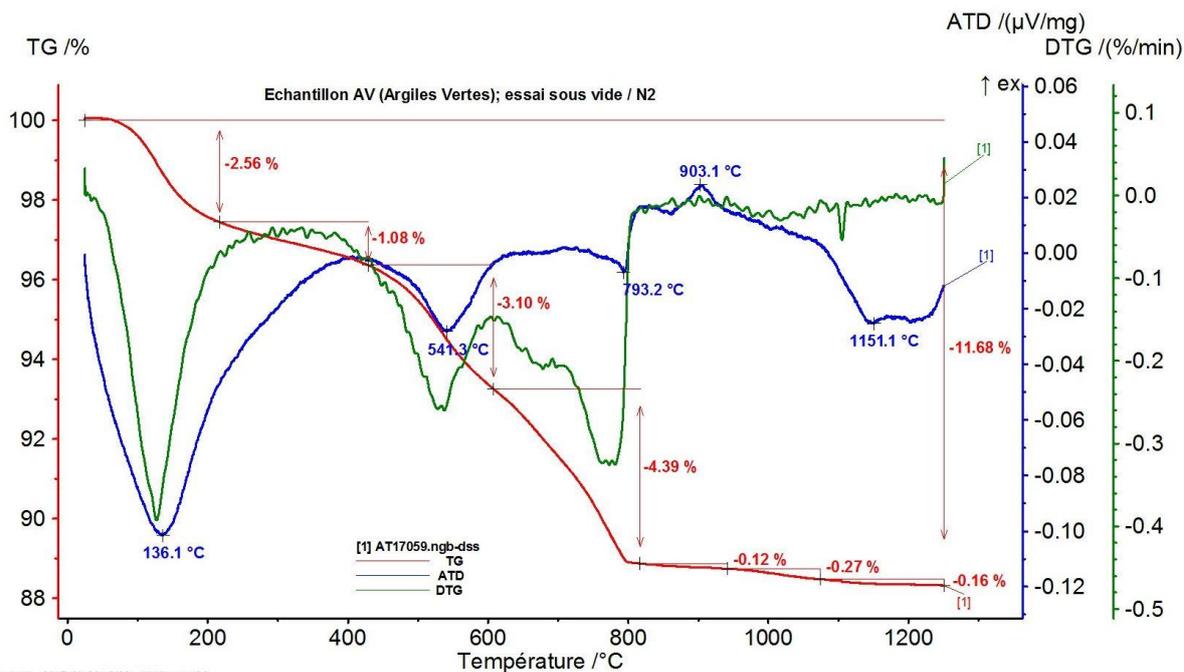


Figure II-7: Courbes représentant l'analyse thermogravimétrique (rouge), sa dérivée (verte) ainsi que l'analyse thermique différentielle (bleue) pour le cas de l'argile verte (AV).

Les analyses thermogravimétriques des géopolymères ont été réalisées sur une deuxième thermobalance NETZSCH STA 449 F5 Jupiter. Cet appareil permet un passage automatisé des échantillons minimisant les erreurs de manipulation liées au facteur humain. Les prises d'essais sont de 40 mg et toujours introduites dans des creusets en alumine avec un couvercle. Le protocole de mesure reste inchangé. En revanche au lieu de réaliser en parallèle une analyse thermique différentielle (ATD), cet appareil réalise une DSC (Differential Scanning Calorimetry / calorimétrie différentielle à balayage).

La DSC va mesurer les variations d'enthalpie dans un matériau suite à l'évolution de ses propriétés physiques et chimiques en fonction de la température. On introduit un creuset avec l'échantillon à caractériser et un creuset vide (référence en alumine) sur la thermobalance. Les thermocouples, un pour chaque creuset, vont mesurer la température dans leur creuset respectif et la différence de température va être convertie en flux de chaleur. Il sera alors possible de visualiser des pics endothermiques et exothermiques en fonction des réactions ayant lieu, comme sur l'ATD cependant la DSC permet en plus la détermination des valeurs calorifiques comme les chaleurs de fusion ou de cristallisation.

Les analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles seront utilisées dans cette étude pour répondre à plusieurs objectifs :

- La détermination de la température de calcination optimale : l'ATD permettra d'identifier les températures auxquelles ont lieu les principales transformations au sein du précurseur (déshydroxylation, décarbonatation et recristallisation) et de choisir la température de calcination pour obtenir un maximum de réactivité en milieu alcalin.
- La caractérisation de l'impact des processus d'activation thermique et mécano-chimique sur le précurseur en mesurant les pertes de masse initiales et résiduelles et en identifiant les transformations physico-chimiques à leur origine.
- L'analyse de la stabilité en température des géopolymères synthétisés et durcis puis réduits en poudre < 80 μm.

II.3.2 Diffraction des rayons X (DRX)

II.3.2.1 Identification des phases cristallines dans un échantillon poudre

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation permettant d'analyser les différentes phases cristallines d'un échantillon et de caractériser leur changement en fonction du processus d'activation (thermique et/ou mécano-chimique) appliqué à cet échantillon comme montré sur la Figure II-8. Le diffractomètre de rayons X utilisé est de type D8 Advance (type θ - θ) commercialisé par Bruker. Comme la Figure II-9 le montre, l'échantillon plan reste fixe et en place au centre du goniomètre qui est un cercle permettant de mesurer avec précision les angles θ formés entre l'échantillon plan et le détecteur ou la source de rayons X. Les deux bras qui portent la source et le détecteur sont animés d'un mouvement de rotation symétrique θ par rapport au plan de l'échantillon fixe. Une anode au cobalt ($\text{CoK}\alpha$) est la source des rayons X avec une longueur d'onde de 1,79 Å et le détecteur est un détecteur rapide lynx-eye avec un angle d'ouverture de $3^\circ 2\theta$. Les essais sont réalisés de 3° à $80^\circ 2\theta$ par pas de $0.01^\circ 2\theta$, avec un temps d'acquisition d'une seconde. Les diffractogrammes obtenus sont traités avec le logiciel EVA (Bruker) et la base donnée minéralogique ICDD-PDF2.

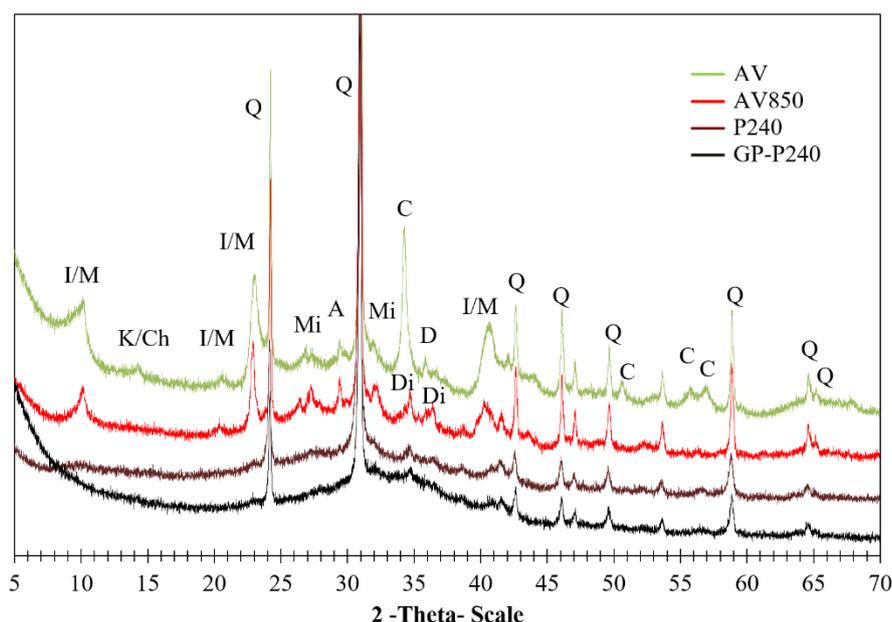


Figure II-8 : Diffractogrammes des rayons X. AV: Argile Verte brute, AV850: AV calcinée à 850°C , P240: AV850 broyée au planétaire pendant 240 min ($B:P=7.7$) et GP-P240: P240 géopolymérisé avec Na54 ($L:S=1.0$). A : Anatase, C : Calcite, D : Dolomite, Di : Diopside, I/M : Illite/muscovite, K/Ch: Kaolinite/Chlorite, Mi : Microcline et Q: Quartz.

Lorsque des rayons X frappent un cristal, chaque atome le composant va diffuser ces rayons de manière tridimensionnelle. Ces rayonnements vont donc interférer entre eux. Or dans les cristaux, les atomes sont empilés de manière périodique et certaines interférences sont constructives dans une direction (addition des ondes donnant lieu à un maximum d'intensité). Ces interférences d'ondes diffusées avec une longueur d'onde dans la gamme des rayons X constituent le phénomène de diffraction. Elles donnent lieu à des cônes de diffraction dont le demi-angle d'ouverture est 2θ . Pour certains angles de déviation 2θ du faisceau, le détecteur qui scanne les différents angles en se déplaçant va détecter les maximums d'intensité des rayons X (interférences constructives) [112]. Cela donne lieu à un pic sur le diffractogramme de la Figure II-8 .

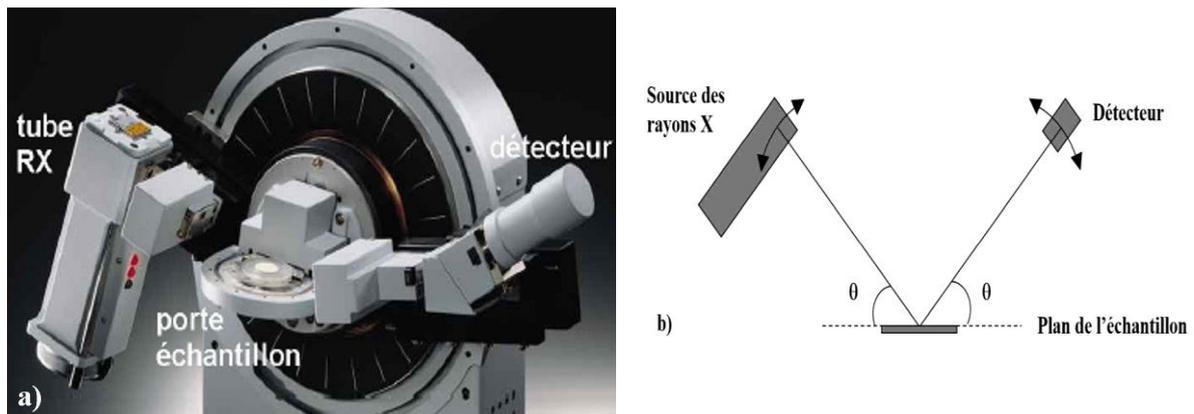


Figure II-9: a) Photo de l'appareil de diffraction des rayons X, b) schéma de principe du fonctionnement.

Lorsque les interférences sont constructives, la loi de Bragg est vérifiée :

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (II-1)$$

- n : ordre de diffraction (nombre entier sans unité) ;
- λ : longueur d'onde des rayons X (m) soit $1,79 \text{ \AA}$ pour une anode au Cobalt ;
- d : distance inter-réticulaire \rightarrow distance entre deux plans cristallographiques (m) qui sont caractéristique de chaque cristal ;
- θ : angle de Bragg.

- Préparation des poudres

Les échantillons analysés sont broyés à sec dans un mortier en agate et tamisés à $32 \mu\text{m}$. Le remplissage du porte échantillon se fait par la méthode FLPL pour « Front Loading Pluviation » c'est-à-dire qu'on tamise la poudre au-dessus du porte échantillon pour le remplir sans tassement. La surface est ensuite coupée avec une lame de rasoir. Tout en ayant une surface plane avec une rugosité minimale, l'objectif est de minimiser l'orientation préférentielle des feuillets des argiles selon les plans (001) ce qui induit une modification de la hauteur de certains pics (notamment les pics majeurs de l'argile aux bas angles). L'aire de ces pics n'est plus alors proportionnelle à la quantité du minéral qui est à l'origine de ce pic. La quantification par la méthode Rietveld présentée ci-après s'en trouve facilitée (notez que l'un des paramètres ajustés dans cette méthode est l'orientation préférentielle).

- Préparation des lames orientées

Pour parfaitement identifier les différents minéraux argileux présents dans le matériau brut, il est nécessaire d'extraire la fraction argileuse. En effet plusieurs argiles présentent des pics aux mêmes positions sur le diffractogramme poudre et pour les différencier, il est nécessaire de réaliser des lames orientées. Ce protocole détaillé de manière complète dans l'Annexe X comprend une mise en suspension pour 24h du matériau argileux puis une centrifugation à 9500 tours/min pendant 10 min. Cette étape qui permet d'éliminer les fractions solubles est suivie d'une décarbonatation à l'acide nitrique (HNO_3 à 65%) puis de 5 lavages alternant centrifugation et dispersion dans de l'eau ultra pure d'une résistivité de $15 \text{ M}\Omega$. Pour extraire la fraction argileuse en évitant une sédimentation sélective de certaines argiles comme les illites/muscovites, on agite la suspension de matériaux argileux et après 1 min on siphonne la suspension depuis la surface. Quelques millilitres de suspension argileuse (associée à la fraction $< 2 \mu\text{m}$) sont dispersés dans de l'eau ultra pure pour obtenir une concentration en solide adaptée pour la

réalisation des lames. On dépose la suspension d'argiles diluée sur trois lames minces en verre préalablement nettoyées à l'éthanol. Après leur séchage à l'air, on place une lame dans un dessiccateur contenant de l'éthylène glycol à 55°C pendant une nuit. Ce traitement va permettre l'écartement des feuillets argileux des argiles dites gonflantes (soit un décalage des pics de diffraction vers les bas angles). Une autre lame est placée dans un four à moufle à 550°C pendant 2h afin d'identifier la kaolinite qui s'amorphise à cette température (disparition du pic de diffraction). La dernière lame orientée séchée à l'air est directement analysée en DRX.

L'objectif est d'analyser au final le déplacement/disparition des pics de diffraction sur les 3 lames afin d'identifier de façon plus précise la nature des phases argileuses présentes (Figure II-10). Pour cela, il existe des diagrammes logiques tels que proposés par l'USGS (United States Geological Survey) [113].

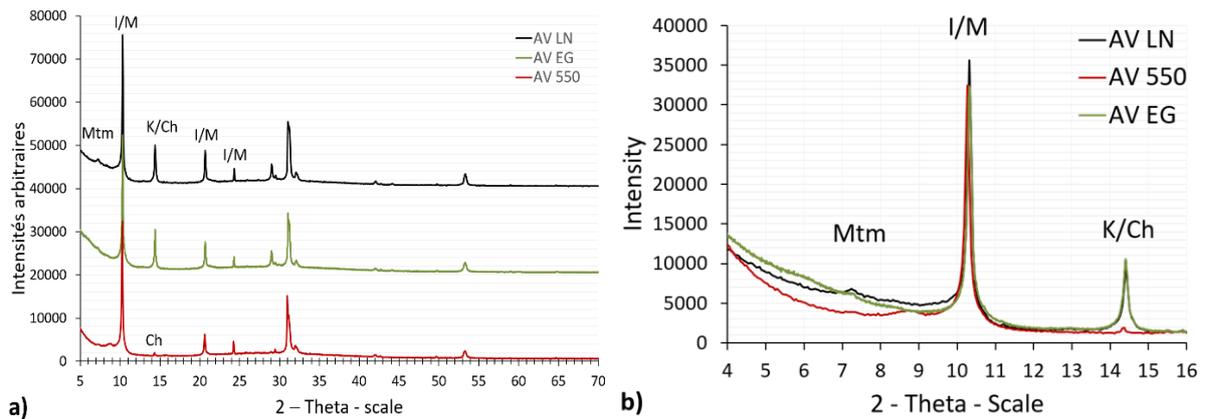


Figure II-10: a) Diffractogrammes des lames orientées de l'argile verte et b) zoom sur les petits angles. AV LN : lame naturelle séchée à l'air, AV EG : lame mise en contact avec une vapeur d'éthylène glycol, AV 550: lame calcinée à 550°C. Ch: chlorite, K: kaolinite, I/M: illite/muscovite et Mtm: montmorillonite.

II.3.2.2 Quantification (méthode d'affinement Rietveld)

La méthode de l'affinement Rietveld (logiciel Topas 4.2 de chez Bruker) est utilisée pour quantifier les différentes phases minérales identifiées par DRX sur les diffractogrammes. Cette méthode est basée sur la simulation d'un diffractogramme complet en utilisant une combinaison des profils de plusieurs phases minérales pures. Cette méthode permet d'affiner les paramètres structuraux (paramètres de mailles, position atomique et paramètre de déplacement) ainsi que les paramètres microstructuraux (taille, déformation des cristallites et orientation préférentielle) des phases considérées. Le programme d'affinement ajuste les paramètres précédemment cités pour minimiser la différence résiduelle S_y entre le profil simulé y_{ci} et le profil mesuré y_i grâce à l'utilisation d'un algorithme non linéaire des moindres carrés. Les principales équations utilisées pour l'affinement Rietveld et le calcul de la différence résiduelle sont donnée ci-après :

$$y_{ci} = \sum_p [S_p] \sum_k p_k L_k F_k^2 G(2\theta_i - 2\theta_k) P_k + y_{cbi} \quad (II-2)$$

$$S_y = \sum_i W_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (II-3)$$

Dans ces équations :

- y_i : intensité observée à une position 2θ ;
- y_{ci} : intensité calculée à une position 2θ ;
- y_{cbi} : intensité du background (fond) à l'étape i ;
- S_p : facteur d'échelle de la phase p ;
- L_k : facteur de Lorentz et de polarisation pour la réflexion k de Bragg ;
- F_k : facteur de structure ;
- p_k : facteur de multiplicité ;
- P_k : fonction d'orientation préférentielle ;
- θ_{ik} : angle de Bragg pour une réflexion k ;
- $G(2\theta_i - 2\theta_k)$: fonction du profil de diffraction
- W_i : facteur de masse ($W_i = 1/y_i$) ;
- S_y : différence résiduelle entre le profil calculé y_{ci} et le profil observé y_i .

On utilise le coefficient R_{wp} (pour « weighted profile R-factor Rwp ») pour estimer la qualité du fit. On fera en sorte que le nombre de paramètres à ajuster soit le plus faible car avec une dizaine de phases dans un mélange et 10 paramètres à ajuster pour chaque phase, l'ajustement doit être réalisé avec minutie (toujours appliquer la même méthode sur les matériaux dont la minéralogie doit être comparée). Seules les phases avec une concentration >1% sont généralement détectées.

$$R_{wp}^2 = \frac{\sum_i W_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum_i W_i (y_i)^2} \quad (II-4)$$

Plusieurs essais sont effectués pour chaque quantification en ajustant ou bloquant certains paramètres afin d'obtenir le R_{wp} le plus faible possible. Un ajustement avec un $R_{wp} < 10$ est considéré comme acceptable. Cependant dans certains cas, il est difficile d'obtenir des ajustements parfaits notamment avec les argiles ou les feldspaths. Toutes les phases doivent bien évidemment être identifiées et la structure minéralogique de chaque phase doit être disponible dans les bases de données minéralogiques.

Pour plus de détail sur le développement des équations, sur les facteurs de structure et les fonctions des profils, on peut se référer à [114]–[117]. Comparée à la méthode de quantification basée sur l'aire des pics majeurs, la méthode de Rietveld a l'avantage de surmonter le chevauchement des pics [115].

Deux méthodes de quantifications utilisant l'affinement Rietveld ont été appliquées pour déterminer la teneur de phase amorphe présente dans chaque échantillon.

- Méthode de détermination du degré de cristallinité

Les matériaux possédant une quantité importante de phase amorphe présentent une « bosse d'amorphe » entre 20 et $45^\circ 2\theta$. La position du sommet de cette « bosse d'amorphe » dépend de la nature de la phase amorphe (par exemple la bosse d'amorphe de type silice SiO_2 va se centrer généralement sur le pic majeur du quartz à $31^\circ 2\theta$, le quartz étant la phase cristalline de même structure chimique que la silice).

Cette méthode consiste à introduire un pic pour ajuster la bosse d'amorphe des diffractogrammes lors de l'affinement avec la méthode Rietveld. On utilise une fonction SPV (Split-Pseudo Voigt) pour modéliser ce pic. Le background est ajusté simultanément par un polynôme d'ordre 1 (c'est-à-dire une droite) accompagné du terme $1/X$ pour ajuster la forme du background au bas angle.

Pour éviter toute dérive, il est nécessaire de positionner initialement de manière judicieuse le sommet du pic ajouté qui va ajuster la bosse d'amorphe. L'affinement permet de quantifier chaque phase cristalline et de déterminer un degré de cristallinité ($\%_{\text{crist}}$) qui correspond au rapport de l'aire de la bosse d'amorphe (aire du pic ajouté) et de la somme des aires des pics des phases cristallines.

- Méthode de l'étalon interne avec ajout de corindon

Cette méthode requiert le mélange d'une masse connue d'étalon dans l'échantillon à analyser. On a choisi d'utiliser un étalon parfaitement cristallisé, le corindon ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) produit par Alfa Aesar et dont le taux de pureté est estimé à 99,8% et la finesse $< 1 \mu\text{m}$. Le corindon a été choisi car ses pics de diffraction ne recouvrent pas les pics visibles sur le diffractogramme de l'argile verte brute. De plus, le corindon ne réagira pas avec le précurseur.

La masse de corindon mélangé à la masse d'échantillon de poudre dont on souhaite quantifier les phases représente 13% de la masse du mélange (corindon + poudre) à analyser. Le mélange est effectué minutieusement dans un mortier en agate et le remplissage du porte échantillon est réalisé selon la méthode FLPL précédemment décrite. Le logiciel Topas 4.2 utilisant l'affinement Rietveld permet de corriger la quantification de toutes les phases en rapportant l'intensité de tous les pics identifiés à ceux du corindon représentant 13% en masse. Cette méthode est particulièrement intéressante car elle permet de quantifier non seulement les phases cristallines présentes dans le mélange mais également le taux de phase amorphe. Ce taux sera mis en regard de la réactivité du précurseur (dissolution) au contact des solutions alcalines utilisées dans le processus de géopolymérisation.

Le background est décrit par un polynôme de Tchebychev d'ordre 5 accompagnée du terme $1/X$ dans la méthode de l'étalon interne.

Pour les deux méthodes de quantification utilisant la méthode Rietveld, les paramètres affinés sont :

- L'erreur zero (zero error), qui laisse la possibilité de décaler l'ensemble du diffractogramme en 2θ . C'est une option intéressante étant donné que notre échantillon est peu compacté. Le plan de surface de l'échantillon poudre est généralement légèrement en dessous du plan de référence. Ce décalage du plan de surface se traduit par un léger décalage du diffractogramme.
- Le facteur d'échelle, facteur qui nous intéresse puisqu'il dépend de la quantité de chaque phase dans le mélange.
- Les paramètres de maille.
- La taille des cristallites.
- L'orientation préférentielle selon le modèle March-Dollase. Le plan d'orientation préférentielle soit (001) pour les argiles est rentré s'il ne l'est pas déjà dans le fichier .STR.

Les positions atomiques et les sites occupés de chaque phase restent fixes (on considère une chimie standard des argiles ou du moins correspondant à la structure minéralogique des minéraux qui ont permis d'élaborer la fiche de structure minéralogique). Les phases utilisées pour l'affinement Rietveld ainsi que leurs caractéristiques sont des fichiers .STR (issus de la base de données de Topas, Bruker) ou de fichiers .CIF (issus de la base de donnée COD – Crystallography Open Database). Les fiches utilisées sont listées dans le Tableau ci-dessous. Dans les histogrammes montrés dans la suite de la thèse représentant les quantifications minéralogiques des différents précurseurs, les phases cristallines d'une même famille sont regroupées dans une seule et même dénomination. Par exemple l'illite, la muscovite 1M et la muscovite 2M1 sont regroupées sous le nom illite/muscovite. Il est en effet généralement difficile de bien différencier l'illite et la muscovite. On introduit donc ces deux phases simultanément lors de l'affinement et on laisse le logiciel affiner au mieux le diffractogramme expérimental. Notez que le choix de l'illite ou de la muscovite a une incidence forte sur la quantification (la quantité peut varier du simple au double selon que l'on fitte avec une structure d'illite ou une structure de muscovite).

II.3.3 Spectroscopie Infrarouge par Transformée de Fourier (IRTF)

Dans cette thèse, la spectroscopie infrarouge est utilisée pour caractériser les évolutions structurales apportées aux précurseurs par les processus d'activation et les protocoles de géopolymérisation. Une attention particulière sera portée sur les groupements hydroxyles (OH), Si-O-Si et Si-O-Al observables sur la Figure II-11.

En effet la spectroscopie Infrarouge (IR) mesure l'interaction entre un rayonnement électromagnétique et la matière à analyser, à différentes fréquences caractéristiques des IR. On obtient ainsi des informations sur la cristalochimie des matériaux à partir de leurs interactions avec le rayonnement incident.

En fonction de la fréquence du rayonnement incident, l'interaction matière-rayonnement met en jeu différent niveau d'énergie de la matière. Les molécules vont absorber une partie du rayonnement lors de l'irradiation et ainsi passer à un état d'énergie E_n supérieure. Le rayonnement incident dans les longueurs d'onde de l'infrarouge de 400 à 4000 cm^{-1} va entraîner une modification de l'énergie vibrationnelle et rotationnelle des différentes liaisons présent dans une molécule ou un matériau.

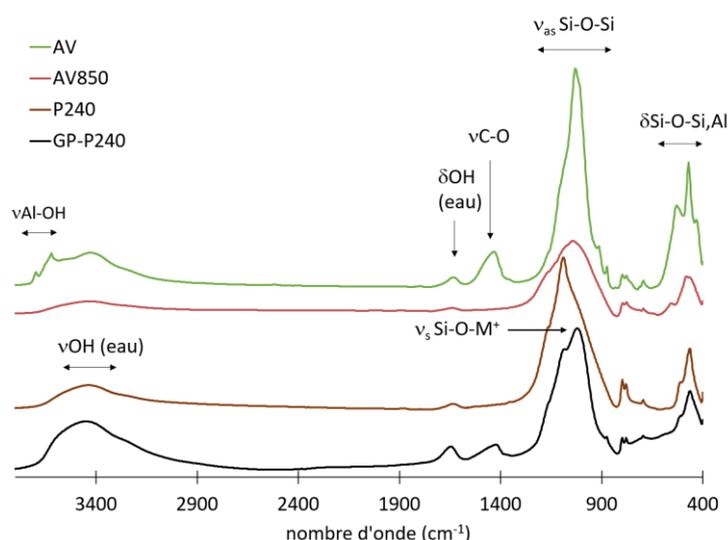


Figure II-11 : Spectres d'absorption infrarouges. AV : Argile Verte brute, AV850 : Calcinée à 850°C, P240 : AV850 broyée au planétaire pendant 240 min (B:P=7,7) et GP-P240 : P240 géopolymérisé avec Na54 (L:S=1,0).

Après l'interaction avec la matière, la diminution de l'énergie du rayonnement infrarouge entraîne l'apparition d'une bande d'absorption. Ainsi l'énergie absorbée (ν_0) est caractéristique de chacune des liaisons chimiques d'un minéral analysé. La position d'une bande dépend de la nature de la liaison qui vibre, de son environnement chimique et de son mode de vibration. Les principaux modes de vibrations pouvant être observés sur la Figure II-12 sont les vibrations d'élongation symétriques (ν_s) et asymétriques (ν_{as}) ainsi que la vibration angulaire de déformation (δ).

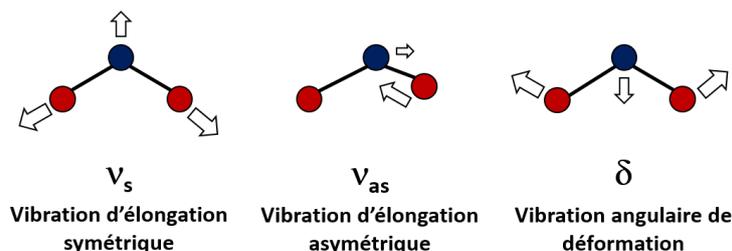


Figure II-12: Schéma des modes vibrationnels des molécules observables en Infrarouge.

Pour la spectroscopie en mode transmission, le faisceau infrarouge émis va traverser l'échantillon. Il y aura donc une différence entre l'intensité du faisceau incident et du faisceau transmis. On pourra ainsi calculer la transmittance $T(\lambda)$ et l'absorbance $A(\lambda)$ via les équations suivantes :

$$T(\lambda) = \frac{I_{éch}}{I_0} \quad (II-5)$$

avec

- $I_{éch}$: intensité transmise avec échantillon ;
- I_0 : Intensité transmise sans échantillon.

$$A(\lambda) = \log\left(\frac{1}{T(\lambda)}\right) \quad (II-6)$$

Les mesures de spectroscopie infrarouge présentées dans cette thèse ont été réalisées avec un spectromètre Nicolet 380 FTIR de chez Thermo Scientifique dans le moyen infrarouge (MIR : 4000-400 cm^{-1}). Le spectre obtenu a été traité avec le logiciel OMNIC de Nicolet.

En raison de sa large fenêtre de transmission dans le MIR et de sa transparence en infrarouge, le bromure de potassium (KBr) a été utilisé pour la préparation de pastille de matériau précurseur à analyser. En effet les charges de KBr étant parfaitement symétriques, il n'y a pas de couplage possible avec l'onde électromagnétique. Les molécules apolaires sont ainsi transparentes en infrarouge. Des pastilles de KBr de 200 mg dans laquelle ont été ajoutés 0,5% en masse de matériau précurseur à analyser ont donc été fabriquées. En général les pastilles de KBr sont préparées avec 1% de matériau à analyser, cependant lorsque l'on applique ce protocole, les matériaux précurseurs étudiés dans cette thèse sont souvent trop concentrés et la bande la plus intense située autour de 1030 cm^{-1} reliée à la bande d'élongation asymétrique de la liaison Si-O-Si est tronquée. Par conséquent le spectre ne permet pas d'obtenir toutes les informations.

Afin de préserver la pastille de toute humidité sous peine d'obtenir du bruit sur le spectre et d'obtenir des incertitudes au niveau des bandes d'absorption de l'eau libre, le KBr a été préalablement déshydraté dans une étuve à 105°C. Lorsque la pastille est prête à être analysée, celle-ci est positionnée dans l'enceinte du spectromètre dans laquelle sont positionnés deux conteneurs de silicagel afin de capturer le maximum d'humidité présente dans l'enceinte.

II.3.4 Microscopie électronique à balayage (MEB-EDX)

II.3.4.1 Observation microstructurale

L'évolution morphologique des particules de précurseur en fonction du processus d'activation appliqué ainsi que les géopolymères durcis obtenus ont été observés avec un microscope électronique à balayage Auriga 40 Zeiss équipé d'un canon à émission de champs (MEB-FEG) permettant d'obtenir des images en haute résolution.

Les échantillons sont observés avec un détecteur d'électrons secondaires (SESI – Second Electron Second Ion) et In-lens (détection sensible en surface à haut rendement des électrons secondaires) de Zeiss avec une tension d'accélération de 5 kV. Le second détecteur a été utilisé pour les grossissements importants ($> \times 5000$). Les analyses chimiques par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) couplée au MEB complètent les observations des différentes phases. Ces dernières ont été repérées avec un détecteur d'électrons rétrodiffusés (BSD – BackScattered electron Detector) et une tension de 15 kV. Ce détecteur permet d'obtenir des images en contraste chimique (les niveaux de gris sont reliés au numéro atomique des éléments présents sur la couche superficielle du matériau analysé).

Concernant la préparation des échantillons, les poudres de précurseur ont été disposées directement sur un support adhésif conducteur puis recouverte de carbone. Pour une observation des géopolymères durcis, les matériaux ont été inclus dans une résine époxy afin d'être soigneusement polis. La première étape du polissage a été réalisée avec plusieurs papiers de verre en commençant par un polissage grossier (P80 - 201 μm) pour atteindre progressivement un polissage ultra fin (P2000) avec un grain à 10,3 μm . À ce stade l'échantillon réfléchit la lumière. L'étape suivante consiste à polir les échantillons avec une polisseuse automatique équipée d'un drap de polissage sur lequel on dépose de la pâte diamantée (6 μm puis 3 μm). Le polissage a été réalisé à sec. Entre chaque étape de polissage, les échantillons inclus ont été nettoyés en les plongeant dans de l'éthanol placé dans un bain à ultrasons. Enfin, les géopolymères inclus et polis ont été recouverts d'une couche de carbone afin de diminuer les effets de charges lors de l'observation sous faisceau d'électron.

II.3.4.2 Analyse d'image

L'analyse des images MEB des géopolymères est réalisée avec le logiciel Olympus (©Olympus corporation) permettant de repérer les différentes phases sur les images en fonction de leur niveau de gris (256 niveaux de gris au total). Ce logiciel a permis de quantifier les fractions surfaciques (%) de chaque phase à laquelle on attribue une gamme de niveaux de gris (seuillage). L'objectif étant de comparer les taux de porosité, de gel et de phases n'ayant pas réagi en fonction des paramètres de formulation mais également de faciliter l'identification des phases et la mise en évidence de mécanismes réactionnels. En effet, à chaque gamme de niveau de gris et donc à chaque phase est attribuée une couleur différente permettant de faciliter leur identification (Figure II-13).

Cette méthode est vraiment pertinente pour caractériser la macroporosité, cependant elle possède des limites certaines lorsqu'il s'agit de classifier et d'identifier deux phases bien différentes chimiquement mais possédant des niveaux gris égaux. Par conséquent, il est impossible de quantifier la fraction surfacique des particules de quartz puisqu'elles apparaissent avec le même niveau de gris que la matrice générale des géopolymères observés. De plus cette méthode d'analyse est fortement influencée par les réglages utilisés lors de l'observation au MEB puisque le contraste et la brillance appliquée engendre une modification des niveaux de gris.

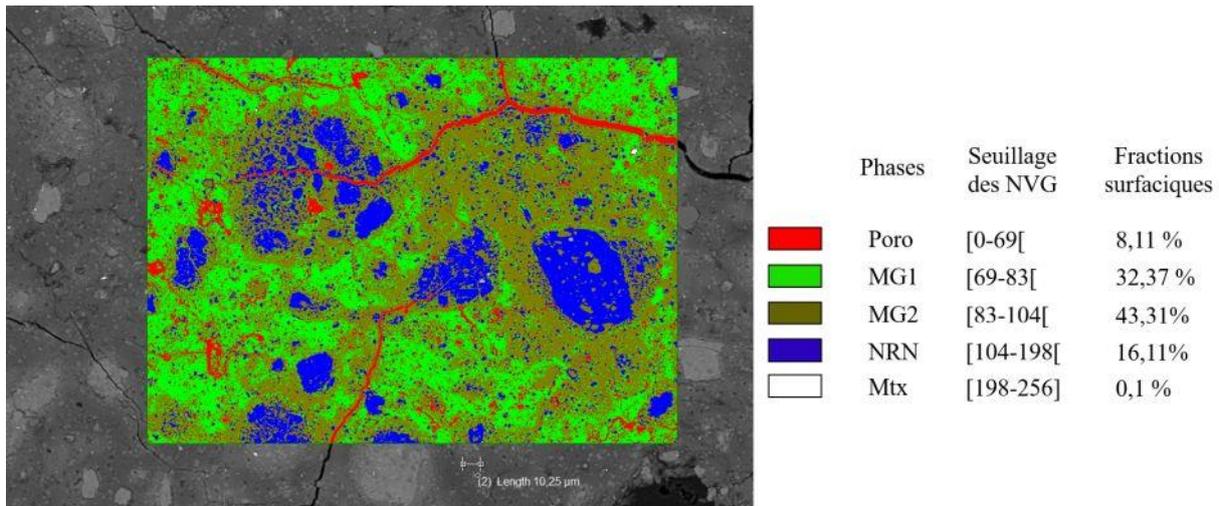


Figure II-13: Résultats d'une quantification des fractions surfaciques par analyse d'image MEB. Poro: porosité et fissures; MG1: matrice générale 1, MG2: matrice générale 2, NRN: Phase non réagi, Mtx: métaux et NVG: niveaux de gris.

Les résultats fournis par cette méthode peuvent être utilisés en complément d'autres techniques de caractérisation (EDX, porosité accessible à l'eau ou porosimétrie au mercure) afin de formuler certaines hypothèses, mais ce n'est pas une méthode suffisante à elle seule pour interpréter des résultats. En effet les résultats observés dépendent des niveaux des gris et donc des réglages de l'appareil. De plus tirer des conclusions sur la porosité d'un échantillon uniquement grâce à ce type d'observation est impossible puisque tous les types de pores ne sont pas visible, y compris au grandissement les plus importants (x 10 000). Il faudrait également réaliser une quantité de mesure extrêmement élevée pour s'assurer de la représentativité des résultats obtenus.

II.4 Essais mécaniques

Les essais mécaniques ont été réalisés avec une presse automatique Controlab composée de deux bâtis à colonne avec une chambre double épreuve (traction et compression), d'un groupe hydraulique de mise en charge et d'une unité de contrôle avec affichage numérique.

Les essais de résistance à la flexion 3 points (noté Rf) sont menés avec une vitesse de charge constante de 50 N/s sur des éprouvettes prismatiques 40×40×160 mm (NF EN 196-1) [110].

Les essais de résistance à la compression (Rc) sont menés avec une vitesse de charge constante de 2400 N/s. Les Rc sont mesurées sur des éprouvettes cylindriques (Ø33×50 mm) et prismatiques 40×40×40 mm.

Les valeurs de résistance en flexion Rf (MPa) et à la compression Rc (MPa) présentées dans la partie résultats sont les valeurs moyennes des résistances de 3 à 6 éprouvettes formulées dans les mêmes conditions.

Pour réaliser l'essai, on place l'éprouvette entre les plateaux du bâti de la presse, puis la force axiale est augmentée jusqu'à la rupture de l'éprouvette stoppant automatiquement l'essai. La valeur de la force F (N) à la rupture permet de calculer la résistance en compression uniaxiale, Rc.

$$R_c = \frac{F}{S} \quad (II-7)$$

- F : force appliquée (N) ;
- S : section de l'éprouvette.

II.5 Analyse du réseau poreux

II.5.1 Porosité accessible à l'eau (PorosH₂O)

Afin de déterminer la porosité totale (P) des géopolymères fabriqués, leur degré de saturation (S) ainsi que leur masse volumique (MV), des essais de porosité accessible à l'eau ont été réalisés selon la norme NF P18-459 [118]. Cette méthode permet en effet l'exploration des nanopores jusqu'à un diamètre de 0,5 nm correspondant à la taille de 2 molécules d'eau [119]. Cette taille de pore est par contre inaccessible par Porosimétrie par Intrusion de Mercure (PIM) abordée dans la partie II.5.3, en effet cette dernière ne permet de sonder que les pores de diamètre supérieur à 3 nm.

L'essai de porosité à l'eau a été appliqué sur des éprouvettes cylindriques de pâtes pures (Ø33x50 mm) et de mortier (Ø50x50mm) âgées de 28j. La première étape consiste à saturer les éprouvettes sous vide pendant 72h, la masse initiale des éprouvettes ayant été mesurée au préalable. À l'issue de la saturation, la masse de l'éprouvette immergée (m_{im}) est mesurée par pesée hydrostatique. Après avoir essuyé la surface de l'éprouvette avec un chiffon sec, la masse de l'éprouvette saturées surface sèche (m_{sat}) est mesurée. Les échantillons subissent ensuite plusieurs paliers successifs de séchage à 40°, 60°, 80° et enfin 105°C. Ces paliers ont été choisis pour éviter un séchage brutal des éprouvettes à une température élevée soit 80°C ou 105°C, immédiatement après la saturation ce qui peut entraîner une dégradation de la microstructure par fissuration. Les masses des éprouvettes sont relevées à diverses échéances pour un palier de température donné jusqu'à ce que la différence de masse mesurée lors de deux mesures successives soit inférieure à 0.05% (on a alors atteint la valeur de la masse m_{fin}). La masse à 105°C est notée m_{sec} . Ces masses permettent de calculer la porosité accessible à l'eau, le degré de saturation mais également la masse volumique (notée MV) des échantillons à l'aide des équations décrites dans la norme (NF P18-459, 2010) [118] :

P : porosité accessible à l'eau (%)

$$P = \frac{m_{sat} - m_{sec}}{m_{sat} - m_{im}} \quad (II-8)$$

S : degré de saturation d'une éprouvette (%)

$$S = \frac{m_{fin} - m_{sec}}{m_{sat} - m_{sec}} \quad (II-9)$$

MV : masse volumique (g/L)

$$MV = \frac{m_{sec}}{m_{sat} - m_{im}} \quad (II-10)$$

avec

- m_{im} : masse mesurée par pesée hydrostatique à la fin de la saturation (g) ;
- m_{sat} : masse saturée surface sèche (g) ;
- m_{sec} : masse finale mesurée à la fin du séchage à 105°C;
- m_{fin} : masse finale mesurée pour un palier de séchage défini.

II.5.2 *Perméabilité au gaz (Kgaz)*

II.5.2.1 Instrumentation

La perméabilité au gaz des éprouvettes de mortier de géopolymère cylindriques (Ø50x50mm) a été évaluée pour différent degré de saturation afin d'ausculter la connectivité des pores dans les éprouvettes. Le principe de cette mesure repose sur l'application d'un gradient de pression à l'échantillon jusqu'à l'obtention du régime permanent (stabilisation de l'écoulement du gaz à travers le matériau). Les

mesures sont réalisées dans une salle maintenue à 20°C avec 50% hr. Le gaz sec percolant à travers l'éprouvette est l'azote en raison de son caractère inerte. Après avoir été séchée à diverse température (40, 60, 80 et 105°C), les éprouvettes ont été stockées dans un dessiccateur 24h avant l'essai puis leur surface latérale a été enrobée avec une feuille d'aluminium autocollante afin d'empêcher l'écoulement radial du flux de gaz dans l'éprouvette.

Une fois placée dans la cellule représentée sur la Figure II-14, les deux faces planes de l'éprouvette reposent sur une plaque striée assurant la répartition homogène de la pression. De plus, l'éprouvette est entourée d'un manchon en néoprène étanche qui sera plaquée sur la paroi latérale de cette dernière lors du gonflage de la chambre à air afin d'assurer la parfaite étanchéité du dispositif et l'écoulement unidirectionnel de l'azote à travers l'échantillon. Chaque essai de perméabilité nécessite les mesures de débits à cinq pressions différentielles d'injection ($P_i - P_{atm}$), dans notre cas 5,0 – 4,5 – 4,0 – 3,5 et 3,0 bars. Ces pressions sont ajustées en fonction du débit qui dépend de l'endommagement de l'éprouvette. La stabilité du régime est contrôlée de manière continue grâce au suivi de l'évolution du débit en fonction du temps.

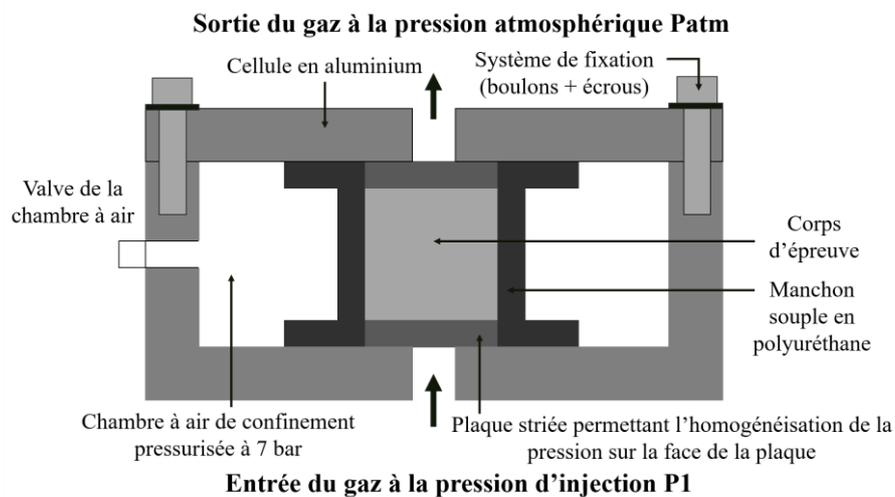


Figure II-14: Schéma de la cellule de perméabilité au gaz.

Pour réaliser les mesures de perméabilité au gaz on utilise généralement un dispositif de type CEMBUREAU comme décrite dans les travaux de thèse de Picandet [120]. Le débit d'azote passant dans l'échantillon est déterminé dans ce cas en mesurant « visuellement » à l'aide d'un chronomètre la vitesse avec laquelle une bulle de savon parcourt à la sortie de la cellule une distance définie pour une pression donnée. La lecture du débit réalisé avec ce dispositif étant soumise à l'appréciation du manipulateur, une amélioration est proposée dans ce travail de thèse avec l'utilisation d'un débitmètre massique et d'un régulateur de pression. Ce développement instrumental est inspiré des travaux de thèse de Ben Fraj [121]. Dans notre cas cependant, le régulateur de pression et le débitmètre massique sont positionnés en amont de la cellule de perméabilité comme sur la Figure II-15 **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** Le débitmètre convertit un débit massique en débit volumique normalisé à une pression égale à 1013,25 bars et à une température de 0°C. L'acquisition des mesures par le débitmètre est automatique et elle est réalisée en continu. Le débit est connu en temps réel grâce à un logiciel d'acquisition qui permet de contrôler la stabilisation de l'écoulement et donc de déterminer plus précisément le moment où le régime permanent est atteint.

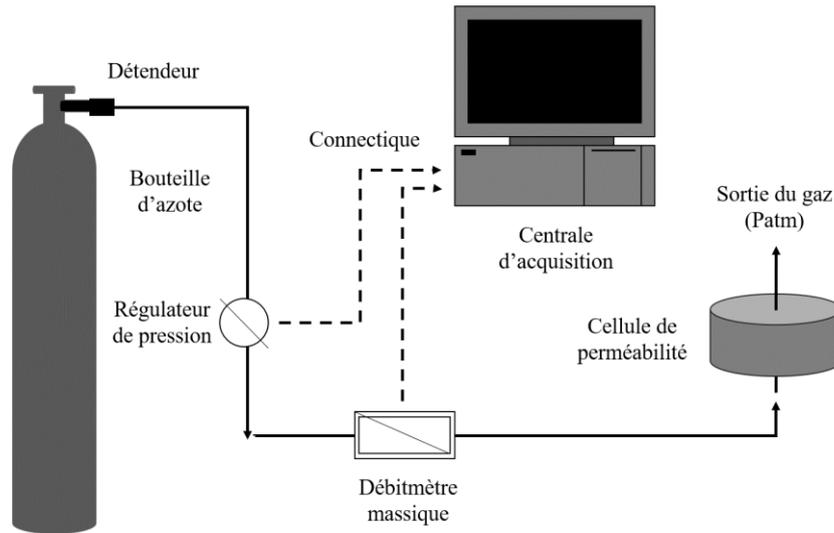


Figure II-15: Schéma de principe du fonctionnement du dispositif de perméabilité au gaz.

II.5.2.2 Principe de détermination de la perméabilité

Les mesures de perméabilité sont réalisées dans le cadre d'un écoulement unidirectionnel d'un gaz en régime permanent, à température constante. Lorsque la loi de Darcy est appliquée à l'écoulement laminaire d'un fluide compressible (gaz), celle-ci permet de déterminer la perméabilité apparente d'un échantillon. Ainsi, à partir de la mesure d'un débit volumique en amont Q_s (m^3/s) à une pression de sortie atmosphérique P_{atm} on obtient la **perméabilité apparente** k_A (m^3) avec la relation suivante :

$$k_A = \frac{Q_s}{S} \times \frac{2 \cdot \mu \cdot h \cdot P_{atm}}{(P_i^2 - P_{atm}^2)} \quad (II-11)$$

S (m^2) : surface de l'éprouvette ;

μ (Pa.s) : viscosité dynamique de l'azote ($1,74 \cdot 10^{-5}$) ;

P_i (Pa) : pression d'injection ;

h (m) : épaisseur de l'échantillon.

Toutes ces constantes sont déterminées à une température T_a de $20^\circ C$.

La **perméabilité intrinsèque** k_v est déterminée grâce à la relation de Klinkenberg sur plusieurs mesures de perméabilité apparente k_A mesurées à différentes pressions d'injection. Effectivement Klinkenberg déduit que la perméabilité intrinsèque est indépendante de la nature du fluide (liquide ou gaz) pour des pressions élevées. La détermination de k_v consiste à tracer la droite représentant k_A en fonction de $1/P_m$.

Où

$$P_m = \frac{(P_i + P_{atm})}{2} \quad (II-12)$$

L'ordonnée à l'origine représente alors la perméabilité intrinsèque k_v . En effet Klinkenberg établit que k_v est déduit par extrapolation dans le cas d'une pression d'écoulement infinie, soit pour $1/P_m$ tendant vers 0 comme le montre la droite rouge de la Figure II-16. Cependant la théorie de Klinkenberg dépend du mode d'écoulement du gaz dans l'éprouvette et n'est applicable que pour des écoulements laminaires par glissement. Si le mode d'écoulement est différent, transitoire ou moléculaire, les valeurs de k_v peuvent être négatives et donc inexploitable comme le montre la droite bleue de la Figure II-16. Dans ce

cas, la perméabilité apparente à 2,0 bars absolue sera privilégiée pour caractériser et comparer la perméabilité des éprouvettes, selon les recommandations de l'AFGC [122].

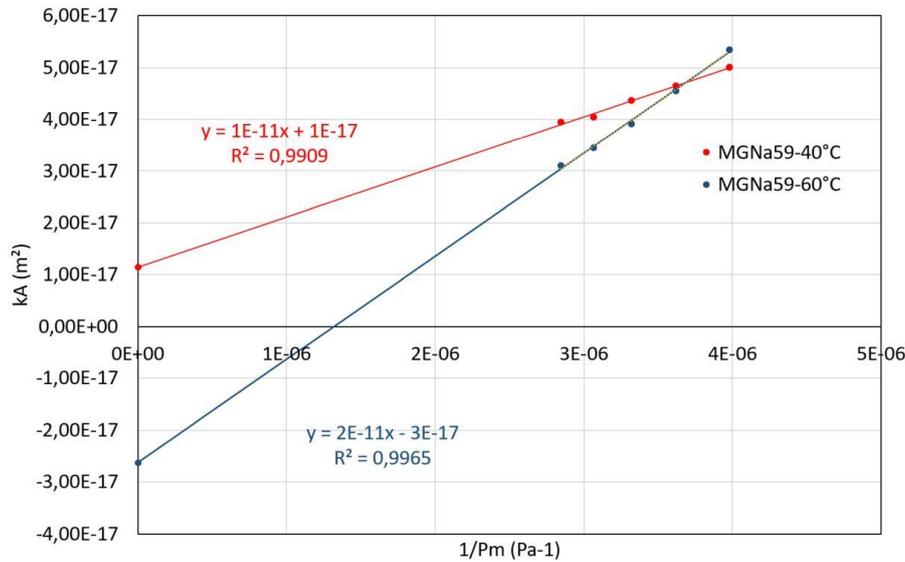


Figure II-16: Détermination de la perméabilité intrinsèque d'une éprouvette à différentes étapes de séchage, entraînant un changement du mode d'écoulement du gaz.

II.5.2.3 Correction du débit mesuré :

Cependant, avant de pouvoir déterminer la perméabilité intrinsèque k_v , il est nécessaire dans un premier temps d'appliquer une correction au débit Q_s mesuré avant de l'introduire dans la relation (II-11) afin de calculer des perméabilités apparentes correctes [121]. En effet, le débit Q_s correspondant à la pression de sortie P_{atm} et à une température T_A de 20°C, doit être calculé à partir du débit Q_0 mesuré par le débitmètre massique correspondant aux conditions normalisées (P_0 , T_0). Le débit massique déterminé dans l'échantillon pour différentes conditions de pression et de température implique :

$$\text{div}(\rho \cdot v) = 0 \quad (II-13)$$

$$\text{soit } \rho_i(T_a, P_{atm}) \cdot v_i(T_a, P_{atm}) = \rho_i(T_0, P_0) \cdot v_i(T_0, P_0) \quad (II-14)$$

Où ρ_i et v_i sont respectivement la masse volumique et la vitesse du gaz pour une température et une pression données.

Étant donné que :

$$v = \frac{Q}{S} \quad (II-15)$$

On obtient :

$$\rho_i(T_a, P_{atm}) \cdot Q_i(T_a, P_{atm}) = \rho_i(T_0, P_0) \cdot Q_i(T_0, P_0) \quad (II-16)$$

Or le comportement d'un gaz à faible pression peut être considéré équivalent à celui d'un gaz parfait ($PV = nRT$). C'est le cas dans nos essais puisque la pression du gaz reste inférieure 1 MPa (6 bars maximum).

Donc on a :

$$\rho_i(T_a, P_{atm}) = \frac{M}{R \cdot T_a} \cdot P_{atm} \quad (II-17)$$

et

$$\rho_i(T_0, P_0) = \frac{M}{R \cdot T_0} \cdot P_0 \quad (II-18)$$

- R : constante des gaz parfaits ($8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) ;
- M : masse volumique de l'azote ;
- T_a et T_0 : températures (K).

Grâce à ces dernières équations, on peut maintenant calculer le débit volumique $Q_s(T_a, P_{atm})$ avec l'équation ci-dessous :

$$Q_s(T_a, P_{atm}) = \frac{\rho_s(T_0, P_0) \cdot Q_s(T_0, P_0)}{\rho_s(T_a, P_{atm})} = \frac{\frac{M}{R \cdot T_0} \cdot P_0 \cdot Q_s(T_0, P_0)}{\frac{M}{R \cdot T_a} \cdot P_{atm}} = Q_s(T_0, P_0) \cdot \frac{T_a}{T_0} \cdot \frac{P_0}{P_{atm}} \quad (II-19)$$

Désormais, la correction concernant le débit volumique mesuré en conditions normalisée (P_0, T_0) est appliquée. Le calcul de la perméabilité prenant en compte l'influence des conditions normalisées de détermination du débit $Q_0(T_0, P_0)$ est réalisée avec l'équation suivante :

$$k_A(T_a, P_{atm}) = \frac{2 \cdot \mu \cdot h}{S} \times \frac{Q_s(T_0, P_0) \cdot P_0}{(P_t^2 - P_{atm}^2)} \times \frac{T_a}{T_0} \quad (II-20)$$

Cette correction est appliquée pour une température de 20°C .

II.5.3 Porosimétrie par intrusion de mercure (PIM)

La porosimétrie par intrusion de mercure (PIM) est une méthode répandue dont l'objectif est de caractériser la microstructure des matériaux et plus précisément la répartition des tailles de pores. Le mercure est utilisé comme liquide non mouillant compte tenu de sa tension de surface (angle de contact proche entre 130 et 140°). La tension de surface du mercure en phase liquide empêche ce dernier d'entrer dans les pores de manière « naturelle ». Il est alors nécessaire d'appliquer une pression P pour faire rentrer le mercure dans les pores. La taille des pores dans lesquels le mercure rentre dépendra directement de la pression appliquée. En supposant que les pores sont cylindriques, la pression appliquée peut être reliée à la taille équivalente des pores dans lequel le mercure peut pénétrer, en utilisant l'équation de Washburn donné ci-après :

$$P_{HG} = \frac{4\gamma\cos(\theta)}{d} \quad (II-21)$$

avec

- d : diamètre du pore où le mercure peut s'introduire (m) ;
- γ : tension de surface du mercure (soit $0,485 \text{ N/m}$) ;
- θ : angle de contact entre le mercure et la surface d'un pore ($141,3^\circ$).

Généralement la valeur de l'angle de contact communément adoptée pour les matériaux cimentaires est 130° [123]–[125]. L'équation de Washburn (II-21) permet d'évaluer la taille d'entrée des pores correspondant à chaque niveau de pression que l'on augmente progressivement au cours de l'essai et d'obtenir une courbe représentant le volume cumulé de mercure introduit en fonction du diamètre de pore investi (Figure II-17 (a)). Cette courbe permet de quantifier le volume occupé par chaque famille de pores. La Figure II-17 (b) montre la courbe de la dérivée du volume cumulé par rapport au logarithme du diamètre des pores ($dV/d\log D$) en fonction de la taille des pores. Cette courbe permet une visualisation graphique de la distribution de la taille des pores (identification de familles). Enfin la Figure II-17 (c) quantifie les fractions volumiques de chaque famille de pores en utilisant conjointement les courbes a et b. Les bornes des familles de pores de cette étude ont été choisies pour caractériser les différents types de pores c'est-à-dire la nano-porosité pour les bornes $[3-10[\text{ nm}$, la méso-porosité et la microporosité pour les bornes $[10-50[\text{ nm}$, la macroporosité et la porosité capillaire pour $[50-10\,000[$

nm. La famille caractérisant les tailles de pore au-delà de 10 000 nm permet d'obtenir une information sur la fraction volumique des pores de taille grossière (10 à 100 μm). La méthode PIM ne permet pas de caractériser la porosité liée à l'air inclus dont la taille peut varier entre plusieurs centaines de μm et quelques mm de diamètre. Ce type de porosité pourra être caractérisé grâce à l'analyse des observations MEB. On rappelle que la porosimétrie par intrusion de mercure n'est utile que pour caractériser la porosité ouverte, accessible au mercure.

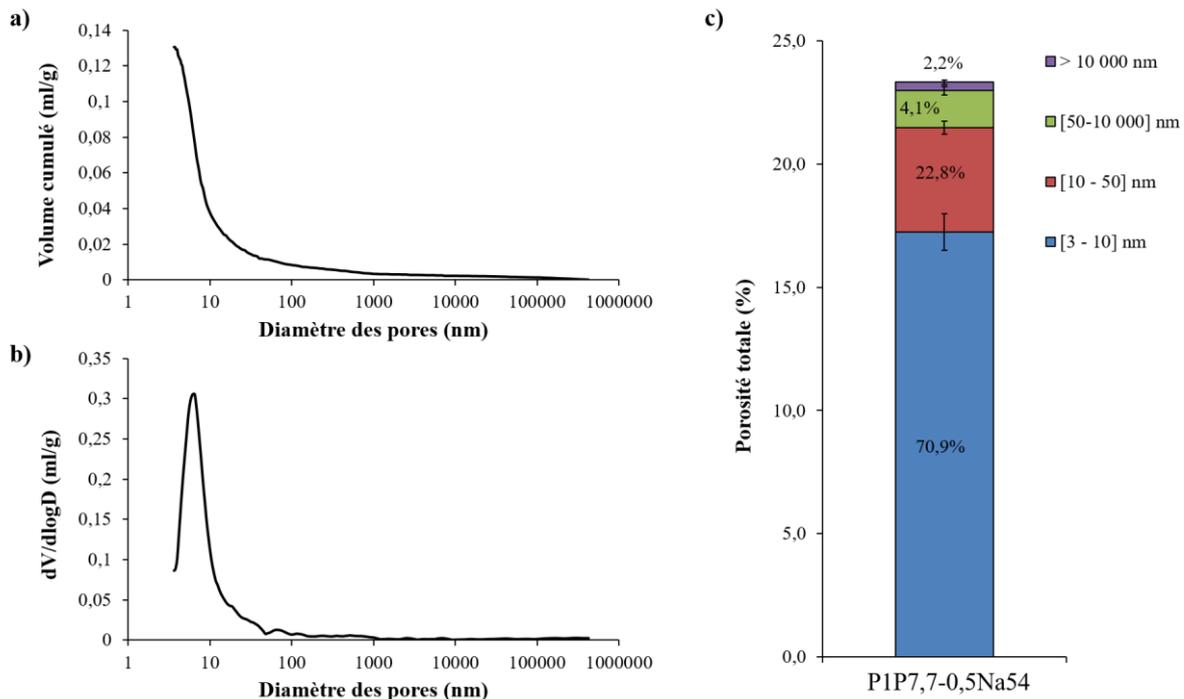


Figure II-17: Exemples de traitements des données PIM, a) courbe représentant le volume cumulé de mercure introduit dans l'échantillon en fonction du diamètre des pores, b) représentation graphique de la distribution des tailles de pores (identification de familles) et c) histogramme des proportions volumiques de ces familles de pores.

L'utilisation de la méthode PIM pour la caractérisation du volume des pores des matériaux cimentaires a souvent été critiquée dans la littérature et ses limites ont souvent été soulignées [126]. La faiblesse la plus importante de cette méthode est illustrée par la Figure II-18. En effet dans la situation (a), la méthode détecte la taille des pores et leur volume relatif. En revanche, concernant la situation de la Figure II-18 (b), tout le volume introduit dans des pores larges et étroits sera attribué à un pore de faible taille de pores. De plus, dans cette situation il est fréquent, dans les pâtes cimentaires, d'être confronté au phénomène appelé « effet bouteille d'encre ». Ce phénomène souvent évoqué dans la littérature se traduit par une hystérèse lors des essais de sorption/désorption de mercure mais également d'eau ou d'azote. Cela fausse à terme la détermination de la taille des pores et cela entraîne la sous-estimation du volume des macropores reliés par des pores plus petits. La porosité à l'eau (poroH₂O) sera utilisée pour caractériser la porosité « capillaire ». Cette méthode possède également ses propres limites.

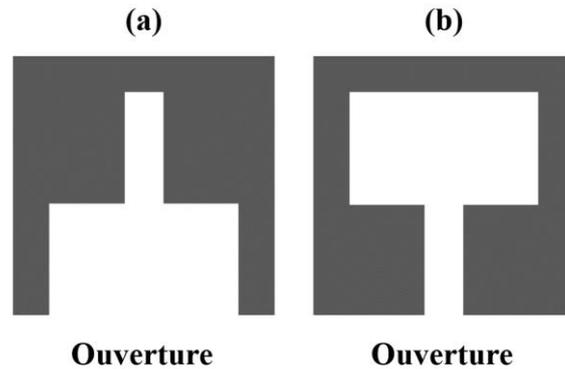


Figure II-18: Représentation a) d'un petit pore cylindrique relié à l'extérieur par un plus grand pore et b) d'un grand pore cylindrique relié à l'extérieur par un plus petit pore.

La méthode PIM est utilisée dans cette thèse pour évaluer la distribution de la taille des pores présents à l'intérieur des pâtes de géopolymères, et observer l'évolution du réseau poreux en fonction des précurseurs utilisés, des paramètres de formulation et du temps. Si la description physique du réseau poreux testé reste discutable, les analyses réalisées en utilisant les mêmes paramètres permettent une étude comparative des propriétés (variation relatives d'un échantillon à l'autre).

Le porosimètre utilisé dans cette étude est un AutoPore IV 9500 commercialisé par Micromeritics atteignant une pression maximale de 413 MPa (400MPa) correspondant à une taille de pore de 3,7 nm. On notera qu'en dessous de 6 nm on atteint les limites de précision de l'appareil. Ce porosimètre est équipé de deux postes pour imposer les basses pressions et d'un poste pour imposer les hautes pressions. Un essai complet dure généralement environ 160 min. Une durée d'acquisition de 5s par pas est imposée à basse pression et de 10 s à haute pression.

Les échantillons destinés à la méthode PIM ont été lyophilisés au préalable puis stockés dans un dessiccateur avec du silica gel et de la chaux sodée afin de capter respectivement l'humidité et le CO₂ présent dans l'air. En effet pour que la microstructure de l'échantillon soit accessible au mercure il faut préalablement retirer l'eau sous forme liquide ou vapeur contenue dans ce dernier. On utilise alors la méthode de cryo-sublimation à une pression de 0,07 mbar et une température de -57°C pendant 72h nécessitant initialement une trempe de l'échantillon dans l'azote liquide. Cette méthode est utilisée dans le cas des matériaux cimentaires pour retirer l'eau en endommageant le moins possible la microstructure des échantillons [119].

II.6 Essai de durabilité sur mortier géopolymère

II.6.1 Essai de tenue en température

L'objectif de cet essai est de caractériser le comportement des mortiers géopolymères lorsqu'ils sont soumis à une haute température. Pour chaque température d'exposition, 3 éprouvettes de mortiers (40x40x40cm) âgées de 28 jours ont été mesurées et pesées avant et après le protocole de montée en température. Ce protocole, inspiré des travaux d'Ameri [127], consiste à disposer 3 éprouvettes dans un four à moufle LE 114/11/B150 de Nabertherm (Figure II-19). Ces dernières subissent une rampe de température de 5°C/min jusqu'à l'atteinte du palier de température souhaité soit 100-200-400-600 ou 800°C). Ce palier est maintenu pendant 3 h. Ensuite les éprouvettes sont refroidies dans le four éteint sous l'effet de l'inertie. Une fois les éprouvettes pesées et mesurées, leur résistance à la compression résiduelle a été mesurée.

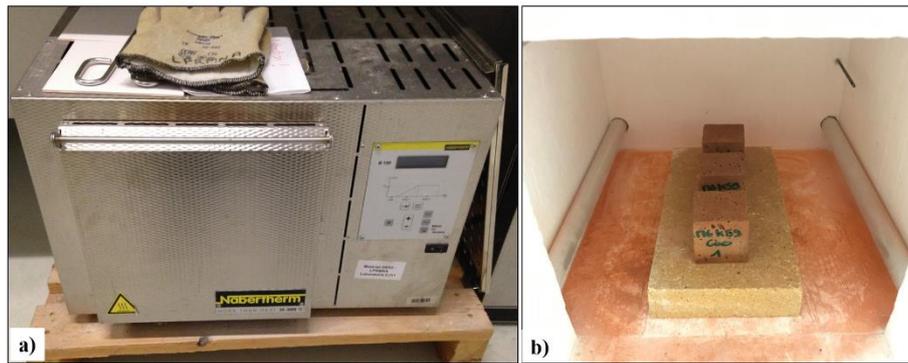


Figure II-19: Photos représentant en a) le four utilisé pour l'exposition à haute température et en b) les éprouvettes dans la chambre du four.

II.6.2 Attaque acide

Cette étude vise la caractérisation du comportement structural des mortiers de géopolymère soumis à des conditions acides extrêmes. Pour ce faire des éprouvettes de mortiers cylindriques ($\varnothing 33 \times 50 \text{ cm}$) curées 24h à 40°C puis 24h à 70°C puis stockés dans des sacs plastiques hermétiques pendant 28 jours ont été immergées dans une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) à 15% ($\text{pH} < 0.01$) (voir Figure II-20). La solution a été renouvelée tous les 15 jours afin d'éviter la neutralisation du pH. Trois éprouvettes sont sorties de la solution à chaque échéance soit 1, 7, 14, 28, 56, 120 et 150 jours, afin de tester leur résistance résiduelle à la compression et de caractériser les changements physiques de l'éprouvette. Ces échéances ont été choisies en fonction des données de la littérature [101]. Lorsqu'une éprouvette est sortie du bain d'acide sulfurique, celle-ci est rincée à l'eau distillée (3 bains de 2 min) avant d'être séchée 30 min dans une étuve à 55°C . À l'issue de ce séchage, l'éprouvette est soufflée pendant 1 min avec un flux d'air constant pour retirer la matière non cohésive de l'éprouvette. Enfin la masse de l'éprouvette est mesurée, la perte de masse calculée et la résistance en compression résiduelle mesurée lorsque les dimensions de l'éprouvette le permettent.



Figure II-20: Dispositif d'immersion des mortiers dans H_2SO_4 (15%).



Figure II-21: Éprouvette MGNa59 immergée 7 jours dans H_2SO_4 (15%), testée en compression puis pulvérisée à la phénolphtaléine.

Lorsque l'essai de résistance à la compression est réalisé, les éprouvette ont été pulvérisées avec de la phénolphtaléine afin de mesurer le front de désalcalinisation à l'intérieur de l'éprouvette. En effet on peut voir sur la Figure II-21 que la partie rose possède un pH supérieur à 8,2. Cette partie de l'éprouvette n'a donc pas été atteinte par la solution d'acide sulfurique. En revanche la partie incolore (couleur naturelle de l'éprouvette) a subi une désalcalinisation, il y a donc eu une réaction entre la matrice géopolymérique et l'acide sulfurique conduisant à une chute de pH en dessous de 8,2.

II.7 Autres techniques de caractérisation

II.7.1 Spectroscopie à plasma à couplage inductif (ICP-OES)

L'ICP-OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry / spectrométrie d'émission par plasma à couplage inductif) est une méthode d'analyse chimique multi-élémentaire. Les analyses ont été réalisées avec le spectromètre d'émission (ICP-OES) Thermo Fisher ICap 6500 du SARM-CRPG de Nancy. Cette méthode a permis de quantifier les éléments chimiques présents dans l'argile verte avant et après calcination (850°C). L'objectif de ces analyses est le calcul de certains rapports de concentration d'éléments chimiques qui contrôlent la géopolymérisation. Ils permettent également de valider les pourcentages de minéraux par analyse Rietveld à partir des différents diffractogrammes de rayons X (vérifier la cohérence entre analyses chimiques et minéralogiques).

Le principe de l'ICP-OES est d'ioniser les atomes constituant l'échantillon dissous par attaque acide (NF EN ISO 11885) ou par fusion alcaline (NF ISO 14869-1) pour le dosage de la solution contenant les éléments à doser est injectée dans un plasma d'argon à 6000 K. L'échantillon en solution est introduit sous forme d'un aérosol dans le plasma (le gaz porteur dans le nébuliseur est l'argon). Les atomes subissent une désolvatation, une atomisation puis une ionisation (passage des atomes à un état excité). Les atomes excités vont se désexciter instantanément en émettant un rayonnement électromagnétique qui sera analysé ensuite grâce à un détecteur CID (Charge Injection Device / dispositif d'injection de charge) qui permet d'obtenir l'analyse simultanée de toutes les longueurs d'onde des photons émis lors de la désexcitation des atomes ionisés. Grâce à cette méthode, on obtient de manière rapide et précise la composition des éléments majeurs voire mineurs (en ppm ou mg/L) des échantillons minéraux. La limite de détection varie en fonction des éléments. Plus la teneur en un élément est proche de zéro plus l'erreur sur la mesure sera importante.

Les éléments majeurs ayant été analysés sont Si, Al, Ca, Fe, K, Na, Mg et Ti. Les résultats sont exprimés en pourcentage d'oxyde de chaque élément (formalisme utilisé en géologie). En parallèle la perte au feu à 1000°C est réalisée par calcination et pesée (elle représente la teneur en CO₂ et H₂O). On veillera à ce que le total des pourcentages d'oxyde auquel s'ajoute la perte au feu soit proche de 100%. Dans le cas contraire, un élément peut avoir été oublié (comme le soufre) ou bien la dissolution du solide peut ne pas être totale (la teneur en silicium peut être entachée d'une erreur si la fusion alcaline n'est pas réalisée dans les règles).

II.7.2 La méthode BET :

L'objectif de cette méthode est d'estimer la surface spécifique d'un échantillon (poudre) à partir de la quantité d'azote adsorbée à sa surface [128], [129]. Les informations sont interprétées selon le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (méthode BET).

L'hypothèse principale sur laquelle repose ce modèle est la suivante :

Le gaz s'adsorbe uniformément dans tout le matériau couche par couche, jusqu'au remplissage totale des pores. Lorsqu'un matériau est entièrement recouvert d'une couche uniforme de gaz, on peut déterminer sa surface spécifique avec la relation suivante :

$$a = \frac{A}{m_s} = \left(\frac{n_{adsorbée}^{monomoléculaire}}{m_s} \right) N_a \sigma_{m,N_2} \quad (II-22)$$

- a : la surface spécifique du matériau [$m^2 \cdot g^{-1}$] ;
- A : surface du solide recouverte de gaz adsorbée [m^2] ;
- m_s : masse de solide [g] ;
- N_a : constante d'Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) ;
- σ_m : surface occupée par une molécule de gaz (N_2) [m^2].

La valeur de σ_{m,N_2} égale $0,162 \text{ nm}^2$, le terme $n_{adsorbée}^{monomoléculaire}$ est calculé à partir de l'équation de transformée BET ci-dessous :

$$\frac{P_v}{n_{ads}(P_v - P_{sat})} = \frac{1}{n_{adsorbée}^{monomoléculaire} c} + \frac{P_v}{P_{sat}} \frac{(c-1)}{n_{adsorbée}^{monomoléculaire} c} \quad (II-23)$$

Lors du tracé de la courbe $\frac{P_v}{n_{adsorbée}^{monomoléculaire} (P-P_0)}$ en fonction $\frac{P_v}{P_{sat}}$ on obtient une relation linéaire aux faibles pressions ($0,05 < \frac{P_v}{P_{sat}} < 0,35$). La pente de cette courbe notée s vaut $\frac{(c-1)}{n_{adsorbée}^{monomoléculaire} c}$ et l'ordonnée à l'origine vaut i : $\frac{1}{n_{adsorbée}^{monomoléculaire} c}$.

Les solutions de cette équation sont donc :

$$c = \frac{s}{i} + 1 \quad (II-24)$$

$$n_{adsorbée}^{monomoléculaire} = \frac{1}{s + i} \quad (II-25)$$

L'appareil utilisé est un analyseur de surface spécifique automatisé de type Gemini 2375 de Micromeritics. Lorsque l'échantillon sec est introduit avec le porte échantillon dans la chambre d'analyse, on procède initialement au dégazage par chauffage sous vide. L'objectif de cette étape est l'évacuation de toutes les molécules de gaz présentes dans les pores du matériau. Le dégazage s'effectue à 90°C pendant 120 min puis à 350°C pendant 300 min. Cette étape peut engendrer un endommagement de la microstructure des matériaux (dégradation de l'ettringite dans les bétons hydrauliques par exemple ou du gypse dans les sols). Cependant nous avons utilisés cette méthode uniquement pour une analyse des précurseurs qui ont été calciné au préalable à 850°C donc la procédure de dégazage ne porte pas préjudice à l'étude. Ensuite les étapes successives d'absorption et de désorption de l'azote sont lancées. L'essai est paramétré avec une pression de saturation de $738,52 \text{ mmHg}$ et un taux d'évacuation de 50 mmHg/min .

II.7.3 Propriétés thermiques

Les mesures de conductivité thermique, de diffusivité thermique et de capacité thermique ont été réalisées avec un analyseur Hot Disk utilisant la méthode TPS (Transient Plane Source / source plane transitoire). Cette méthode de mesure permet de fournir à la sonde une puissance constante pendant une durée limitée afin d'élever la température de l'échantillon de quelques degrés. L'élévation de la température est également mesurée par la sonde Hot Disk grâce à l'enregistrement de la variation de sa conductivité électrique. En effet les caractéristiques de l'élévation de la température sont directement liées à l'évolution de la résistance électrique de la sonde. Ces caractéristiques sont enregistrées et leur variation est analysée en régime transitoire afin de déterminer à la fois la conductivité thermique et la diffusivité thermique du matériau étudié.

La sonde en Kapton (6,4 mm de diamètre) utilisée pour réaliser les mesures est positionnée entre deux disques (Ø50x20 mm) de matériau à étudier. La puissance à fournir à la sonde dépend de du rayon de la sonde et de la gamme de conductivité thermique λ à mesurer. La puissance utilisée pour ces essais varie entre 214 et 371 mW. Le temps d'acquisition de la mesure est choisi en fonction de la gamme de conductivité thermique à mesurer soit 40s pour $\lambda \approx 5$ W/m.K ou 80 s pour $\lambda \approx 2$ W/m.K.

II.8 Nomenclatures et plan d'expérience

Dans la première partie de ce chapitre, les caractéristiques des matériaux précurseurs pour synthétiser des géopolymères illitiques ont été décrites. La seconde partie décrit l'activation du précurseur illitique et le protocole de synthèse des géopolymères (pâtes et mortiers). Après la présentation des différentes méthodes de caractérisation utilisées dans la thèse pour observer les évolutions morphologiques des précurseurs en fonctions des paramètres d'activation et des géopolymères en fonction des paramètres de formulation, ce chapitre a présenté les méthodes d'essais spécifiquement développées pour les mortiers géopolymères soumis à des conditions extrêmes.

La présente partie répertorie sur les Tableau II-7, Tableau II-8 et Tableau II-9 les nomenclatures, les différents paramètres d'activation et/ou de géopolymérisation ainsi que les méthodes de caractérisation appliquées sur les précurseurs, les pâtes de géopolymériques et les mortiers géopolymériques respectivement.

Tableau II-7: Nomenclatures des précurseurs et méthodes de caractérisation appliquées sur chaque type d'éprouvette. Lot n°1: 2017 et lot n°2: 2019, B:P : ratio massique Bille:Poudre, DRX -Id: identification et Q: quantification.

Précurseurs	n° lot	Précurseur	T° calcination (°C)	Broyage				ICP	DRX		IRTF	ATG/ATD	BET	MEB
				Type	Vitesse de rotation (tr/min)	B:P	Temps (min)		Id	Q				
1AV	1	Argile Verte						o	o	o	o	o	o	
1AVP7,7	"	"		Planétaire	400	7,7			o	o	o			
1AV300	"	"	300						o	o	o	o	o	
1AV300P7,7	"	"	"	Planétaire	400	7,7			o	o	o			
1AV600	"	"	600						o	o	o	o	o	
1AV600P7,7	"	"	"	Planétaire	400	7,7			o	o	o			
1AV850	"	"	850					o	o	o	o	o	o	
1P7,7-30	"	"	"	Planétaire	400	7,7	30		o	o	o	o	o	
1P7,7-60	"	"	"	"	"	"	60		o	o	o	o	o	
1P7,7-120	"	"	"	"	"	"	120		o	o	o	o	o	
1P7,7-180	"	"	"	"	"	"	180		o	o	o	o	o	
1P7,7-240	"	"	"	"	"	"	240		o	o	o	o	o	
1P7,7-300	"	"	"	"	"	"	300		o	o	o	o	o	
1P11-240	"	"	"	"	"	11	240		o	o	o		o	
1P15-240	"	"	"	"	"	15	"		o	o	o		o	
1AV900	"	"	900						o	o	o			
1AV950	"	"	950						o	o	o			
1G3,7-240	"	"	"	Giratoire	40	3,7	240		o	o	o	o	o	
1G7,7-240	"	"	"	"	"	7,7	"		o	o	o	o	o	
2AV	2	"							o	o				
2AV850	"	"	850						o	o				
2P15-240	"	"	"	Planétaire	400	15	240		o	o				
2G7,7-240	"	"	"	Giratoire	40	7,7	"		o	o				
IA	"	Illite Arvel	"						o	o	o	o		
IA850	"	"	850						o	o	o			
IA850P7,7	"	"	"	Planétaire	400	7,7	240		o	o	o			
AGLT	"	Argilite de Bure							o	o	o	o		
AGLT850	"	"	850						o	o	o			
AGLT850P7,7	"	"	"	Planétaire	400	7,7	240		o	o	o			
MB	"	Mame Bleue							o	o	o	o		
MB850	"	"	850						o	o	o			
MB850P7,7	"	"	"	Planétaire	400	7,7	240		o	o	o			

Tableau II-8: Nomenclatures des pâtes de géopolymères, résultats des résistances en compression de chaque formule et les méthodes de caractérisation utilisées. o: réalisée.

Formules	Lot	Type de broyeur	B.P	Temps de broyage (min)	Solution alcaline silicatée	L.S	Temps de vibration (s)	N	Rc - 48h (MPa)	Rc - 7j (MPa)	Rc - 28j (MPa)	DRX	IRTF	ATG/ATD	MEB	Porosité Hg	Porosité H ₂ O
P1AV850-1,0Na54	2017	-	-	-	Na54	1	90	3	NC	-	-						
P1P7.7-30-1,0Na54	"	Planétaire	7,7	30	"	"	"	"	17	-	-	o	o	o			
P1P7.7-60-1,0Na54	"	"	"	60	"	"	"	"	36,1	-	-	o	o	o			
P1P7.7-120-1,0Na54	"	"	"	120	"	"	"	"	41,7	-	-	o	o	o			
P1P7.7-180-1,0Na54	"	"	"	180	"	"	"	"	52,4	-	-	o	o	o			
P1P7.7-240-1,0Na54	"	"	"	240	"	"	"	"	63,8	-	-	o	o	o			
P1P7.7-300-1,0Na54	"	"	"	300	"	"	"	"	62,8	-	-	o	o	o			
P1AVP7,7-0,75Na54	2017	Planétaire	7,7	240,0	Na54	0,75	90	1	14,4	-	-	o	o		o		
P1AV300P7.7-0,69Na54	"	"	"	"	"	0,69	420	1	44,8	-	-	o	o		o		
P1AV600P7.7-0,5Na54	"	"	"	"	"	0,5	420	1	43,8	-	-	o	o		o		
P1P7.7-1,0Na54	2017	Planétaire	7,7	240	Na54	1	90	9	51	51,9	55,7	o	o	o	o	o	o
P1P7.7-0,75Na54	"	"	"	"	"	0,75	120	"	65,5	63,7	70,8	o	o		o	o	
P1P7.7-0,5Na54	"	"	"	"	"	0,5	180	"	79,4	92,5	101,2	o	o	o	o	o	o
P1P7.7-0,75Na59	2017	Planétaire	7,7	240	Na59	0,75	120	3	-	-	73,6	o				o	
P1P7.7-0,5K67	"	"	"	"	K67	0,5	180	"	-	-	86,7	o				o	
P1P11-0,5Na54	2017	Planétaire	11	240	Na54	0,5	180	3	-	-	116,8	o	o	o		o	
P1P15-0,5Na54	"	"	15	"	"	"	"	"	-	-	126,1	o	o	o		o	
P2P15-0,5Na54	2019	Planétaire	15,0	240	Na54	0,5	180	6	-	-	100,3	o	o	o		o	o
P1G3,7-1,6Na54	2017	Giratoire	3,7	240	Na54	1,6	60	12	NC	NC	2,4						
P1G3,7-1,25Na54	"	"	"	"	"	1,25	"	1	2,27	-	-						
P1G3,7-1,0Na54	"	"	"	"	"	1	"	"	5,06	-	-						
P1G3,7-0,75Na54	"	"	"	"	"	0,75	120	3	9,3	-	12					o	
P1G3,7-0,70Na54	"	"	"	"	"	0,7	"	"	-	-	15,6					o	
P1G3,7-0,60Na54	"	"	"	"	"	0,6	"	"	-	-	22,7					o	
P1G3,7-0,55Na54	"	"	"	"	"	0,55	"	"	-	-	31,9					o	
P1G3,7-0,50Na54	"	"	"	"	"	0,5	180	"	-	-	36,3					o	
P1G3,7-0,45Na54	"	"	"	"	"	0,45	420	"	-	-	50,3					o	
P1G3,7-0,40Na54	"	"	"	"	"	0,4	420	"	-	-	60					o	
P1G3,7-0,75Na59	2017	Giratoire	3,7	240	Na59	0,75	120	3	-	-	43,2					o	
P1G3,7-0,70Na59	"	"	"	"	"	0,7	180	"	-	-	53,4					o	
P1G3,7-0,65Na59	"	"	"	"	"	0,65	180	"	-	-	56,8					o	
P1G3,7-0,60Na59	"	"	"	"	"	0,6	240	"	-	-	67,8					o	
P1G3,7-0,55Na59	"	"	"	"	"	0,55	240	"	-	-	80,4					o	
P1G3,7-0,75K67	2017	Giratoire	3,7	240	K67	0,75	120	3	-	-	38,9					o	
P1G3,7-0,70K67	"	"	"	"	"	0,7	"	"	-	-	48,9					o	
P1G3,7-0,60K67	"	"	"	"	"	0,6	"	"	-	-	68					o	
P1G3,7-0,55K67	"	"	"	"	"	0,55	"	"	-	-	80,4					o	
P1G3,7-0,50K67	"	"	"	"	"	0,5	180	"	-	-	94,9					o	
P1G3,7-0,45K67	"	"	"	"	"	0,45	420	"	-	-	101					o	
P1G3,7-0,40K67	"	"	"	"	"	0,4	420	"	-	-	111					o	
P1G7,7-1,4Na54	2017	Giratoire	7,7	240	Na54	1,4	90	1	2,4	-	-						
P1G7,7-1,25Na54	"	"	"	"	"	1,25	"	1	4,2	-	-						
P1G7,7-1,0Na54	"	"	"	"	"	1	"	18	7,5	8,7	16,8	o			o	o	
P1G7,7-0,75Na54	"	"	"	"	"	0,75	120	3	20	-	-	o			o	o	
P1G7,7-0,5Na54	"	"	"	"	"	0,5	180	1	65,3	-	-	o			o	o	
P1G7,7-0,75Na59	2017	Giratoire	7,7	240	Na59	0,75	120	9	47,9	52,2	43,3	o			o	o	
P1G7,7-0,75K67	"	"	"	"	K67	0,75	"	"	60	59,5	45,9	o			o	o	
P2G7,7-0,75Na59	2019	Giratoire	7,7	240	Na59	0,75	120	6	-	-	53,7	o	o	o		o	o
P2G7,7-0,5K59	"	"	"	"	K59	0,5	180	6	-	-	85,9	o	o	o		o	o
PIA850P7,7-1,0Na54		Planétaire	7,7	240	Na54	1	90	1	62,1			o	o		o		
PAGLT850P7,7-1,0Na54		Planétaire	7,7	240	Na54	1	90	9	31,7	29,5	29,1	o	o				
PAGLT850P7,7-0,75Na54		"	"	"	"	0,75	"	3	45,8			o	o				
PMB850P7,7-1,0Na54		Planétaire	7,7	240	Na54	1	90	1	8,5			o	o		o		
PMB850P7,7-1,0Na59		Planétaire	7,7	240	Na54	1	90	9	24	22,5	26,9	o	o				

Tableau II-9: Nomenclature des mortiers et les essais réalisés. Le ratio massique sable:précurseur ($S:P=3,0$) et le protocole de cure ($24h-40^{\circ}C + 24h-70^{\circ}C$) sont les mêmes pour toutes les formules. B:P ratio massique Bille/Poudre, L :S : ratio massique Liquide :Solide, N : nombre d'éprouvettes fabriquées et Microstructure regroupe la porosité accessible à l'eau, la perméabilité au gaz et la prosimétrie au mercure (PIM).

Formules	Lot	Type de broyeur	B:P	Temps de broyage (min)	Solution alcaline silicatée	L:S	Table vibrante (s)	Table à choc (s)	N	Essai mécanique	Essai d'immersion ($H_2SO_4-15\%$)	Essai thermique	Microstructure
MP-0,5Na54M2	2019	Planétaire	15,0	240	Na54	0,5	10	60	3	2j	x	x	x
MP-0,5Na54M7	"	"	"	"	"	"	"	"	"	7j	x	x	x
MP-0,5Na54M28	"	"	"	"	"	"	"	"	"	28	x	x	x
MP-0,5Na54HS0	"	"	"	"	"	"	180	-	3	x	0j	x	x
MP-0,5Na54HS7	"	"	"	"	"	"	"	-	"	x	7j	x	x
MP-0,5Na54HS28	"	"	"	"	"	"	"	-	"	x	28j	x	x
MP-0,5Na54HS56	"	"	"	"	"	"	"	-	"	x	56j	x	x
MP-0,5Na54HS28j	"	"	"	"	"	"	"	-	"	x	28j	x	x
MP-0,5Na54T1	"	"	"	"	"	"	10	60	3	x	x	100°C	x
MP-0,5Na54T4	"	"	"	"	"	"	"	"	"	x	x	400°C	x
MP-0,5Na54T8	"	"	"	"	"	"	"	"	"	x	x	800°C	x
MP-0,5Na54I28	"	"	"	"	"	"	180	-	3	x	x	x	o
MG-0,75Na59M2	2019	Giratoire	7,7	240	Na59	0,75	-	60	3	2j	x	x	x
MG-0,75Na59M7	"	"	"	"	"	"	-	"	"	7j	x	x	x
MG-0,75Na59M28	"	"	"	"	"	"	-	"	"	28j	x	x	x
MG-0,75Na59HS0	"	"	"	"	"	"	120	-	3	x	0j	x	x
MG-0,75Na59HS1	"	"	"	"	"	"	"	-	"	x	1j	x	x
MG-0,75Na59HS7	"	"	"	"	"	"	"	-	"	x	7j	x	x
MG-0,75Na59HS14	"	"	"	"	"	"	"	-	"	x	14j	x	x
MG-0,75Na59HS28	"	"	"	"	"	"	"	-	"	x	28j	x	x
MG-0,75Na59HS56	"	"	"	"	"	"	"	-	"	x	56j	x	x
MG-0,75Na59HS120	"	"	"	"	"	"	"	-	"	x	120j	x	x
MG-0,75Na59HS150	"	"	"	"	"	"	"	-	"	x	150j	x	x
MG-0,75Na59T0	"	"	"	"	"	"	-	60	3	x	x	-	x
MG-0,75Na59T1	"	"	"	"	"	"	-	"	"	x	x	100°C	x
MG-0,75Na59T2	"	"	"	"	"	"	-	"	"	x	x	200°C	x
MG-0,75Na59T4	"	"	"	"	"	"	-	"	"	x	x	400°C	x
MG-0,75Na59T6	"	"	"	"	"	"	-	"	"	x	x	600°C	x
MG-0,75Na59T8	"	"	"	"	"	"	-	"	"	x	x	800°C	x
MG-0,75Na59I28	"	"	"	"	"	"	120	-	3	x	x	x	o
MG-0,5K59M2	2019	Giratoire	7,7	240	K59	0,5	10	60	3	2j	x	x	x
MG-0,5K59M7	"	"	"	"	"	"	"	"	"	7j	x	x	x
MG-0,5K59M28	"	"	"	"	"	"	"	"	"	28j	x	x	x
MG-0,5K59HS0	"	"	"	"	"	"	180	-	3	x	0j	x	x
MG-0,5K59HS1	"	"	"	"	"	"	"	-	"	x	1j	x	x
MG-0,5K59HS7	"	"	"	"	"	"	"	-	"	x	7j	x	x
MG-0,5K59HS14	"	"	"	"	"	"	"	-	"	x	14j	x	x
MG-0,5K59HS28	"	"	"	"	"	"	"	-	"	x	28j	x	x
MG-0,5K59HS56	"	"	"	"	"	"	"	-	"	x	56j	x	x
MG-0,5K59HS120	"	"	"	"	"	"	"	-	"	x	120j	x	x
MG-0,5K59HS150	"	"	"	"	"	"	"	-	"	x	150j	x	x
MG-0,5K59T0	"	"	"	"	"	"	10	60	3	x	x	-	x
MG-0,5K59T1	"	"	"	"	"	"	"	"	"	x	x	100°C	x
MG-0,5K59T2	"	"	"	"	"	"	"	"	"	x	x	200°C	x
MG-0,5K59T4	"	"	"	"	"	"	"	"	"	x	x	400°C	x
MG-0,5K59T6	"	"	"	"	"	"	"	"	"	x	x	600°C	x
MG-0,5K59T8	"	"	"	"	"	"	"	"	"	x	x	800°C	x
MG-0,5K59I28	"	"	"	"	"	"	180	-	3	x	x	x	o

III Activation des précurseurs illitiques

La première partie de ce chapitre sera consacrée à la caractérisation qualitative et quantitative du premier lot d'argile verte (1AV) utilisé afin d'étudier les différents paramètres ajustables pour élaborer un protocole optimisé d'activation des précurseurs illitiques.

L'influence de la température lors de l'activation thermique sur la structure et la minéralogie de l'argile verte sera étudiée dans une seconde partie, l'objectif étant d'obtenir un taux d'amorphisation maximum à l'issue de cette étape.

La troisième partie de ce chapitre sera consacrée à l'activation mécano-chimique réalisée par broyage planétaire et couplée à l'activation thermique. En effet, la composante argileuse des matériaux étudiés dans cette thèse étant principalement illitique, l'activation thermique se révèle insuffisante pour déshydroxyler ou du moins rendre amorphe l'intégralité de l'illite qui possède une structure TOT. Cette partie traite donc de l'influence des paramètres de l'activation mécano-chimique, le temps d'activation et le ratio massique bille:poudre (B:P) sur la structure du précurseur argileux.

L'évolution de la minéralogie des précurseurs élaborés est caractérisée par Diffraction des Rayons X (qui donne notamment le taux d'amorphisation). Leur structure et leur évolution en termes de liaisons chimiques sont suivies par spectroscopie infrarouge et par analyse thermogravimétrique. Enfin, la morphologie des poudres obtenues est observée au microscope électronique à balayage. Une fois les paramètres de l'activation mécano-chimique optimisés et fixés, la température de l'activation thermique de l'argile verte est diminuée jusqu'à la suppression de cette étape. Il s'agit alors d'évaluer la faisabilité d'une activation uniquement mécano-chimique sur un précurseur illitique.

Dans une dernière partie, le protocole d'activation précédemment optimisé est appliqué à d'autres matériaux illitiques proposant des taux de carbonates, d'illites et de quartz différents. Les matériaux précurseurs d'origine naturels présentant une hétérogénéité souvent importante, la prédiction du comportement structural des précurseurs une fois activés est un élément clé. En fonction de la composition de ces derniers, on va chercher à prédire leur augmentation de réactivité.

Nous appliquerons ensuite les paramètres d'essai choisis lors de l'activation mécano-chimique pour un protocole d'activation moins énergivore et plus représentatif de ce qu'il est possible de réaliser dans l'industrie, en utilisant un broyeur giratoire.

En fin de chapitre, les protocoles d'activation développés pour le premier lot d'argile verte (1AV) sont appliqués à un deuxième lot (2AV) dont la composition diffère. Ce lot sera utilisé ensuite pour la réalisation des essais du chapitre 5 sur la conception des mortiers géopolymériques et l'évaluation de leur durabilité.

III.1 Caractérisation de l'argile verte brute (1AV)

III.1.1 Identification des phases minérales

Le lot n°1 de l'argile verte noté 1AV est le matériau utilisé pour l'étude paramétrique des différentes méthodes d'activation. Cette partie détaille les caractéristiques initiales de ce matériau avant activation.

L'analyse chimique présentée dans le Tableau III-1 montre que l'argile 1 AV présente un ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ égal à 3,7 ce qui est relativement élevé si on compare ce ratio à celui des métakaolins soit en général 1,4. Les métakaolins étant utilisés classiquement pour la réalisation de géopolymère.

Tableau III-1: Composition chimique en % massique d'oxyde de 1AV réalisée à l'ICP-OES. PAF: Perte au Feu.

Précurseur	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	TiO ₂	PAF
1AV (%)	57,5	15,6	5,8	5,5	3,8	0,1	2,3	0,6	8,8

Le diffractogramme de la Figure III-1 révèle une présence importante d'illite/muscovite et surtout de quartz ce qui permet d'expliquer la valeur élevée du ratio SiO₂/Al₂O₃. La présence d'illite/muscovite est confirmée par la quantité non négligeable de K₂O (soit 3,8 %) puisque le potassium est le cation majoritairement présent dans l'espace interfoliaire de l'illite. La présence de calcite et de dolomite est confirmée par les taux de CaO (5,8 %) et de MgO (2,3 %). Enfin la faible teneur en TiO₂ peut être expliquée par la présence discrète d'anatase (TiO₂) dont le pic majeur de diffraction se situe autour de 30°-2θ sur le diffractogramme la Figure III-1.

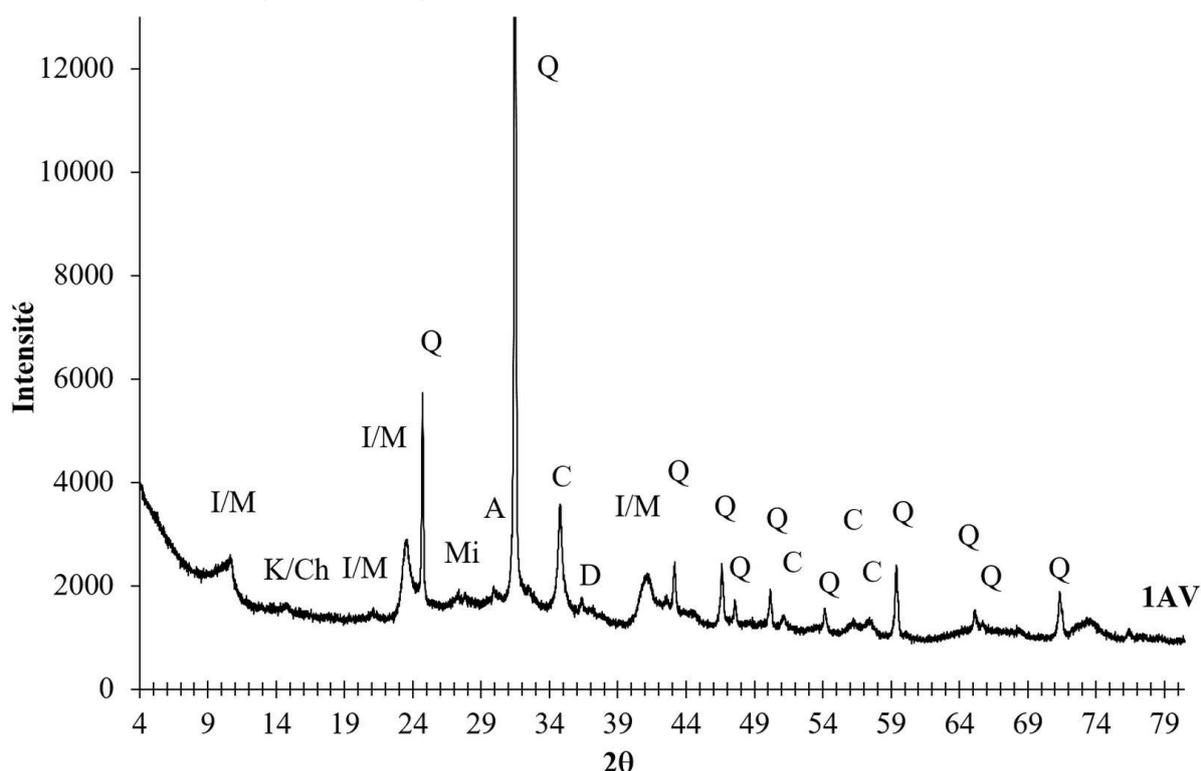


Figure III-1: Diffractogramme sur poudre (anode Co Kα) du lot n°1 d'argile verte (1AV). A: Anatase; C: Calcite; D: Dolomite; K/Ch: Kaolinite/Chlorite; I/M: Illite/Muscovite; Mi: Microcline et Q: Quartz.

La diffraction des rayons X sur poudre de la Figure III-1 ne nous permet pas d'identifier précisément les types d'argiles présents dans l'argile verte, soit à cause de leur faible quantité, soit du chevauchement des pics de certaines espèces. La diffraction des rayons X sur les lames orientées dont la préparation est présentée dans le chapitre 2 permet de pallier ce problème. Les diffractogrammes sur les lames de la Figure III-2, permettent l'identification de plusieurs phases argileuses présentes dans 1AV.

Le diffractogramme sur la lame orientée fabriquée par sédimentation sur une lamelle de verre et séchage à l'air de l'argile extraite de 1 AV (diffractogramme noté 1AV-LN) permet d'identifier l'illite/muscovite avec un pic invariant à $d = 9,95 \text{ \AA}$ quel que soit le mode de préparation de la lame. La montmorillonite est identifiée avec la présence d'un pic à $d = 14,02 \text{ \AA}$ (à $7,3^\circ 2\theta$), ce pic n'était pas visible sur le diffractogramme poudre de la Figure III-1 compte tenu de la faible quantité de cette argile. L'analyse du diffractogramme sur la lame orientée mise en contact avec l'éthylène glycol (EG) soit le diffractogramme noté 1AV-EG confirme la présence de montmorillonite (argile gonflante) dont le pic initialement à 14 \AA sur la lame LN passe à $d = 16,77 \text{ \AA}$ sur la lame EG puis disparaît pour se confondre avec le pic de l'illite/muscovite à $d = 9,95 \text{ \AA}$ après un chauffage à 550°C (USGS [113]). Le pic situé à

$d = 7,12 \text{ \AA}$ ($14^\circ 2\theta$) sur le diffractogramme poudre de la Figure III-1 ne permet pas de différencier la kaolinite et la chlorite compte tenu de la faible intensité du pic. Cependant sur les diffractogrammes des lames orientées Figure III-2, la lame chauffée à 550°C (1AV550) montre la quasi-totale disparition d'un pic à $d = 7,12 \text{ \AA}$ (soit à $14,42^\circ 2\theta$). Cette disparition est corrélée à l'amorphisation par déshydroxylation de la kaolinite à 550°C ([113]). Le tout petit pic restant à $d = 7,12 \text{ \AA}$ (soit $14,42^\circ 2\theta$) est attribué à la chlorite.

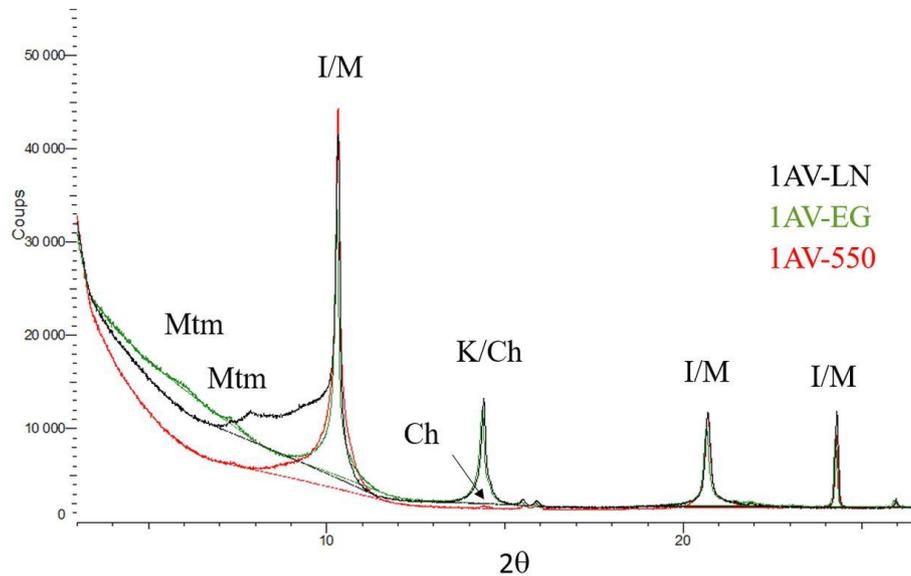


Figure III-2: Diffraction des rayons X sur les lames orientées obtenues à partir de la fraction argileuse extraite de 1AV. 1AV-LN : lame orientée obtenue par extraction des argiles du matériau et dépôt (sédimentation) avec séchage à l'air ; 1AV-EG : Lame orientée exposée à l'éthylène glycol à 55°C pendant une nuit et 1AV550 : lame orientée calcinée à 550°C pendant 2h.

La présence d'illite/muscovite est confirmée par spectroscopie infrarouge par transmission (IRTF). Les spectres sont présentés sur deux zones couvrant la majeure partie des nombres d'onde (fréquence) testées et associées aux Figure III-3 et Figure III-4 couplées au Tableau III-2 qui précise les références pour les attributions de pics.

Les bandes à 3621 et 915 cm^{-1} sont respectivement attribuées à la bande d'élongation $\nu(\text{OH})$ et de déformation $\delta(\text{Al}_2\text{-OH})$ de l'illite [130]–[132]. L'intensité faible de la bande à 3698 cm^{-1} est attribuée à l'élongation de la liaison OH de la kaolinite $\nu(\text{OH})$. Les bandes d'élongation des liaisons OH de la chlorite sont d'ordinaire identifiables grâce à deux bandes larges situées à 3564 et 3434 cm^{-1} cependant la faible quantité de chlorite couplée à la présence d'une bande large centrée à 3429 cm^{-1} reliée aux vibrations d'élongation des groupes hydroxyles de la molécule d'eau (eau d'hydratation) cache probablement ces doublets. La bande à 1635 cm^{-1} est reliée à la déformation de la liaison OH de la molécule d'eau soit $\delta(\text{H}_2\text{O})$. La présence calcite en DRX et confirmée par la présence des bandes à 1431 et 874 cm^{-1} attribuée respectivement à la liaison $\nu\text{-C-O}$ et à la vibration de déformation de liaison $\delta(\text{CO}_3)$ de la calcite. La bande à 1030 cm^{-1} est reliée à la vibration d'élongation dans le plan de la liaison $\nu\text{Si-O}$ des aluminosilicates tandis que les vibrations de déformation des liaisons $\delta\text{Si-O-Si}$ sont représentées par les bandes à 470 et 432 cm^{-1} . La bande à 529 cm^{-1} est attribuée à la vibration de déformation de la liaison $\delta(\text{Al}^{\text{VI}}\text{-O-Si})$ de l'aluminium hexacoordonné de la couche octaédrique des minéraux argileux. Enfin le quartz est identifié grâce aux doublets à 798 et 778 cm^{-1} ainsi qu'à la bande à 694 cm^{-1} attribuées respectivement aux vibrations de déformation des liaisons $\delta(\text{Si-O})$ du quartz.

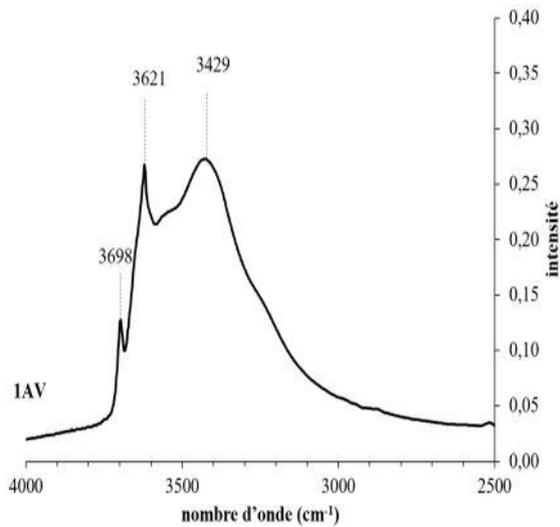


Figure III-3: Spectre d'absorbance infrarouge de 1AV de 4000 à 2500 cm^{-1} .

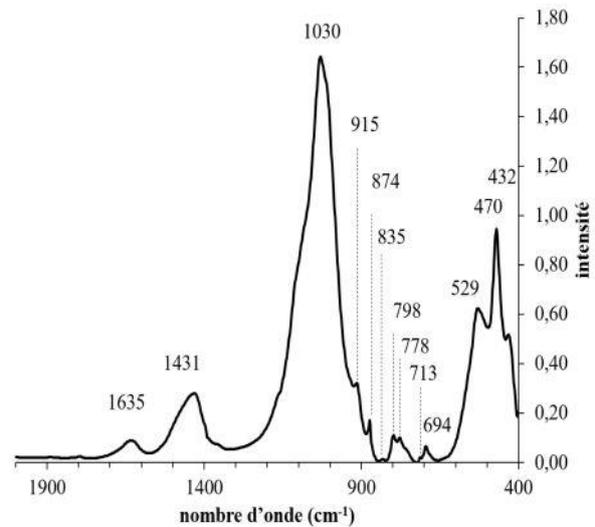


Figure III-4: Spectre d'absorbance infrarouge de 1AV de 2000 à 400 cm^{-1} .

Tableau III-2: Attribution des différentes bandes d'absorption. ν : vibration d'élongation et δ : vibration de déformation de la liaison considérée.

Bande d'absorption (cm^{-1})	Attribution	Auteurs
3698	$\nu(\text{OH})$ - kaolinite	[26], [35], [38], [41], [44], [130]–[134]
3621	$\nu(\text{OH})$ - illite	[44], [130]–[133]
3429	$\nu(\text{H}_2\text{O})$ - hydratation	[26], [38], [44], [130], [133], [134]
1635	$\delta(\text{H}_2\text{O})$ - hydratation	[35], [44], [133]–[135]
1431	C-O - calcite	[44], [132], [134], [136]
1030	$\nu(\text{Si-O})$ (dans le plan)	[44], [130]–[134]
915	$\delta(\text{Al}_2\text{-OH})$ - illite	[130]–[133]
874	$\delta(\text{CO}_3)$ - calcite	[44], [132], [134], [136]
798	$\delta(\text{Si-O})$ - quartz	[26], [44], [131]–[134]
778	$\delta(\text{Si-O})$ - quartz	[26], [44], [132], [133]
694	$\delta(\text{Si-O})$ - quartz	[44], [132]–[134]
529	$\delta(\text{Al}^{\text{VI}}\text{-O-Si})$	[26], [41], [44], [130], [131], [133]
470	$\delta(\text{Si-O-Si})$	[26], [44], [130], [131]
432	$\delta(\text{Si-O-Si})$	[131]

III.1.2 Quantification des phases minérales

Deux techniques de quantification décrites dans le chapitre 2 ont été utilisées pour quantifier les différentes phases minérales identifiées dans 1AV. La première appelée CDC pour Calcul du Degrés de Cristallinité requiert l'utilisation d'une fonction modélisant la bosse d'amorphe du diffractogramme de rayons X sur poudre. On en déduit alors le taux de phase amorphe. La seconde technique notée EI-13% utilise le mélange de 13% en masse de corindon ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $1\mu\text{m}$, >99% de pureté, Alfa Aesar) en guise d'étalon interne afin de déterminer le taux d'amorphe de l'échantillon. Pour cela, la méthode Rietveld (logiciel Topas) est utilisée. Les caractéristiques des fichiers .str utilisés pour la quantification des différentes phases sont présentées dans le Tableau III-3.

Tableau III-3: Paramètres des différents fichiers utilisés pour la quantification des phases minérales de 1AV.

		Groupe d'espace	a (Å)	b(Å)	c(Å)	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\chi(^{\circ})$
Quartz		P3 ₂ 21	4,916		5,41			
Illite/Muscovite	Illite	C2/c	5,20	8,89	19,5		95,38	
	Muscovite 2M1	C2/c	5,20	9,00	20,64		96,00	
	Muscovite 1M	C2/m	5,21	8,99	10,27		101,60	
Montmorillonite		P1	5,23	8,98	13,90	84,49	88,54	89,48
Kaolinite/Chlorite	Kaolinite	C1	5,12	8,99	7,43	91,50	105,37	89,24
	Chlorite IIb	C2/m	5,37	8,99	14,35		94,65	
Feldspaths	Albite	C-1	8,15	12,81	7,19	94,85	116,44	87,41
	Microcline intermédiaire 1	C-1	8,64	12,93	7,13	90,1	116,2	89,6
	Microcline intermédiaire 2	C-1	8,49	13,03	7,23	89,82	116,31	90,48
Carbonates	Calcite	R3(-)c	4,98		17,06			
	Calcite magnésienne	R-3c :H	4,80		15,98			
	Dolomite	R-3 :H	4,96		16,96			
Anatase		I4 ₁ /amd	3,78		9,56			

Les résultats des quantifications présentés sur la Figure III-5 montrent que si on fixe le taux de corindon à 13% dans le calcul comme c'est le cas expérimentalement (1AV-13C), le logiciel calcule un taux d'amorphe de 12%. Ce résultat ne semble pas réaliste de prime abord étant donné qu'aucune large « bosse » à la base des pics de diffraction des phases cristalline n'a été identifiée sur le diffractogramme de la Figure III-1. Cette large bosse est associée aux phases amorphes. Ce résultat se confirme lors du calcul du degré de cristallinité (méthode CDC) qui donne un taux d'amorphe de l'ordre de 1%.

Pour se rendre compte de la sensibilité du calcul de quantification utilisant la méthode Rietveld (EI-13%) lorsque l'on rentre le pourcentage de corindon ajouté, il a été décidé de faire varier arbitrairement le taux de corindon. En effet, un manque d'homogénéisation de la poudre d'1AV avec la poudre de corindon de même que le possible enfoncement de la poudre fine de corindon par rapport aux grains plus durs ou massifs de la poudre d'1AV pourrait faire en sorte que le taux de 13% de corindon ajouté en masse ne correspond pas exactement à celui présent dans la couche superficielle du mélange déposé dans le porte échantillon de DRX et dont la surface est plane (avec une certaine rugosité qui dépend des tailles de grain du mélange).

On remarque que plus le taux de corindon fixé augmente, plus le taux de phase amorphe calculé diminue jusqu'à atteindre 0% lorsque le taux de corindon est fixé à 14,5%. Cependant, la quantité d'illite/muscovite et celle du quartz n'augmentent que légèrement, respectivement de 47 à 54% et de 18 à 21% lorsque le taux de corindon varie.

On peut donc s'interroger sur la fiabilité de la méthode de préparation de l'échantillon décrite dans le Chapitre II.3. Même si la quantité de corindon ajoutée à 1AV représente bien 13% en masse du mélange analysé, il se peut que malgré l'homogénéisation, la quantité de corindon se trouvant dans le porte échantillon soit plus élevée. En effet, la poudre broyée à 32µm est passée dans un tamis de 63 µm avant d'être déposée dans le porte échantillon et même si l'ensemble de la poudre passe à 32 µm le fait que les particules de corindon mesurent moins d'un micron doit faciliter leur passage vis-à-vis du reste du mélange dans les mailles du tamis. Cela pourrait entraîner une concentration plus importante du corindon dans la couche de surface de la poudre dans le porte échantillon.

Une autre méthode de préparation pourrait être envisagée. Il s'agit de remplir le porte échantillon directement avec le mélange puis de racler la surface avec une lame de verre. Cependant cette méthode

favorise l'orientation préférentielle et compte tenu de la quantité d'argile présente dans 1AV cette méthode de préparation n'a pas été retenue.

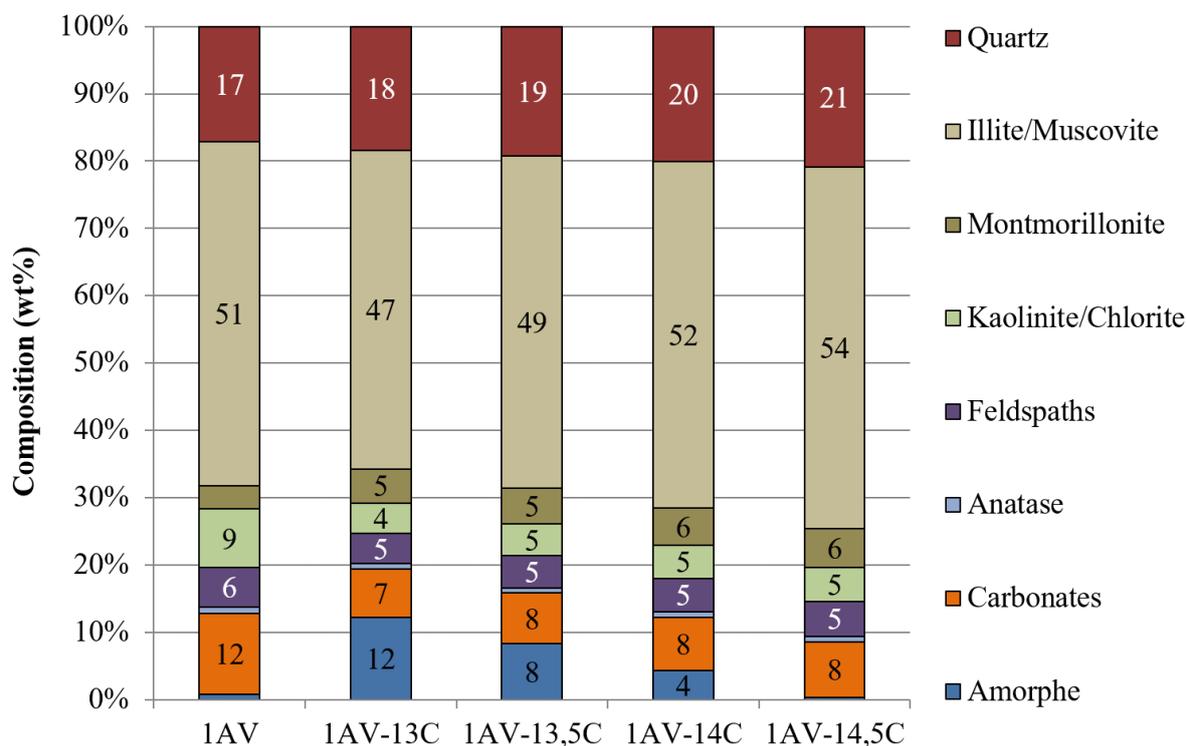


Figure III-5: Quantification des différentes phases minérales présentes dans 1AV suivant différentes méthodes de calcul. 1AV : utilisation de la technique CDC. 1AV-XC : utilisation de la méthode EI-13%, où X représente la quantité de corindon utilisée dans le calcul, (notez 13% d'Al₂O₃ ont été ajoutés en masse expérimentalement).

Ainsi, puisque aucune bosse amorphe n'est décelée sur le diffractogramme de rayons X, la méthode CDC semble assez pertinente afin de quantifier les phases minérales présentes d'autant que la qualité de l'ajustement donné par le rwp calculé par la méthode Rietveld avec le logiciel Topas pour les deux méthodes (avec ou sans corindon) n'est pas très différent (soit 5,54 pour la méthode CDC appliquée à 1AV contre 5,45 pour l'étalon interne pour 1AV-14,5C). Ce facteur ne permet pas de trancher entre les deux méthodes.

Lorsque 1AV et 1AV-14,5C sont comparés, on remarque que les principales différences entre les deux méthodes de quantification sont liées aux quantités de carbonates (- 33,3%), de quartz (+23,5 %) et de kaolinite/chlorite (- 44,4%) calculées. En revanche la quantité d'illite/muscovite n'est pas très variable (+ 5,9%). Quelle que soit la méthode utilisée, la quantité d'illite à amorphiser pour activer totalement le matériau 1AV reste donc assez bien définie.

Au final, lorsqu'il est question de quantifier les phases minérales d'un matériau aussi hétérogène que l'argile verte, il paraît raisonnable de donner une fourchette de pourcentages plutôt que de présenter la quantité précise des phases minérales issues du calcul d'un logiciel incorporant un grand nombre de paramètres. Or, la variation d'un des paramètres semble pouvoir faire varier les quantités calculées du simple au double. Concernant la quantification des phases minérales de 1AV, les fourchettes de valeur de chacune d'elles sont présentées dans le Tableau III-4.

Tableau III-4: Quantification des phases minérales de 1AV. Am : amorphe ; Q : quartz ; I/M : illite/muscovite ; Mtm : montmorillonite ; K/Ch : kaolinite/chlorite ; F : feldspaths ; C : carbonate et A : anatase.

	Am	Q	I/M	Mtm	K/Ch	F	C	A
1AV (%)	0-1	17-21	47-54	3-6	4-9	5-6	7-12	0-1

Enfin, dans la suite de la thèse les deux méthodes de quantification (CDC et EI-13%) seront utilisées afin de calculer le taux d'amorphe des différents précurseurs en fonction des paramètres d'activation appliqués. Les calculs seront réalisés avec les mêmes paramètres à fitter et l'objectif de ces calculs sera exclusivement de produire une étude comparative (évolution relative des diffractogrammes).

III.2 Influence de la température de calcination sur l'AV

III.2.1 Détermination de la température optimale de calcination

L'évolution minéralogique et structurale de l'argile verte a été étudiée en fonction de la température de calcination. L'objectif de cette partie est de déterminer une température de calcination optimale afin de déshydroxyler toutes les minéraux argileux, sans cristalliser de nouvelle(s) phase(s). Il s'agit d'obtenir le taux phase amorphe le plus élevé possible afin d'augmenter la réactivité du matériau précurseur.

La Figure III-6 présente les résultats des analyses thermogravimétrie et thermique différentielle obtenues sur le précurseur 1AV.

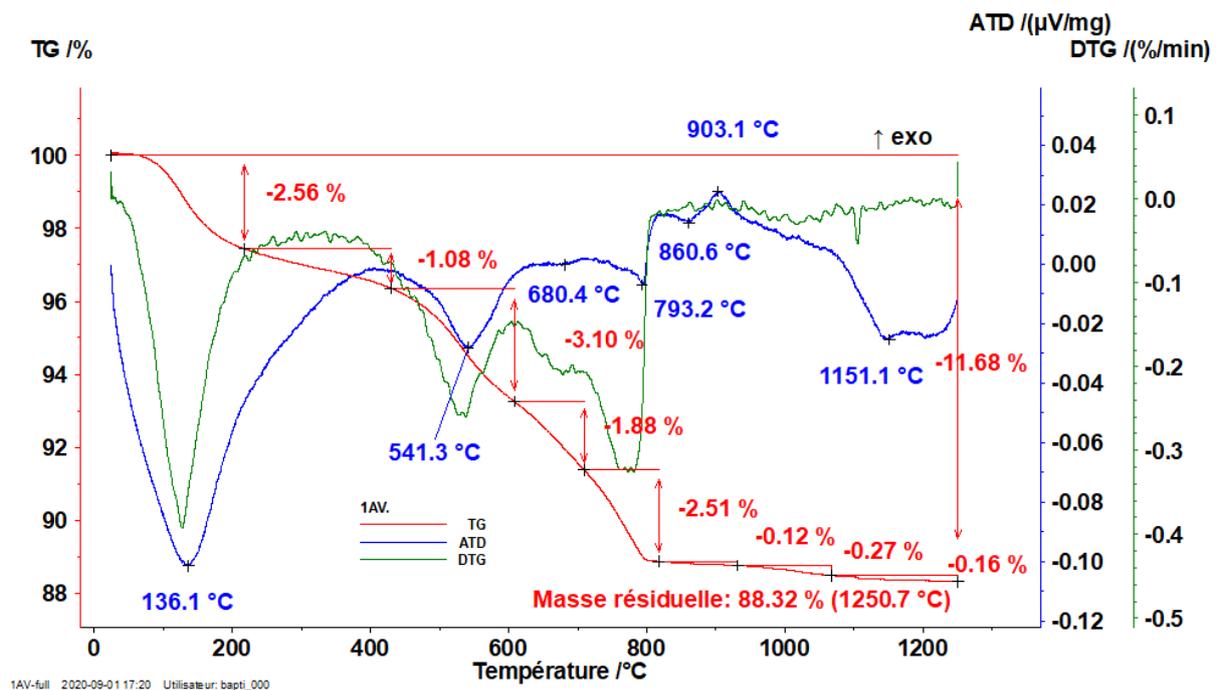


Figure III-6: Analyse thermogravimétrique (en rouge), sa dérivée (en vert) et l'analyse thermique différentielle (en bleu) obtenue sur l'argile verte 1AV.

L'argile verte étant un matériau hétérogène composé de plusieurs minéraux, il est nécessaire d'utiliser la dérivée de l'analyse thermogravimétrique en vert que l'on couple à l'analyse thermique différentielle en bleu sur la Figure III-6 afin d'identifier les transformations du matériau en fonction de la température. Le premier évènement intervient entre 20 et 200°C. Il correspond au départ de l'eau physiquement liée (- 2,56 %). Vient ensuite l'évaporation de l'eau chimiquement liée entre 200 et 400°C (-1,08 %). La perte de masse de 3,10 %, entre 400 et 600°C correspond à la déshydroxylation de l'illite et de la kaolinite. Cette évènement est maximum à 541,3°C et correspond aux températures de déshydroxylation

déjà observées par de nombreux auteurs [16], [105]. La perte de masse centrée à 680,4°C peut correspondre à deux événements simultanés, la déshydroxylation de la montmorillonite et la décarbonatation de la dolomite (-1,88%) suivie par la décarbonatation de la calcite à 793,2°C engendrant une perte de masse de 2,51% [105]. Suite à la décarbonatation, on observe sur l'analyse thermique différentielle de la Figure III-6 un palier à partir de 820°C avant le pic exothermique synonyme de cristallisation à 903,1°C.

D'après ces observations, il est nécessaire de calciner l'argile verte à une température pour laquelle on atteint une quantité maximale de phase minérale décomposée. La température de calcination optimale semble donc se situer après la déshydroxylation des argiles (concomitante avec la décarbonatation) et avant le pic de recristallisation débutant à 860,6°C.

Le protocole de calcination de l'argile verte 1AV sera donc fixé à une température de 850°C. Plusieurs auteurs travaillant sur l'augmentation de la réactivité des argiles illitiques ont également choisi une température proche de 850°C pour amorphiser leur matériau précurseur [71], [72], [74], [75].

Afin de valider le fait que l'argile a été totalement déshydratée et déshydroxylée, des analyses thermiques de 1AV et 1AV850 sont comparées sur la Figure III-7.

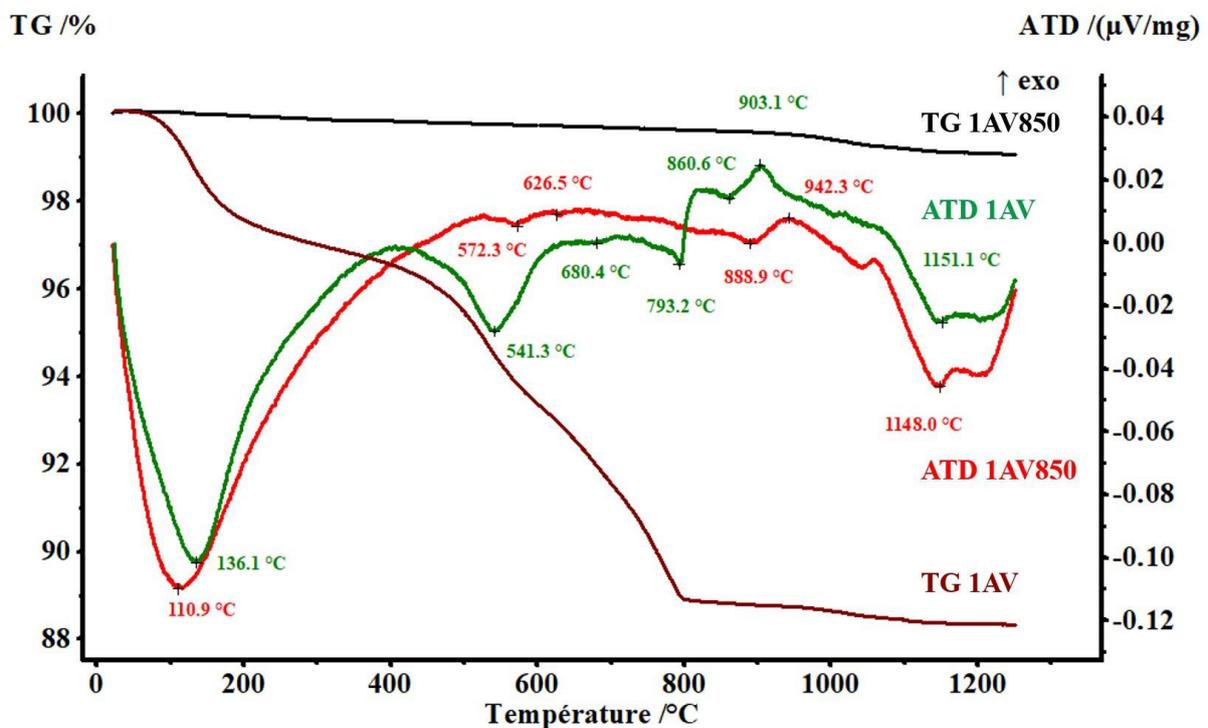


Figure III-7: Comparaison des analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles d'1AV et 1AV850.

La perte de masse totale du matériau analysé par ATG après la calcination à 850°C pendant 2h est très faible soit 0,94% contre 11,68% pour 1AV. Les premières pertes de masses (0,24%) représentées par le pics asymétriques pointés à 110,9°C sur l'ATD de 1AV850 sont probablement liées à un départ d'eau re-adsorbée à la surface des particules du précurseur calciné et une fois refroidi au contact de l'atmosphère. On remarque que la quasi-totalité des phases arileuses a été déshydroxylée puisque la perte de masse mesurée entre 520 et 660°C pour 1AV850 est égale à 0,07%. Deux températures de déshydroxylation différentes à 572,3 et 626,5°C sont toujours visibles sur l'ATD de 1AV850 bien que ces dernières ne soient pas tout à fait les mêmes que sur l'ATD de 1AV. Cette différence de températures est mise sur le compte de la quantité phase minérale encore déshydroxylable dans les deux précurseurs. On notera également une faible perte de masse liée à une décarbonatation résiduelle entre 626,5 et 942,3°C égale à 0,17%. On rappelle que la perte de masse liée à la décarbonatation dans 1AV avant

calcination est égale à 2,51%. Cette décarbonatation résiduelle étant pointée à 888,9°C sur l'ATD est attribuée à la calcite dont la température de décomposition se situe généralement autour de 895°C cependant celle-ci peut être diminuée de 20 à 50°C en fonction du degré d'altération de la calcite [105].

III.2.2 Suivi de l'impact de la calcination par diffraction des rayons X

Les Figure III-8 et Figure III-9 présentent respectivement l'évolution des diffractogrammes du précurseur 1AV et l'évolution de la composition minéralogique, toutes deux en fonction de la température.

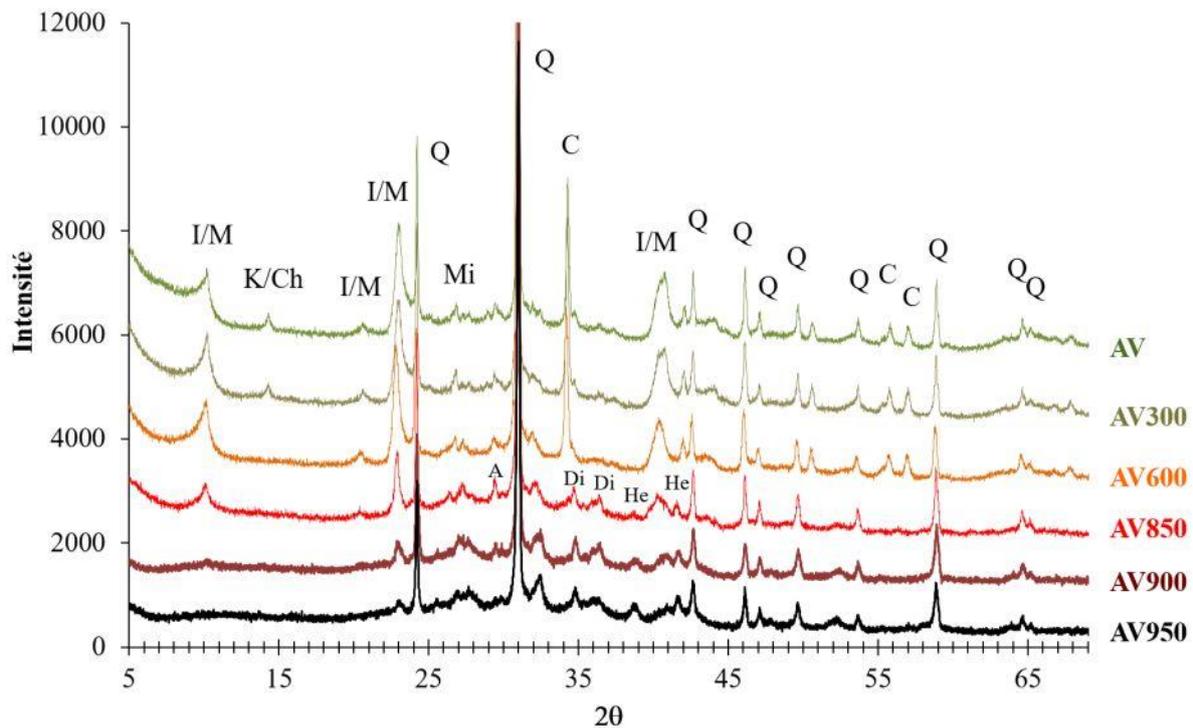


Figure III-8: Diffractogrammes de l'argile 1AVX calcinée à différentes températures pendant 2h où X représente la température de calcination. A: anatase; C: calcite; D: dolomite; Di: diopside; He: hématite; K/Ch: kaolinite/chlorite; I/M: illite/muscovite; Mi: microcline et Q: quartz.

Ces figures permettent d'observer que la quantité d'illite/muscovite cristalline ne diminue pratiquement pas avant une calcination à 850°C. En effet les pics à $10^{\circ}2\theta$ et $22^{\circ}2\theta$ voient leur intensité légèrement augmenter à 300°C puis diminuer jusqu'à la disparition du pic à $10^{\circ}2\theta$ pour une calcination à 950°C. En revanche, le pic à $22^{\circ}2\theta$ est toujours présent à 950°C sur la Figure III-8. L'ajustement du diffractogramme simulé par la méthode Rietveld se fait essentiellement sur ce second pic. Sa persistance à 900°C et 950°C permet de calculer une quantité de 18% d'illite/muscovite toujours présente dans le précurseur après une calcination à haute température.

Après une calcination à 600°C pendant 2 heures, la kaolinite/chlorite n'est plus visible sur la Figure III-8 ce qui est logique puisque la kaolinite se déshydroxyle entre 500 et 650°C [105], [137]. La chlorite ne se déshydroxyle pas à cette température mais le fait qu'elle soit présente en faible quantité ne permet pas de l'identifier sur le diffractogramme. En revanche, cette phase a été introduite lors de la quantification de la Figure III-9 et quelques pourcents ont été décelés. Outre la diminution de la quantité d'illite à 850°C on observe également la diminution du pic de la calcite à $34^{\circ}2\theta$. On rappelle que la décarbonatation se termine aux alentours de 800°C. Même si plusieurs auteurs n'ont observés sa formation qu'à partir de 900°C [20], [138], le calcium, le magnésium et la silice amorphe semblent se recombinaison en diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) dont les pics à 35 et $37^{\circ}2\theta$ sont visibles à partir de 850°C sur la Figure III-8. Dans une moindre mesure, une recombinaison en akermanite ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_7$) est également possible [22]. Cette formation de phases calciques et magnésiennes expliquerait la non-identification de

chaux (CaO) ou de magnésie (MgO) sur les diffractogrammes. En effet, ces phases sont formées par calcination de calcite ou de dolomite. L'identification de l'hématite à partir de 850°C sur le diffractogramme est confirmée par le virage de la couleur du précurseur de l'ocre au rouge caractéristique de l'oxydation du fer en Fe³⁺. Au-delà de 850°C, on observe sur la Figure III-8 un déplacement du pic à 31,5°2θ à 32,5°2θ pouvant correspondre à la cristallisation de feldspath(s), probablement potassique comme la sanidine ou l'orthoclase (AlKSi₃O₈) ou de pyroxène sodique comme la jadéite (NaAlSi₂O₆).

En adéquation avec les observations précédente, la Figure III-9 montre que le taux d'amorphe atteint un maximum de 29% à 850°C. En effet, même si la quantité d'illite/muscovite atteint un minimum à 950°C, la cristallisation de diopside, de feldspath et d'hématite augmente le taux de cristallinité du précurseur au-delà de 850°C. Ces observations permettent de valider le choix de la calcination à 850°C pendant 2 heures.

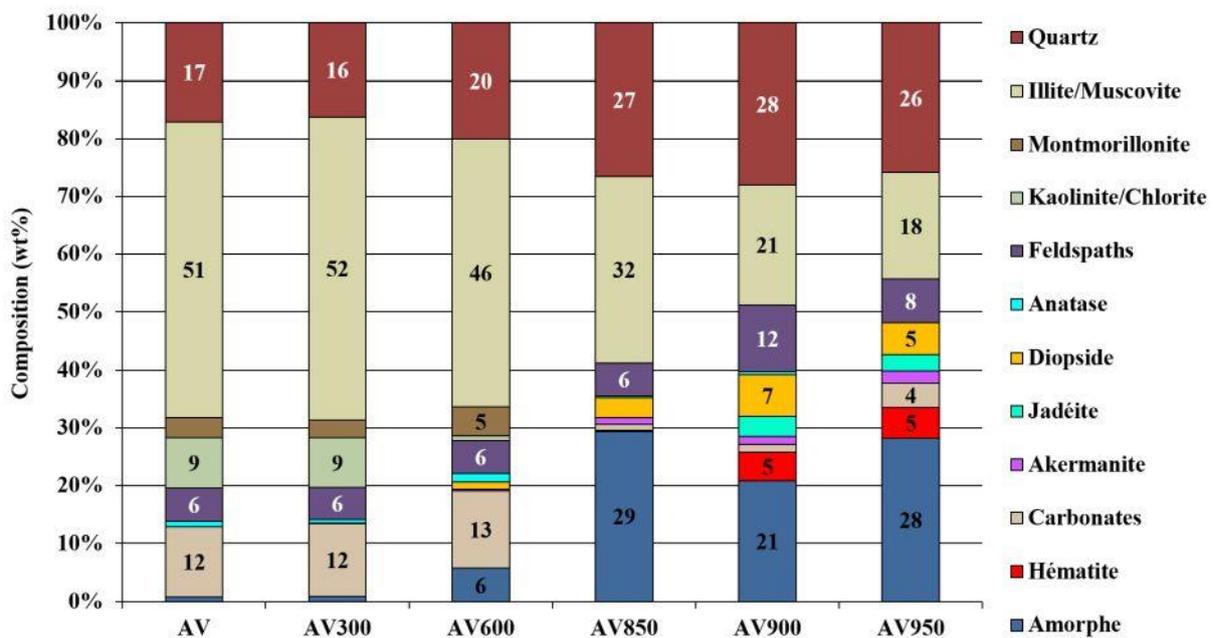


Figure III-9: Quantification des phases minérales présentes dans AVX par la méthode CDC (Calcul du Degré de Cristallinité), X représente la température de calcination.

On ajoute que des essais de calcination à 850°C pendant 3, 4 et 5 heures ont été effectués cependant les changements engendrés par l'augmentation du temps de calcination sont mineurs. Ainsi, pour des raisons énergétiques, la durée de calcination a été fixée à 2 heures.

III.2.3 Suivi de l'impact de la calcination par spectroscopie Infra-Rouge

Les Figure III-10 Figure III-11 permettent de confirmer qu'il est nécessaire de calciner AV à 850°C pour observer la déshydroxylation de l'illite. En effet les bandes d'absorptions liées aux groupements hydroxyles de l'illite à 3621 et 915 cm⁻¹ voient leur intensité diminuer à 600°C mais ne disparaissent qu'à 850°C tandis que la bande caractérisant les groupements OH présents dans la kaolinite (3698 cm⁻¹) disparaît à 600°C. Ces observations valident les diffractogrammes de la Figure III-8 et les pics d'illite restants (à 10 et 22°2θ) à 850°C peuvent être reliés à l'illite déshydroxylée ou la muscovite puisque ces minéraux conservent une structure minéralogique stable après leur déshydroxylation [14], [16], [104]. L'intensité de la bande d'élongation des molécules d'eau à 3429 cm⁻¹ diminue jusqu'à un minimum à 850°C puis augmente légèrement pour une calcination à 900 et 950°C ce qui pourrait être dû à une ré-absorption d'eau dans le précurseur.

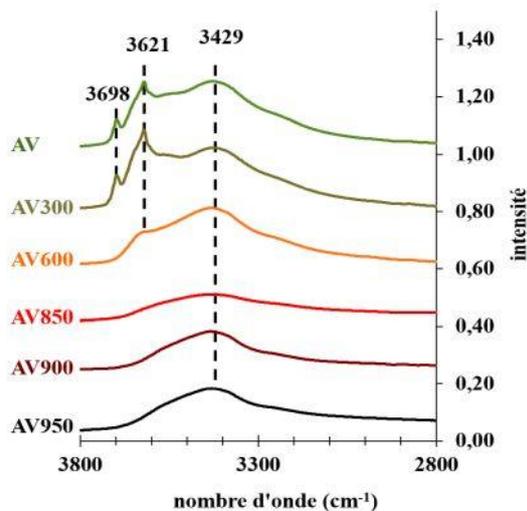


Figure III-10: Spectres d'absorbance par spectroscopie infrarouge (3800-2800 cm^{-1}) d'AV X ou X représente la température de calcination.

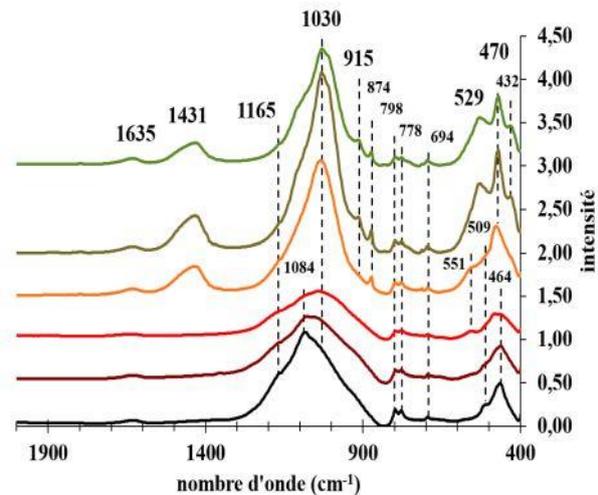


Figure III-11: Spectres d'absorbance par spectroscopie infrarouge (2000-400 cm^{-1}) d'AV X ou X représente la température de calcination.

Sur la Figure III-11, on s'aperçoit que les bandes caractéristiques de la calcite (1431 et 874 cm^{-1}) disparaissent après une calcination à 850°C confirmant la décarbonatation totale à cette température. La bande d'élongation de la liaison Si-O-Si situé à 1030 cm^{-1} sans calcination se déplace vers les plus haute longueur d'onde avec l'augmentation de la température. Cette bande se déplace à 1041 cm^{-1} à 850°C est son intensité diminue de manière importante ce qui caractérise la désorganisation des couches tétraédriques et octaédrique. L'hypothèse de la désorganisation structurale est appuyée par le déplacement de la bande de 529 cm^{-1} (AV) à 509 cm^{-1} (AV850) et la disparition de la bande à 432 cm^{-1} après 600°C. Ces deux bandes d'absorption sont liées aux vibrations de déformation de la liaison Si-O-Si (Tableau III-2). Après 850°C l'intensité de la bande à 1041 cm^{-1} diminue tandis qu'une nouvelle bande à 1084 cm^{-1} apparaît. La diminution de l'intensité des bandes à 1030 puis 1041 cm^{-1} peuvent être un témoignage de l'amorphisation des feuilletts argileux. Les bandes observables à 950°C, c'est-à-dire la bande principale à 1084 cm^{-1} possédant un épaulement à 1165 cm^{-1} , le doublet à 798 et 778 cm^{-1} accompagné d'une bande à 694 cm^{-1} ainsi que les bande à 464 et 509 cm^{-1} sont caractéristiques de la phase cristalline majoritaire restante à cette température de calcination, le Quartz [132], [136].

III.2.4 Suivi des effets de la calcination en microscopie électronique à balayage

Les images MEB de la Figure III-12 permettent d'apprécier les différences morphologiques de la poudre d'argile verte avant et après calcination à 850°C à différents grossissements. Les Figure III-12 a) et d) (grossissement de $\times 400$) montrent que la poudre de 1AV possède plus de gros agrégats de 10 à 40 μm de diamètre en comparaison d'1AV850. De plus, il semble que la majeure partie de 1AV850 se présente sous forme de particules fines qui s'agglomèrent sous forme de grappes notamment à la surface du film carbone support de la poudre pour les observations MEB. Lorsque l'on zoom dans AV, on observe distinctement sur les Figure III-12b) et c) les larges plages de feuilletts argileux enchevêtrés typiques de l'illite. Après une calcination à 850°C, ces feuilletts argileux de grandes dimensions ne semblent plus observables aussi clairement. Effectivement, même si la Figure III-12 d) montre un agrégat de plusieurs dizaines de microns, il est difficile de discerner des feuilletts d'illites de manière séparée. Les particules argileuses ne ressemblent plus à de fines plaquettes et elles deviennent morcelées, plus épaisses et moins anguleuses après calcination. Sur la Figure III-12 f) 1AV850 semble organisé en chaînes ou grappes de particule d'environ 500 nm. Ces particules semblent composées de feuilletts argileux compacts, ce qui semble logique puisque la calcination à 850°C provoque leur frittage. Notez qu'à la sortie du four après le protocole de calcination, le précurseur contenu dans le creuset en alumine a été démoulé en une seule fois sous forme d'un bloc qui se tient, avant d'être réduit en poudre manuellement.

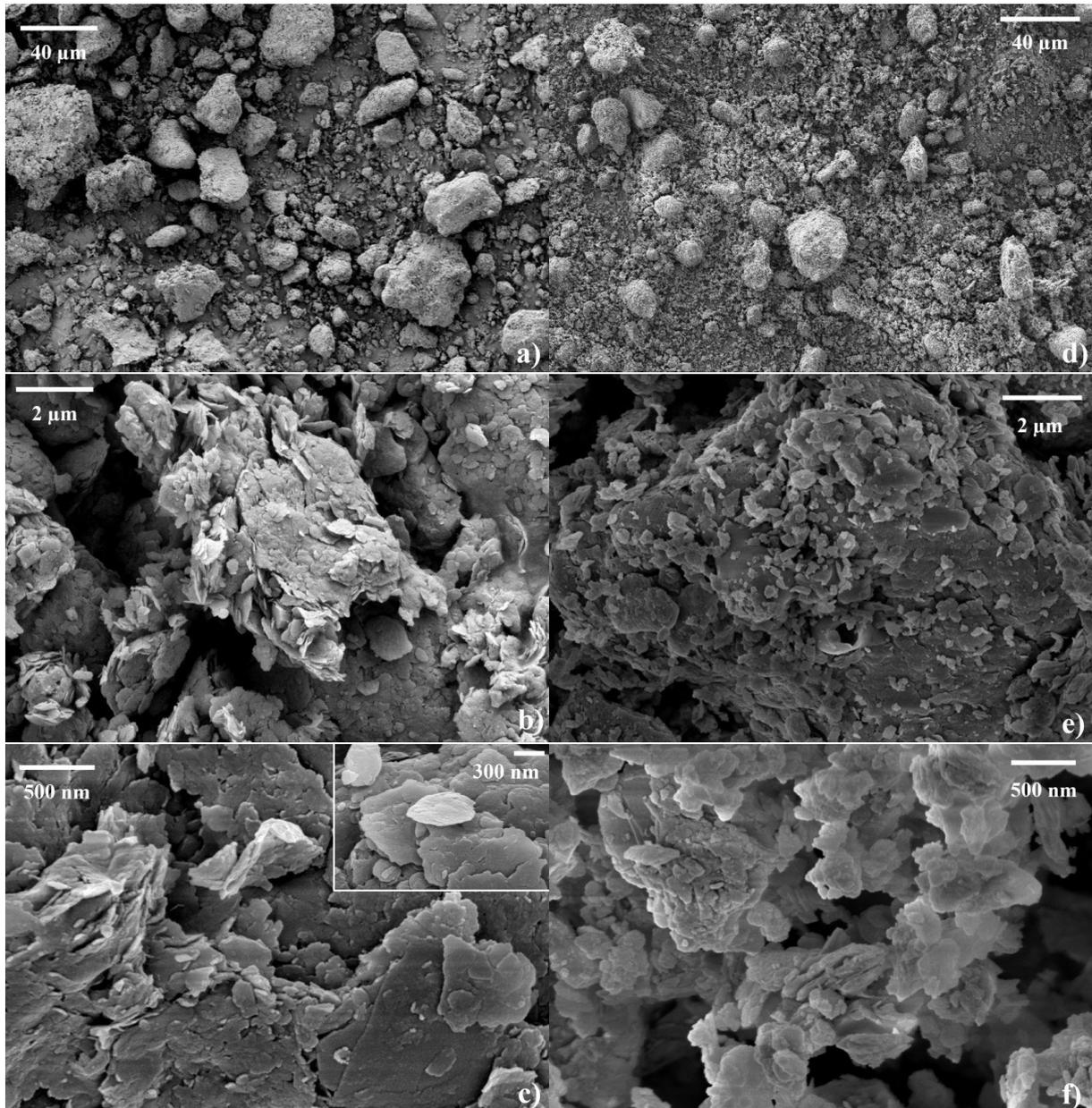


Figure III-12: Photos MEB en mode electron secondaire de différents précurseurs avec différents grossissements ; a) 1AV ($\times 400$) ; b) 1AV ($\times 8000$) ; c) 1AV ($\times 25000$) ; d) 1AV850 ($\times 400$) ; e) 1AV850 ($\times 8000$) et f) 1AV850 ($\times 25000$).

En conclusion les analyses de l'argile 1AV après calcination ont permis de montrer que calciner à 850°C pendant 2h était un protocole optimum d'activation thermique avec un four à moufle. Ces conditions de calcination entraînent une déshydroxylation quasi-totale des phases argileuses tout en limitant la recristallisation de nouvelles phases aluminosilicatées. Par ailleurs, la quantification des phases minérales avec la méthode de calcul du degré de cristallinité (CDC) a montré qu'activer thermiquement le précurseur à 850°C permettait d'obtenir le taux de phase amorphe le plus élevé (29%). En revanche, la quantification a également montré qu'il restait 32% de phases illite/muscovite encore cristallines qui pourraient encore être amorphisées. Ces phases restantes sont bien déshydroxylées compte tenu des analyses thermogravimétriques sur 1AV850 cependant leur structure n'est pas suffisamment déstabilisée ou déstructurée pour pouvoir être identifier comme amorphe.

III.3 Influence de l'activation mécano-chimique par broyage planétaire

La partie précédente a souligné l'intérêt d'activer thermiquement l'argile verte à 850°C à travers l'augmentation du taux phase amorphe. Néanmoins, il reste encore 32% de phase argileuse cristalline. Afin de concevoir un géopolymère illitique avec le moins d'hétérogénéité de type de phases cristalline non dissoutes dans sa matrice géopolymérique, l'amorphisation doit être poussée au maximum. Si une partie du précurseur reste sous forme cristalline, cette partie ne réagira pas de façon optimale (absence de dissolution ou dissolution partielle) et engendrera des points faibles dans le matériau. Afin de pallier cette éventualité, l'activation mécano-chimique ou mécano-synthèse a été introduite dans le procédé d'activation et les paramètres permettant de maximiser le taux de phase amorphe dans AV850 ont été établis.

III.3.1 Optimisation du temps de broyage sur IAV

L'influence du temps d'activation mécano-chimique constitue la première étape du processus d'optimisation de l'activation mécano-chimique. On rappelle que l'activation mécano-chimique consiste en un broyage à sec à haute énergie du précurseur, réalisée avec un broyeur planétaire dont la vitesse a été fixée à 400 tour/min d'après les études précédemment réalisées avec cette méthode d'activation [41], [42]. Le ratio massique bille:poudre (B:P) a été fixé à 7,7 dans un premier temps.

III.3.1.1 Suivi par diffraction des rayons X de l'activation mécano-chimique

Les diffractogrammes sur la Figure III-13 montrent clairement l'influence de l'activation mécano-chimique. En effet, la diminution des pics de l'illite à 10° et 22°2θ est facilement identifiable en fonction du temps de broyage. Après 120 min de broyage, la transformation de ces pics en large bosse laisse penser que l'amorphisation de l'illite restante après la calcination à 850°C est bien avancée. L'intensité de ces pics sous forme de bosse diminue avec l'augmentation du temps broyage et finie par se noyer dans la ligne de base du diffractogramme.

L'activation mécano-chimique semble également avoir un impact sur les autres phases minérales puisque l'intensité de tous les pics diminue clairement avec le temps de broyage. Qu'ils s'agissent des pics du diopside (34,2° et 36,2°2θ), du microcline (27,2° et 32,2°2θ) ou du quartz (23,9, 31,2 et 43°2θ) toutes les intensités diminuent de manière significative. S'il est difficile de parler d'amorphisation compte tenu du degré de cristallinité et de la dureté de ces phases, l'élargissement des pics de quartz laissent penser que la taille des cristallites diminue au fur et à mesure que la durée de l'activation mécano-chimique augmente.

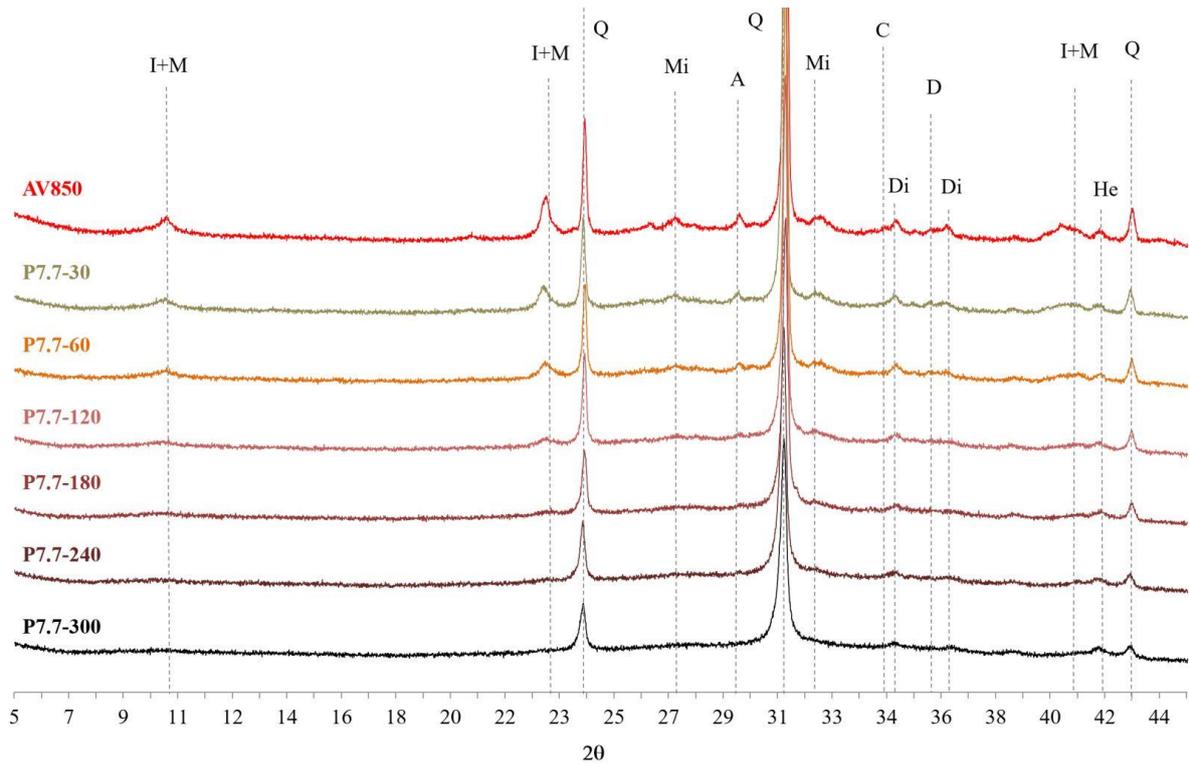


Figure III-13: Diffractogrammes de l'argile verte (AV) après activation thermique et mécano-chimique [139]. AV850: AV calciné à 850°C pendant 2h; PX-Y: AV850 activé mécano-chimiquement avec un B:P=X pendant Y minutes. A: anatase; C: calcite; D: dolomite; Di: diopside; He: hématiche; I/M: illite/muscovite; Mi: microcline et Q: quartz.

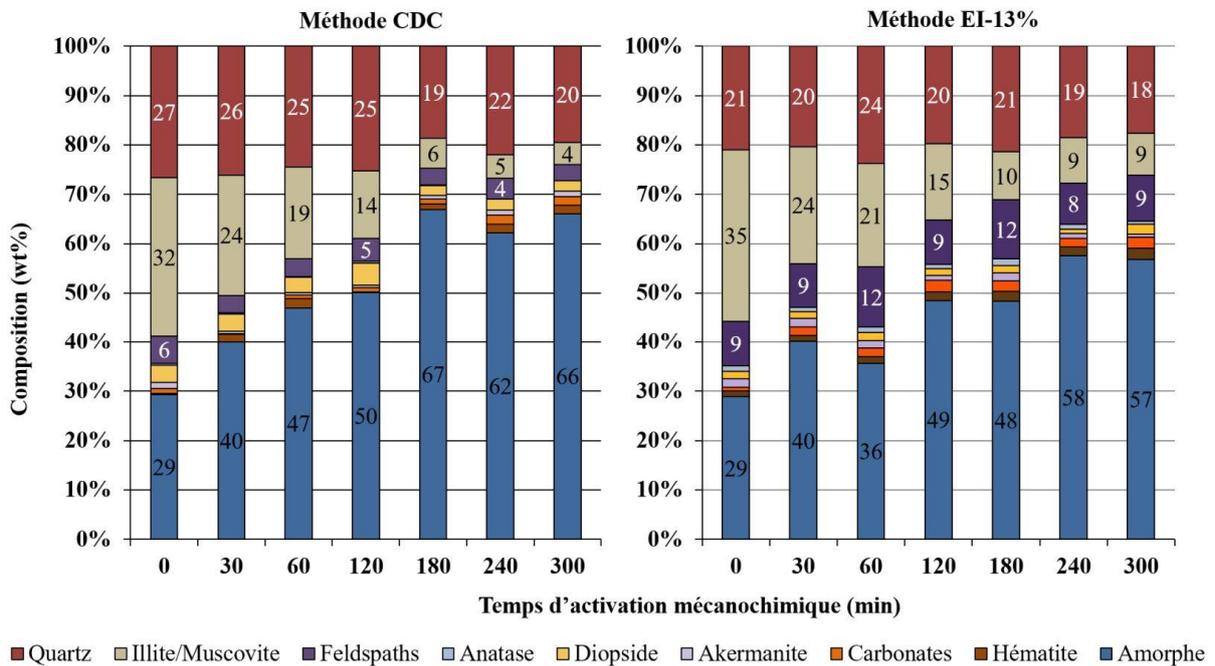


Figure III-14: Quantification des phases cristallines présentes dans le précurseur en fonction du temps d'activation mécano-chimique. La figure de gauche montre les résultats obtenus par la méthode CDC [139] et celle de droite par la méthode de l'étalon interne avec 13% de corindon (EI-13%).

Compte tenu de l'hétérogénéité des phases présentes dans le précurseur, il est intéressant de comparer les deux méthodes de quantification utilisée lorsque la quantité de phase amorphe varie afin de discerner des tendances d'évolution claires et communes aux deux méthodes.

Avant de rentrer dans les détails, la Figure III-14 montre clairement que le taux d'amorphe augmente globalement en même temps que la quantité d'illite/muscovite diminue, à mesure que le temps d'activation mécano-chimique se prolonge. Lorsque l'on compare les deux méthodes de quantification de l'amorphe dans le matériau, échantillon par échantillon, les résultats sont similaires. Effectivement, pour 1AV850 (0 min), le taux d'amorphe quantifié est le même (29%), la quantité supérieure de quartz calculée à l'aide de la méthode CDC (+6%) est compensée par les quantités plus faibles d'illite/muscovite (-3%) et de feldspath (-3%) alors que la quantité des autres phases secondaires est la même (6%). Après 30 min de broyage, les taux d'amorphe et d'illite/muscovite sont identiques. Le taux de quartz supérieur (+6%) est compensé par la plus faible quantité de feldspath (-6%). Pour 60 min de broyage, la quantification par la méthode EI-13% montre une diminution du taux d'amorphe de 40 à 36% compte tenu des quantités de feldspaths et de quartz exceptionnellement élevées dans cet échantillon, 12% et 24% respectivement au lieu de 9 et 20 % pour l'échantillon broyé pendant 30 minutes (ce résultat peut être imputé à une possible variation d'un sous-échantillon à un autre). Cependant la quantité d'illite/muscovite continue de diminuer et diffère de 2% de la quantité calculée par la méthode CDC. Pour 120 min de broyage, les taux de phase amorphe et d'illite muscovite sont proches et la compensation quartz/feldspath est de nouveau visible. À partir de 180 min de broyage les quantifications à l'aide des deux méthodes semblent vraiment différentes. En effet, même si la quantité d'illite/muscovite diminue dans les deux cas, indiquant la poursuite du processus d'amorphisation, le taux de phase amorphe n'augmente pas lorsque la méthode EI-13% est utilisée à cause des quantités de feldspaths et de phases secondaires variables et qui augmentent la quantité de phases cristallines détectées dans l'échantillon. Lors de l'utilisation de la méthode CDC, on constate une nette augmentation du taux d'amorphe pour 180 min de broyage (67%). Cette valeur semble surestimée à cause de la quantité de quartz chutant de 25 à 19 % de 120 à 180 min d'activation mécano-chimique. Le taux de phase amorphe maximum (58%) est atteint pour 240 min lors de l'utilisation de la méthode EI-13%. Par ailleurs, la quantité d'illite/muscovite n'évolue plus après ce temps de broyage. En revanche la méthode CDC montre une diminution de la quantité d'illite/muscovite jusqu'à 300 min de broyage planétaire. On note que pour les deux méthodes, la quantité de quartz semble légèrement diminuer en adéquation avec la diminution de l'intensité des pics du quartz sur la Figure III-13.

Au final, quelle que soit la méthode utilisée (toutes deux étant « perfectibles »), les résultats montrent que l'activation mécano-chimique déstabilise et détruit la structure cristalline de l'illite et augmente la quantité de phase amorphe réactive dans le précurseur. Compte tenu de ces résultats, il semble raisonnable de penser que la structure du matériau n'évolue plus ou très peu après 240 minutes de broyage.

Si des essais complémentaires doivent être menés pour statuer au sujet de la fiabilité des méthodes de quantification CDC et EI-13%, il est important de noter que lorsque l'on regarde les diffractogrammes modélisés par chacune des méthodes, l'ajustement des diffractogrammes par la méthode CDC semble meilleure que celui obtenu à l'aide de la méthode EI-13% comme le montre les Figure III-15 Figure III-16. De plus le rwp de la méthode CDC égal à 3,97 est meilleur puisqu'il est égal à 3,97 que celui obtenu avec la méthode EI-13% soit 4,78 (le rwp est meilleur lorsqu'il se rapproche de zéro).

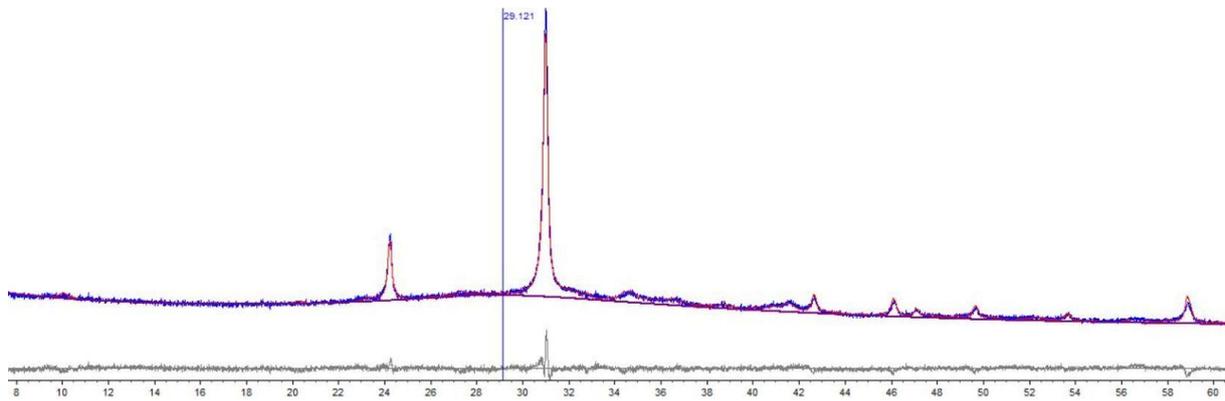


Figure III-15: Comparaison du diffractogramme expérimental d'1AV850P7,7 (en bleu) avec le diffractogramme simulé avec le logiciel TOPAS en appliquant la méthode CDC (en rouge). Représentation de $I_{\text{diffractée}} = f(2\theta)$. Observation d'un large pic centré à $29,12^\circ$ 2θ introduit pour ajuster le background simulé par une courbe. La courbe en gris montre la différence entre le diffractogramme simulé et mesuré.

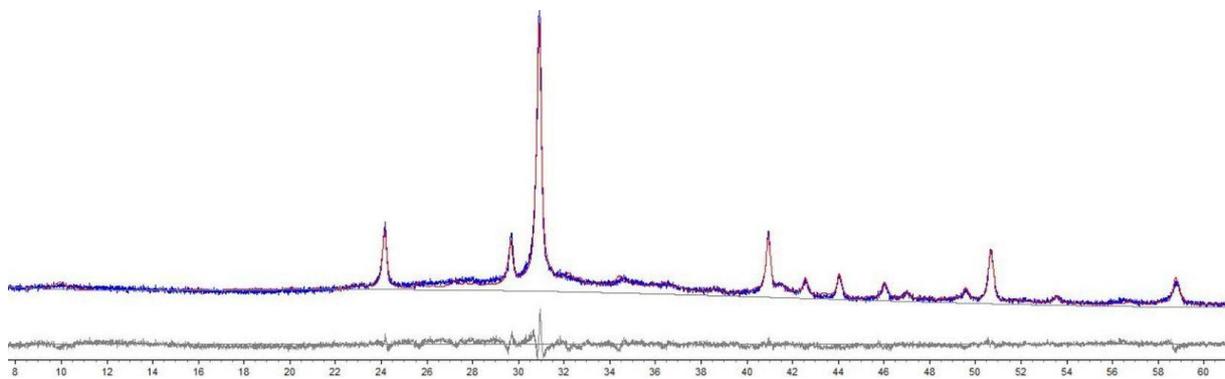


Figure III-16: Comparaison du diffractogramme expérimental d'1AV850P7,7 (en bleu) avec le diffractogramme en rouge simulé avec le logiciel TOPAS en appliquant la méthode EI-13%. Le diffractogramme expérimental montre la présence des pics caractéristiques du corindon ajouté à l'échantillon à quantifier. Le background est ajusté avec un polynôme de degré 5 et la courbe en gris montre la différence entre le diffractogramme simulé (en imposant un ajout de 13% de corindon) et le diffractogramme mesuré expérimentalement.

III.3.1.2 Suivi par spectroscopie infra-rouge de l'activation mécano-chimique

L'évolution structurale des précurseurs en fonction du temps d'activation mécano-chimique suivie par spectroscopie infrarouge est exposée sur la Figure III-17.

Après la calcination à 850°C (1AV850), le spectre infrarouge (1AV850) montre des bandes d'absorption très larges. Même le doublet de $\delta\text{-Si-O}$ à 798 et 778 cm^{-1} caractéristique du quartz paraît mal défini. Cet aspect du spectre est certainement dû au frittage ayant lieu lors de la calcination favorisant la formation d'agrégat de grande taille. Or plus les particules analysées sont agrégées et plus le spectre sera diffus et présentera des larges bandes [132].

Concernant les bandes d'absorption liées aux groupements OH, on a vu précédemment que celles liées aux minéraux argileux (à 3620 et 915 cm^{-1}) avaient disparu après une calcination à 850°C cependant les groupements OH de l'eau probablement adsorbée sont toujours présents puisque le spectre de 1AV850 sur la Figure III-17 présente une bande large centrée aux alentours de 3422 cm^{-1} accompagnée d'un bande à 1635 cm^{-1} ($\delta(\text{H}_2\text{O})$). Plusieurs auteurs attestent que ces groupement hydroxyles correspondent à des molécules d'eau de l'atmosphère adsorbée à la surface des particules [35], [38], [130], [135].

Après 30 minutes d'activation mécano-chimique la bande à 3422 cm^{-1} se sépare en deux bandes distinctes de faible intensité à 3590 et 3300 cm^{-1} . L'apparition de ce doublet, attribué aux bandes d'élongation de groupement $\nu\text{-OH}$ démontre une probable modification de la réactivité de surface de particules après 30 minutes de broyage, ce qui expliquerait l'absence d'eau ré-adsorbée post-broyage. Cependant dès que

le broyage reprend, on observe une réabsorption de molécule d'eau dès 60 min d'activation mécano-chimique puisque les bandes à 3422 et 1635 cm^{-1} apparaissent à nouveau. De plus l'intensité de ces bandes continue d'augmenter jusqu'à atteindre un maximum pour 180 min de broyage avant de diminuer pour 240 min et 300 min.

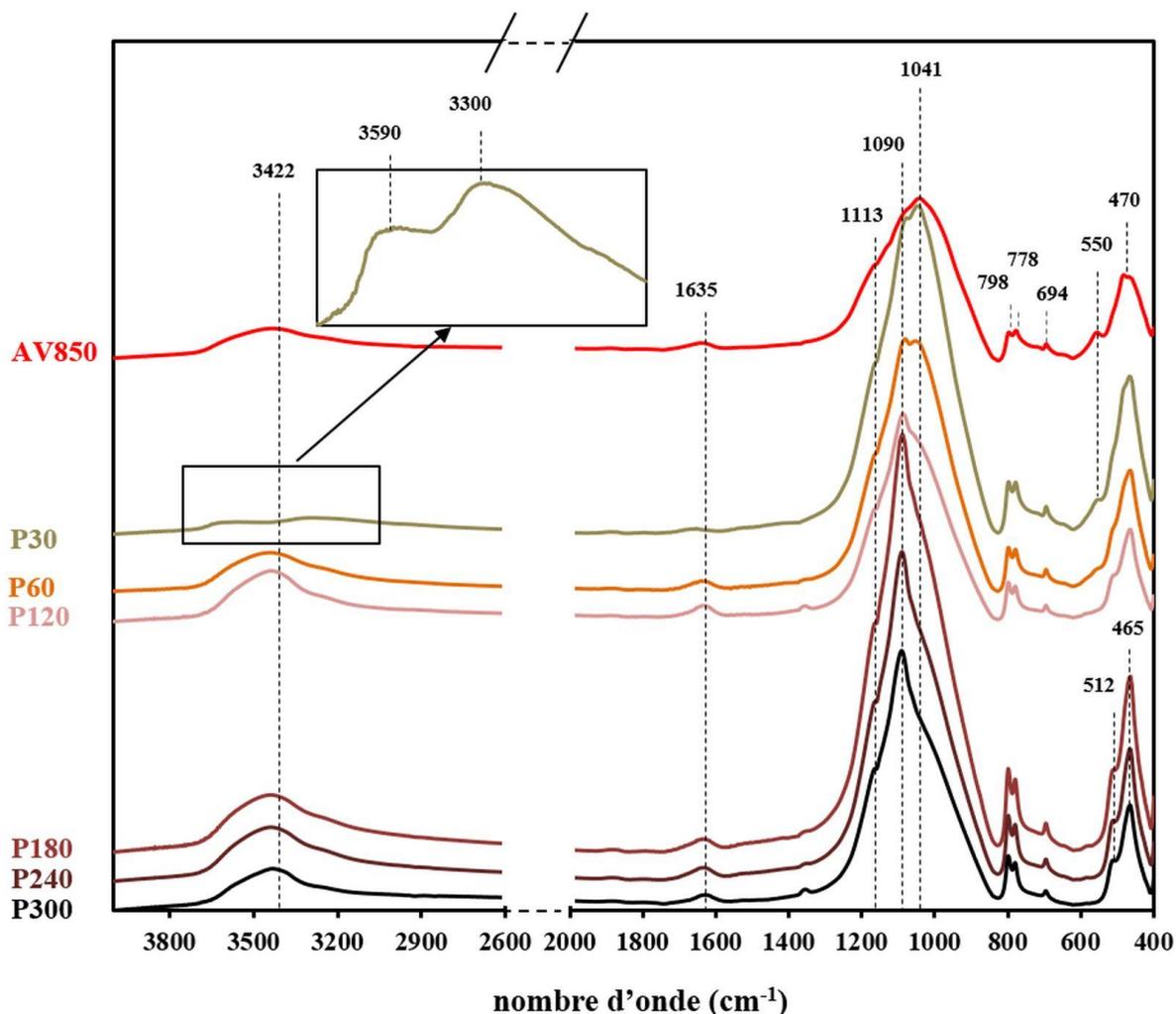


Figure III-17: Spectres infrarouge de l'argile verte de Romainville après activation thermique et mécano-chimique. IAV850: IAV calciné à 850°C pendant 2h et PX: IAV850 activé mécano-chimiquement avec un B:P=7.7 pendant X minutes.

Les changements les plus remarquables sont ceux des bandes d'élongation de la liaison $\nu(\text{Si-O})$ à 1040 et 1090 cm^{-1} respectivement après calcination (AV850) et activation mécano-chimique pendant 120 minutes (P120). On observe un changement important d'intensité sur ces bandes. La bande à 1040 cm^{-1} initialement à 1030 cm^{-1} dans AV, attribuée à la vibration dans le plan de la liaison Si-O diminue tandis que la bande à 1090 cm^{-1} rencontrée sur les spectres de la silice amorphe augmente avec le temps de broyage. Ce constat prouve une nouvelle fois l'avancement du processus d'amorphisation dans le précurseur après l'activation thermique et mécano-chimique. En effet cette inversion des intensités est clairement visible sur le spectre de P60. Une telle évolution des bandes d'élongation à 1040 et 1090 cm^{-1} couplée à la disparition de la bande de déformation de la liaison $\delta(\text{Al}^{(\text{VI})}\text{O-Si})$ après la calcination à 850°C, indique la distorsion des couches tétraédriques et octaédriques des feuillets argileux [38]. De plus, la disparition de la bande de déformation de la liaison $\text{Al}^{(\text{VI})}\text{O-Si}$ à 550 cm^{-1} après 120 min de broyage implique une transformation complète de l'environnement de l'Al(VI) hexacoordonné en l'Al(IV) tétracoordonné, ce qui induit potentiellement une évolution de la réactivité du précurseur en termes de dissolution au contact de la solution alcaline (évolution de l'énergie de liaisons dans le solide favorisant leur rupture lors de l'attaque alcaline) [130].

Pour des temps de broyage de 180 à 300 min, toutes les bandes distinctement observées peuvent être attribuées au quartz, comme nous l'avons fait pour 1AV950 [136]. La diminution de l'intensité de la bande à 1090cm^{-1} couplée à l'élargissement de cette bande au-delà de 180 min de broyage est un témoignage de l'augmentation de la taille des particules analysées. On peut alors penser qu'à partir de 180 min de broyage et peut être même avant, les particules s'agglomèrent lors de l'activation mécano-chimique. Ce constat serait cohérent avec les observations de Frost [35] qui a montré qu'au bout de 120 min d'activation mécano-chimique, la surface spécifique des particules de kaolin n'augmentait que modérément et que celles-ci avaient tendance à s'agglomérer avec la prolongation de l'activation mécano-chimique. On ajoute que l'hypothèse selon laquelle la taille des cristallites de quartz diminuerait avec l'activation mécano-chimique est en accord avec les observations faites sur la Figure III-17. Si les particules de quartz de plus en plus petites se « noient » dans des agrégats du précurseur argileux de plus en plus gros, alors l'élargissement de la bande à 1090cm^{-1} à partir de 180 min de broyage semble cohérent.

III.3.1.3 Analyses thermogravimétrique et thermique différentielle au cours de l'activation mécano-chimique

Les analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles montrées respectivement sur les Figure III-18 et Figure III-19 permettent d'apprécier les changements de nature du précurseur et d'observer les transformations résiduelles en fonction du temps d'activation chimique. Il est nécessaire de rappeler que les prises d'essais pour ces analyses sont de $180,5\text{ mg} \pm 0,5\text{ mg}$ et que chaque précurseur a été broyé à $32\mu\text{m}$ avant analyse. Le broyage a été réalisé manuellement dans un mortier en agate afin de limiter les changements structuraux des précurseurs. Seule la taille des agrégats argileux et des particules de quartz a été réduite.

Les pertes de masse des matériaux précurseurs activés mécano-chimiquement sont analysés à partir de la Figure III-18 et du Tableau III-5. Compte tenu des pertes de masse très faible (soit 1 à 2%), il est difficile d'attribuer les pertes de masse détectées à une transformation spécifique, ainsi il a été décidé de regrouper ces pertes de masse selon deux plages de température semblant significatives après analyse de la dérivée des courbes TG de chaque précurseurs.

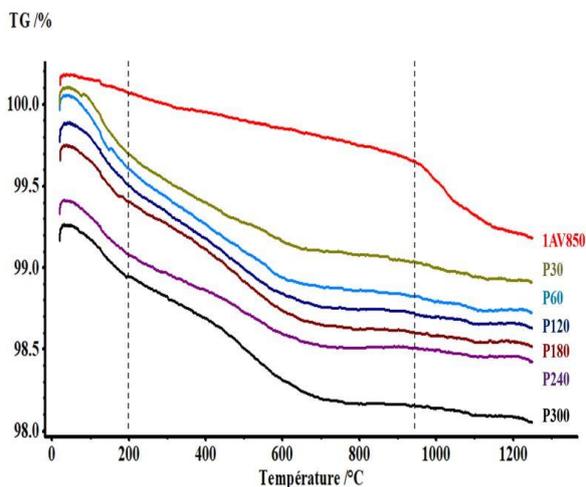


Figure III-18: Analyse thermogravimétrique de 1AV thermiquement et mécano-chimiquement activée. 1AV850: 1AV calcinée à 850°C pendant 2h et PX: 1AV850 activée mécano-chimiquement avec un B:P=7.7 pendant X minutes.

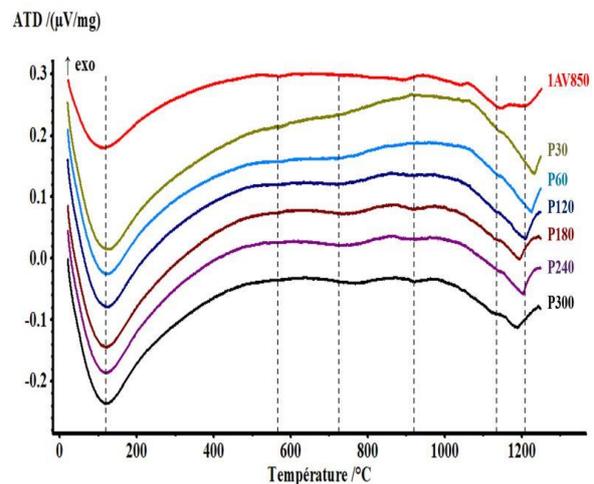


Figure III-19: Analyse thermique différentielle de 1AV thermiquement et mécano-chimiquement activée. 1AV850: 1AV calcinée à 850°C pendant 2h et PX: 1AV850 activée mécano-chimiquement avec un B:P=7.7 pendant X minutes.

Tableau III-5: Perte de masse de IAV activée thermiquement et mécano-chimiquement, mesurée par l'analyse thermogravimétrique en fonction de la température.

Perte de masse (%)	1AV850	P30	P60	P120	P180	P240	P300
[20-200°C]	0,06	0,33	0,35	0,27	0,25	0,25	0,22
[200-950°C]	0,42	0,67	0,78	0,79	0,80	0,57	0,80
Totale – 1250°C	0,94	1,09	1,24	1,15	1,14	0,91	1,12

La première perte de masse mesurée entre 20 et 200°C correspond au départ de l'eau physiquement liée au matériau tandis que la seconde entre 200 et 950°C correspond aux transformations résiduelles du matériau, c'est-à-dire la déshydroxylation (DHX) ou la décarbonatation. L'objectif est de déterminer à partir de quelle durée d'activation mécano-chimique le précurseur semble stable, c'est à dire à partir de quelle durée les pertes de masse n'évoluent plus ou peu. On observe premièrement que l'activation mécano-chimique entraîne une augmentation des pertes de masse totale (PM_{tot}) de 0,94% (à $t = 0$ min) jusqu'à 1,24 pour $t = 60$ min d'activation. Ensuite la PM_{tot} diminue après 120 min de broyage pour atteindre 1,15% et la perte de masse se stabilise pour P180 au tour de 1,14% et P300 autour de 1,12%. L'activation durant 240 min (P240) semble atypique puisque la perte de masse totale obtenue est inférieure à celle mesurée sur 1AV850 à $t = 0$ min.

La $PM_{20-200°C}$ liée à l'eau adsorbée augmente avec l'activation mécano-chimique jusqu'à 60 min puis diminue jusqu'à 300 min. Ces pertes de masses, bien qu'elles semblent diminuer légèrement jusqu'à 300 min sont du même ordre de grandeur à partir de 120 min, de 0,27 à 0,22%. Cette observation est en accord avec l'hypothèse de la réabsorption d'eau atmosphérique avec l'activation mécano-chimique observée sur les spectres infrarouge Figure III-17.

La perte de masse correspondant aux transformations résiduelles (200-950°C) augmente en fonction du temps d'activation mécano-chimique de 0,42% (1AV850) jusqu'à 0,80% pour 180 min. Un palier est potentiellement atteint puisque la $PM_{200-950°C}$ sur cette gamme de température pour P300 est également égale à 0,80%. Cependant la $PM_{200-950°C}$ de P240 chute à 0,57% ce qui démontre la présence d'une plus faible quantité de phase décomposables. Cette observation n'est en accord avec les analyses DRX qui montrent que la composition minérale de P180, P240 et P300 sont sensiblement les mêmes. La faible valeur de la $PM_{200-950°C}$ pour P240 sans doute due à l'hétérogénéité du sous échantillon analysé pour ce matériau.

Le couplage de la Figure III-19 avec le Tableau III-6 permet d'observer distinctement les températures auxquelles ont lieu les différentes transformations entraînant ou non une perte de masse.

Tableau III-6: Température (en degré Celsius) des transformations mises en évidence à partir des courbes d'analyse thermique différentielle de IAV activé thermiquement et mécano-chimiquement.

Transformations	AV850	P30	P60	P120	P180	P240	P300
Départ d'eau adsorbée	110,9	124,6	119,0	127,4	119,5	118,8	118,9
DHX muscovite n°1	572,3	570,3	582,9	582,5	573,5	571,3	575,8
Décarbonatation	723,2	752,8	756,3	748,3	744,2	759,5	766,4
DHX muscovite n°2	888,9	-	-	922,8	922,4	916,5	922,7
Pic endothermique 5	1148,0	1142,3	1139,8	1130,3	1135,3	1128,1	1125,4
Pic endothermique 6	1192,2	1253,5	1225,7	1209,1	1202,8	1194,6	1188,7

L'activation mécano-chimique semble augmenter la température de départ de l'eau adsorbée (de 110,9°C à 127,4°C après 120 minutes de broyage) ce qui signifie que l'énergie d'adsorption de l'eau à la surface du matériau a augmenté ce qui peut provenir d'une transformation des sites réactifs à la surface des particules. Cette température de désorption de l'eau de surface semble se stabiliser autour de 119°C après 180 min ce qui indique une stabilisation de la transformation des sites de surface ou du moins de leur réactivité. On rappelle que le creuset est fermé hermétiquement durant le broyage mécano-chimique

et donc la quantité d'eau pouvant être adsorbée à partir de l'atmosphère contenue dans le creuset est limitée. La ré-adsorption aurait lieu lors de la remise en contact avec l'atmosphère à la fin du broyage.

Le très léger pic endothermique situé autour de 570°C peut être attribué à la transition réversible tétragonal (α) \rightarrow hexagonal (β) du quartz ayant lieu classiquement à 573°C. En effet, le quartz représente environ 20% de l'échantillon, cependant cette transformation n'engendre pas de perte de masse [105]. Une perte de masse est cependant identifiée grâce à la dérivée de la courbe TG, peu avant cette température et serait attribuée à la fin de la déshydroxylation de la muscovite « altérée » (DHX de la muscovite n°1) par l'activation mécano-chimique (notez que la majeure partie de cette DHX se produit lors de la calcination initiale à 850°C). En effet la muscovite est très sensible au broyage à haute intensité, comme l'activation mécano-chimique qui engendre un réarrangement de la liaison Al-OH et qui par conséquent diminue la température de DHX de 820 à 920°C à 570-585°C [105].

La température du troisième pic endothermique sur Figure III-19, attribué à la décarbonatation résiduelle de la calcite ou de la dolomite n'ayant pas été détruite par l'activation thermique initiale (compte tenu du temps limité à 2h de la calcination), augmente de 723,2°C (1AV850) à 766,4°C pour P300. Même si l'augmentation n'est pas linéaire, la température de décarbonatation augmente avec l'activation mécano-chimique du précurseur indépendamment de la durée, ce qui indique qu'une quantité résiduelle de phase carbonatée est décomposée.

Le quatrième pic endothermique situé aux alentours de 920°C visible uniquement à partir de 120 minutes de broyage est attribué à la déshydroxylation de la muscovite pas ou peu altérée par l'activation mécano-chimique. La somme des pertes de masse engendrées par ces transformations, montrée dans le Tableau III-5 augmente jusqu'à 60 min de broyage puis se stabilise autour de 0,80% pour 300 min, exception faite pour P240. Ce constat est cohérent puisque que l'activation mécano-chimique va altérer les phases difficiles à décomposer lors d'une simple calcination et favoriser leur décomposition lors de la montée en température.

Le quatrième pic endothermique sur la Figure III-19 et situé aux alentours de 920°C est visible uniquement à partir de 120 minutes de broyage. Il est attribué à la déshydroxylation de la muscovite « pas ou peu altérée » par l'activation mécano-chimique (DHX de la muscovite n°2).

La somme des pertes de masse engendrées par ces transformations dans la gamme 200-950°C augmente jusqu'à 60 min de broyage puis se stabilise autour de 0,80% pour 300 min, exception faite pour P240 (voir Tableau III-5). Ce résultat montre que l'activation mécano-chimique entraîne l'altération des phases les plus difficiles à décomposer lors d'une simple calcination et favorise leur décomposition lors de la montée en température au cours de l'analyse thermogravimétrique.

Les pics endothermiques 5 et 6 dans le Tableau III-5 ne sont pas liés à la recristallisation de phase puisque les pics ne sont pas exothermiques. Les transformations ayant lieu à ces températures correspondent à la décomposition de certaines liaisons. On peut noter que la température des pics endothermiques 5 et 6 diminue significativement en fonction de la durée de broyage, prouvant une nouvelle fois l'action de l'activation mécano-chimique sur la structure globale du précurseur.

Compte tenu de l'allure des courbes des analyses thermogravimétriques sur la Figure III-18 et des courbes d'analyses thermiques différentielles sur la Figure III-19, les transformations ayant lieu dans les précurseurs semblent être les mêmes et ne plus évoluer à partir de 180 minutes d'activation mécano-chimique. Cette conclusion est en accord avec les observations faites précédemment suite aux analyses par diffraction de rayons X et par spectroscopie infrarouge.

III.3.1.4 Suivi par microscopie électronique à balayage des effets de l'activation mécano-chimique

Concernant l'évolution morphologique des précurseurs en fonction du temps d'activation mécano-chimique, les Figure III-20 (a) et (b) permettent d'observer que l'activation mécano-chimique pendant 30 min amorce la diminution de la taille des particules, héritée du processus de calcination à 850°C et du frittage des feuillet entre eux qui en résultait. La taille des particules diminue jusqu'à environ

100 - 200 nm après un broyage de 60 min (Figure III-20 (c) et (d)). Après 120 min de broyage, la Figure III-20 (e) montre une quantité plus importante de grappe de particules, qui observées plus précisément sur la Figure III-20 (f) à fort grossissement indiquent clairement une réaggrégation.

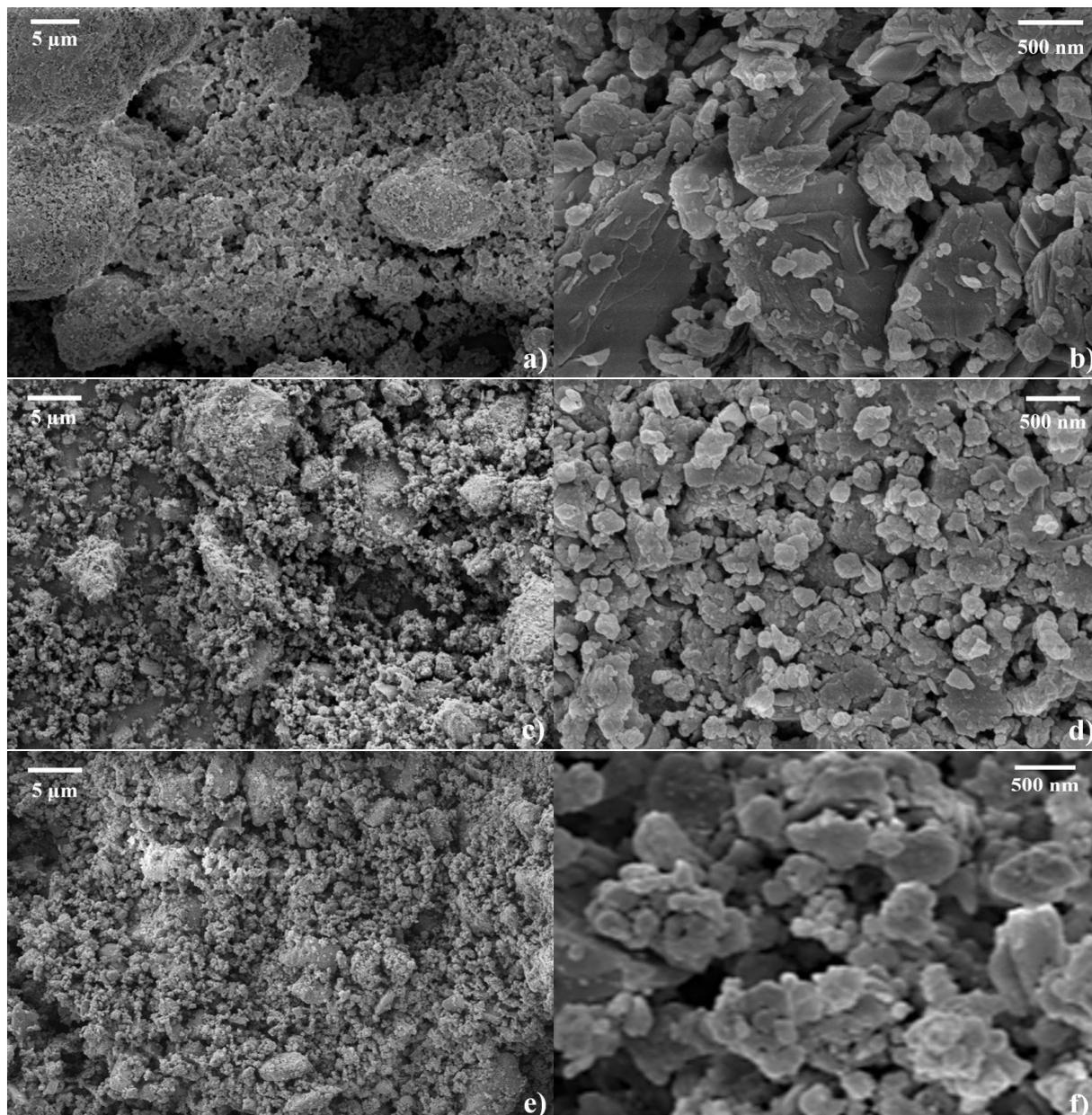


Figure III-20: Observation au MEB en mode BSE de 1AV850 activée mécano-chimiquement avec différents grossissements; a) P30 ($\times 400$); b) P30 ($\times 25\,000$); c) P60 ($\times 400$); d) P60 ($\times 25\,000$); e) P120 ($\times 400$) et f) P120 ($\times 25\,000$).

L'agrégation des particules se confirme sur les Figure III-21 (a) et (b) représentant les particules obtenues après 180 min d'activation mécano-chimique (P180). Ces dernières mesurent désormais 500 nm de diamètre.

En revanche, les Figure III-21 (c) et (d) pour P240 et (e) et (f) pour P300 ne montrent pas de changement majeur par rapport à l'état de la poudre après 180 min de broyage. La taille des agrégats n'évolue pas de manière significative.

Ces observations valident l'hypothèse l'augmentation de la taille des particules avec l'augmentation du temps d'activation mécano-chimique au-delà de 120 min, qui avait été formulée suite à l'observation de l'élargissement des bandes en spectroscopie infrarouge.

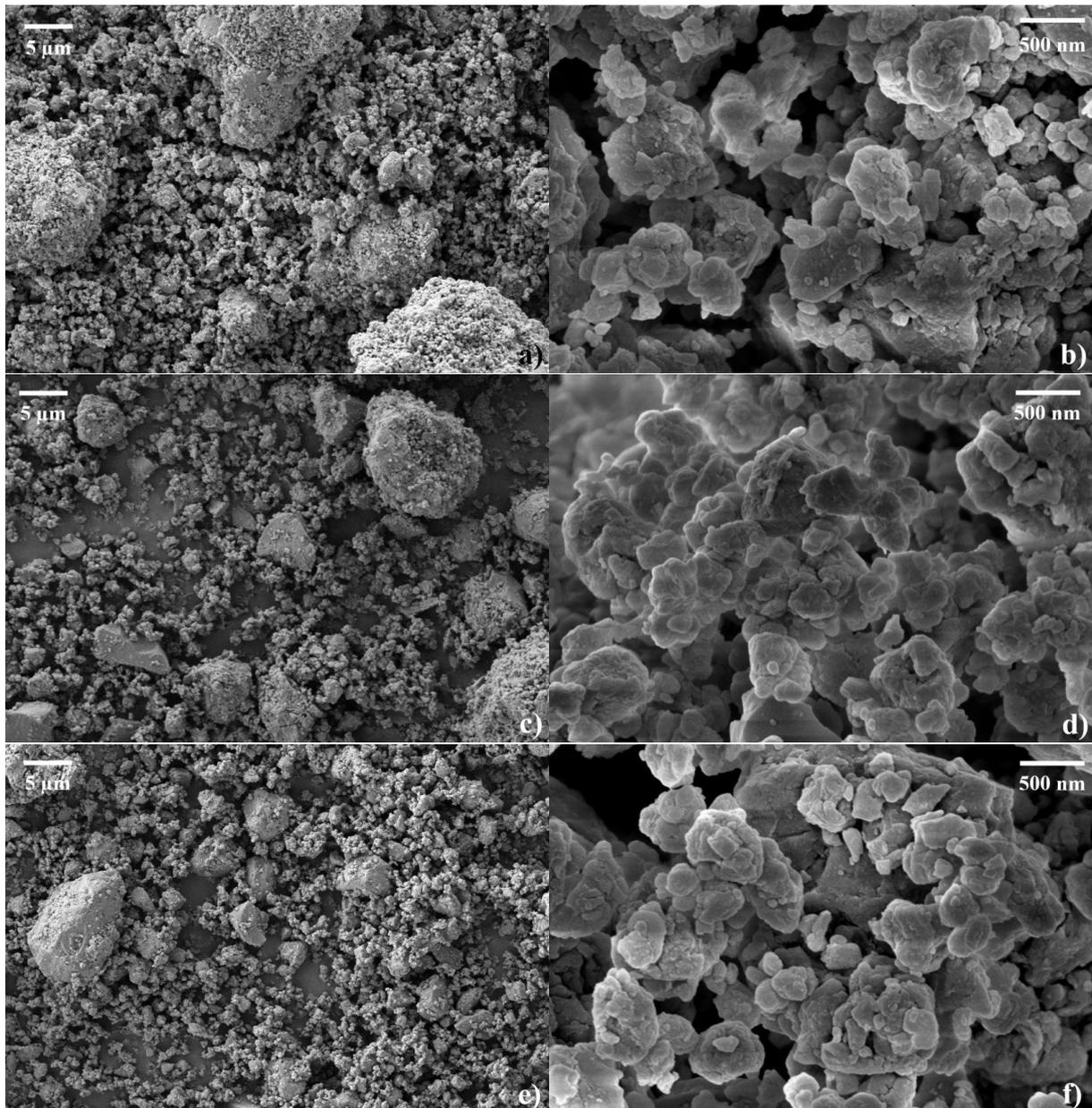


Figure III-21: Observation au MEB en mode BSE de IAV850 activée mécanochemiquement avec différents grossissements; a) P180 ($\times 400$); b) P180 ($\times 25\,000$); c) P240 ($\times 400$); d) P240 ($\times 25\,000$); e) P30 ($\times 400$) et f) P300 ($\times 25\,000$).

Cette partie permet de conclure quant au choix de la durée optimale d'activation mécanochemique pour produire un précurseur illitique avec un maximum de phase amorphe potentiellement réactive.

La DRX a montré qu'en fonction de la technique de quantification utilisée on atteignait un taux maximum de phase amorphe pour 180 min de broyage (soit 67% avec CDC) ou 240 min de broyage (soit 58% pour EI-13%). Le taux d'illite/muscovite minimal a été atteint par ailleurs après 300 min de broyage quel que soit la méthode de quantification utilisée (soit 5% pour CDC et 9% pour EI-13%). La spectroscopie infrarouge, l'ATG et l'ATD ont montré que la structure globale du précurseur n'évoluait que très peu après 180 min d'activation mécanochemique et l'observation des particules au MEB ne montre aucun changement significatif entre 180 et 300 min de broyage.

En conclusion, pour optimiser cette étape de préparation chronophage et énergivore tout en assurant son efficacité (taux de phase amorphe maximum), le temps d'activation mécanochemique est fixé à 240 min pour la préparation du précurseur illitique et pour la suite de l'étude notamment l'effet du ratio massique bille:poudre (B:P).

III.3.2 Optimisation du ratio massique bille:poudre sur 1AV lors de l'activation mécano-chimique

Lorsque le ratio massique bille:poudre (B:P) augmente de 7,7 à 15 (des billes en carbure de tungstène sont placées en nombre variable dans le creuset de broyage), la Figure III-22 montre que l'intensité des pics du quartz diminue. De plus, les pics de faible intensité liés au diopside ou aux feldspaths voient leur largeur à mi-hauteur augmenter. L'augmentation de la quantité d'agent broyant multiplie le nombre d'impact et de chocs sur les particules ce qui engendre une diminution de la taille des cristallites ainsi que leur désorganisation comme observé lors de la prolongation du temps d'activation mécano-chimique au-delà de 180 min.

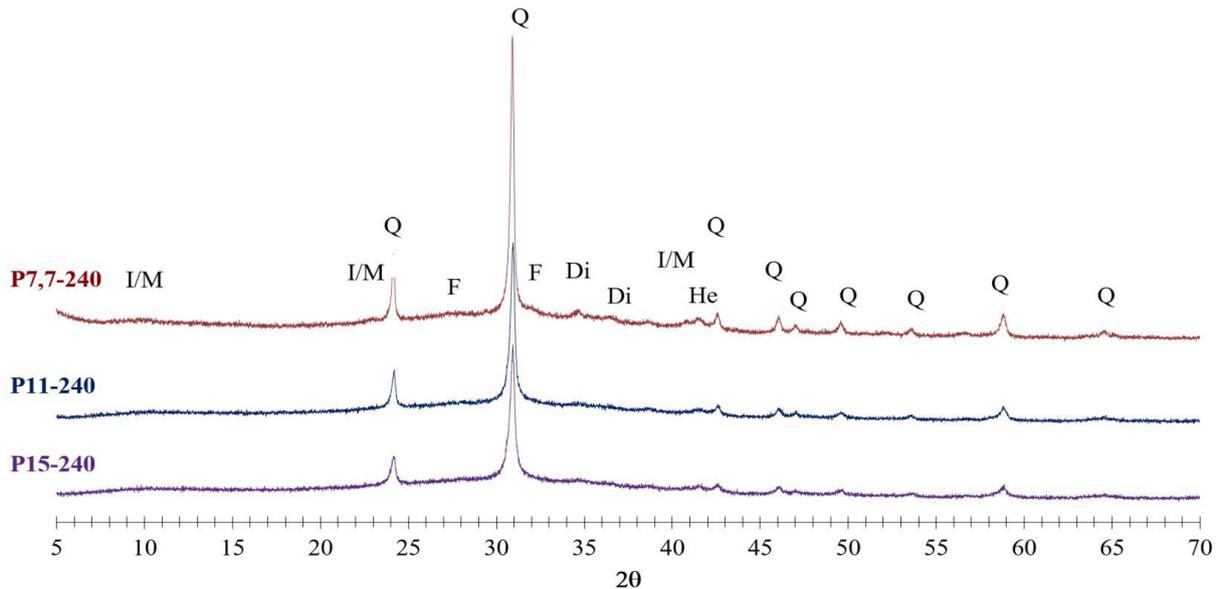


Figure III-22: Diffractogrammes de rayon X de PX-Y où P correspond à 1AV850 activé mécano-chimiquement avec un B:P=X pendant Y minutes. Di : diopside ; F : feldspaths ; He : hématite ; I/M : illite/muscovite et Q : quartz.

La Figure III-23 confirme que l'évolution des pics du quartz est essentiellement due à la diminution de la taille des cristallites du quartz car les deux méthodes de quantification montrent que la quantité de quartz n'évolue pas ou peu en fonction du ratio massique B:P.

La quantité d'illite/muscovite et de phase amorphe n'évolue pas non plus. En effet, même la méthode CDC indique un taux d'amorphe dans P7,7-240 inférieur à celui dans P11-240 et P15-240 (soit 62% contre 66%). Cependant, les taux d'amorphes calculés précédemment dans P180 et P300 égaux respectivement à 67 et 66% (Figure III-14) permettent de conclure que les variations observées sont plutôt liées à la méthode ou à l'hétérogénéité des matériaux testés (plusieurs sous-échantillons sont testés).

La principale différence observée sur les résultats obtenus par les deux méthodes de quantification appliquée sur la Figure III-23 concerne la quantité de feldspaths. Cette dernière diminue de 4 à 1% lorsque B:P augmente de 7,7 à 11 pour la méthode CDC, ce qui correspond aux observations réalisées sur les diffractogrammes. En revanche cette quantité augmente légèrement pour la méthode EI-13% en passant de 8 à 10% quand B:P passe de 7,7 à 15. Ces comportements contradictoires sont sans doute liés à la difficulté du logiciel TOPAS à simuler les pics des feldspaths dont les rapports d'intensités entre pics peuvent varier au cours du broyage, tout en restant de faible intensité. Notez que certains auteurs mentionnent des erreurs pouvant aller à 50% sur les quantités de feldspaths (et ce d'autant plus que la quantité à détecter est faible et qu'il existe une multitude de fiches minéralogiques décrivant des feldspaths proches les uns des autres. Or uniquement deux structures minéralogiques sont utilisées pour simuler tous les feldspaths présents altérés ou non).

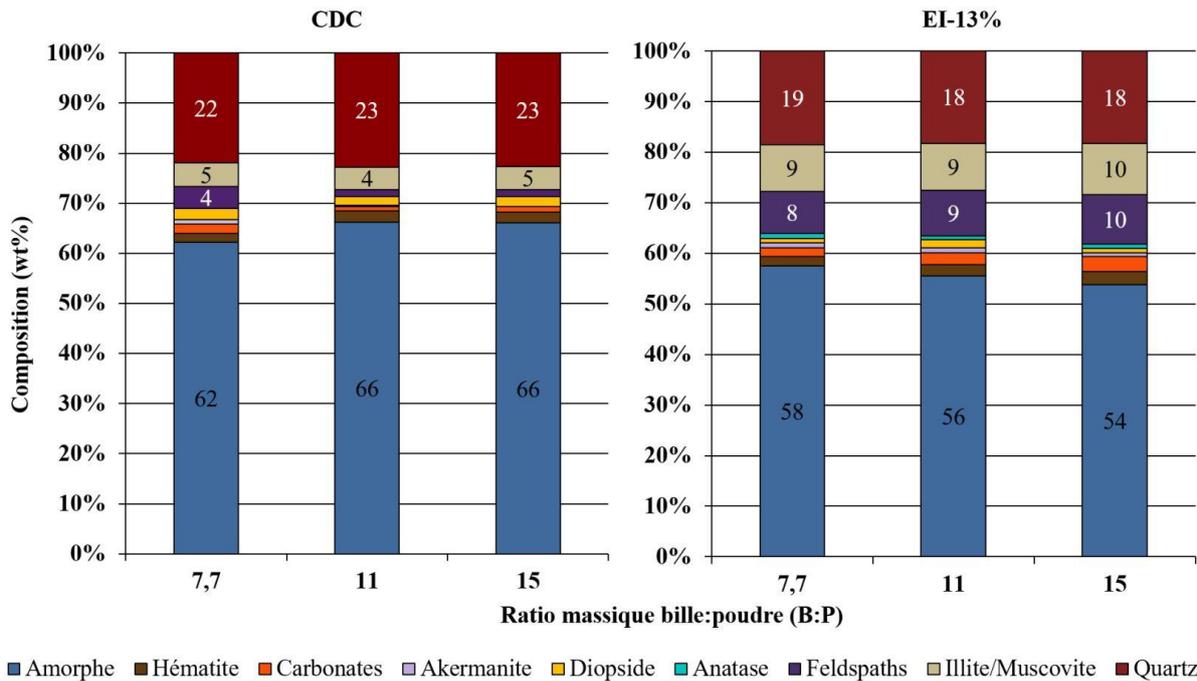


Figure III-23: Quantification des phases minérales présentes dans le précurseur en fonction du ratio massique B:P lors de l'activation mécano-chimique de 1AV850 pendant 240 min. La figure de gauche montre les résultats obtenus par la méthode CDC (Calcul du Degré de Cristallinité) et celle de droite par la méthode EI-13% (méthode de l'étalon interne avec ajout de 13% de corindon).

L'évolution de la structure du précurseur en fonction du ratio massique B:P est visible également sur les spectres d'absorption de la Figure III-24.

On constate une diminution de la bande d'élongation de la liaison $\nu(\text{Si-O-Si})$ à 1090 cm^{-1} couplée à l'élargissement de la bande lorsque le B:P augmente. Conformément aux interprétations de la partie précédente, cette évolution des spectres est attribuée à l'augmentation de la taille des agrégats. De plus, le passage de B:P = 11 à 15 n'entraîne pas d'évolution majeure.

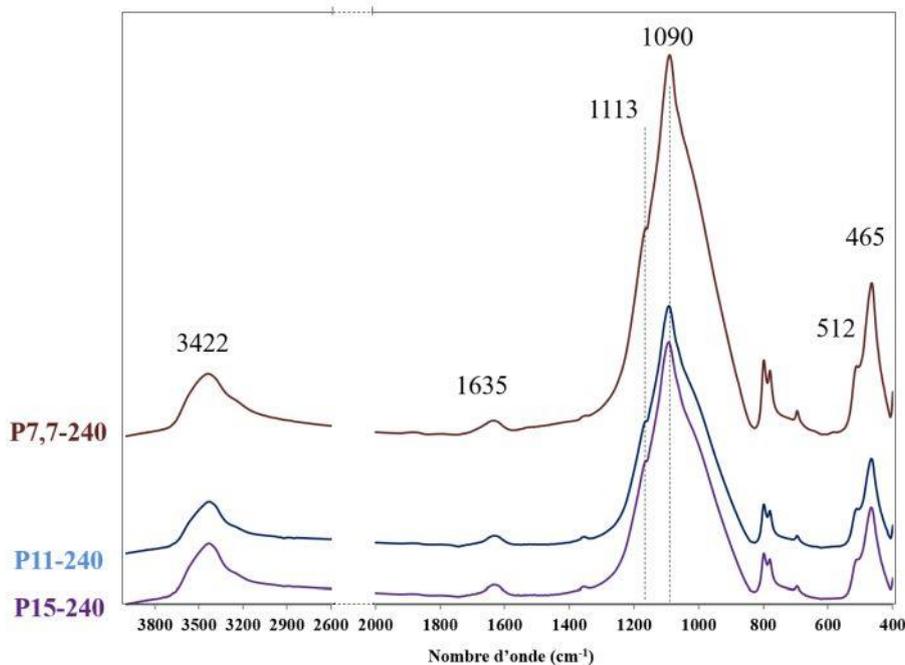


Figure III-24: Spectres infrarouge de l'argile verte de Romainville 1AV après activation thermique et mécano-chimique. PX-Y: 1AV850 activé mécano-chimiquement avec un B:P=X pendant Y minutes.

L'agrégation des particules est clairement observée sur les photos MEB des Figure III-25 (b), (d) et (f) sur lesquelles le diamètre des agrégats augmente de manière significative avec le ratio B:P. En effet, le diamètre moyen des agrégats pour P7,7-240 est de 500 nm quand celui des agrégats observés dans P15-240 se situe plutôt autour 1 μm . Les particules semblent également plus plates et compactes à mesure que le B:P augmente.

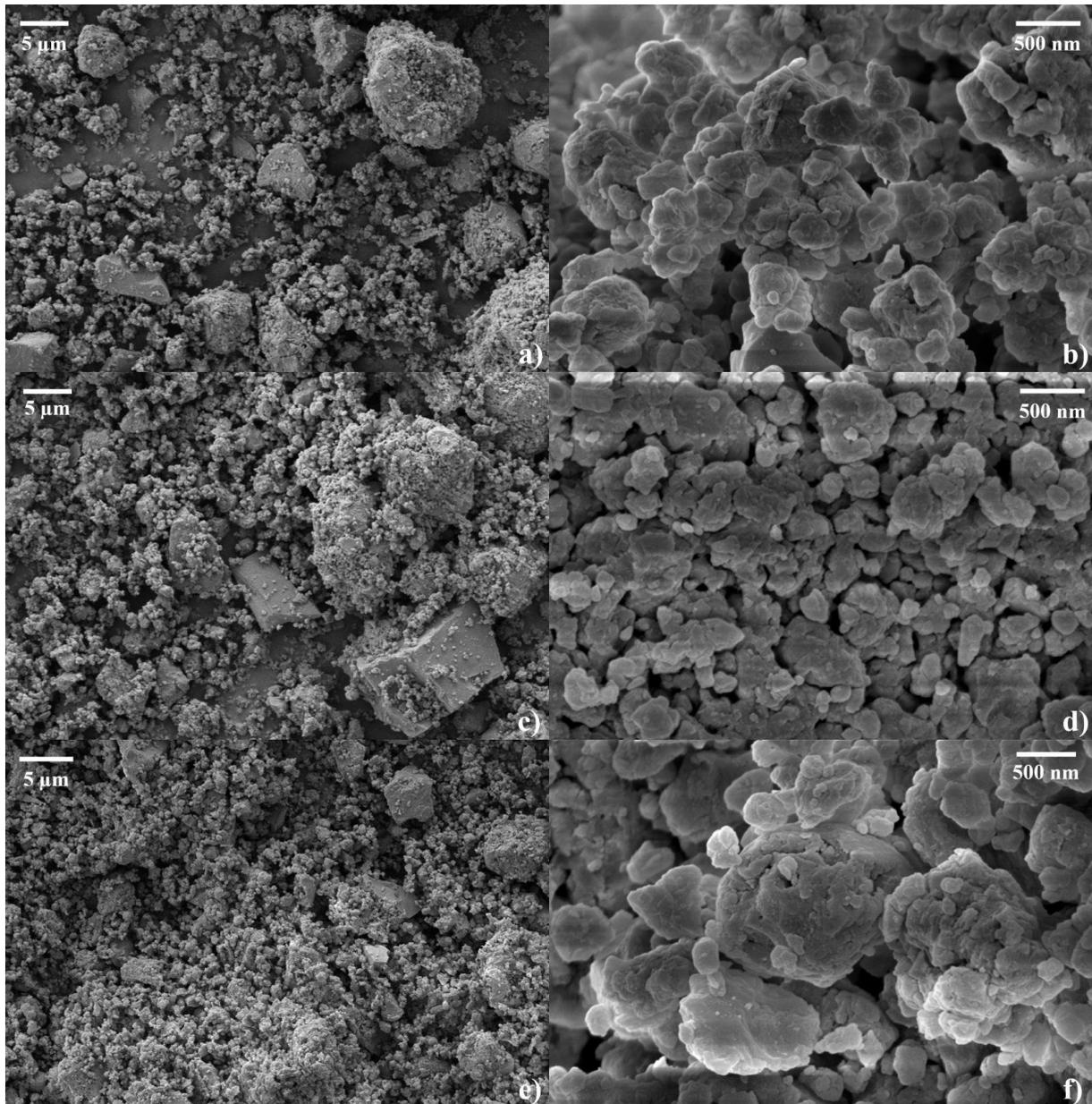


Figure III-25: Observation au MEB en mode BSE de 1A850 activé mécanochimiquement avec différents grossissements; a) P7,7-240 ($\times 400$); b) P7,7-240 ($\times 25\ 000$); c) P11-240 ($\times 400$); d) P11-240 ($\times 25\ 000$); e) P15-240 ($\times 400$) et f) P15-240 ($\times 25\ 000$).

En conclusion, cette partie a montré que l'augmentation du ratio massique B:P entraîne une agrégation importante des particules ainsi qu'une diminution de la taille des phases dures comme les feldspaths et le quartz voire leur désorganisation. Ces deux processus sont généralement à l'origine d'une augmentation de la largeur à mi-hauteur des pics de DRX voire une diminution de l'intensité de ces pics. Chose plus surprenante, le taux d'amorphe n'augmente pas avec le ratio B:P alors que nous verrons dans le chapitre qui suit que les performances mécaniques obtenues sur les géopolymères fabriqués avec les précurseurs activés mécanochimiquement avec un ratio B:P élevé sont plus importantes ce qui pourrait être expliqué par une meilleure dissolution du précurseur via un taux d'amorphe plus élevé. Cette

absence d'évolution du taux d'amorphe montre que toutes les phases cristallines pouvant être amorphisées le sont déjà après un broyage de 240 min avec un ratio massique B:P égale à 7.7.

Aussi, l'intérêt d'augmenter le ratio B:P serait non pas une augmentation de l'amorphe mais d'atteindre ce taux maximal plus rapidement. L'augmentation de B:P permet en effet de diminuer la durée de l'activation mécano-chimique comme l'a montré [41] lors de l'activation mécano-chimique du kaolin. Dans notre cas, compte tenu de la quantité importante de précurseur devant être activé pour l'étude des paramètres de formulation du chapitre 4, les paramètres de l'activation mécano-chimique ont été fixés à 240 min pour la durée et 7,7 pour le B:P. Ces conditions sont jugées moins dommageables pour le broyeur étant donné son utilisation intensive sur une longue période pour produire les quantités importantes attendues.

III.3.3 Influence de l'activation mécano-chimique en fonction de la température de calcination

Certaines études de la littérature [41], [42] ont montré qu'il était possible de réduire la température d'activation thermique du kaolin et même de supprimer cette étape en l'activant mécano-chimiquement. Nous avons donc analysé l'impact de l'activation mécano-chimique avec les paramètres choisis précédemment lorsque la température d'activation thermique de l'argile verte, matériau majoritairement illitique, est réduite ou lorsque cette étape est totalement supprimée.

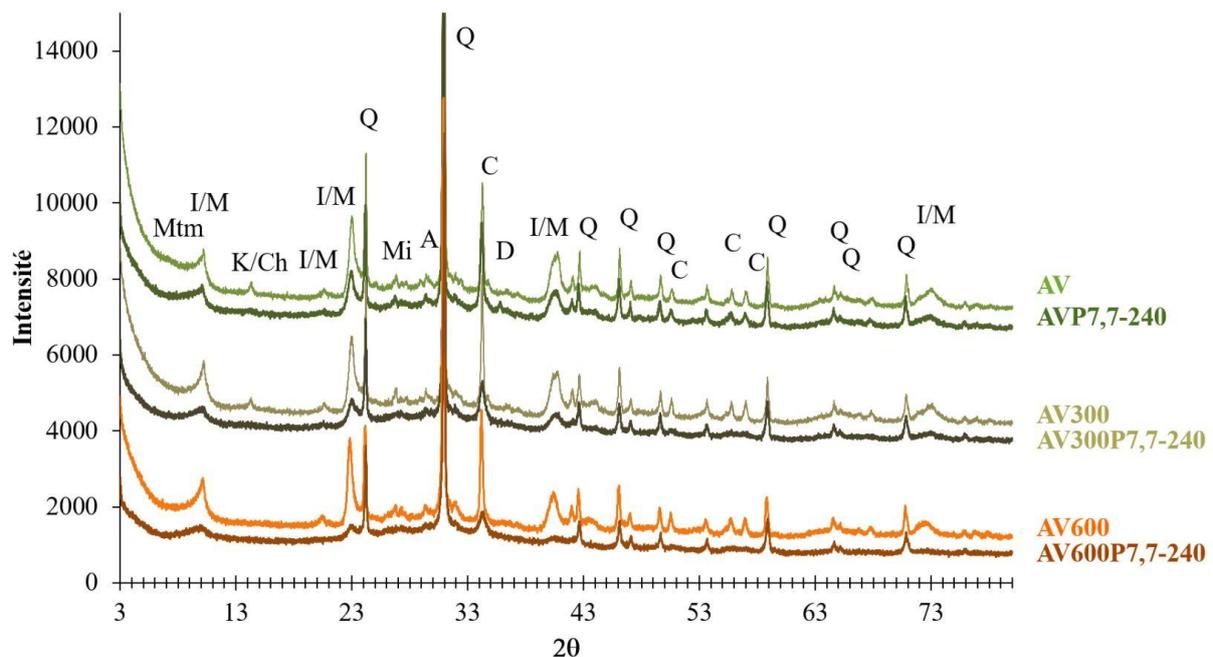


Figure III-26: Diffractogrammes de rayons X de l'argile verte (IAV) après activation thermique et mécano-chimique. AV : Argile Verte brute ; AVX : AV calcinée à X°C pendant 2 h ; AVXPY-Z : AVX activé mécano-chimiquement avec un B:P=X pendant Y minutes. A : anatase ; C : calcite ; D : dolomite ; Di : diopside ; I/M : illite/muscovite ; K/Ch : kaolinite/chlorite ; Mi : microcline ; Mtm : montmorillonite et Q : quartz.

On constate aisément sur la Figure III-26, que l'activation mécano-chimique entraîne une diminution de plus en plus forte de l'intensité des pics de l'illite/muscovite (à 10, 20, 23, 40 et 73°2θ) en fonction de la température d'activation thermique. de l'intensité des pics de l'illite/muscovite, principalement à 10 et 22°2θ. En effet, les quantifications via l'analyse Rietveld sur la Figure III-27 associée à la Figure III-26 permettent de mieux apprécier les variations de quantité d'I/M avant et après activation mécano-chimique avec température de calcination.

La diminution du taux d'I/M sont égales à 33,3%, 36,5%, 58,7% et 84,4% respectivement pour AVP7,7, AV300P7,7, AV600P7,7 et AV850P7,7. Il semble donc que la déstructuration minéralogique des phases illitiques est facilitée lorsque la déshydroxylation par chauffage a commencé ou a eu lieu.

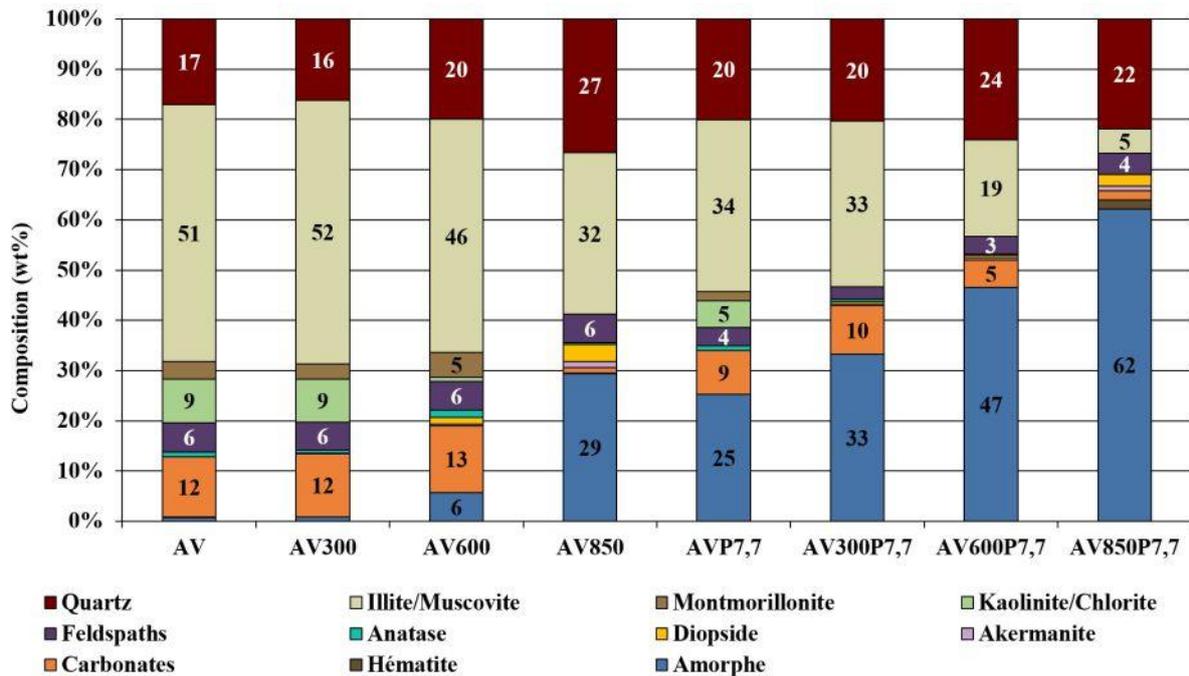


Figure III-27: Quantification par la méthode CDC des précurseurs suivants: AV : Argile Verte brute ; AVX: AV calcinée à X°C pendant 2 h ; AVXPY : AVX activé mécano-chimiquement avec un B:P=X pendant 240 minutes.

On peut aussi constater qu'on obtient des taux d'illite/muscovite restante et de phase amorphe (les deux autour de 30%) très similaires pour 1AV850 et 1AV300P7,7. Ainsi une activation mécano-chimique de 300°C pendant 240 min en broyeur planétaire avec un ratio B:P de 7,7 permettrait de réduire la température d'activation thermique de près de 65%, avec des résultats de performances escomptés similaires lors de la géopolymérisation du précurseur (dans le cas où seul le taux d'amorphe contrôle les performances de géopolymérisation).

La spectroscopie infrarouge sur les Figure III-28 et Figure III-29 confirme les observations par diffraction de rayons X.

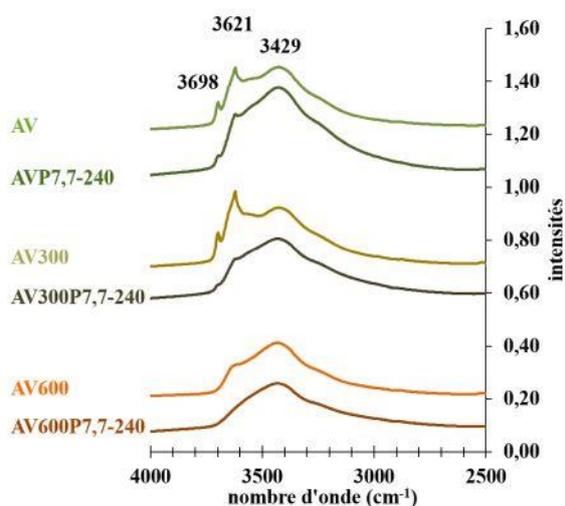


Figure III-28: Spectres d'absorbance infrarouge (3800-2800 cm^{-1}) d'AVX ou X représente la température de calcination et AVXPY-Z où Y représente le B:P et Z la durée d'activation mécano-chimique.

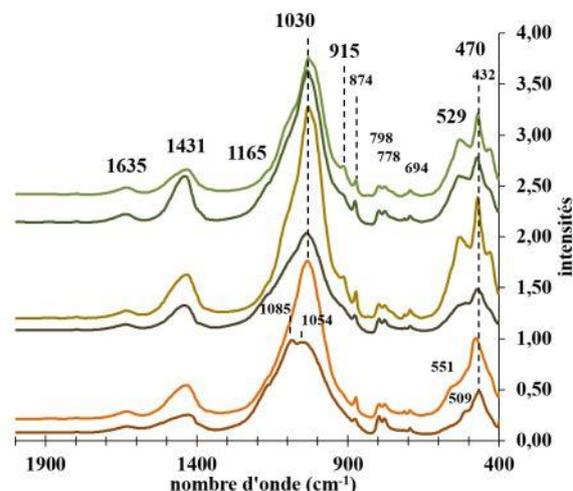


Figure III-29: Spectres d'absorbance infrarouge (2000-400 cm^{-1}) d'AVX ou X représente la température de calcination et AVXPY-Z où Y représente le B:P et Z la durée d'activation mécano-chimique.

Ces analyses montrent une diminution de l'intensité des bandes à 3621 et 915 cm^{-1} qui correspondent respectivement à la vibration d'élongation et de déformation de la liaison OH de l'illite, lorsque le précurseur est activé mécano-chimiquement. De plus, l'intensité de la bande d'élongation de la liaison Si-O-Si à 1030 cm^{-1} diminue nettement avec l'activation mécano-chimique lorsque l'on augmente la température de calcination. Cette intensité diminue tellement pour 1AV600P7.7 que la bande présente désormais un double sommet à 1085 et 1054 cm^{-1} attestant du désordre engendré par le broyage dans les couches tétraédrique. Les couches octaédriques subissent une destruction d'autant plus importante lors de l'activation mécano-chimique que la température de calcination augmente. En effet, après calcination à 600°C, la bande à 529 cm^{-1} qui correspond à la bande de déformation de la liaison Al^(VI)-O-Si à 529 cm^{-1} semble se dissocier en deux bandes, à 551 et 509 cm^{-1} . Après l'activation mécano-chimique, pour 1AV600P7,7, la bande à 551 cm^{-1} disparaît, seule la bande à 509 cm^{-1} persiste, comme cela a été observé pour des températures de calcination plus élevées (900 et 950°C). Ainsi l'activation mécano-chimique permet d'obtenir le même degré de désorganisation structurale pour une température réduite d'un tiers (600°C avec activation mécano-chimique contre 900°C).

Par ailleurs, le pic majoritaire de la kaolinite à $14^{\circ}2\theta$, ne disparaît pas totalement lors de l'activation mécano-chimique de 1AV, alors que c'est le cas pour l'activation mécano-chimique de 1AV300. Or la température de 300°C est bien inférieure au 550°C requis habituellement pour voir disparaître les pics de la kaolinite traitée uniquement thermiquement. Il faut généralement atteindre par contre 700-750°C pour une élimination complète de l'eau. Dans notre cas, la déshydratation de la kaolinite lors de la calcination à basse température soit 300°C semble augmenter son potentiel de déshydroxylation lors du broyage. Le spectre de 1AV300P7,7 sur la Figure III-28 affiche cependant toujours une bande résiduelle concernant l'élongation de la liaison $\nu(\text{OH})$ associée à la de la kaolinite avec une intensité nettement diminuée avec l'activation mécano-chimique. Cette dernière n'est pas complètement capable de déshydroxyler la kaolinite. D'un autre côté, le logiciel de quantification en diffraction de rayons X nous indiquait une perte totale de structure cristalline.

Finalement, une calcination à 600°C est nécessaire pour voir disparaître le pic de diffraction de la kaolinite à $14^{\circ}2\theta$, alors qu'avec une activation mécano-chimique de 240 minutes de broyage planétaire avec un ratio B:P de 7,7 et une calcination préalable de 300°C permet d'obtenir un résultat presque similaire. Concernant la kaolinite, un broyage mécano-chimique sans calcination au préalable semble

aisément remplacer l'étape de calcination à haute température (supérieure à 550°C). Par contre les spectres infrarouge montrent que seule l'activation thermique permet une déshydroxylation complète du matériau. Reste à savoir quel paramètre, entre amorphisation et déshydroxylation, gouverne prioritairement la géopolymérisation. Ce résultat est encore un exemple de l'effet de l'activation mécano-chimique sur l'étape de calcination du précurseur.

En ce qui concerne la calcite, on observe sur la Figure III-26 la diminution de son pic majoritaire à $34,16^\circ 2\theta$ lors de l'activation mécano-chimique et cette diminution est d'autant plus importante que la température de calcination augmente. La quantification de la Figure III-27 ainsi que la diminution de l'intensité des bandes à 1431 et 874 cm^{-1} correspondant respectivement à la vibration de la liaison C-O et à la bande de déformation de la liaison $\delta(\text{CO}_3)$ de la calcite sur la Figure III-29, confirme ce résultat. En revanche, il semble difficile de parler de décarbonatation lors de l'activation mécano-chimique. La diminution de l'intensité des pics en DRX ou des bandes du spectre infrarouge sont associées à la diminution de la taille des grains de calcite ou leur désorganisation. Ces grains micronisés se mélangent de plus en plus intimement avec les agrégats argileux dont la taille croît avec l'augmentation de la durée d'activation mécano-chimique comme montré précédemment. Soulignons l'intérêt majeur de ne pas décarbonater les phases de type calcite ou dolomite à l'origine de la formation potentielle de MgO ou de CaO très réactive au contact de l'eau ou de la solution alcaline. Ces phases comme mentionnées précédemment sont susceptibles de donner naissance à des hydrates cimentaires tels que rencontrés dans les liants hydrauliques. On obtient au final un composé mixte géopolymère/hydrates cimentaires.

Finalement, lorsque l'on compare les compositions de chaque échantillon sur la Figure III-27 on se rend compte que les compositions de 1AV850, 1AVP7,7 et 1AV300P7,7 ne sont pas très éloignées concernant le taux d'amorphe et le taux d'illite/muscovite. La méthode d'activation ne permet pas de détruire totalement la structure de la kaolinite et de la calcite pour 1AVP7,7 et celle de la calcite pour 1AV300P7,7. La composition d'AV600P7,7 est en revanche assez remarquable puisqu'excepté la quantité de calcite, elle correspond à celle de 1AV850 broyée pendant 60min (1AV850P30, voir Figure III-14, méthode CDC). En effet ces deux échantillons montrent une quantité d'I/M et d'amorphe respectivement égal à 19% et 47%.

Bilan

Une activation mécano-chimique durant 240 minutes de broyage planétaire avec un ratio B:P de 7,7, permet d'obtenir quasiment la même amorphisation pour l'argile verte testée que pour ce même matériau ayant subi une calcination à 850°C. Le remplacement de la calcination à haute température par une activation mécano-chimique sans calcination semble donc possible si on se réfère seulement au taux d'amorphe. Le résultat est moins performant concernant la déshydroxylation complète du matériau. Cependant, il serait certainement possible de déshydroxyler la majorité de l'illite/muscovite voire des autres phases argileuses en durcissant les conditions de l'activation mécano-chimique soit en augmentant le ratio massique B:P et/ou en prolongeant la durée de l'activation au-delà de 240 min. Dans ces conditions, il serait également possible de réduire suffisamment la taille des cristaux de calcite pour qu'ils ne soient plus détectables par la DRX et qu'ils jouent le rôle de « filler inerte » non réactif (contrairement à CaO obtenu par calcination haute température des carbonates) et permettant le renforcement des performances mécaniques lors de la géopolymérisation. Dans ces conditions, le calcium et le magnésium ne seront pas incorporés au gel du géopolymère puisque la calcite et la dolomite n'auront pas été décarbonatées puis réhydratés et dissous lors de l'ajout de la solution alcaline.

III.3.4 Activation mécano-chimique de divers matériaux illitiques potentiellement utilisables comme précurseurs à la géopolymérisation

L'argile verte (AV) est un matériau précurseur que l'on trouve couramment dans le bassin parisien. Jugé comme une formation géologique homogène, ce matériau n'en reste pas moins hétérogène localement lorsque l'on regarde sa composition minéralogique. On estime que les carbonates vont varier de quelques pourcents 2-5% à 20-30% et au-delà on a plus souvent affaire la marne Bleue d'Argenteuil. Si on considère cette variabilité possible au niveau des terres excavées que l'on souhaiterait valoriser sous forme de géopolymère, il est donc intéressant de regarder ce que donne le protocole optimisé d'activation du précurseur tel que défini précédemment sur plusieurs matériaux illitiques dont la minéralogie et la structure diffèrent.

Trois matériaux illitiques ont été étudiés dans cette partie : la marne bleue d'Argenteuil (MB), l'argillite de Bure (AGLT) et l'illite d'Arvel commercialisée (IA) possédant toutes trois des quantités d'illite/muscovite, de carbonates et de quartz différentes.

III.3.4.1 Analyses thermiques et spectres infrarouge des différents matériaux précurseurs activés

Avant de détailler la minéralogie des échantillons et leur évolution, il est nécessaire d'identifier la pertinence de l'activation thermique à 850°C sur ces matériaux en analysant leur courbe d'analyse thermogravimétrique et d'analyse thermique différentielle montrées respectivement sur les Figure III-30 et Figure III-31.

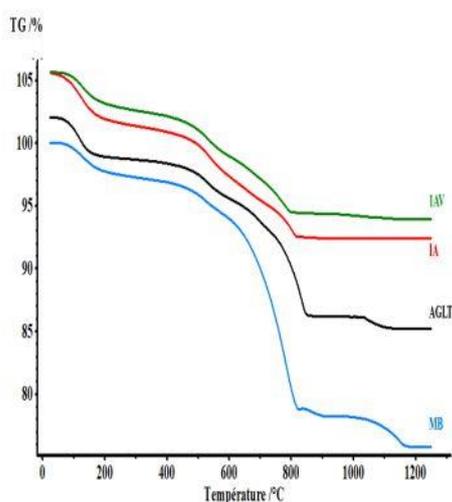


Figure III-30: Analyse thermogravimétrique d'IAV: lot n°1 d'Argile Verte; IA: Illite Arvel; AGLT: Argillite de Bure et MB: Marne Bleue d'Argenteuil.

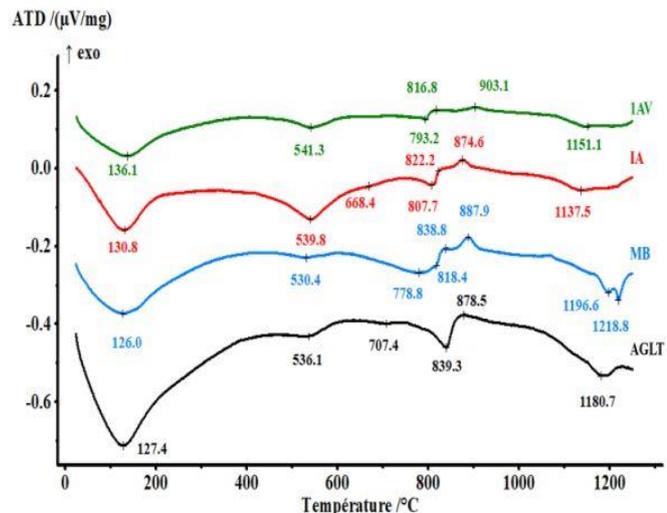


Figure III-31: Analyse thermique différentielle d'IAV: lot n°1 d'Argile Verte; IA: Illite Arvel; AGLT: Argillite de Bure et MB: Marne Bleue d'Argenteuil.

Tableau III-7: Perte de masse (%) en fonction des différentes plages de température.

Matériau	[20-220°C]	[220-430°C]	[430-610°C]	[610-710°C]	[710-820°C]	total
IAV	2,56	1,08	3,10	1,88	2,51	11,68
IA	4,10	0,44	4,18	1,63	2,72	13,20
AGLT	3,12	0,69	2,87	1,18	6,92	16,88
MB	2,36	0,85	1,94	0,61	15,44	24,56

On constate, que les courbes ont plus ou moins la même allure, ce qui signifie que les pertes de masse sont dues aux mêmes phénomènes. En revanche l'importance de ces pertes de masse varie en fonction de la quantité matériau transformé. La perte de masse liée à la déshydroxylation de l'illite entre 430 et

610°C donnée dans le **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** montre que le matériau possédant la quantité d'illite la plus importante est l'illite Arvel (IA), suivie par 1AV, AGLT puis MB. Concernant la décarbonatation, un classement pratiquement inverse est observé avec la perte de masse la plus importante entre 710 et 820°C pour MB (15,44%) puis AGLT (6,92%) et enfin IA et 1AV, avec respectivement 2,72 et 2,51% soit de faibles quantités de carbonates assez similaires.

La Figure III-31 montre en complément qu'excepté pour AGLT, la température de 850°C semble être une température de calcination adéquate puisque la DHX et la décarbonatation semble terminée. En revanche, la décarbonatation à 850°C ne semble pas tout à fait achevée pour AGLT puisque le sommet de la courbe est situé à 878,5°C. Il aurait donc fallu calciner AGLT à 880°C pour obtenir une décarbonatation totale. Cependant comme la température de fin de décarbonatation n'est pas très éloignée et afin de pouvoir comparer les quatre matériaux, l'activation thermique à 850°C a été appliquée pour chacun des précurseurs dans la suite de l'étude.

Les analyses thermiques sont complétées par les résultats obtenus à partir des spectres infrarouges de la Figure III-32. L'intensité de la bande d'absorption à 1446 cm⁻¹ attribuée à la vibration de la liaison C-O des carbonates montre une quantité de carbonate décroissante de MB à IA. La position de cette bande dans les plus hauts nombre d'onde (1446 cm⁻¹ contre 1431 cm⁻¹) pour MB couplée à la présence du pic à 728 cm⁻¹ indique une quantité relativement importante de dolomite [132], [136]. La morphologie globale des spectres montre au travers des bandes à 3620, 1030, 915, 525, 470 et 428 cm⁻¹ une quantité importante d'illite et/ou de muscovite. On note la présence de kaolinite dans les quatre précurseurs grâce au pic à 3698 cm⁻¹ et l'absence de quartz dans IA puisque le doublet à 798 et 780 ainsi que la bande à 694 cm⁻¹ ne sont pas présents.

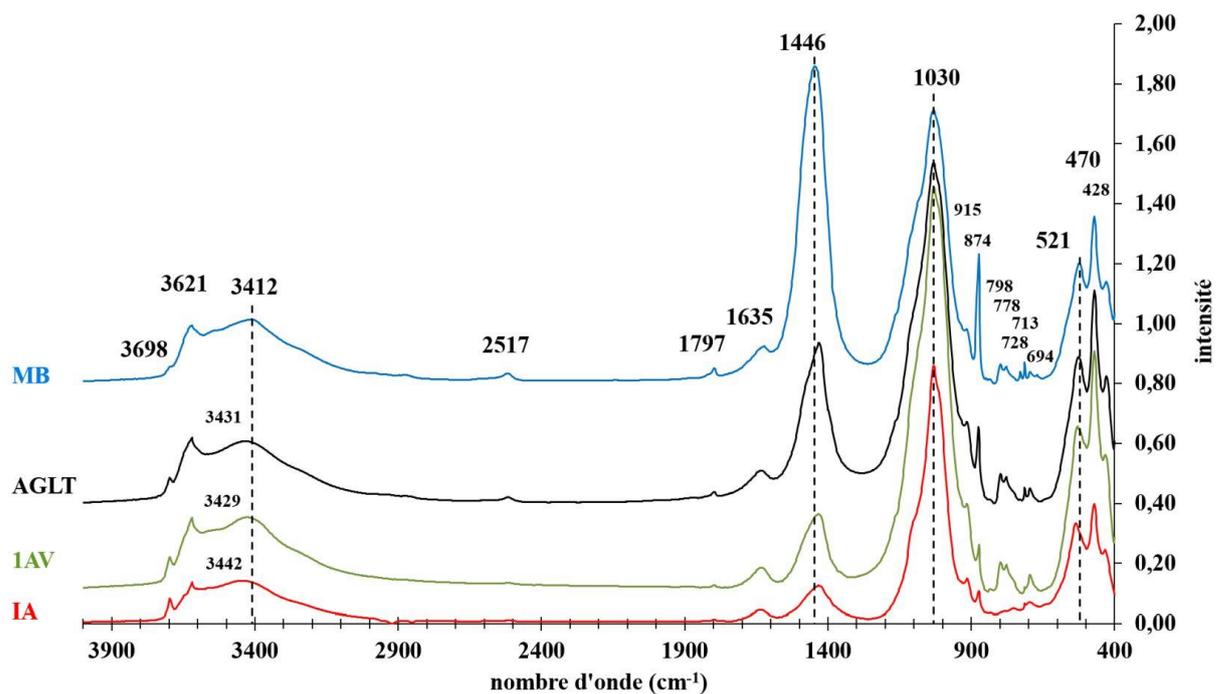


Figure III-32: Spectres d'absorbances de 1AV: lot n°1 d'Argile Verte, AGLT: Argillite de Bure, IA: Illite d'Arvel et MB: Marne Bleue d'Argenteuil.

III.3.4.2 Étude détaillée de l'activation de l'illite Arvel

L'IA est le précurseur le plus simple à étudier puisqu'il est constitué d'un nombre plus réduit de phases minérales étant donné qu'il s'agit d'un produit commercialisé à des fins bien particulière. Les Figure III-33 et Figure III-34 montrent que IA est majoritairement composé d'illite/muscovite (53%) et de phases minérales secondaires comme la kaolinite (16%), de feldspaths (10%), de calcite (6%) et de 15% de phase amorphe comme le confirme la bosse sur le diffractogramme d'IA.

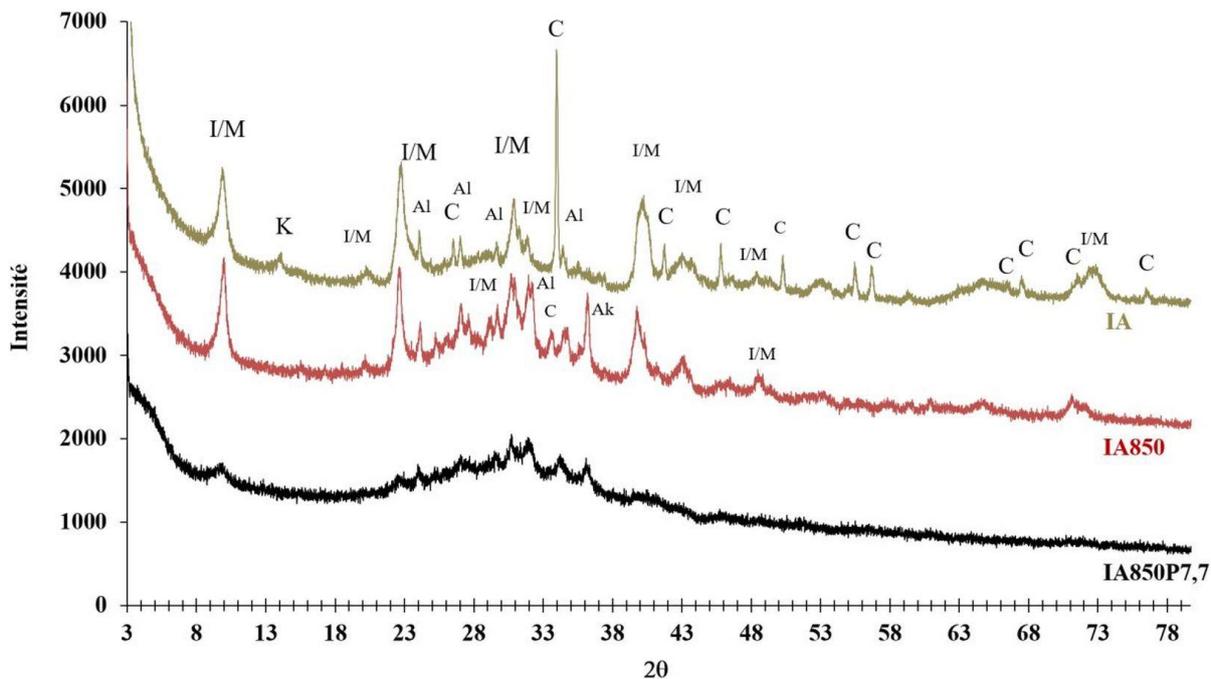


Figure III-33: Diffractogrammes de IA: Illite Arvel; IA850: IA calcinée à 850°C pendant 2h et IA850P7,7: IA850 activée mécano-chimiquement avec B:P=7,7 pendant 240 min. Ak : Akermanite ; Al : albite ; C : calcite ; K : kaolinite ; I/M : illite/muscovite.

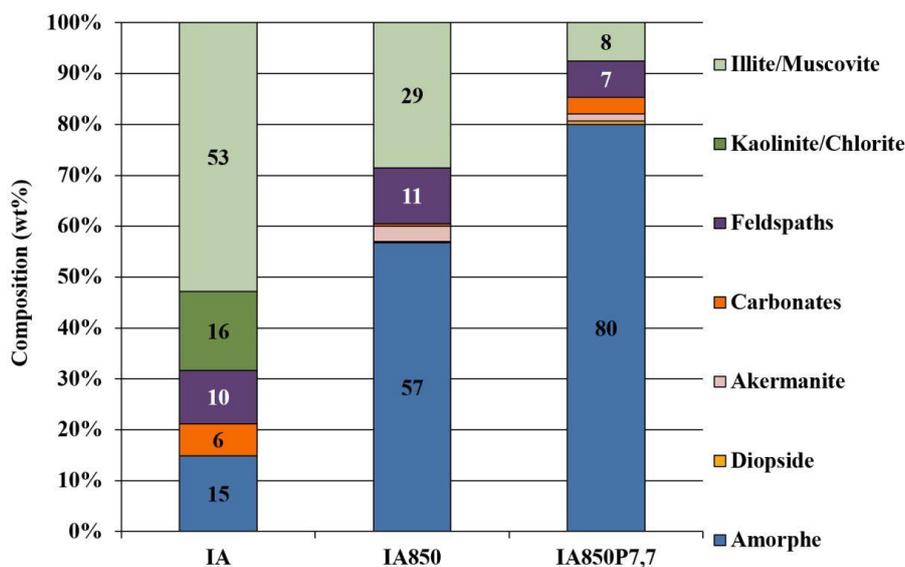


Figure III-34: Quantification par la méthode CDC des phases minérales présentes dans IA, IA850 et IA850P7,7.

Après la calcination, les pics de l’illite/muscovite sont toujours présents comme précédemment observé sur 1AV850 indiquant qu’une partie significative de cette phases est toujours cristalline.

La kaolinite est totalement transformée en métakaolinite, la calcite suite à la décarbonatation, diminue fortement malgré la persistance d’un pic de faible intensité à 34°2θ. La transformation de I/M et de la kaolinite après calcination augmente le taux d’amorphe de 280%. L’activation mécano-chimique réduit également clairement la cristallinité de la muscovite comme le montre la diminution des pics à 10 et 22°2θ sur la Figure III-33. De plus, comme on l’a vu précédemment, le broyage planétaire réduit l’intensité des pics correspondant au feldspaths (albite, microcline et orthoclase) ce qui se traduit par une diminution de leur quantité calculée sur la Figure III-34. On note également la disparition de l’akermanite ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) avec le broyage montrant alors le caractère méastable ou du moins fragile de

cette phase minérale. On note que le modèle de quantification réduit clairement la quantité d'akermanite et augmente celle des carbonate (3%). On pourrait éventuellement penser à une recarbonatation lors de l'activation mécano-chimique cependant il est difficile de discerner des pics liée à la calcite sur le diffractogramme de IA850P7,7 (Figure III-33).

Il est nécessaire de préciser que certains pics, notamment celui à $36^{\circ}2\theta$ du diffractogramme fittent particulièrement bien avec cette phase minérale, c'est également le cas de la wollastonite (CaSiO_3) ou de la mellilite $((\text{Ca},\text{Na})_2(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_7)$ ayant des formule et structure chimique similaires. Cependant il est difficile, sans réaliser d'analyse plus poussée de certifier l'identification la phase formée d'autant plus qu'il faudrait alors prouver que sa formation soit thermodynamiquement possible à 850°C même si plusieurs auteurs ont déjà observée la formation précoce de ce type de phases dans dans des argiles riches en carbonates [20], [22].

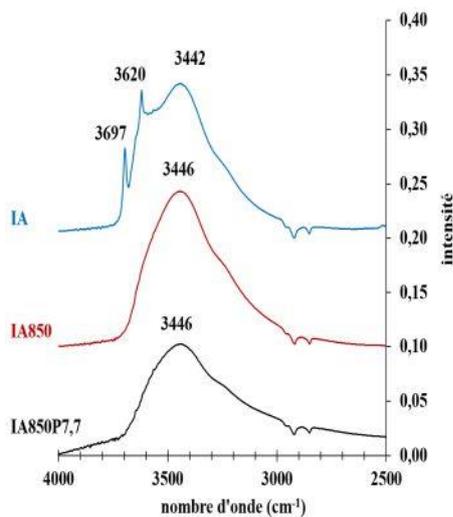


Figure III-35 : Spectres d'absorbance infrarouge ($4000-2500\text{ cm}^{-1}$) d'IA ou X représente la température de calcination et IAXPY-Z où Y représente le B:P et Z la durée d'activation mécano-chimique.

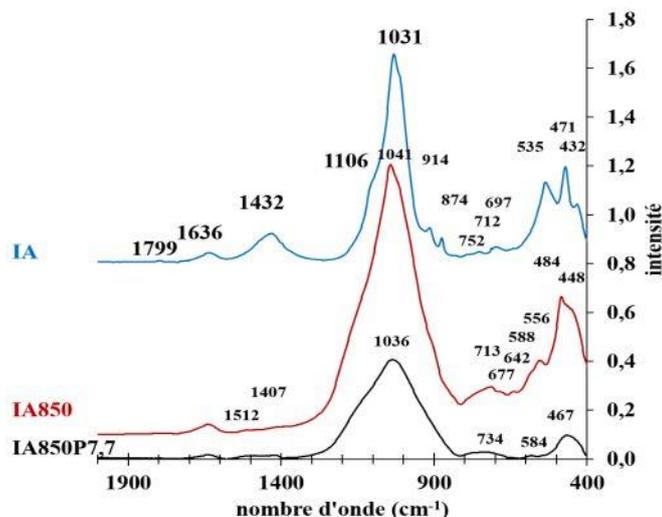


Figure III-36 : Spectres d'absorbance infrarouge ($2000-400\text{ cm}^{-1}$) d'IA ou X représente la température de calcination et IAXPY-Z où Y représente le B:P et Z la durée d'activation mécano-chimique.

Suite à la calcination à 850°C , les spectres infrarouges de la Figure III-35 montre une disparition attendue des bandes de vibration associée à la liaison $\nu(\text{OH})$ de l'illite et de la kaolinite (respectivement à 3620 et 3697 cm^{-1}) et un déplacement de la bande d'hydratation de 3442 à 3446 cm^{-1} . Aucun changement significatif de cette bande d'hydratation est observée après l'activation mécano-chimique mis à part une faible diminution de son intensité.

En ce qui concerne la gamme des plus faible nombres d'onde sur la Figure III-36, on constate une diminution de la bande des carbonates ($\nu\text{C-O}$ de la calcite à 1432 cm^{-1}) et son dédoublement en deux bande de faible intensité à 1512 et 1407 cm^{-1} .

La bande d'absorption très fine de la liaison $\nu(\text{Si-O-Si})$ à 1031 cm^{-1} s'élargit significativement compte tenu de l'accroissement de la taille des particules, atteignant initialement des valeurs inférieure à $3\text{ }\mu\text{m}$. Cette bande se déplace également à 1041 cm^{-1} . Cette évolution de la bande est principalement due à la déshydroxylation de l'illite qui est mise en évidence par le déplacement des bandes de vibration des liaisons $\delta(\text{Al}^{\text{VI}}\text{-O-Si})$ et $\delta(\text{Si-O-Si})$ à 535 et 471 cm^{-1} . L'activation mécano-chimique engendre un élargissement de la bande à 1036 cm^{-1} suite à l'amorphisation de l'illite mais elle ne montre pas un déplacement de cette bande. On note également une bande large à 734 cm^{-1} et le déplacement des bandes de vibration des liaisons $\delta(\text{Al}^{\text{VI}}\text{-O-Si})$ et $\delta(\text{Si-O-Si})$ à 584 et 467 cm^{-1} . La forme mal défini de ces bande

ajoutée à leur faible intensité montre le caractère majoritairement amorphe du précurseur après activation mécano-chimique. On atteint 80% d'amorphe d'après la Figure III-34.

III.3.4.3 Étude détaillée de l'activation de l'argilite de Bure (AGLT)

En plus de l'illite/muscovite représentant 34% du matériau et de la kaolinite qui constitue 9%, l'argilite de Bure est composée de 20% de quartz, 20% de carbonates (calcite et dolomite), 4% de montmorillonite et environ 1% de pyrite (FeS₂).

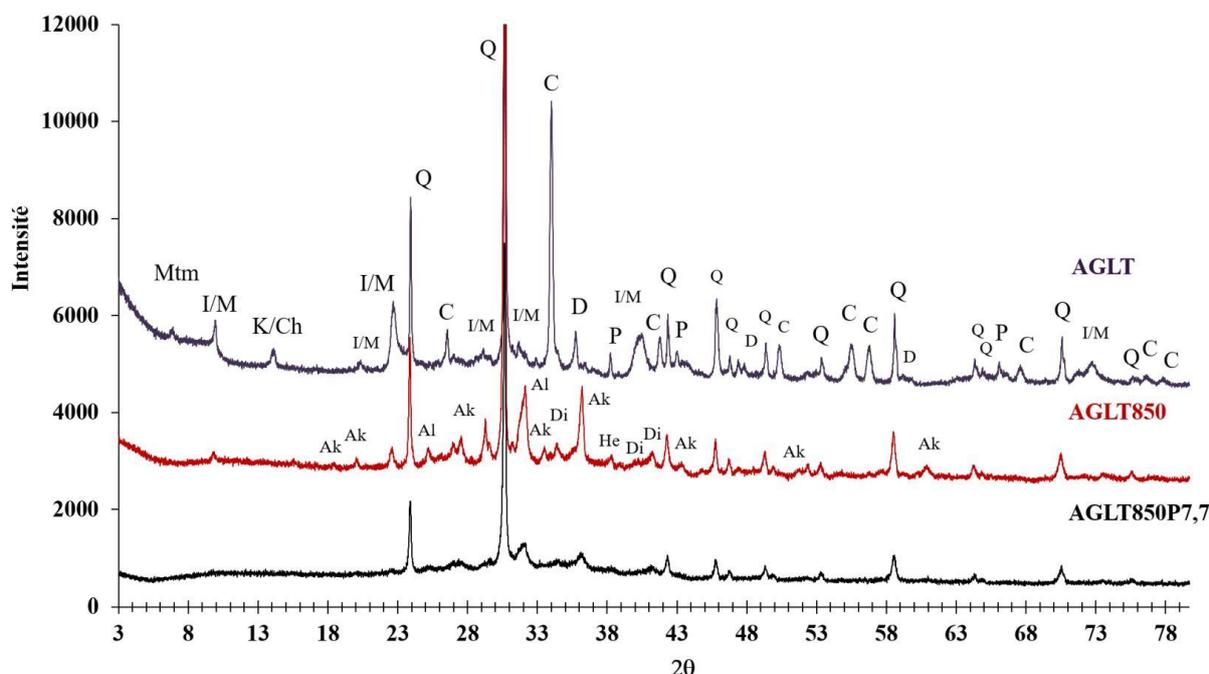


Figure III-37: Diffractogrammes de AGLT: Argilite de Bure; AGLT850: AGLT calcinée à 850°C pendant 2h et AGLT850P7,7: AGLT850 activé mécano-chimiquement avec B:P=7,7 pendant 240 min. Ak : akermanite ; Al : albite ; C : calcite ; D : dolomite ; Di : diopside ; He : hématite ; K/Ch : kaolinite/chlorite ; I/M : illite/muscovite ; Mtm : montmorillonite ; P : pyrite et Q : quartz.

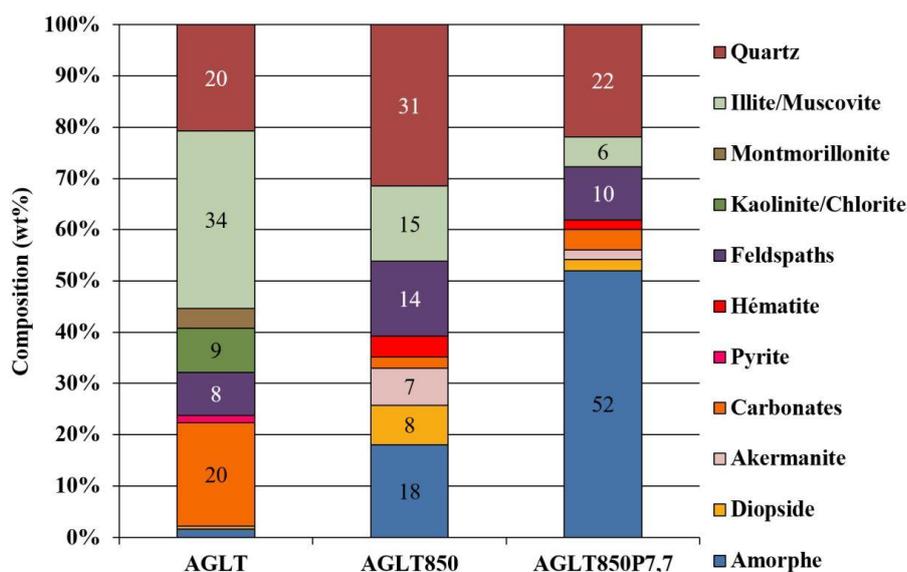


Figure III-38: Quantification par la méthode CDC des phases minérales présentes dans AGLT, AGLT850 et AGLT850P7,7.

L'activation thermique à 850°C engendre plusieurs transformations issues de l'amorphisation de l'illite/muscovite, de la kaolinite et de la transformation de la calcite et de la dolomite. En effet la

décarbonatation de la calcite et de la dolomite rend disponible du CaO et du MgO pouvant réagir au contact des grains de quartz et des particule d'I/M amorphisée pour former du diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) [20], [22] et de l'akermanite ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) [22] dont les pics sont visibles sur le diffractogramme de rayons X d'AGLT850 sur la Figure III-37.

Calciner l'argilite à 850°C sous atmosphère oxydante transforme également la pyrite FeS_2 en hématite Fe_2O_3 et en magnétite Fe_3O_4 [140]. On détecte bien l'hématite sur le diffractogramme de rayons X de l'AGLT850 (mais pas de magnétite). La Figure III-38 montre aussi une augmentation significative des quantités de quartz (+11%) et de feldspath (+6%) après calcination, mise sur le compte de l'hétérogénéité du précurseur testé (variabilité des sous-échantillons activés). En conséquence, l'augmentation escomptée de l'amorphe est limitée (soit +16%).

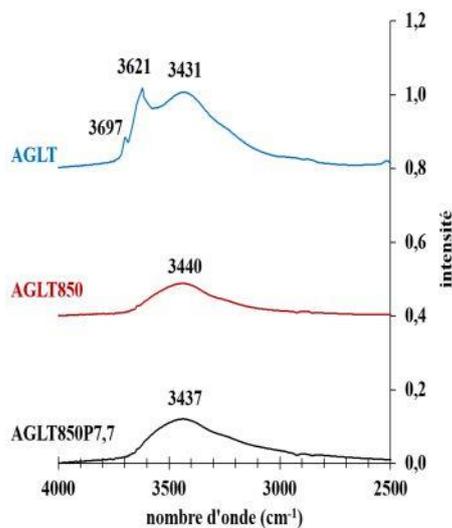


Figure III-39: Spectres d'absorbance infrarouge (4000-2500 cm^{-1}) d'AGLT ou X représente la température de calcination et AGLTXY-Z où Y représente le B:P et Z la durée d'activation mécano-chimique.

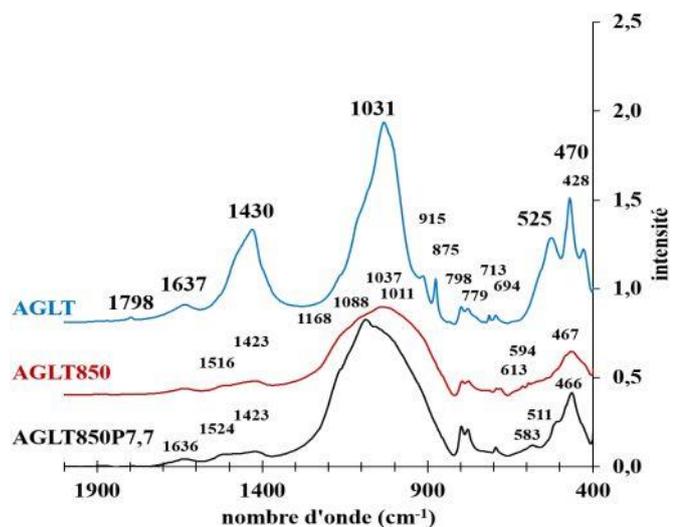


Figure III-40 : Spectres d'absorbance infrarouge (2000-400 cm^{-1}) d'AGLT ou X représente la température de calcination et AGLTXY-Z où Y représente le B:P et Z la durée d'activation mécano-chimique.

Les spectres d'absorbances en spectroscopie infrarouge des Figure III-39 et Figure III-40, montrent la disparition des bandes attribuées à l'illite (3620 et 915 cm^{-1}), à la kaolinite (3697 cm^{-1}) ainsi que celle des carbonates (1430, 875 et 713 cm^{-1}) confirmant la déshydroxylation des minéraux argileux et la décarbonatation de la calcite et de la dolomite après la calcination à 850°C. De plus, la bande à 1430 cm^{-1} laisse place à deux bandes à 1516 et 1423 cm^{-1} comme précédemment observé lors de l'activation thermique de IA. L'élargissement de la bande centrée à 1037 cm^{-1} est probablement due à l'augmentation de la taille des particules suite au frittage. L'épaule de la bande à 910 cm^{-1} pourrait être relié à la combinaison du silicium et du calcium sous-forme d'une liaison Si-O-Ca ce qui va dans le sens de l'apparition de phase telle que le diopside $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ou l'akermanite $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$. La disparition de la bande à 525 cm^{-1} relative à la vibration de liaison $\delta(\text{Al}^{\text{VI}}\text{-O-Si})$ signifie la transformation de l'aluminium hexa-coordonné en aluminium tétra-coordonné comme montré par spectroscopie RMN par [76] lors de l'activation thermique d'argilite. On note également l'apparition de deux bandes de faible intensité à 613 et 595 cm^{-1} attribuées à la vibration de la liaison $\delta(\text{SO}_4)$ de l'anhydrite $\text{Ca}(\text{SO}_4)$ dont aucun pic n'est détecté en DRX. Sa faible quantité est sans doute à l'origine de ce résultat. L'oxydation locale de la pyrite FeS_2 au contact de l'oxygène de l'air entraîne la formation de H_2SO_4 (acide) qui au contact des carbonates (CaCO_3) réagit pour former au final des phases gypseuses.

L'activation mécano-chimique de l'argilite engendre la diminution de la taille des cristallites du quartz et des feldspaths sur la Figure III-38. La quantité d'I/M restante dans AGLT850 diminue de 60% tandis que le taux d'amorphe augmente de 189% après l'activation mécano-chimique. Comme on l'a vu pour

l'illite Arvel, le diopside et l'akermanite diminue alors que la quantité de carbonate augmente légèrement lors de l'activation mécano-chimique.

Le spectre d'AGLT850P7,7 sur la Figure III-40, montre quant à lui désormais principalement des bandes d'absorption attribuée au quartz à 1168, 1088, 798, 779, 694, 511 et 466 cm^{-1} . Ce constat permet de penser que les autres phases minérales ont été presque totalement amorphisées.

III.3.4.4 *Étude de l'effet de l'activation mécano-chimique sur la Marne Bleue d'Argenteuil (MB)*

Comme le montre les Figure III-41 et Figure III-42, MB est le précurseur testé possédant le plus de carbonate soit 34% ainsi que la quantité de minéraux déshydroxylables la plus faible soit 32% auxquels s'ajoutent 22% de tectosilicates (16% de quartz et 6% de feldspaths), 7% de gypse et une très faible quantité d'anhydrite et de pyrite ($\approx 1\%$).

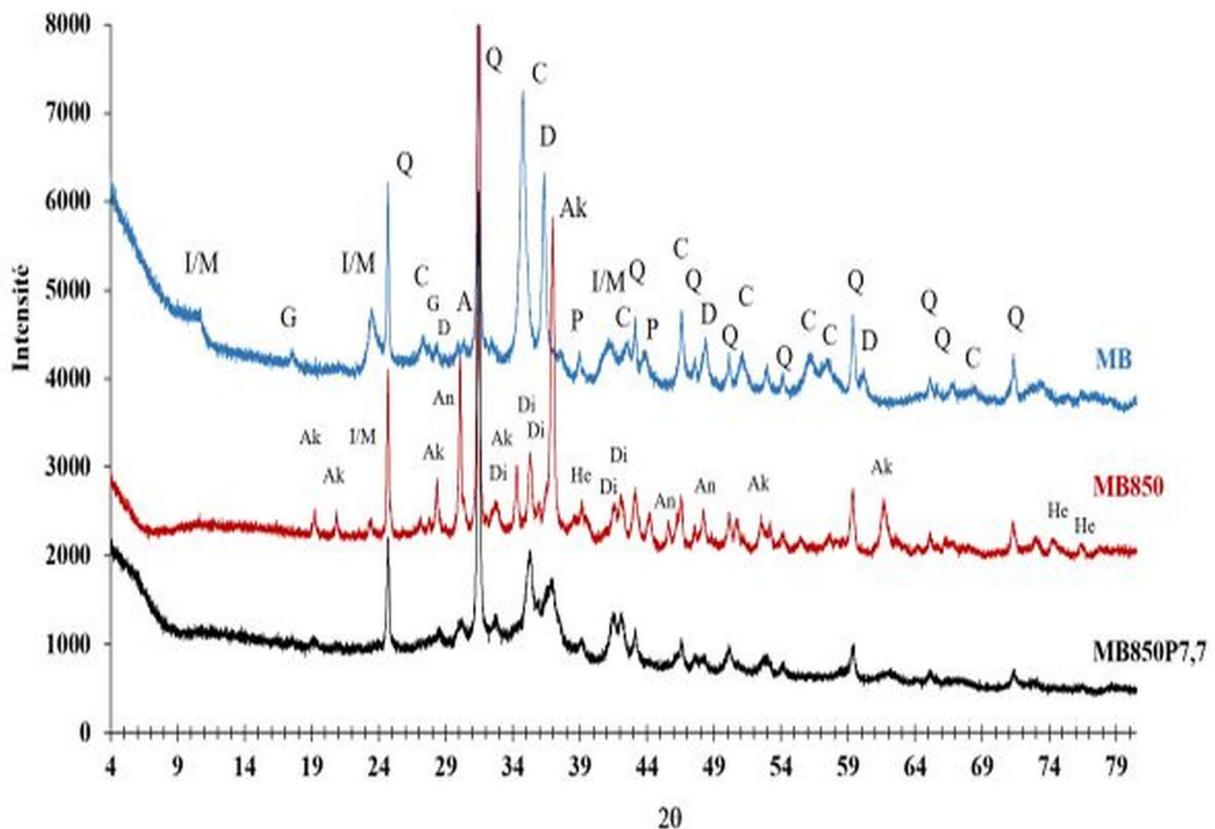


Figure III-41: Diffractogrammes de MB: Marne Bleue; MB850: MB calcinée à 850°C pendant 2h et MB850P7,7 : MB850 activée mécano-chimiquement avec un ratio B:P=7,7 pendant 240 min. A : anatase ; Ak : akermanite ; An : anhydrite ; C: calcite; D: dolomite ; Di : diopside ; G : gypse ; He : hématite ; I/M: illite/muscovite ; P : pyrite et Q : quartz.

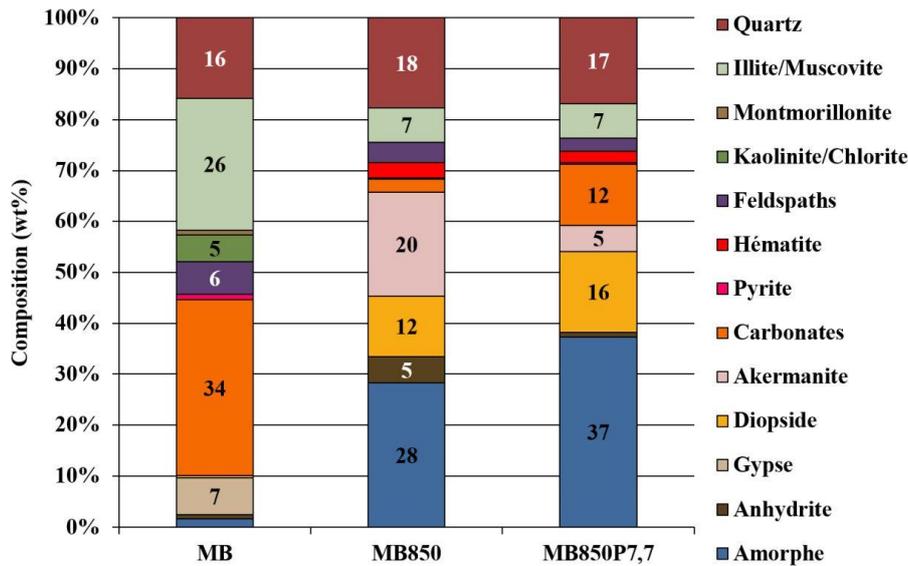


Figure III-42: Quantification par la méthode CDC des phases minérales présentes dans MB, MB850 et MB850P7,7.

La bande la plus intense du spectre infrarouge de la marne bleue d'Argenteuil testée sur la Figure III-44 confirme la présence importante de calcite et de dolomite. En effet cette bande associée à la vibration de la liaison C-O se situe à 1446 cm^{-1} soit entre le nombre d'onde caractéristique de la bande C-O dans la dolomite et celle observée dans la calcite, respectivement à 1458 et 1427 cm^{-1} [136]. La présence du gypse est confirmée par les bandes d'absorption à 1622 et 670 cm^{-1} mais également par l'épaule à 1114 cm^{-1} de la bande à 1033 cm^{-1} [136].

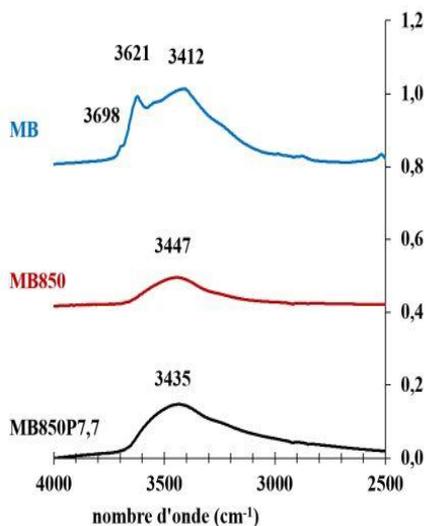


Figure III-43: Spectres d'absorbance infrarouge ($4000-2500\text{ cm}^{-1}$) d'MB ou X représente la température de calcination et MBXPY-Z où Y représente le B:P et Z la durée d'activation mécano-chimique.

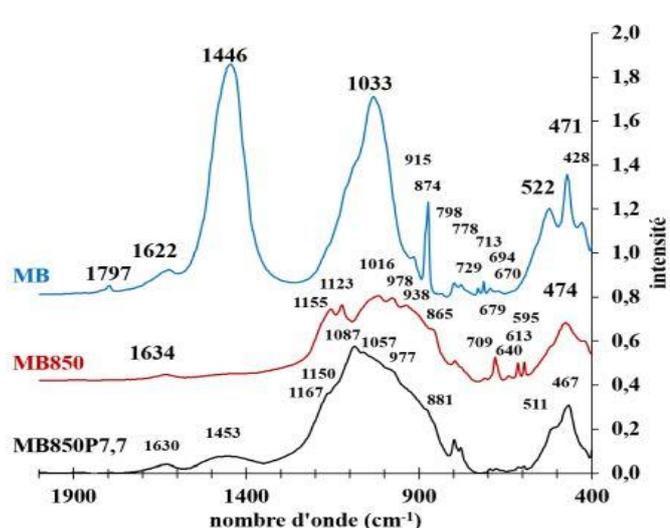


Figure III-44: Spectres d'absorbance infrarouge ($2000-400\text{ cm}^{-1}$) d'MB ou X représente la température de calcination et MBXPY-Z où Y représente le B:P et Z la durée d'activation mécano-chimique.

Après la calcination à 850°C la quantité d'illite estimée par diffraction de rayons X diminue de 26% à 7% comme observé pour les précédents précurseurs et la kaolinite estimée initialement à 5% disparaît (Figure III-41 et Figure III-42). La déshydroxylation de ces argiles est confirmée par la disparition des bandes à 3620 , 915 cm^{-1} pour l'illite et 3698 cm^{-1} pour la kaolinite (Figure III-43 et Figure III-44). La décarbonatation de la calcite et de la dolomite (soit 34% au total initialement) entraîne la formation de 12% diopside et de 20% d'akermanite. Si l'identification de ces phases pouvait être douteuse dans les

matériaux calcinés contenant une faible teneur de carbonates initialement, le cas de la marne bleue avec une quantité plus importante de carbonates met bien en évidence la présence de ces nouvelles phases. Pour preuve, le spectre de MB850 sur la Figure III-44 montre également les bandes d'absorbance attribuées à l'akermanite à 1017, 976, 938, 861 et 640 cm^{-1} [141].

La transformation du gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en anhydrite CaSO_4 est confirmée par l'apparition des bandes à 1155, 1123, 679, 613 et 595 cm^{-1} .

Au final, d'après, la quantification de la Figure III-42, l'augmentation du taux d'amorphe est exclusivement due à la DHX des phases minérales puisque tous les composés issus de la décarbonatation sont réutilisés pour cristalliser le diopside et l'akermanite (34% de carbonates initiaux transformés en 32% de diopside et akermanite). On note l'absence de chaux CaO ou de magnésie MgO lors de la calcination ce qui limite l'attaque potentielle des minéraux argileux par un composé basique tel que la $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ou $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et la libération de SiO_2 par dissolution et donc sa possible recombinaison telle que mentionnée précédemment.

Une part importante de l'akermanite est ensuite détruite comme le montre la disparition du pic de diffraction de rayons X à $36,4^\circ - 2\theta$ sur la Figure III-41 et la réduction de sa quantité de 20 à 5% sur la Figure III-42. La quantité de diopside semble légèrement augmenter de 12 à 16%. On note également la reformation de carbonate confirmée par le spectre de MB850P7,7 avec une bande d'absorption très large qui apparaît à 1453 cm^{-1} ainsi qu'un épaulement à 881 cm^{-1} . L'allure de ce spectre laisse apparaître surtout les bandes du quartz à 1167, 1087, 798, 778, 694, 508 et 467 cm^{-1} . Les bandes attribuées à l'anhydrite bien que faibles sont toujours présentes à 1150, 677, 611 et 596 cm^{-1} (le rôle des sulfates sur la géopolymérisation est un point à observer). Les épaulements visibles à 1057 et 977 cm^{-1} sont attribués au diopside [136]. La Figure III-42 montre une augmentation du taux d'amorphe de 28 à 37% probablement due à la destruction de l'akermanite et de l'anhydrite puisque la quantité d'illite/muscovite quantifiée n'évolue pas (7%). Ce dernier point semble important si on utilise le taux d'amorphe comme paramètre pour juger de l'efficacité ultérieure d'un précurseur pour la géopolymérisation. Le taux d'amorphe ne contient pas seulement des aluminosilicates mais également d'autres phases contenant notamment du calcium.

III.3.4.5 Bilan sur l'influence des carbonates et des phases secondaires sur l'activation des précurseurs

Cette partie a permis de d'observer l'influence du protocole thermo-mécanochimique sur des matériaux avec des taux d'illite, de carbonate et de quartz plus ou moins important. Lors de l'activation d'IA qui ne possède pas de quartz, moins de carbonate qu'AV et 69% de minéraux amorphisables (53% d'I/M et 16% de kaolinite), le taux de phase amorphe va monter à 80%. Cette amorphisation du précurseur principalement illitique se solde par l'élargissement de la bande de vibration de la liaison $\nu(\text{Si-O-Si})$ à 1030 cm^{-1} . On constatera ensuite que lorsque l'on ajoute du quartz, environ 17% pour AV, cette bande d'absorption est centrée aux alentours de 1090 cm^{-1} . On attribue alors cette bande à la vibration de la liaison $\nu(\text{Si-O-Si})$ du quartz et dans ce cas l'amorphisation des minéraux illitique est visible grâce à l'épaulement de cette bande à 1030 cm^{-1} . Le même constat peut être fait dans les plus bas nombres d'onde. En effet, après l'activation thermique et mécanochimique d'IA, le spectre montre une bande large à 467 cm^{-1} tandis que pour AV on observe deux bandes à 512 et 465 cm^{-1} attribuées au quartz. Quand la quantité de carbonate augmente, 20% pour AGLT et 34% pour MB, on observe clairement la formation d'akermanite et de diopside suite à la décarbonatation engendrée par l'activation thermique à 850°C. Enfin, l'activation mécanochimique va détruire l'akermanite qui ne semble pas très stable. De plus lorsque l'on regarde les spectres d'AGLT850P7,7 (Figure III-40) et MB850P7,7 (Figure III-44) on voit que l'épaulement de la bande large dont le sommet est à 1088 cm^{-1} à cause du quartz se décale vers les longueur d'onde plus faible à mesure que la quantité de carbonate initiale augmente. Ce décalage est sans doute le signe de l'introduction de calcium et magnésium dans la phase.

III.4 Étude exploratoire de l'effet d'une activation du précurseur argileux au broyeur giratoire

L'activation mécano-chimique permet de détruire la structure des minéraux argileux et des phases secondaires formées lors de l'activation thermique et augmente le taux de phase amorphe dans le précurseur et par conséquent sa réactivité au contact de la solution alcaline utilisée pour la géopolymérisation. Cependant, une telle méthode est très énergivore et chronophage du moins lors de l'utilisation d'un broyeur planétaire de laboratoire compte tenu de la quantité limitée de précurseur traité en 240 min, soit plus ou moins 80 g en fonction du ratio B:P appliqué.

Afin d'activer une quantité plus importante de matériaux nécessaire à la fabrication de pièce de grande taille et se rapprocher des procédés utilisés dans l'industrie, l'utilisation d'un broyage plus conventionnel a été testée. Un broyeur giratoire tournant à 40 tour/min (soit 10 fois moins vite que le broyeur planétaire utilisé pour l'activation mécano-chimique) a été utilisé pour réaliser cette étude. Ce type d'équipement permet de broyer une dizaine de kilogramme en une session. Les deux ratios massiques B:P appliqués sont égaux à 3,7 et 7,7. Le temps d'activation a été fixé à 240 min pour pouvoir comparer cette méthode à l'activation mécano-chimique.

Après broyage au broyeur giratoire de l'argile verte 1AV calcinée à 850°C, les Figure III-45 et Figure III-46 montrent qu'il n'y a pas d'évolution flagrante de la minéralogie par rapport à celle de l'argile initiale (calcinée à 850°C). Ce résultat est très différent des précédentes observations avec un broyage au broyeur planétaire qui modifie drastiquement la minéralogie. En effet l'intensité des pics d'I/M à $10^\circ 2\theta$ et $22^\circ 2\theta$ diminue seulement très légèrement avec le broyage giratoire. En revanche l'augmentation du B:P ne semble pas avoir d'incidence sur l'intensité de ces derniers. La Figure III-46 confirme que la quantité d'I/M diminue faiblement avec le broyage giratoire de 32 à 29% entre 1AV850 et 1AV850G3,7. La variation de 1% lors de l'augmentation du B:P est jugée non significative. De même l'augmentation faible du taux de phase amorphe quand le ratio B:P augmente est sans doute indirectement liée à la quantité de feldspaths plus faible dans 1AV850G7,7 (hétérogénéité de sous-échantillons). On note également sur les diffractogrammes de la Figure III-45, la diminution de l'intensité des pics du quartz lors du broyage giratoire que l'on attribuera à la diminution de la taille des cristallites.

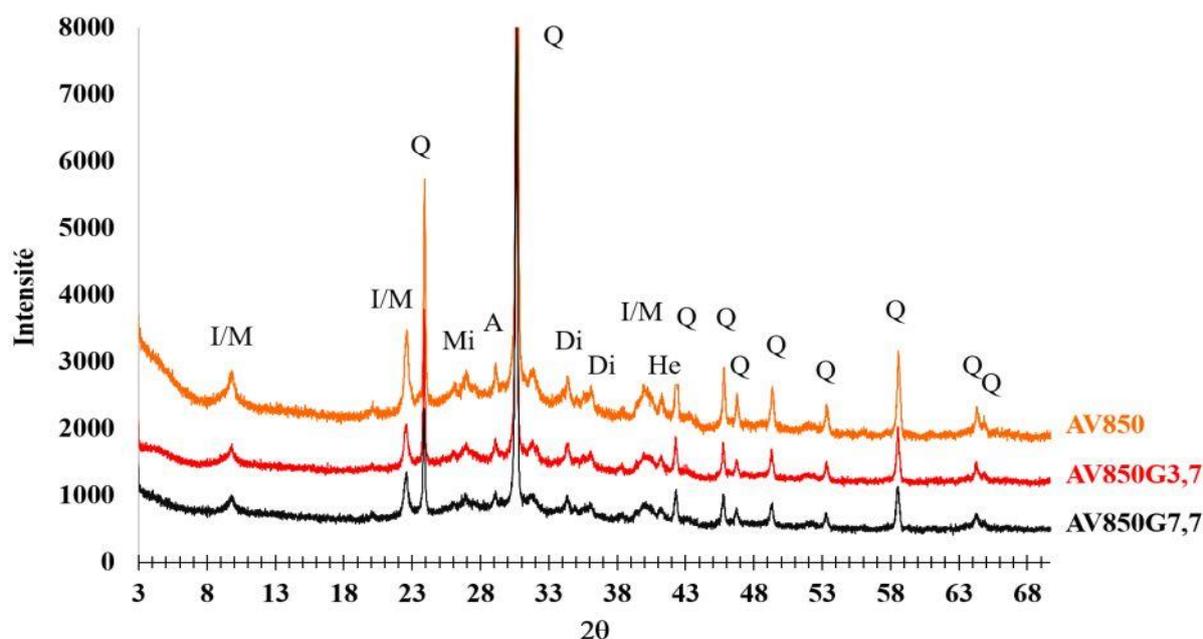


Figure III-45: Diffractogrammes de l'argile verte (AV) après activation thermique et broyage giratoire. AVX: AV calcinée à $X^\circ\text{C}$ pendant 2 h ; AVXGY : AVX broyé avec un B:P=X pendant 240 minutes, le G est relatif au broyeur giratoire

contrairement au P utilisé précédemment pour le broyeur planétaire.. A: anatase; Di: diopside ; He : hématite ; I/M : illite/muscovite ; Mi : microcline et Q : quartz.

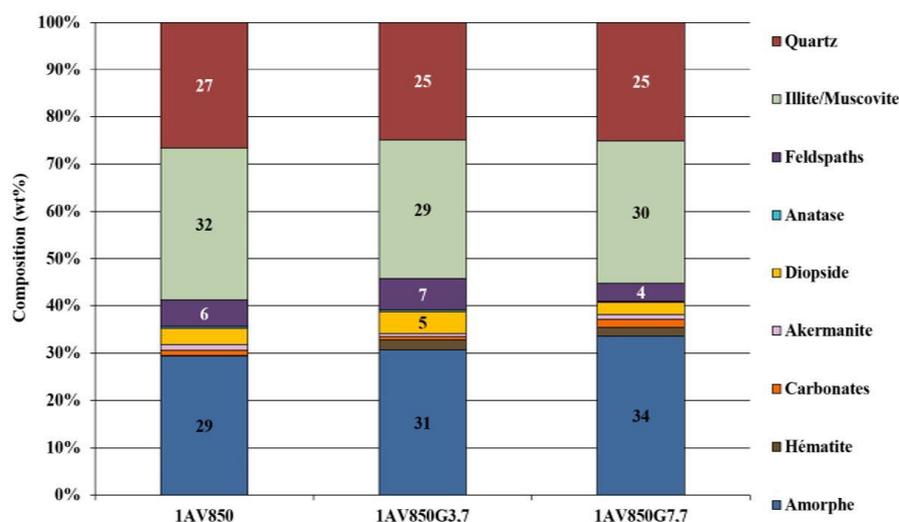


Figure III-46: Quantification par la méthode CDC des phases minérales présentes dans IAV850, IAV850G3,7 et IAV850G7,7.

Les spectres infrarouges des Figure III-47 et Figure III-48 permettent d'observer une absence d'évolution structurale majeure lors de l'utilisation du broyeur giratoire.

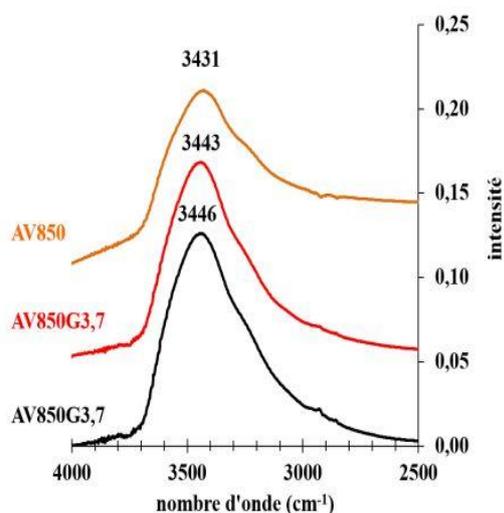


Figure III-47: Spectres d'absorbance infrarouge (4000-2500 cm^{-1}) d'AV ou X représente la température de calcination et AVXGY où Y représente le B:P lors du broyage giratoire de 240 minutes.

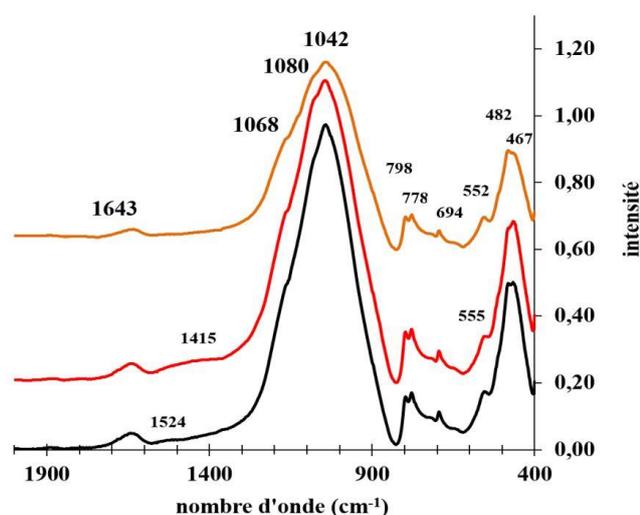


Figure III-48: Spectres d'absorbance infrarouge (2000-400 cm^{-1}) d'AV850, AV850G3,7 et AV850G7,7.

On constate une légère augmentation de l'intensité de la bande de vibration de la liaison $\nu(\text{H-O-H})$ qu'on interprète comme une légère absorption d'eau présente dans l'atmosphère lors du broyage. En revanche l'intensité de la bande de vibration de la liaison Si-O-Si à 1042 cm^{-1} augmente clairement avec le broyage. Cette augmentation est attribuée là encore à la diminution de la taille des particules. Les épaulements à 1080 et 1068 cm^{-1} ainsi que les bandes d'absorption à 778 , 694 et 467 cm^{-1} sont attribuées au quartz. À l'issue du broyage, la bande à 482 cm^{-1} liée à la vibration de la liaison $\delta(\text{Si-O-Si})$ diminue et ce changement est assimilé à un désordre plus important dans la couche tétraédrique de l'I/M restante même si ce phénomène reste de faible intensité.

Le broyage au broyeur giratoire a donc pour principal effet une diminution de la taille des particules plutôt qu'une modification profonde de la microstructure des particules. Le Tableau III-8 qui donne les résultats des mesures de surface spécifique par BET (N₂) confirme la diminution de la taille des particules avec le broyage giratoire.

Tableau III-8: Surface spécifique des précurseurs mesurée par la méthode BET.

Précurseur	Surface spécifique (m ² /g)	Incertitudes (m ² /g)
AV	3,0252	0,0058
AV850	Non mesuré	
AV850G3,7	7,0879	0,0156
AV850G7,7	8,2105	0,0137
AV850P7,7	5,2473	0,0235

Augmenter le ratio B:P lors du broyage giratoire permet d'augmenter la surface spécifique si on compare ces dernières à celles de l'argile verte AV non calcinée. En l'absence de la mesure sur l'argile verte calcinée à 850°C, la surface spécifique d'AV850 est supposée inférieure à celle d'AV du fait du frittage constaté à l'issue de la calcination. Avec l'augmentation du nombre de bille de broyage entre AV850G3,7 à AV850G7,7, l'énergie apporté au broyage n'est pas suffisant pour transformer le matériau mais la micronisation des particules se poursuit légèrement. La comparaison d'AV850G7,7 avec AV850P7,7 montre que pour des paramètres d'essai équivalents, le broyage giratoire augmente la surface spécifique du précurseur, contrairement au broyeur planétaire qui engendre de l'amorphisation mais également de la réaggrégation de particules. Ainsi l'augmentation de la surface spécifique lors de l'activation mécano-chimique par broyage planétaire reste limitée à 5,25 m²/g. Les particules s'agrègent à partir de 120 minutes d'activation mécano-chimique. En revanche, l'activation mécano-chimique favorise la destruction des minéraux cristallins et si l'amorphisation complète est difficile à obtenir (comme pour le quartz par exemple), la taille des cristallites composant les particules diminue cependant de manière significative sans pour autant que la taille des particules augmente.

Pour conclure, le paramètre taille de particules (plus les particules sont petites et dispersées, et plus la surface spécifique est grande et plus la dissolution sera facilitée et donc le précurseur sera réactif) et le paramètre taux d'amorphisation jouent tous deux sur la réactivité du précurseur. Il est cependant difficile de hiérarchiser l'action de ces deux paramètres. De plus, augmenter la quantité d'agents de broyage et prolonger la durée du broyage giratoire est une solution à envisager pour améliorer les propriétés et la réactivité du précurseur, qu'il s'agisse de la surface spécifique ou du taux de phase amorphe. Cependant, faute de temps et de matériau en quantité suffisante, ces variantes n'ont pas été explorées dans le cadre de ce travail de thèse.

III.5 Étude de l'impact des méthodes d'activation sur le second lot d'argile verte testée au cours de cette étude (lot 2AV)

Afin de pouvoir formuler des volumes importants de géopolymère pour la réalisation des essais présentés dans le Chapitre 5, un second lot d'argile verte excavée depuis les travaux du Grand Paris a été préparé et testé. On notera ce matériau 2AV. Cette partie est dédiée à l'étude des différences entre les deux lots d'argile verte afin de vérifier dans quelle mesure les deux lots d'argile verte sont proches et dans quelle mesure les éventuelles variations de composition peuvent impacter ultérieurement le résultat des essais de géopolymérisation.

Les principales différences de compositions visibles sur les diffractogrammes de la Figure III-49 sont liées aux quantités de montmorillonite (7°2θ) et de calcite (34,16°2θ) qui semblent plus importantes dans 2AV.

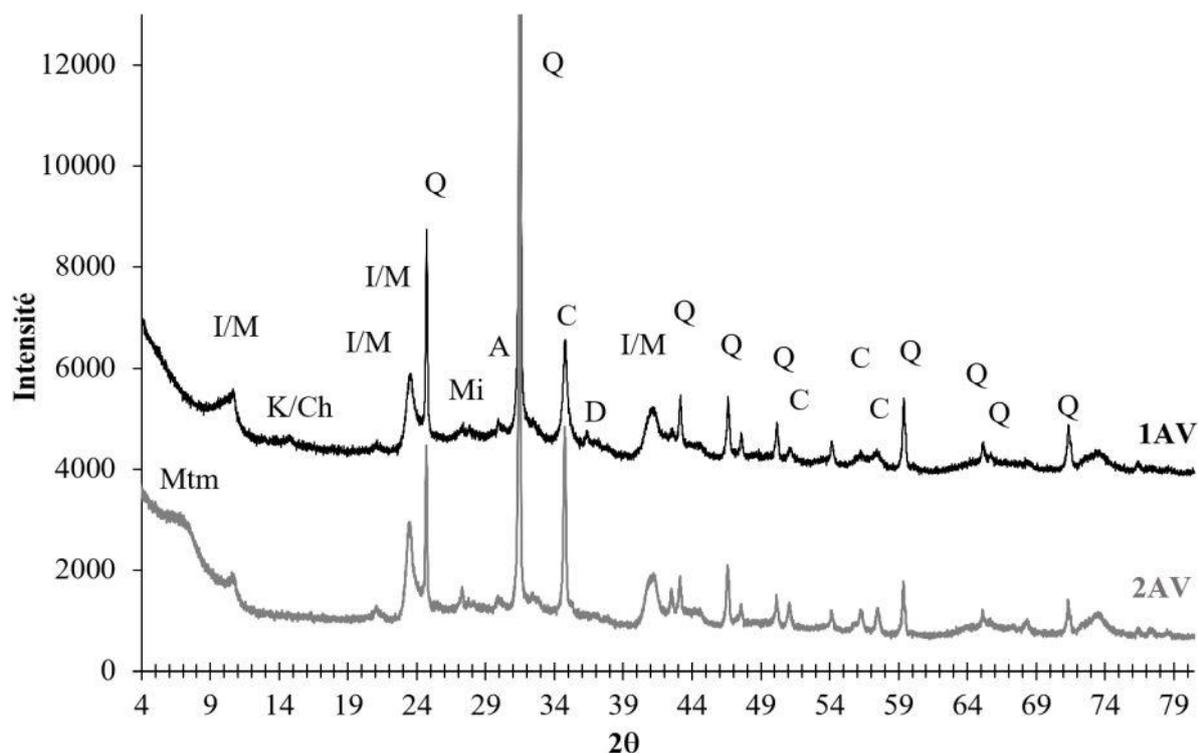


Figure III-49: Diffractogrammes de rayons X des lots n°1 (1AV) et n°2 (2AV) d'argile verte de Romainville. A: anatase; C: calcite; D: dolomite; K/Ch: kaolinite/chlorite; I/M: illite/muscovite; Mi: microcline; Mtm : montmorillonite et Q: quartz.

On constate également qu'il n'y pas ou peu de kaolinite dans 2AV puisque le pic à $15^{\circ}2\theta$ est absent. Ces observations sont confirmées par les spectres d'absorption de la Figure III-50.

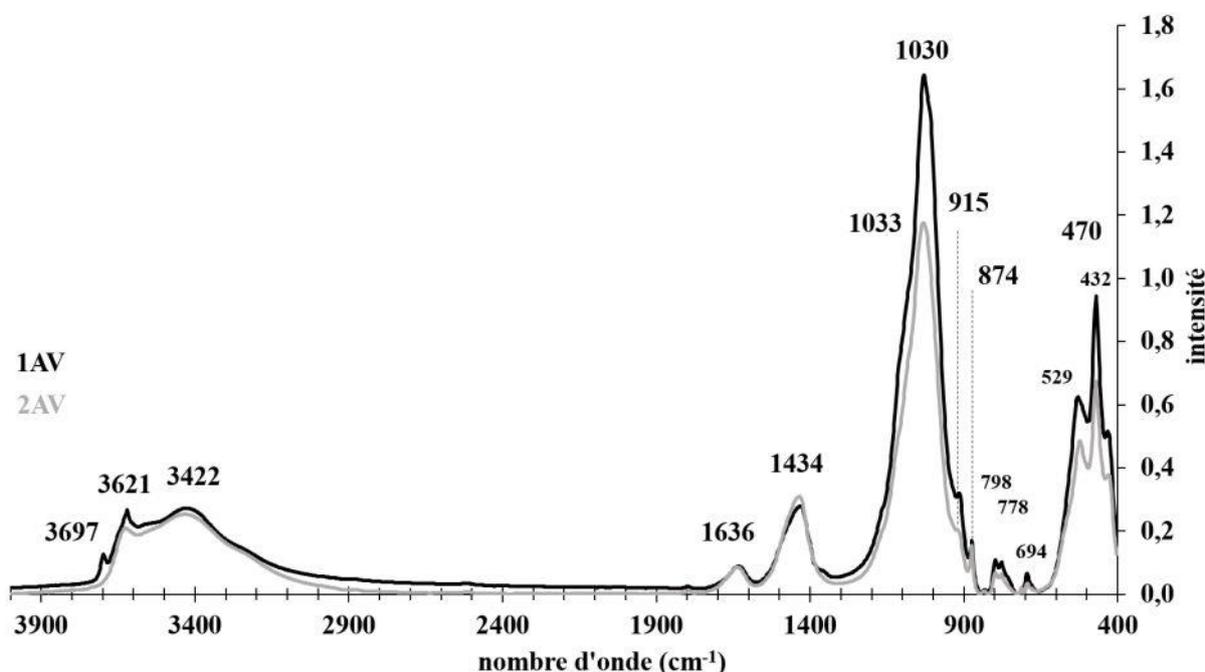


Figure III-50: Spectres d'absorbance des lots n°1 (1AV) et n°2 (2AV) d'argile verte.

En effet, on distingue l'absence de la bande à 3697 cm^{-1} dans 2AV, caractéristique de la vibration de $\nu(\text{OH})$ dans la kaolinite. De plus les bandes à 3621 et 915 cm^{-1} caractéristiques de l'illite sont moins intenses dans 2AV, ce qui suggère une quantité plus faible d'illite/muscovite certainement au profit de la montmorillonite. La quantité de calcite semble bien supérieure dans 2AV compte tenue de l'intensité

de la bande à 1434 cm^{-1} légèrement supérieure à celle de 1AV. La largeur de la bande à 1030 cm^{-1} est équivalente dans les deux précurseurs, ce qui signifie que la taille des grains et le taux de phase amorphe initial sont similaires. Par ailleurs, le léger déplacement de cette bande à 1033 cm^{-1} est probablement dû à la plus grande quantité de montmorillonite dans l'échantillon 2AV. Il en va de même pour la différence d'intensité de la bande à 1030 cm^{-1} qui est logiquement supérieur dans 1AV puisque la quantité d'illite l'est également.

Les analyses quantitatives à partir de la diffraction de rayons X sur la Figure III-51 confirment les précédentes observations. Les quantités de minéraux « déshydroxylables » (illites/muscovite, montmorillonite et kaolinite) et « décarbonatables » varient de 63% dans 1AV à 57% et 2AV pour les minéraux candidats à la déshydroxylation et de 12% dans 1AV à 18% dans 2AV pour les minéraux candidats à la décarbonatation.

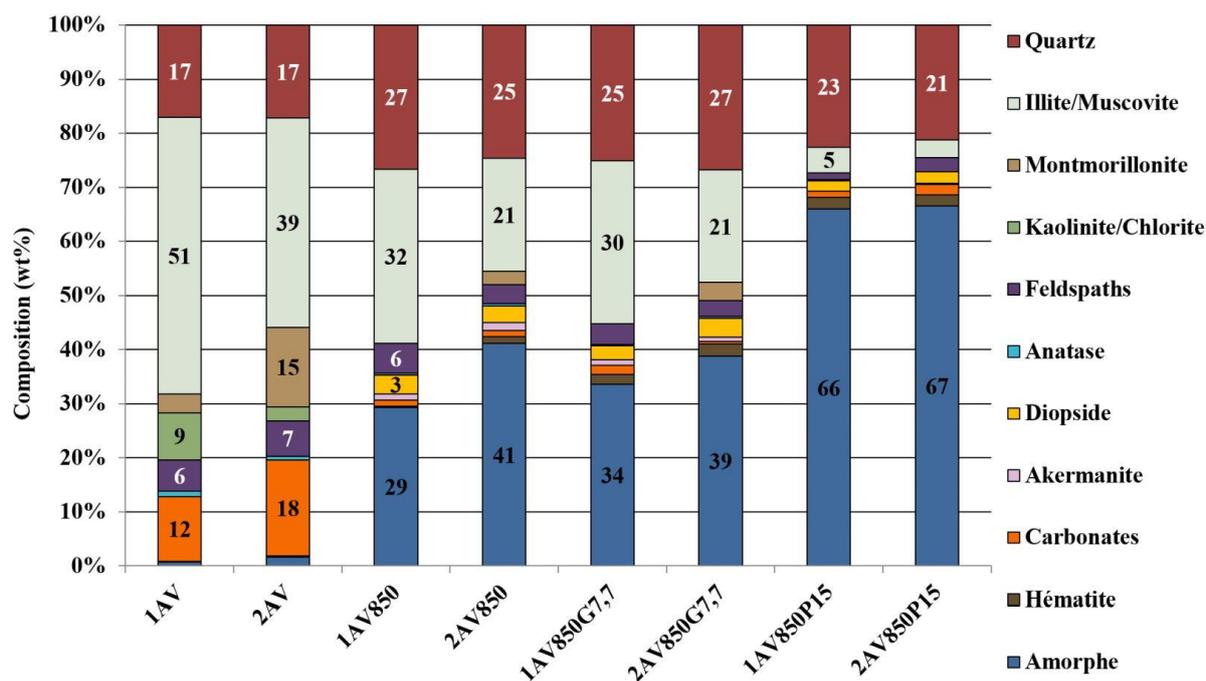


Figure III-51: Quantification par la méthode CDC des lots n°1 (1AV) et n°2 (2AV) d'argile verte en fonction de leur mode d'activation. AV850 : AV calciné à 850°C pendant 2h ; AV850G7,7 : AV850 broyé avec un B:P = 7,7 pendant 240 minutes et AV850P15 : AV850 activé mécano-chimiquement avec un B:P = 15 pendant 240 minutes.

Or, la somme de ces deux familles de minéraux est égale soit 75% que ce soit dans 1AV ou 2AV. On peut estimer que le potentiel d'amorphisation de ces deux lots est équivalent. Toutefois, lors de l'activation thermique à 850°C, une nette différence de quantité de phase amorphe apparaît entre les deux matériaux. En effet 2AV possède plus de montmorillonite or ce minéral argileux est d'ores et déjà amorphisé (disparition des pics) après une simple déshydroxylation à 700°C contrairement à l'illite/muscovite qui garde une structure organisée après déshydroxylation. Cette dégradation thermique de la montmorillonite en fait un matériau très réactif et cette phase contribue à gonfler le taux de phase amorphe quantifié. De plus, la quantité de diopside formée suite à la calcination étant identique (soit environ 3%), le surplus de CaO (et dans une moindre mesure MgO) présent dans 2AV à l'issue de la décarbonatation contribue également à la différence de phase amorphe quantifiée. En effet les carbonates initialement sont de l'ordre de 18% et la quantité de CaO libérée après décarbonatation n'est incorporée qu'en partie dans les 3% de diopside formé.

Après le broyage au broyeur giratoire, les deux lots d'argile verte sont très proches en termes de composition minéralogique. Ce broyage a la même influence sur les deux précurseurs. Les quantités de quartz, d'illite/muscovite et de montmorillonite sont équivalentes avant et après broyage, pour les deux lots. L'augmentation du taux d'amorphe de 5% pour 1AV850G7,7 semble significative sauf qu'elle est

probablement biaisée par la quantité de quartz qui chute de 2%. Un constat similaire peut être fait sur la valeur du taux d'amorphe quantifiée pour 2AV850G7,7 qui diminue de 2% quand celle du quartz augmente également de 2%. Tout cela confirme bien que le broyage giratoire à une influence très limitée en termes de modification de la minéralogie des précurseurs.

Concernant l'influence de l'activation mécano-chimique au broyeur planétaire, le test des deux lots d'argile verte a été réalisée avec les paramètres d'activation les plus extrêmes, c'est-à-dire un B:P = 15 pendant 240 minutes. On constate que le taux d'amorphe est similaire au final avec 66% pour 1AV850P7,7 et 67% pour 2AV850P7,7. La différence est certainement liée à la quantité de quartz calculée qui est légèrement inférieure dans 2AV850P7,7, soit 21% contre 23% dans 1AV850P7,7. L'activation mécano-chimique a donc un impact similaire sur les deux lots d'argiles : tous les minéraux permettant d'augmenter la réactivité des précurseurs lors de leur amorphisation sont détruits pendant broyage planétaire. La différence de réactivité (si différence il y a), sera attribuée à la nature de la phase amorphe. En effet, les ratios Si/Ca et Si/Al seront différents dans 1AV850P7,7 et 2AV850P7,7 ce qui influencera sans doute la composition du gel lors de la géopolymérisation et donc les propriétés mécaniques du géopolymère fabriqué.

III.6 Bilan

Dans la première partie de ce chapitre, la caractérisation de l'argile verte (lot 1-1AV) a révélé qu'il s'agissait d'un matériau composé de plusieurs phases et qu'il n'était pas évident de déterminer la composition exacte de ce précurseur compte tenu de la présence de phase amorphe. L'utilisation de deux méthodes de quantification utilisant la méthode Rietveld (CDC et EI-13%) basée sur les analyses par diffraction des rayons X a permis la détermination d'une fourchette de composition de ce premier lot d'argile verte (1AV). Rappelons que la diffraction de rayons X est initialement utiles pour identifier les phases minérales cristallines et que par extension l'analyse de la quantité d'amorphe a été utilisée mais elle reste parfois empreinte d'erreur. C'est pourquoi il est important de donner des fourchettes de composition plutôt que des valeurs avec une décimale. Cependant la quantification des amorphe reste un paramètre majeur à déterminer pour juger de la réactivité d'un précurseur à la géopolymérisation. Selon la nature de cet amorphe (essentiellement aluminosilicaté ou à base de calcium/magnésium), on peut s'attendre à des différences de comportements au cours de la géopolymérisation.

Nous avons déterminé dans un second que la température d'activation la plus adéquate afin d'obtenir un taux de phase amorphe maximum est égale à 850°C. Il reste cependant encore 32% d'illite/muscovite dans à 1AV amorphiser à l'issue de cette étape. Aussi, il est nécessaire de coupler l'activation mécano-chimique à l'activation thermique. L'étude paramétrique réalisée lors de l'activation mécano-chimique en jouant sur la durée du broyage et son intensité (via le ratio massique bille:poudre) a permis de fixer de manière optimum le temps de broyage planétaire à 240 min avec un B:P = 7,7. La méthode de quantification CDC a montré que ces paramètres permettent d'obtenir un taux de phase amorphe de l'ordre de 62% pour un taux d'illite/muscovite résiduel de 5%.

L'activation mécano-chimique avec les paramètres précédemment fixés a été appliquée au lot 1AV activé thermiquement avec des températures inférieure à 850°C jusqu'à suppression de cette étape. Cette étude a montré que les paramètres choisis étaient insuffisant pour amorphiser la totalité de l'illite/muscovite lorsque l'on n'active pas thermiquement le précurseur. En revanche augmenter le ratio B:P et le temps d'activation mécano-chimique pourrait permettre d'atteindre sans doute cet objectif.

Trois matériaux illitiques (l'illite Arvel IA, l'argilite de Bure AGLT et la marne bleue d'Argenteuil MB) présentant des compositions variables notamment en termes de teneurs en carbonates ont également été soumis à une activation thermo-mécano-chimique. Le protocole appliqué a permis l'amorphisation quasi-complète de l'illite Arvel (on atteint 80% de phase amorphe). De plus, plus la teneur en carbonate est importante, plus les quantités de diopside $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ et d'akermanite $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ formées sont importantes suite à l'activation thermique. L'akermanite est ensuite détruite lors de l'activation

mécanochimique. Néanmoins, une recarbonatation a été observée à l'issue de cette étape, ce qui contribue à diminuer le taux de phase amorphe final.

L'avant dernière partie du chapitre est dédiée à l'étude des effets du broyage giratoire jugé plus « doux » par rapport à l'activation mécanochimique. Dans les deux cas, le broyage intervient suite l'activation thermique. Le broyage giratoire augmente la surface spécifique du précurseur (micronisation de la poudre) sans pour autant augmenter significativement le taux de phase amorphe. Ce comportement est très différent de celui observé après un broyage au broyeur planétaire qui modifie profondément la minéralogie des phases présentes et entraîne une réaggrégation des particules pour les durées prolongées de broyage.

Enfin, les protocoles d'activation des précurseurs argileux développés dans ce chapitre ont été appliqués sur le second lot d'argile verte (2AV) qui sera utilisé pour la formulation des mortiers étudiés dans le chapitre 5. Il était important de comparer la variabilité de minéralogie entre les deux lots d'argiles pour estimer de quelle manière les résultats obtenus sur l'un des lots pourrait être transférés sur l'autre lot. Or la quantité de calcite initiale supérieure de 6% dans 2AV pourrait engendrer une différence notable de composition au niveau de la phase amorphe obtenue à la fin de l'activation. Un peu plus de calcium pourrait être imbriqué dans le gel des géopolymères fabriqués ce qui devrait entraîner des répercussions sur les propriétés mécaniques de ces derniers. Or si on se réfère juste à la quantité d'amorphe cette différence n'est pas identifiable.

IV Géopolymérisation des précurseurs illitiques

Ce quatrième chapitre présente les résultats de la géopolymérisation des différents précurseurs dont le mode d'activation a été abordé dans le chapitre précédent. La première partie est dédiée à l'étude de l'impact du temps d'activation mécano-chimique sur la géopolymérisation et va permettre de vérifier les hypothèses précédemment formulées au sujet du taux de phase amorphe des précurseurs et par conséquent de leur potentielle réactivité. L'influence du ratio massique Liquide/Solide (L/S) sur la résistance en compression (R_c) et la microstructure sera étudiée dans un deuxième temps, sur plusieurs précurseurs dont la réactivité varie en fonction de leur taux de phase amorphe. L'impact de la variation du ratio massique Bille:Poudre (B:P) lors de l'activation mécano-chimique sur la géopolymérisation sera abordé dans une troisième partie puisque les explications concernant la diminution du L/S sont nécessaires à la bonne compréhension de cette partie.

L'utilisation des solutions silicatées alcalines commercialisée, Na59 et K67, permettra l'étude de l'influence du type de solution, qu'il s'agisse du type d'alcalin ou de l'alcalinité de la solution. L'étude sera également réalisée avec des précurseurs présentant des réactivités différentes selon leur taux de phase amorphe. Les dernières parties de ce chapitre présenteront ses études préliminaires. La première porte sur l'impact de la température de calcination en cas d'activation mécano-chimique lors de la géopolymérisation tandis que la seconde s'intéresse à la géopolymérisation des précurseurs illitiques présentant une composition différente de l'argile verte. Cette dernière partie a notamment pour objectif d'apprécier de quelle façon le taux de carbonate initial peut impacter le mécanisme de géopolymérisation.

IV.1 Influence du temps d'activation mécano-chimique sur la géopolymérisation

Premièrement, il est nécessaire de vérifier les hypothèses formulées précédemment dans le chapitre III au sujet de l'influence du temps d'activation mécano-chimique sur la réactivité du précurseur (AV850P7,7-X). Pour se faire, chaque précurseur a été géopolymérisé avec la solution Na54 avec un ratio liquide/solide (L/S) égal à 1,0 selon le protocole décrit dans le chapitre II-2.5.1. Trois éprouvettes ont été fabriquées pour chaque précurseur et celles-ci ont été curées 24h à 40°C puis 24h à 70°C avant d'être démoulées puis cassées pour tester leur résistance à la compression à 48h. L'allure des éprouvettes après leur démoulage est montrée sur la Figure IV-1 sur laquelle plusieurs différences peuvent être soulignées. On note que le retrait plastique au sommet des éprouvettes est moins important à mesure que le temps d'activation mécano-chimique augmente. En effet, les fissures semblent disparaître à partir de 180 min d'activation mécano-chimique. On rappelle qu'il existe un espace d'environ 1 centimètre entre le sommet de l'éprouvette et le sommet du moule dans lequel se retrouve une partie de l'eau produite lors de la géopolymérisation suite à son évaporation. Le retrait plastique semble donc directement lié à la présence d'argile non déshydroxylée lors de l'activation mécano-chimique puisque moins il y a d'argile cristalline dans le précurseur moins le retrait plastique est important.

La Figure IV-2 montre que plus la quantité d'illite/muscovite (courbe verte) cristalline dans le précurseur est faible plus la résistance à la compression à 48h du géopolymère augmente. On note ainsi une large augmentation de 112,3 % de la R_c à 48h lorsque le temps d'activation mécano-chimique passe de 30 à 60 minutes, ce qui correspond à une augmentation du taux d'amorphe de 14,5% et une diminution de 20,8% d'I/M dans le précurseur. Cette augmentation de la R_c s'atténue lors du passage de 60 à 120 min (+15,5%) avant d'augmenter à nouveau lors du passage à 180 min (+25,7%). On note qu'à partir 180 minutes le taux d'amorphe (courbe rouge) dans le précurseur n'augmente plus ; en revanche le taux

d'illite/muscovite continue de diminuer, très faiblement. Il est difficile de relier cette diminution ne semblant pas significative à l'augmentation de la R_{c48h} de 21,8% lorsque le précurseur est activé mécano-chimiquement pendant 240 minutes. La stabilisation de la R_c à 48h au-delà de cette durée (-1,57%) semble cohérente puisque les compositions d'AV850P7,7-240 et AV850P7,7-300 sont similaires (voir Figures III-14).

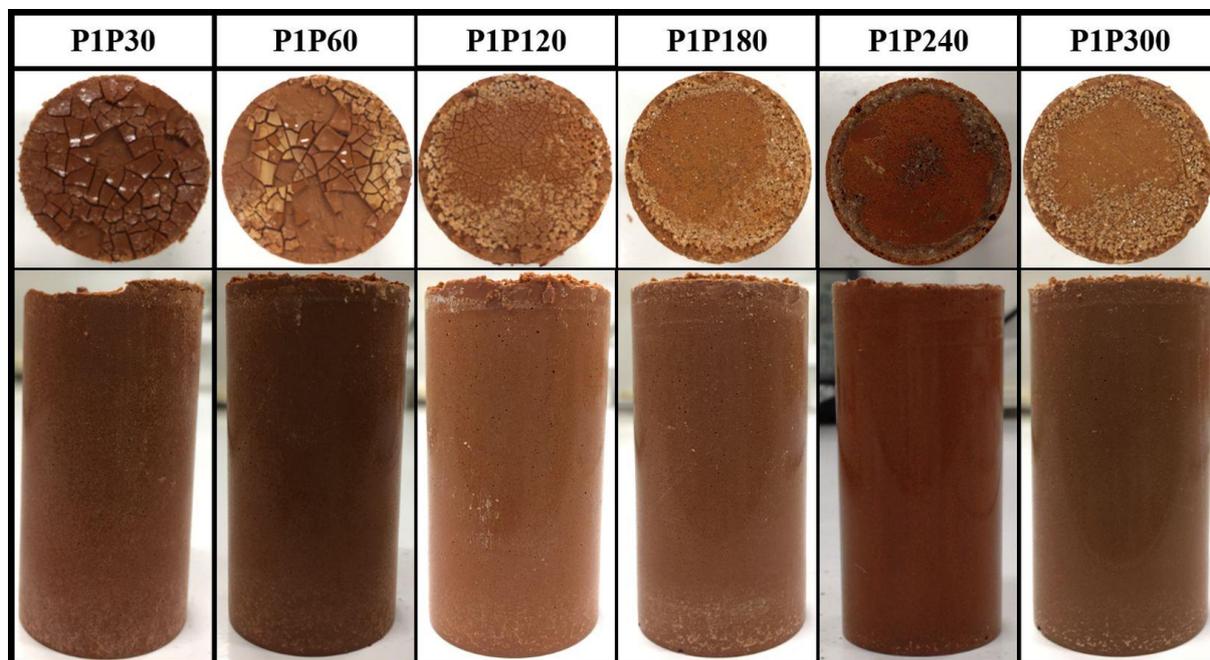


Figure IV-1: Photos des éprouvettes des pâtes de géopolymère après démoulage (48h) en vue aérienne en haut et vue latérale en bas. P1PX: 1AV850P7,7 activée mécano-chimiquement pendant X minutes et géopolymérisée avec Na54 pour un $L/S=1,0$. Les éprouvettes ont subi le protocole de cure étuve.

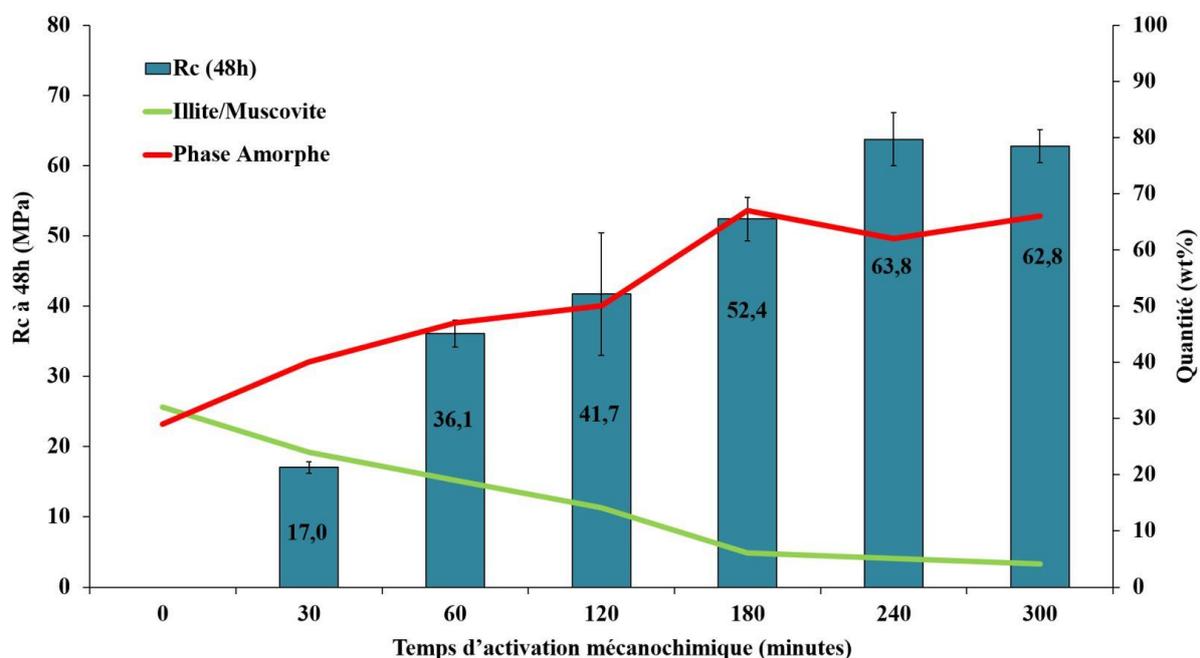


Figure IV-2: Mise en relation de la résistance à la compression à 48h des géopolymères en fonction du temps d'activation mécano-chimique du précurseur (1AV850P7,7) avec leur taux d'illite/muscovite et de phase amorphe respectif obtenus par la méthode CDC.

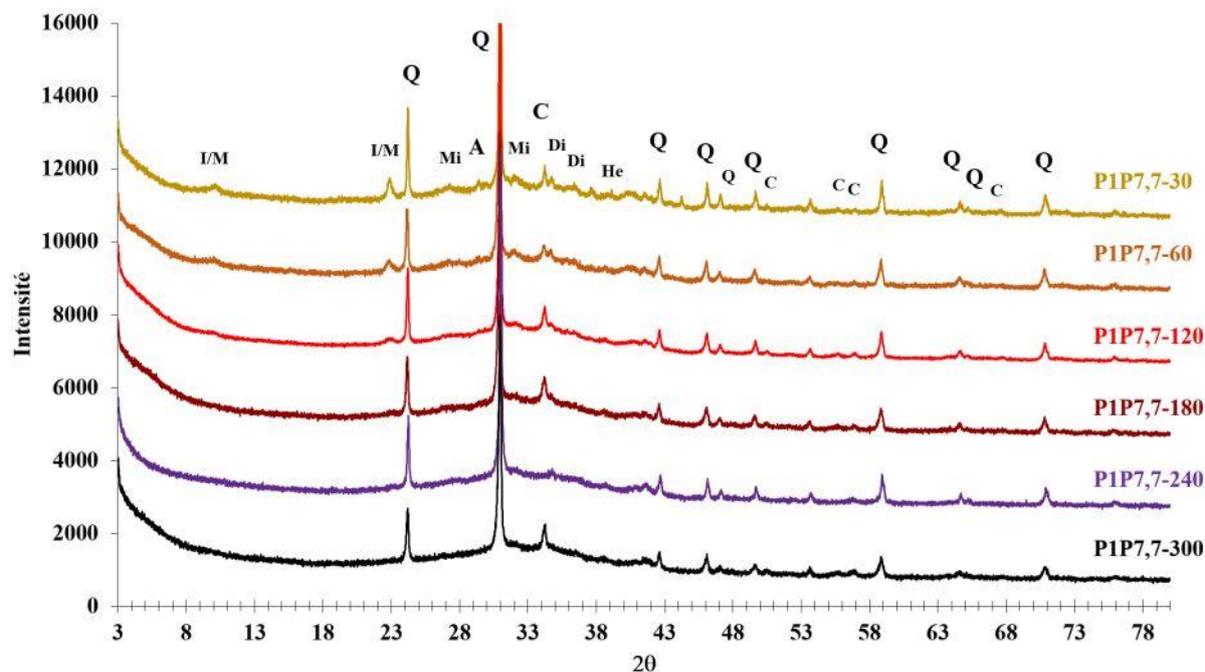


Figure IV-3: Diffractogrammes des pâtes de géopolymères en fonction du temps d'activation mécano-chimique du précurseur. P1P7,7-X: 1AV850P7,7 activé mécano-chimiquement pendant X minutes, géopolymérisé avec Na54 pour un L/S=1,0.

Les différences observées sur les diffractogrammes des géopolymères montrés sur la Figure IV-3 sont les mêmes que celles observées sur les précurseurs, c'est-à-dire que l'intensité des pics d'illite/muscovite à 10 et 23°2θ diminue en fonction du temps d'activation mécano-chimique. Ces pics ne sont plus visibles après 180 minutes d'activation mécano-chimique. L'apparition du pic de la calcite à 34°2θ est un témoin de la faible carbonatation des géopolymères.

Les spectres infrarouges des géopolymères présentés sur la Figure IV-4 montrent que la géopolymérisation engendre l'apparition d'une bande d'absorption à 1022 cm⁻¹ correspondant à la vibration d'élongation asymétrique de la liaison Si-O-T (T = Si ou Al). Plusieurs auteurs [48], [49] montrent que cette bande apparaît 1018 et 1030 cm⁻¹. D'après l'étude de Milkey [142] sur les spectres infrarouge de plusieurs tectosilicates, plus la quantité d'Al inclus dans le réseau est importante plus la position de cette bande se situe dans les bas nombre d'onde. La position de cette dernière dépend donc du ratio Si/Al dans le réseau cristallographique. L'inclusion d'Al dans le réseau suite à la géopolymérisation est prouvé par la position de cette bande à 1022 cm⁻¹ alors qu'avant géopolymérisation cette bande est positionnée à 1047 cm⁻¹ pour AV850P7,7-30. La bande d'absorption à 459 cm⁻¹, correspondant à la vibration de déformation dans le plan de la liaison Si-O qui évolue peu avec la géopolymérisation. Les bandes à 3446 et 1648 cm⁻¹ sont attribuées respectivement aux vibrations d'élongation et de déformation des groupements OH. Les bandes à 1427, 875 et 713 cm⁻¹ indiquent la présence de calcite. On avait constaté dans le chapitre III que plus le temps d'activation mécano-chimique augmente plus les bandes d'absorption liées au quartz ressortent. C'est également le cas lorsque les précurseurs sont géopolymérisés puisque les bandes à 1166, 1088, 797, 778, 694, 515 et 466 cm⁻¹ correspondant au quartz apparaissent plus clairement avec l'augmentation du temps d'activation mécano-chimique. On remarque ainsi que l'allure des spectres ne semble plus changer de manière significative au-delà d'une activation mécano-chimique de 240 min, durée à partir de laquelle on observe deux bandes distinctes à 1088 et 1022 cm⁻¹.

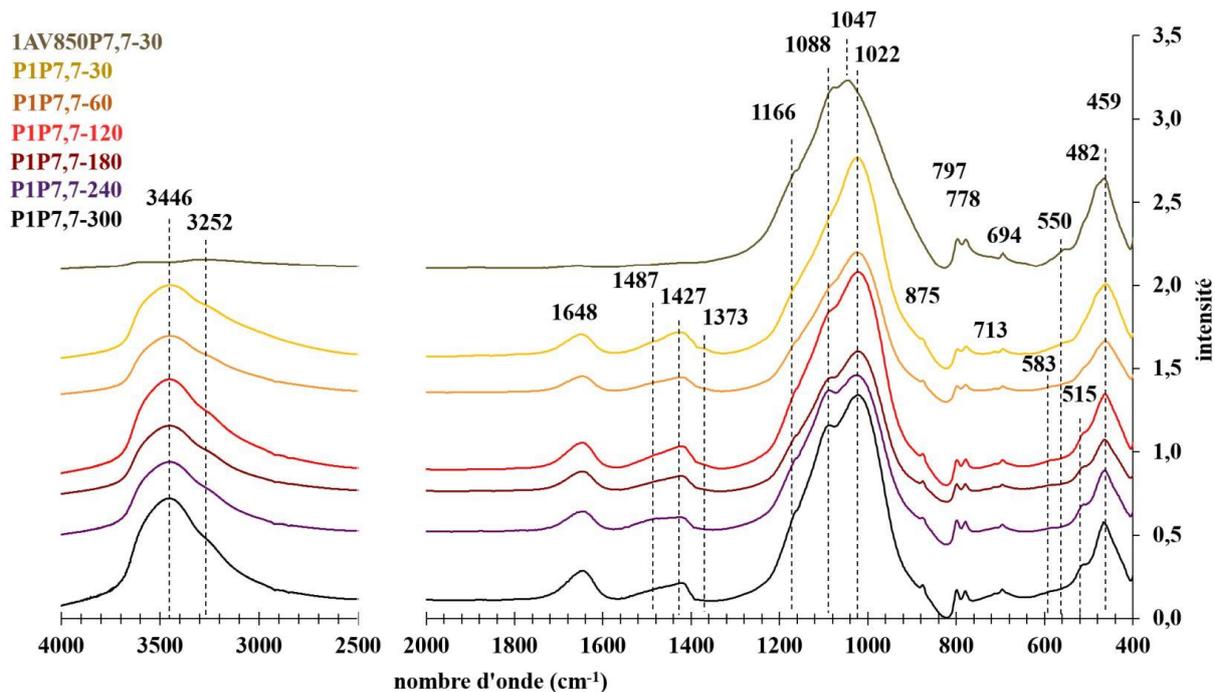


Figure IV-4: Spectres d'absorbance (FTIR) de 1AV850P7,7-X et des pâtes de géopolymère en fonction du temps d'activation mécano-chimique du précurseur. P1P7,7-X: 1AV850P7,7 activé mécano-chimiquement pendant X minutes, géopolymérisé avec Na54 pour un L/S=1,0

L'analyse thermique des pâtes de géopolymères peut nous permettre de déterminer si le précurseur a plus ou moins réagi en fonction des pertes de masse mesurée sur certaine plage de température. Effectivement, s'il est réactif il a réagi avec Na54 pour former le gel de géopolymère à l'issue de la polycondensation. La perte de masse concernant la déshydroxylation du gel se situe au-delà de 300° tandis que la perte de masse engendrée par la déshydroxylation de l'illite/muscovite non déshydroxylé (cristalline) devrait intervenir entre 500 et 700°C.

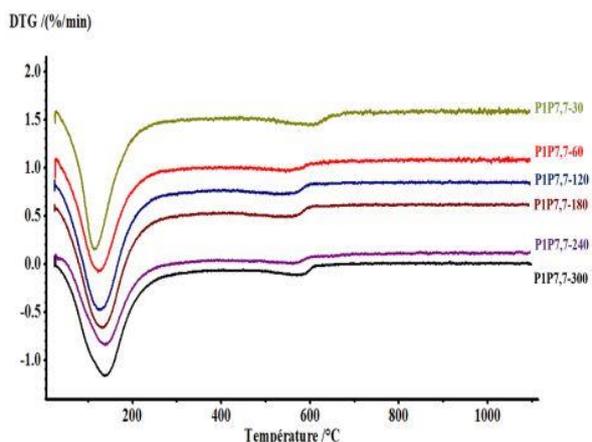


Figure IV-5: Dérivée de l'analyse thermogravimétrique des pâtes de géopolymère en fonction du temps d'activation mécano-chimique du précurseur. P1P7,7-X: 1AV850P7,7 activé mécano-chimiquement pendant X minutes, géopolymérisé avec Na54 avec un L/S égal à 1,0.

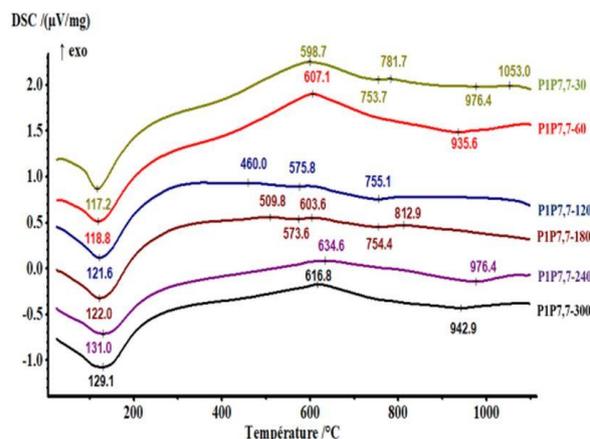


Figure IV-6: Courbes de calorimétrie différentielle à balayage des pâtes de géopolymère en fonction du temps d'activation mécano-chimique du précurseur. P1P7,7-X: 1AV850P7,7 activé mécano-chimiquement pendant X minutes, géopolymérisé avec Na54 avec un L/S égal à 1,0.

Tableau IV-1: Perte de masse des pâtes de géopolymères en fonction de la température (°C). PM_{TOT} : Perte de masse totale à 1098°C.

	[20-100]	[100-300]	[300-500]	[500-700]	[700-900]	[900-1098]	PM_{TOT} (%)
P1P7,7-30	-2,28	-9,10	-1,45	-1,63	0,00	+0,09	-14,37
P1P7,7-60	-2,06	-8,68	-1,58	-0,99	+0,06	+0,11	-13,14
P1P7,7-120	-2,66	-10,68	-1,91	-1,05	-0,01	+0,02	-16,29
P1P7,7-180	-2,44	-10,68	-1,91	-1,08	+0,05	+0,07	-15,99
P1P7,7-240	-1,70	-8,39	-1,74	-1,23	-0,13	-0,03	-13,22
P1P7,7-300	-2,10	-10,14	-1,54	-1,13	+0,08	+0,09	-14,74

Les courbes représentant la dérivée de l'analyse thermogravimétrique de chaque géopolymère présenté sur la Figure IV-5 montrent deux pertes de masse importantes quel que soit le temps d'activation mécano-chimique du précurseur. La première entre 20 et 250°C et la seconde entre 500 et 700°C. Cette figure permet de regrouper les pâtes de géopolymères étudiées en trois groupes en fonction de la température de la première perte de masse (PM). La température de cette première PM pour P1P7,7-30 est égale à 113,2°C. Pour P1P7,7-60, 120 et 180 elle est respectivement à 122,5, 125,3 et 129,9°C tandis que pour les deux dernières pâtes de géopolymère, cette perte de masse se situe à 139,8 et 138,5°C pour P1P7,7-240 et P1P7,7-300 respectivement. Ce décalage vers les plus hautes températures peut s'expliquer par un changement de nature de l'eau s'évaporant. En effet, lorsque la température du premier endotherme augmente c'est parce que la liaison entre les molécules d'eau et le réseau géopolymérique est plus forte, il s'agirait donc d'un départ d'eau chimiquement liée plutôt qu'adsorbée [60].

Les analyses calorimétriques des pâtes de géopolymère montrent également trois profils différents. P1P7,7-30 et 60 présentent un endotherme à 117,2 et 118,8°C suivi d'une remontée s'étalant jusqu'à respectivement 598,7 et 607,1°C. On observe en suite une réaction générant un endotherme étalé entre 600 et 1100°C. Le second profil est celui de P1P7,7-120 et 180 dont les pertes de masse montrées sur

Tableau IV-1 sont sensiblement les mêmes. On observe un premier endotherme centré aux alentours de 122°C se terminant à 356°C pour P1P7,7-120 tandis que celui de P1P7,7-180 se termine à 509,8°C. On observe pour ces deux échantillons un deuxième endotherme à 575,8 et 573,6°C probablement dû à une déshydroxylation résiduelle d'illite/muscovite n'ayant pas été amorphisée avant la géopolymérisation. Un troisième endotherme est visible à 755,1 et 754,4°C probablement dû à la décarbonatation de la calcite. Le dernier profil est celui de P1P7,7-240 et P1P7,7-300 présentant un premier endotherme cette fois-ci autour de 130°C s'étalant jusqu'à 634,6 et 616,8°C respectivement. Vient ensuite le second endotherme très large à l'image de celui de P1P7,7-30 et P1P7,7-60 dont le pic se situe à 976,4 et 942,9°C respectivement.

Le

Tableau IV-1 montre que les valeurs de perte de masse due à l'eau adsorbée sont sensiblement les mêmes hormis pour P1P7,7-240. D'après Davidovits [143] et Perera et al. [68], la perte de masse enregistrée pour chaque échantillon se déroule en trois phases, en fonction de la température. La première phase, entre 20 et 100°C correspond au départ de l'eau physiquement liée (adsorbée), la deuxième, entre 100 et 300°C est due à l'eau chimiquement liée correspondant à l'eau dite « zéolitique », produite lors de la polycondensation et retenue dans le réseau géopolymérique. Au-delà de 300°C la perte de masse est due au départ des groupes hydroxyles suite à la déshydroxylation du réseau géopolymérique et à la polycondensation résiduelle.

Dans notre cas, nous proposons un découpage de la perte de masse entre 300 et 900°C en trois plages de température.

- 300-500°C : Déshydroxylation de gel (réseau géopolymérique) ;
- 500-700°C : Déshydroxylation des particules d'illites/muscovite encore cristalline après l'activation mécano-chimique et/ou déshydroxylation des phases minérales formées à l'issue d'une dissolution a priori incongruente (ces nouvelles phases minérales sont décrites au travers d'une observation MEB plus loin dans ce chapitre).
- 700-900°C : Décarbonatation de la calcite.

On observe donc grâce au

Tableau IV-1 que la perte de masse potentiellement due à la déshydroxylation du gel (300-500°C) augmente en fonction de temps d'activation mécano-chimique jusqu'à atteindre un maximum pour P1P7,7-120 et P1P7,7-180. La quantité de gel serait alors maximale pour ces deux géopolymères. De plus la perte de masse enregistrée pour la plage [500-700°C] diminue entre P1P7,7-30 et 60 ce qui montre qu'il y a moins d'illite/muscovite cristalline devant être déshydroxylée. Nous avons vu dans le chapitre III qu'à partir de 120 minutes d'activation mécano-chimique, la taille des agrégats avait tendance à augmenter. Plus le temps d'activation augmente, plus la taille de ces agrégats amorphes, augmente. On émet alors l'hypothèse que plus les agrégats sont gros plus la dissolution totale de ces derniers semble difficile. Ainsi, comme la réaction entre l'agrégat et la solution se fait majoritairement de l'extérieur vers l'intérieur de l'agrégat. L'extérieur réagit avec la solution encore présente en grande quantité pour former le gel. Plus la réaction avance moins il y a de solution disponible pour réagir avec les agrégats restants. La réaction n'engendre plus la formation du gel mais celle de nouveaux minéraux qui vont durcir à l'issue de la polycondensation. Ces nouveaux minéraux issues de la réaction du reste d'agrégat amorphe avec très peu de solution (Na54) seront appelés PRP dans le reste de la thèse pour Partially Reacted Particles. Plus il y a de PRP dans le géopolymère moins il y a de « gel » ou matrice géopolymérique. La quantité de PRP maximal doit être atteinte pour P1P7,7-240 et 300 ce qui expliquerait pourquoi la perte de masse liée à la déshydroxylation du gel soit moins importante pour ces deux échantillons. Cela expliquerait également l'augmentation de la perte de masse entre 500 et 700°C puisque selon notre hypothèse ces phases minérales durcies (PRP) pourrait se déshydroxyler dans cette plage de température. On ajoute que la quantité de PRP pourrait influencer la résistance mécanique des échantillons si leur dureté est supérieure à celle du gel. Cette hypothèse expliquerait l'augmentation de Rc entre P1P7,7-180 et P1P7,7-240 alors que les taux de phase amorphe et d'illite/muscovite ne changent que très peu entre les deux précurseurs.

IV.2 Influence du ratio massique liquide/solide (L/S)

Dans une optique d'optimisation des coûts, tant économique et qu'écologique, il paraît intéressant d'étudier les évolutions structurelles et leurs répercussions sur les performances mécaniques des géopolymères à l'état durci lorsque la quantité de solution silicatée alcaline, Na54 pour cette partie, est minimisée. Comme il est difficile d'anticiper comment les technologies utilisées au laboratoire pour activer les précurseurs peuvent être transférées à l'échelle industrielle ou semi-industrielle, l'étude du ratio massique L/S lors de la géopolymérisation est réalisée sur deux précurseurs. Le premier précurseur activé au broyeur planétaire (AV850P7,7) est très réactif (62% de phase amorphe), tandis qu'AV850G7,7, précurseur micronisé en broyeur giratoire, beaucoup moins réactif (30% de phase amorphe) est présenté dans une seconde partie.

IV.2.1 Cas des précurseurs activés thermiquement et mécano-chimiquement en broyeur planétaire (exemple de de AV850P7,7-240) :

IV.2.1.1 Analyses minéralogiques, porosimétriques et thermogravimétriques confrontées aux mesure de Rc

L'étude de l'influence du ratio massique B:P lors de l'activation mécano-chimique du précurseur sur sa géopolymérisation ayant été réalisé avec un L:S = 0,5, il est d'abord nécessaire d'étudier l'influence de ce ratio. Pour ce faire, 1AV850P7,7-240 a été mélangé à Na54 selon 3 ratios L/S égaux à 1,0, 0,75 et 0,5. Neuf éprouvettes ont été confectionnées pour chaque L/S afin d'observer l'influence du temps sur la résistance en compression et donc sur la géopolymérisation. On rappelle que ces pâtes ont été curées 24h à 40°C puis 24h à 70°C.

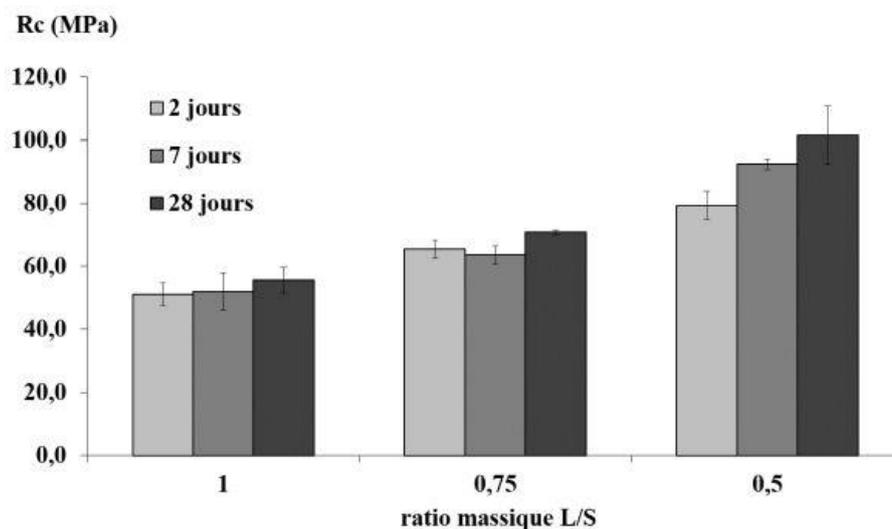


Figure IV-7: Résistance en compression des pâtes de géopolymère en fonction du ratio massique L/S et du temps. Les géopolymères testés sont issus de la réaction entre 1AV850P7,7-240 et Na54.

Les résultats des résistances en compression sont montrés sur la Figure IV-7 ci-dessus. Ces résultats vont dans le bon sens, c'est-à-dire que plus la quantité de Na54 utilisée dans le mélange diminue, plus la Rc augmente. On remarque également que la Rc augmente avec le temps de 2 à 28 jours. De plus l'augmentation de l'écart de Rc entre 2 et 28 jours lorsque le ratio L/S diminue est un autre résultat prometteur. En effet lorsque le L/S = 1,0 la Rc à 28 jours augmente de 9% vis-à-vis de celle à 2 jours tandis que pour un L/S = 0,5 la Rc augmente de 28%. Ce résultat montre que l'évolution dans le temps de la microstructure du géopolymère dépend du ratio L/S. La réduction de ce dernier engendre une amélioration de la microstructure qui se traduit par l'augmentation de Rc. La plus haute résistance à la compression pour une pâte de géopolymère illitique atteint 102 MPa après 28 jours pour un L/S = 0,5. Une diminution du L/S de 50% s'accompagne donc d'une augmentation de la Rc de 82%.

L'augmentation des performances mécaniques doit être corrélée à la microstructure du géopolymère qui dépend des paramètres de formulation. La quantité d'eau ajoutée dans le mélange (contenue dans Na54) diminue avec le L/S. La quantité d'eau générée lors de la polycondensation doit alors être plus faible est donc générer moins de porosité lors du durcissement du géopolymère. Les résultats de la Figure IV-8 présentant la distribution porale des géopolymères en fonction du temps et du L/S confirment la diminution de la porosité totale évaluée (MIP) avec le L/S. La méthode de porosimétrie par intrusion de mercure n'explore pas les pores dont le diamètre est inférieur à 3 nm donc l'essai sous-estime porosité totale mais permet tout de même d'observer une tendance. Ainsi les porosités totales évaluées à 28 jours pour les L/S égaux à 1,0, 0,75 et 0,5 sont respectivement égales à 38%, 31,7% et 23,3% respectivement.

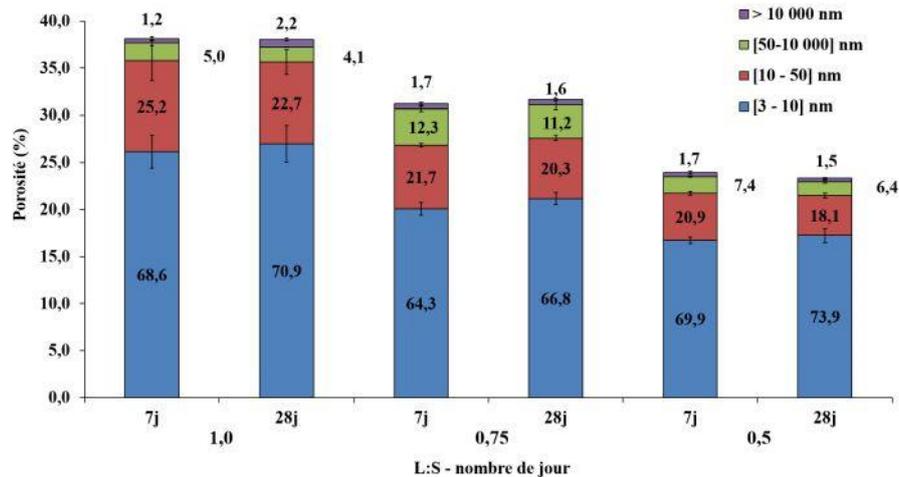


Figure IV-8: Distribution porales des pâtes de géopolymère en fonction du ratio massique L/S et du temps. Les géopolymères testés sont issus de la réaction entre IAV850P7,7-240 et Na54.

Pour chaque L/S testé, il y a peu de différence concernant la porosité totale entre 7 et 28 jours, en revanche une augmentation de la fraction porale [3-10 nm] que l'on suppose liée au gel de géopolymère peut être observée. L'augmentation de cette fraction est d'autant plus importante que le L/S diminue, +3,35%, +3,88% et +5,41% pour les L/S égaux à 1,0, 0,75 et 0,5 respectivement. L'augmentation de la fraction [3-10 nm] s'accompagne de la diminution de la fraction porale [10-50 nm] et [50-10 000 nm]. Ces observations permettent de penser que l'augmentation de la Rc entre 7 et 28 jours est probablement due à la formation retardée de gel diminuant le diamètre des pores. On note également que la fraction porale [50-10 000 nm] est très élevée pour le L/S = 0,75. Ce phénomène est probablement dû au protocole de confection des éprouvettes. En effet une fois le mélange réalisé, la pâte est versée dans les moules. Même si tous les mélanges coulent, la viscosité augmente nettement avec la diminution du L/S, le temps de vibration des éprouvette a donc été augmenté en fonction du L/S cependant il semblerait que le temps de vibration nécessaire à l'évacuation des bulles d'air ait été sous-estimé pour le L/S = 0,75. Cette hypothèse pourra être vérifiée plus tard dans cette partie lors de la présentation des résultats des analyses des images réalisées au MEB. Les essais ont été réalisés sur trois échantillons afin d'avoir une idée des barres d'erreurs. Par ailleurs, lorsque le L/S diminue, la répétabilité des mesures est meilleure. La diminution de la taille des barres d'erreurs est attribuée à l'augmentation de la viscosité qui minimise la ségrégation des particules dans l'éprouvette lorsque le L/S diminue.

La seule différence clairement identifiable sur les diffractogrammes de la Figure IV-9 est l'augmentation de l'intensité de la bosse d'amorphe lors de la géopolymérisation de P7,7-240 avec Na54. En revanche l'intensité de cette « bosse » d'amorphe n'augmente pas avec le L/S et donc la quantité de Na54 ajoutée. On note également la présence de calcite dans P1P7,7-0,75Na54 et P1P7,7-0,5Na54. Ces échantillons semblent être légèrement carbonatés.

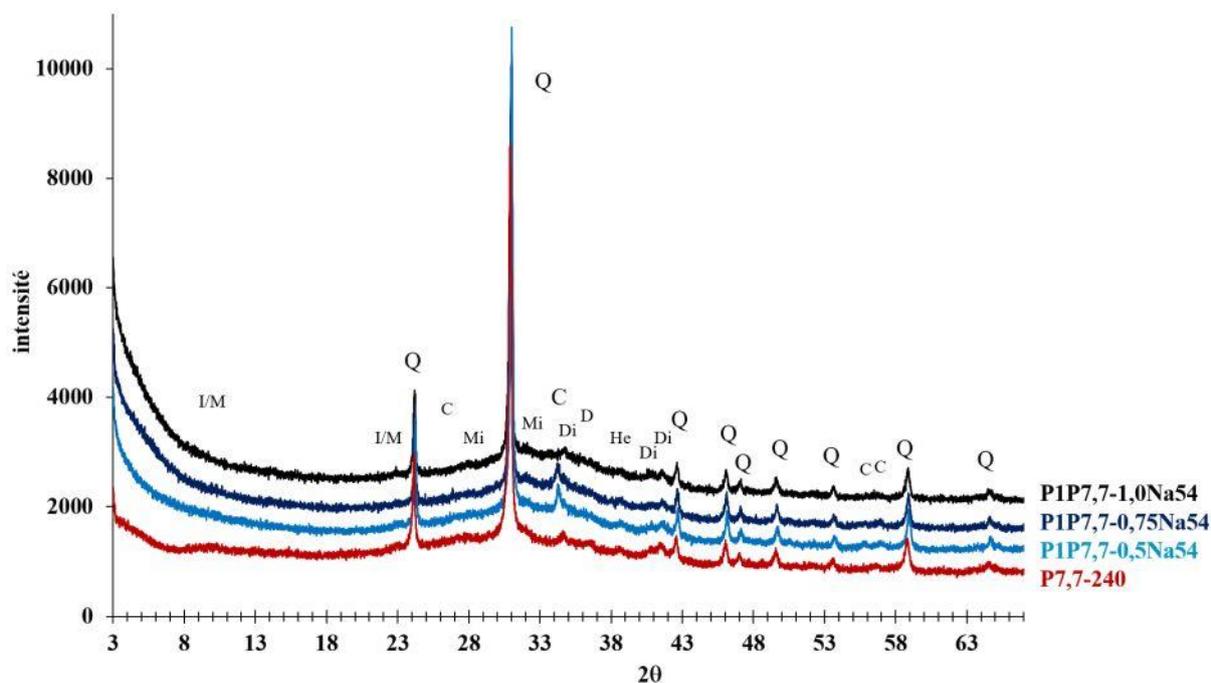


Figure IV-9: Diffractogrammes des pâtes de géopolymère P1P7,7-XNa54 où X représente le ratio massique L/S lors du mélange de P7,7-240 et Na54.

Les spectres infrarouges exposés sur la Figure IV-10 ont été normalisés en fonction de l'intensité de la bande à 1090 cm^{-1} (attribuée au quartz), ce qui a rendu possible la superposition des spectres pour cette étude. Ce choix de normalisation a été privilégié car le précurseur utilisé est le même dans chaque échantillon (P7,7-240), seule la quantité de solution (Na54) varie. De plus, les bandes du quartz ressortent particulièrement sur les spectres de tous les échantillons, notamment celle à 1090 cm^{-1} et il n'y a pas de raison que la quantité ou la forme des particules de quartz change lors de la géopolymérisation puisque le quartz ne réagit pas avec Na54.

La Figure IV-10 montre que la géopolymérisation fait apparaître une bande à 1019 cm^{-1} sur les spectres des géopolymères. Cette bande correspond à la vibration d'élongation de liaison Si-O-T avec T = Si ou Al. Cette bande se situe à 1023 cm^{-1} pour P1P7,7-0,5Na54 ce qui, d'après l'étude de Milkey et al. [142], signifierait qu'il y a moins d'atome d'aluminium imbriqué dans le réseau du géopolymère que dans P1P7,7-0,75 et P1P7,7-1,0Na54. Malgré la faible différence de localisation de cette bande, le gel de P1P7,7-0,5Na54 serait plus riche en Si. Sa matrice géopolymérique serait plus résistante mécaniquement que celle des autres géopolymère puisque la liaison Si-O-Si est plus forte que la liaison Si-O-Al. Plus la quantité de solution de silicate de sodium (Na54) ajoutée augmente, plus l'intensité de cette bande à 1019 cm^{-1} est importante. La même observation peut être faite concernant les bandes à 3445 et 1647 cm^{-1} correspondant respectivement aux vibrations d'élongation et de déformation des groupements OH des molécules d'eau. On peut donc penser que plus on ajoute de solution plus le précurseur réagit pour former du gel de géopolymère. La cristallisation de calcite est confirmée la présence des bandes à 1429 , 876 et 713 cm^{-1} . Les autres bandes d'absorption correspondent aux vibrations des liaisons présentes dans le quartz. Aucun déplacement de ces bandes n'est observé lors de la géopolymérisation si on les compare à celle du précurseur seul P7,7-240.

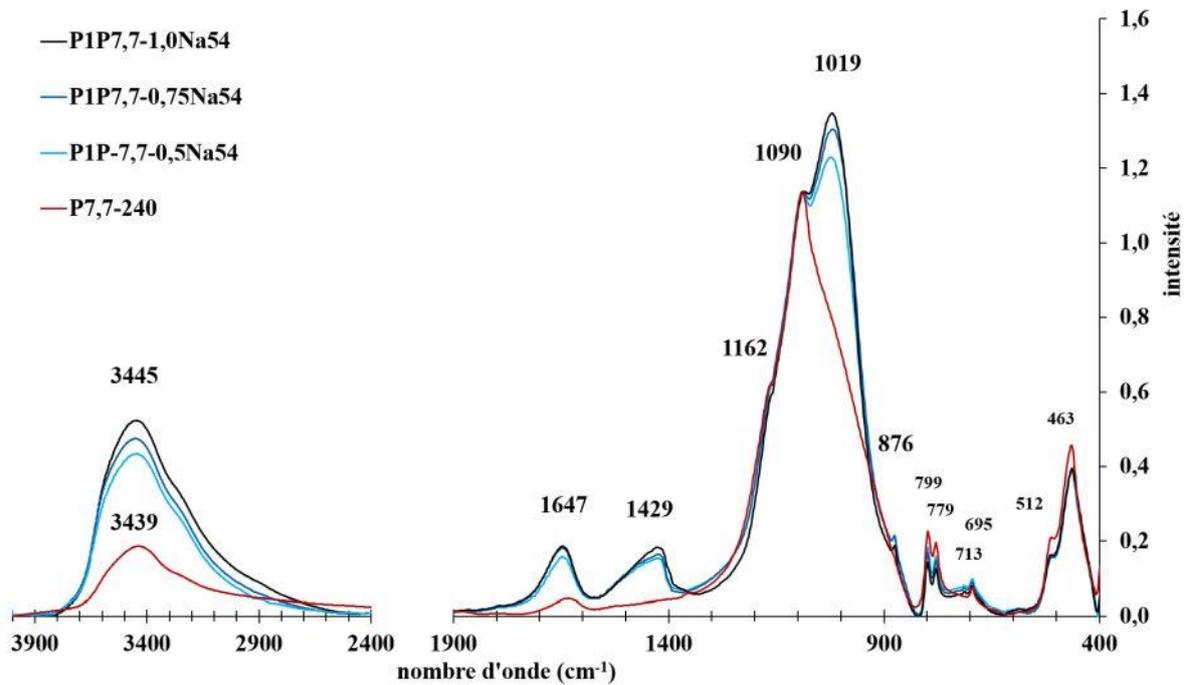


Figure IV-10: Spectres d'absorbance des pâtes de géopolymères PIP7,7-XNa54 où X représente le ratio massique L/S lors du mélange de P7,7-240 et Na54.

Les analyses thermogravimétriques et leur dérivée présentées sur la Figure IV-11, montrent que moins il y a de solution alcaline silicatée dans le mélange, moins la perte de masse totale est limitée. Cette observation se vérifie sur les pertes de masse de chaque tranche de température. La perte de masse due à l'eau physiquement liée entre 20 et 100°C est similaire alors que celle due au départ de l'eau chimiquement liée entre 100 et 300°C est inférieure pour L/S de 0,5. Ce constat est également validé concernant la déshydroxylation du réseau géopolymérique entre 300 et 500°C et celle des PRP entre 500 et 700°C. La décarbonatation entre 700 et 900°C semble également moins importante lorsque le L/S est égal à 0,5 ce qui valide la plus faible intensité de la bande d'absorption à 1429 cm⁻¹ sur la Figure IV-10.

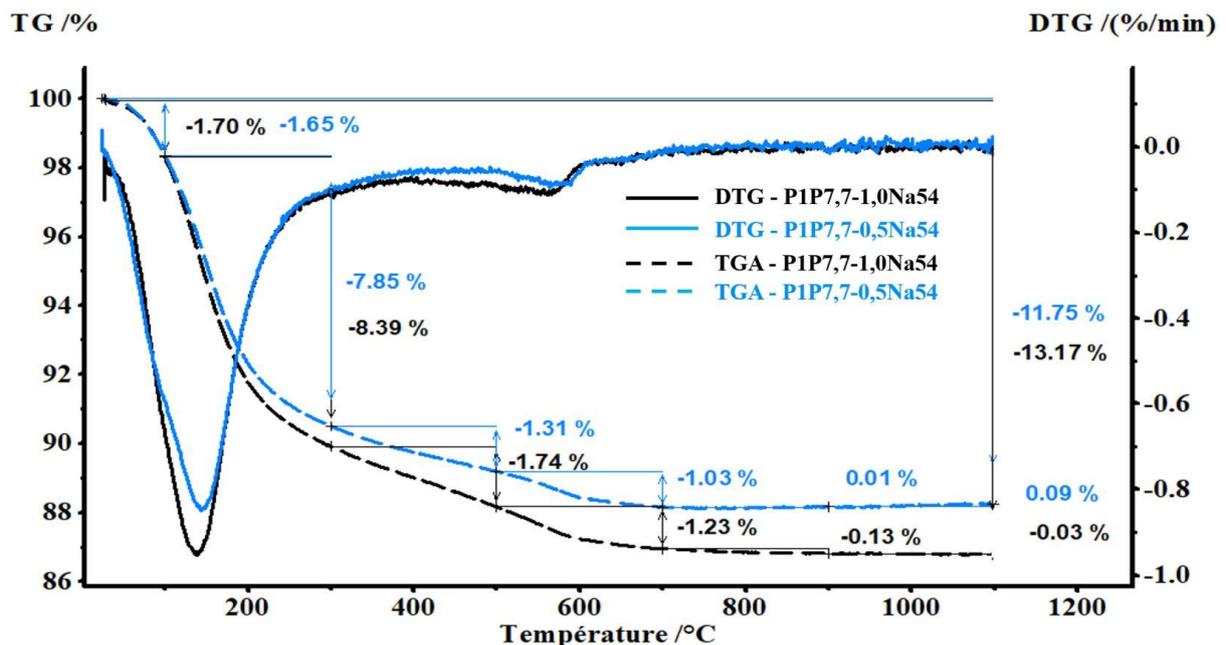


Figure IV-11: Analyse thermogravimétrique (TGA) et sa dérivée (DTG) des pâtes de géopolymère en fonction du L/S. PIP7,7-XNa54: pâte de géopolymère issue de la réaction entre 1A850P7,7-240 et Na54 avec un L/S=X.

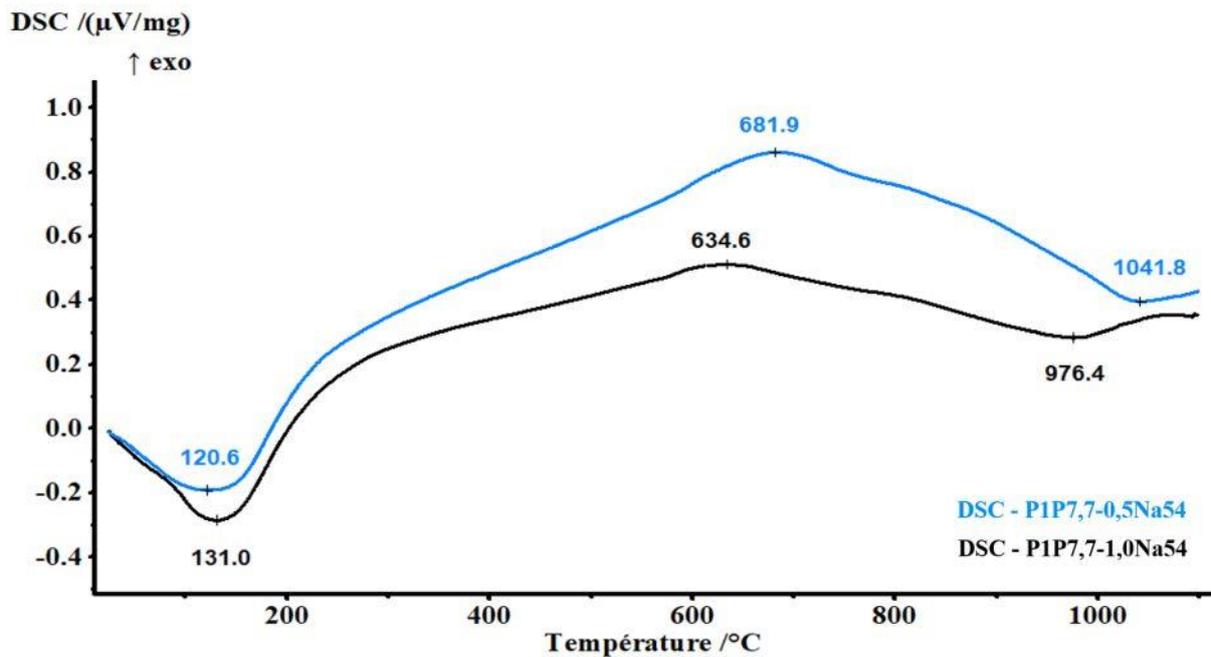


Figure IV-12: Courbes de calorimétrie différentielle à balayage des pâtes de géopolymère en fonction du ratio massique L/S. P1P7,7-240-XNa54: IAV850P7,7-240, géopolymérisé avec Na54 avec un L/S égal à X.

Les courbes calorimétriques de la Figure IV-12 affichent deux profils similaires, avec premier pic endothermique entre 20 et 300°C, plus important dans le cas d'un L/S égal à 1,0, un pic ou du moins un palier entre 600 et 700°C dont la température est plus élevée lorsque le L/S diminue et enfin un second pic endothermique après 950°C. La température de ce second pic endothermique est également plus élevée (1041,8°C) dans le cas d'un L/S = 0,5. Le premier pic endothermique est plus important dans le cas d'un L/S = 1,0 avec une température plus élevée car les quantités d'eau physiquement et chimiquement liée libérées sont plus importantes. L'atteinte du palier, plus longue pour un L/S = 0,5 s'explique par une décomposition plus progressive. Comme la perte de masse sur ces tranches de température (300-500°C et 500-700°C) est moins importante pour un L/S = 0,5, on peut penser que la déshydroxylation est plus difficile, probablement parce que la taille des pores plus faible rend plus difficile l'évacuation des molécules d'eau. Le second pic endothermique est atteint plus rapidement pour un L/S = 1,0, 976,4°C contre 1041,8°C pour un L/S = 0,5. Les pertes de masse sont une nouvelle fois moins importantes sur ces tranches pour P1P7,7-0,5Na54. Les décompositions intervenant sur ces températures sont donc plus difficiles pour un L/S de 0,5, ce qui montre que la matrice semble davantage résister à ce phénomène de décomposition se produisant à température élevée lorsque l'on diminue le L/S. Cette possible plus grande résistance de la matrice, lorsque l'on diminue le L/S, pourrait être une cause de l'augmentation de la Rc quand le L/S diminue. Elle pourrait aussi expliquer la hausse de Rc dans le temps puisque l'écart de Rc entre 2 et 28 jours, visible sur la Figure IV-7, augmente fortement lorsque le L/S est plus bas (+28% pour un L/S = 0,5 vs +9% pour un L/S = 1,0).

Les diverses méthodes analytiques utilisées et l'étude de la distribution porales des pâtes de géopolymères laissent supposer que l'augmentation du ratio L/S favorise la polycondensation et augmente par la suite la quantité de gel géopolymérique formé. Cette hypothèse semble confirmée par l'augmentation de l'intensité des liaisons v-OH (3445 cm⁻¹) et v-Si-O-T (1019 cm⁻¹) observée par IRTF, et par la perte de masse liée à la déshydroxylation du réseau géopolymérique quantifiée par ATG qui augmente avec le L/S.

a) Analyse des phases, des particules et de la porosité

Cette sous-partie est dédiée à la vérification des hypothèses formulées plus haut dans le chapitre en se servant des images réalisées au microscope électronique à balayage sur ces géopolymères. Les images présentées sur la Figure IV-13 permettent d'apprécier les différentes phases présentes dans les géopolymères fabriqués à partir de P7,7-240, en fonction de la quantité de Na54 utilisée lors de la synthèse. Les Figure IV-13 (a), (b) et (c) sont les images brutes tandis que les Figure IV-13 (d), (e) et (f) ont fait l'objet d'un traitement d'images de façon à faire ressortir les différentes phases et à quantifier leur fractions surfaciques en fonction de leur niveaux de gris. Les résultats de ce traitement sont présentés dans les **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**, Figure IV-15 et **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** à titre comparatif et sont représentatifs des échantillons au grossissement auquel ils ont été observés. Ces figures permettent de mettre en évidence des tendances, en faisant des comparaisons en relatif, sans se baser sur les valeurs obtenues en absolu, du fait des incertitudes générées par la méthode de traitement d'image.

À cette échelle, trois parties distinctes de l'échantillon peuvent être observées en fonction de leur niveau de gris :

- La porosité (principalement les bulles d'air à cette échelle) et les fissures en noir (rouge sur les Figure IV-13 (d), (e) et (f)).
- La matrice générale probablement constituée essentiellement de gel, est identifiable en gris foncé (vert sur les Figure IV-13 (d), (e) et (f)).
- Les particules qui ont partiellement réagi (Partially Reacted Particle ou PRP) ou les particules qui n'ont pas réagi (Non Reacted Particle ou NRP), sont identifiées de gris clair à blanc (jaune sur les Figure IV-13 (d), (e) et (f)).

On note que les particules de quartz possèdent le même niveau de gris que la matrice générale à cause notamment de leur composition majoritairement siliceuse. Pour ces échantillons, la fraction surfacique des particules de quartz et donc indiscernable de celle de la matrice générale.

Les Figure IV-13 (d), (e), (f) et la Figure IV-14 montrent que plus le ratio massique L/S augmente plus la fraction surfacique de la matrice générale augmente et valident alors l'hypothèse formulée concernant la quantité de gel plus importante dans P1P7,7-1,0Na54. A contrario, plus la quantité de solution Na54 ajoutée diminue plus la fraction surfacique des particules (PRP+NRP) est importante. Cette observation semble cohérente puisque moins il y a de solution alcaline, moins les particules de précurseur réagissent. On constate d'ailleurs sur la Figure IV-15 que plus le L/S diminue plus ces PRP peuvent être de taille importante. En effet, P1P7,7-0,5Na54 présente des PRP dont la surface est supérieures à 100 000 μm^2 tandis que les PRP présentent dans P1P7,7-1,0Na54 ne dépassent pas 10 000 μm^2 .

Les pores visibles sur ces images, à cette échelle, sont les bulles d'air piégées lors du durcissement. En effet, la quantité d'air oclus dépend seulement de la viscosité de la pâte à l'état frais et du temps de vibration. C'est pourquoi la tendance observée sur la Figure IV-14 concernant l'évolution de la fraction surfacique des pores en fonction du L/S ne correspond pas à la tendance observée sur la Figure IV-8 montrant une diminution de la porosité totale évaluée (PIM) lorsque le L/S diminue.

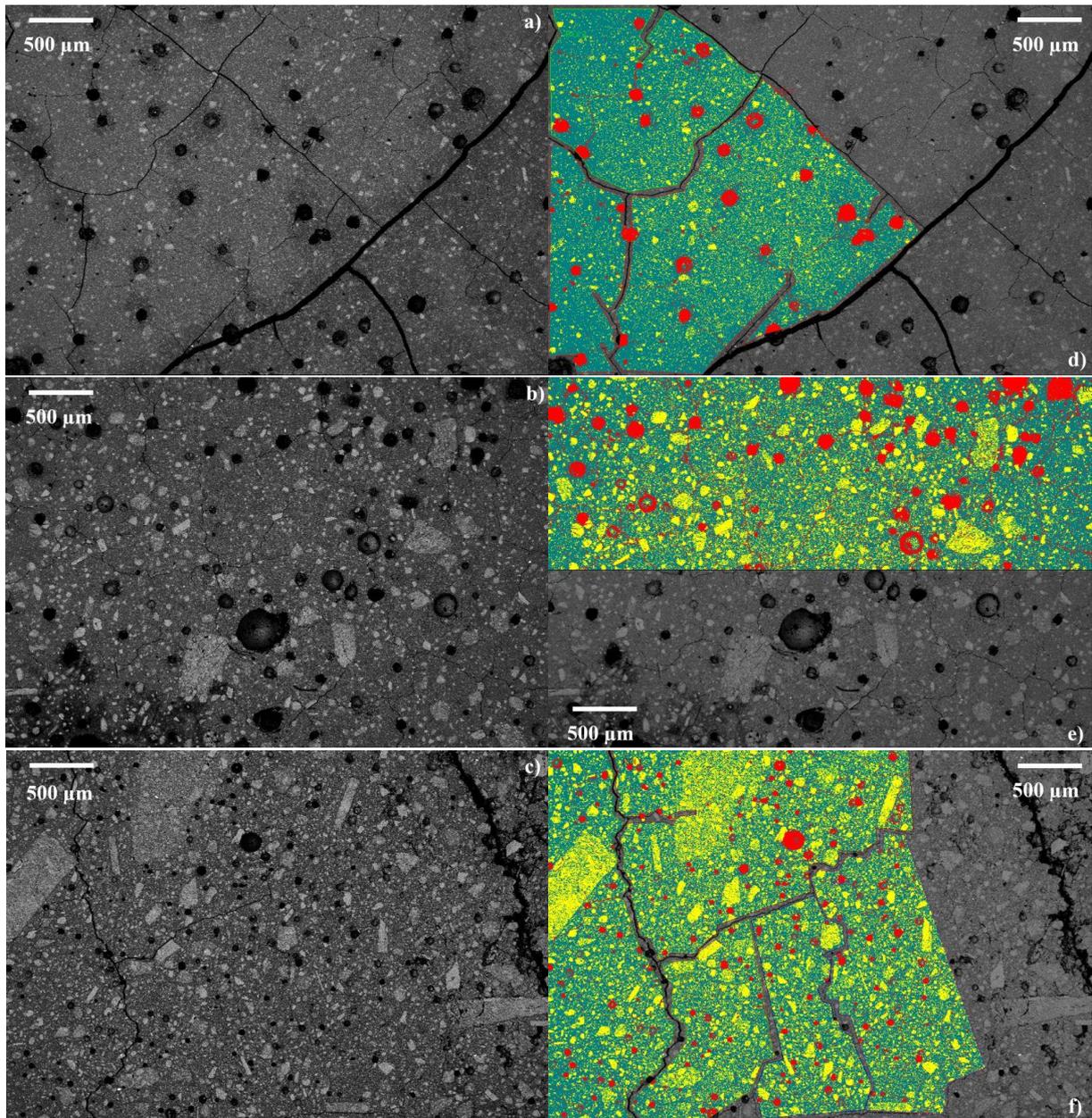


Figure IV-13: Observations MEB de différents géopolymères et leur analyse d'image en fonction de leur L/S. a) P1P7,7-1,0Na54 (MEB x28) ; b) P1P7,7-0,75Na54 (MEB x27) ; c) P1P7,7-0,5Na54 (MEB x27) ; d) analyse d'image P1P7,7-1,0Na54 ; e) analyse d'image P1P7,7-0,75Na54 et f) analyse d'image P1P7,7-0,5Na54. Les zones jaune représentent les particules, les zones verte, la matrice géopolymérique et les zones rouges la porosité et les fissures.

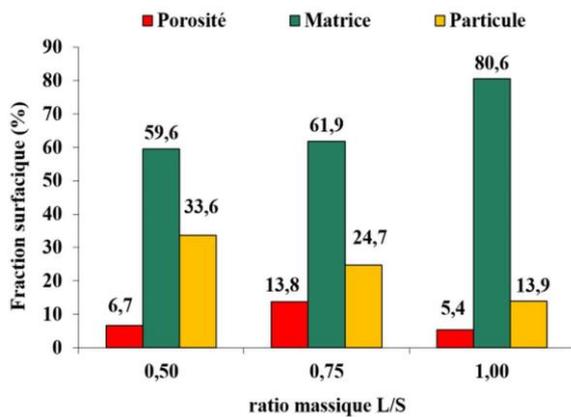


Figure IV-14: Fractions surfaciques des différentes phases présentes dans les géopolymères à base de P7,7-240 en fonction du L/S.

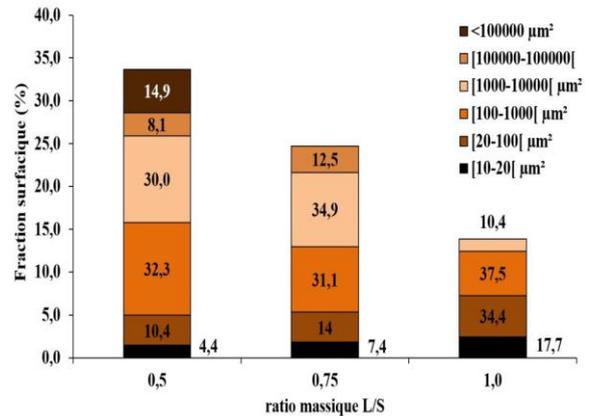


Figure IV-15: Fractions surfaciques des particules dans les géopolymères à base de P7,7-240 en fonction du L/S.

b) Microanalyse chimique des phases et des particules

Afin de comprendre la structure du matériau et la façon dont le précurseur a réagi avec la solution, plusieurs images avec leurs points de microanalyse de rayons X ont été réalisés.

- Cas du géopolymère fabriqué avec un ratio L/S égal à 1

Les Figure IV-16 (a) et (b) représentent une image représentative de P1P7,7-1,0Na54. Chaque chiffre sur cette figure représente un point pour lequel la composition en oxydes a été obtenue par microanalyse des rayons X en dispersion d'énergie (Energy Dispersive X-ray (EDX) microanalysis). Les compositions en % d'oxydes ont été converties en % d'éléments puis répertoriées dans le Tableau IV-2. Les ratios de certains éléments ont été calculés (Tableau IV-3) afin d'identifier les différentes phases visibles sur la Figure IV-16 (a) en fonction de leurs compositions. Compte tenu de la faible quantité de phase contenant du sodium dans le précurseur avant réaction, le pourcentage de Na détecté a servi d'indicateur pour identifier si une phase avait réagi ou non avec la solution de silicate de sodium.

La Figure IV-16 (a) présente donc une zone de forme type « patatoïde » (70×150μm) constituée de plusieurs éléments à dominante rose et bleue sur la Figure IV-16 (b). Les éléments roses possèdent la même composition d'après points d'analyse n°1, 2 et 3 du Tableau IV-2: Compositions élémentaires (at%) des différentes phases de la Figure IV-16. et correspondent a priori à des morceaux de muscovite n'ayant pas réagi. En effet, très peu de sodium est détecté dans ces compositions, 0,58%, 0,30% et 0,67% respectivement pour les points n°1, 2 et 3, démontrant alors la quasi absence de contact entre ces particules et la solution Na54. La proposition de la muscovite a été faite en fonction des ratios Al/K proches de 3,6 dans le Tableau IV-3. On peut considérer ces particules de muscovite comme étant des particules n'ayant pas réagi (Non-Reacted Particles, NRP).

Ces NRP sont entourées d'un fond de couleurs mélangées, bleu, vert foncé et vert clair (toujours dans la zone délimitée en rouge sur Figure IV-16 (a)). L'analyse chimique de ce fond correspond à celle du point n°4 : la quantité de sodium de 2,25 at% indique qu'il y a eu réaction avec la solution Na54. Une remarque concerne le taux Si/Al un peu élevé (13,95) : la sonde d'analyse pourrait avoir rencontré une particule de quartz. Ce fond indiquant une réaction partielle avec la solution peut être assimilé à ce que nous appelons des particules ayant partiellement réagi (Partially Reacted Particles ou PRP). On peut alors considérer que la zone délimitée en rouge pourrait correspondre à une ancienne particule de précurseur dans laquelle la solution aurait agi en certains endroits (PRP) et pas du tout en d'autres (NRP).

Cette supposée ancienne particule de précurseur (zone rouge sur l'image de la Figure IV-16 (a)) est entourée d'une matrice de nuance gris foncé sur la Figure IV-16 (a) et en vert foncé (avec vert clair en certains endroits) sur la Figure IV-16 (b). Cette matrice doit correspondre au gel de géopolymère qui entoure toutes les particules et qui est le fruit d'une réaction a priori complète entre le précurseur et la solution Na54. Le point d'analyse n°5 donne la composition chimique de cette matrice de gel : on voit

que le taux de sodium est élevé (6,08 at%) et que le ratio Al/Na est égal à 0,98, ce qui est un indicateur de l'équilibre de charge dans le gel puisqu'on y trouve un atome d'Al pour un atome de Na. Par contre si on considère et additionne les % atomiques des cations susceptibles de compenser le déficit de charge amené par Al, à savoir Na, K, Ca, Mg, Fe, on arrive à un taux Al/Tot égal à 0,58 (Tot étant la somme des % atomiques des éléments cités). Une étude plus approfondie devrait être réalisée afin de déterminer notamment la localisation et l'environnement chimique de ces différents cations.

Le sondage n°6 correspond à une phase semblant « lisse » ou plutôt dense, comme le gel de la matrice principale mais plus claire. Sa composition en Si et Al est la même de celle du point n°5, cependant une partie du sodium (2,84 at%) est remplacée par d'autres éléments comme le calcium (2,63 at%), le magnésium (1,62 at%) et le fer (2,24 at%). Le ratio Al/Tot du point n°6 est similaire à celui du point n°5 respectivement 0,54 pour 0,58. La grosse particule de quartz en bas à gauche peut être remarquée sur la Figure IV-16 présentant le même niveau de gris que le gel du géopolymère.

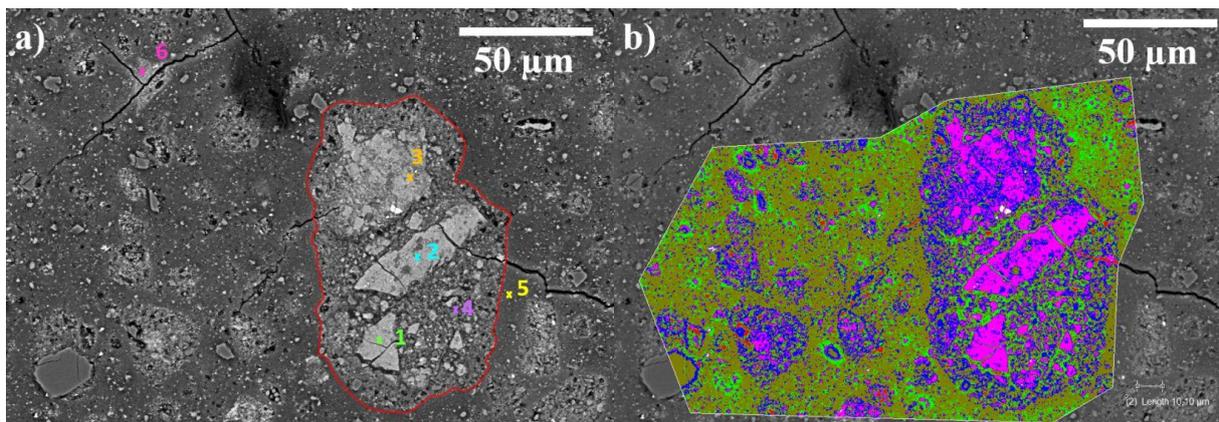


Figure IV-16: a) Observation au microscope électronique à balayage (BSD) PIP7,7-1,0Na54 ($\times 464$) et b) traitement des niveaux de gris. Bleu : phase intermédiaire ; Rose : particule n'ayant pas réagi ; Rouge : porosité et fissure ; Vert clair : matrice foncée et Vert foncé : matrice plus claire.

Tableau IV-2: Compositions élémentaires (at%) des différentes phases de la Figure IV-16.

	1	2	3	4	5	6
Si	21,40	21,27	21,79	29,26	22,86	22,03
Al	7,62	8,05	7,67	2,10	5,93	5,70
Fe	1,68	1,90	1,70	0,32	1,05	2,24
Ca	2,66	2,58	2,51	0,68	0,68	2,63
Mg	1,54	1,53	1,44	0,41	0,68	1,62
K	2,08	2,09	2,10	0,51	1,77	1,17
Na	0,58	0,30	0,67	2,25	6,08	2,84
Ti	0,34	0,15	0,00	0,00	0,00	0,21
O	62,12	62,13	62,12	64,46	60,95	61,55

Tableau IV-3: Ratios élémentaires des différentes phases de la Figure IV-16. M : somme de Na et K ; MG : matrice géopolymérique ; Musco NRP : muscovite n'ayant pas réagi ; Q : quartz ; Tot : somme de Na, K, Fe, Ca et Mg.

	1	2	3	4	5	6
Si/Al	2,81	2,64	2,84	13,95	3,86	3,86
Al/Na	13,09	26,97	11,45	0,93	0,98	2,01
Al/K	3,71	3,85	3,66	4,11	3,35	4,86
Al/M	2,89	3,37	2,77	0,76	0,76	1,42
Al/Tot	0,90	0,96	0,91	0,50	0,58	0,54
Si/Ca	8,06	8,25	8,69	42,86	33,41	8,37
Al/Ca	2,87	3,12	3,06	3,07	8,67	2,17
Attribution	Musco NRP	Musco NRP	Musco NRP	PRP	MG	Autre

- **Cas du géopolymère fabriqué avec un L/S égal à 0,75**

Comme le montrent les Figure IV-17 (a) et (b), lorsque la quantité de Na54 diminue (L/S= 0,75), la quantité de zone n'ayant pas ou peu réagi (PRP et NRP) augmente en nombre et en homogénéité de couleur (couleur bleu sur la Figure IV-17 (b)). Pour la matrice entourant ces particules PRP et NRP, on observe également deux nuances de gris (foncé majoritaire et clair en certains endroits plutôt autour des PRP et NRP) de matrice sur la Figure IV-17 (a)), avec des couleurs vert foncé et clair sur la Figure IV-17 (b). Cette différence de contraste est due à une différence de composition chimique puisque les images MEB ont été réalisées avec les électrons rétrodiffusés (mode BSE) révélant les contrastes chimiques. La Figure IV-18 est une vue zoomée d'une région de la Figure IV-17, sur laquelle plusieurs analyses EDX ont été réalisées, permettant de caractériser la composition des différentes phases visibles.

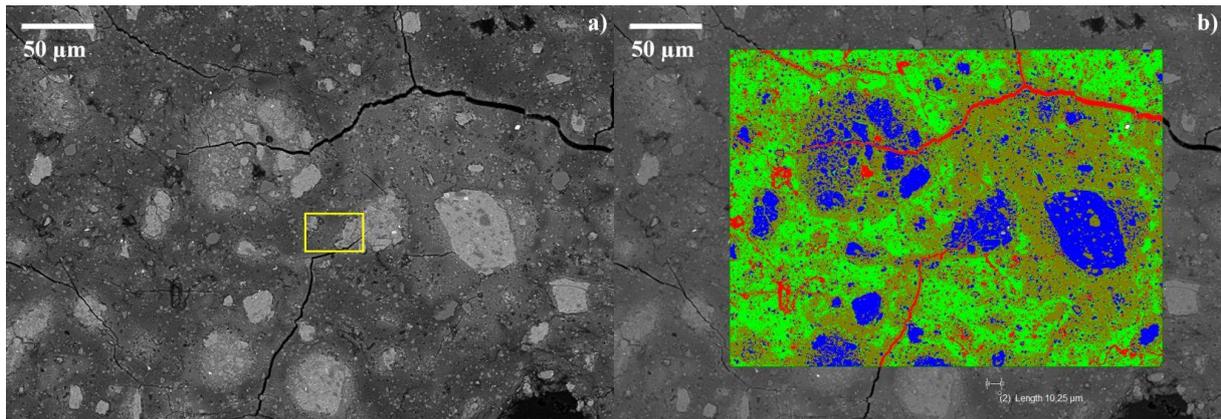


Figure IV-17: a) Observation au microscope électronique à balayage (BSD) PIP7,7-0,75Na54 ($\times 262$) et b) traitement des niveaux de gris. Bleu : particule n'ayant pas réagi ; Rouge : porosité et fissure ; Vert foncé : matrice claire et Vert clair : matrice foncée.

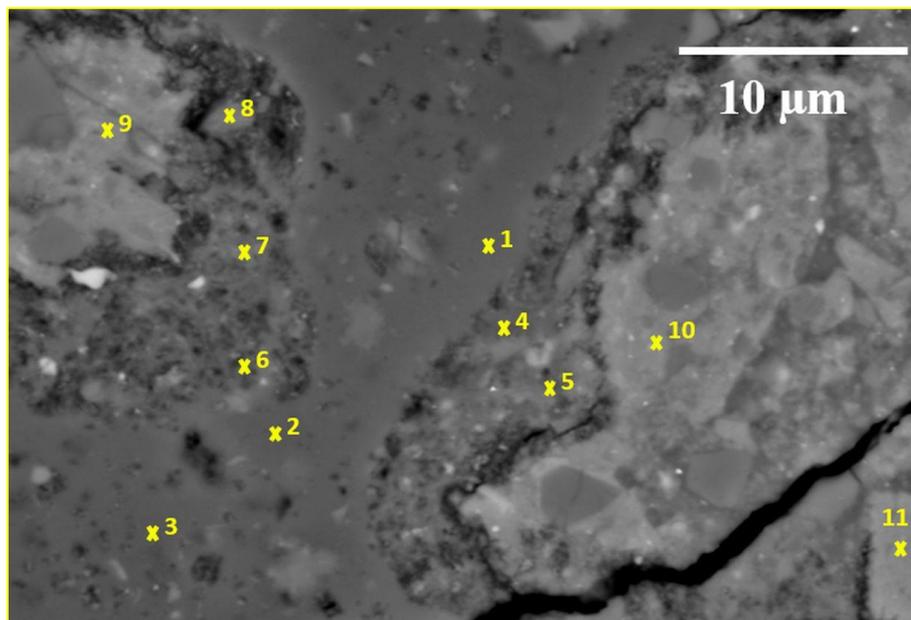


Figure IV-18: Observation au microscope électronique à balayage (BSD) de PIP7,7-0,75Na54 ($\times 2\ 940$)

Le Tableau IV-4 permet de regrouper les analyses quatre groupes en fonction de la quantité de sodium détectée. Les points n°9, 10 et 11 sont probablement des particules n'ayant pas réagi (NRP) compte tenu de la faible quantité de Na mesurée, environ 0,62at%. Les analyses n°1, 2 et 3 correspondent clairement au gel de géopolymère (matrice verte foncée) avec une quantité plus importante de Na pour

les points 1 et 3, 5,85 et 5,65 at% respectivement contre 4,40 at% pour le point n°2. Le manque de Na dans le point 2 est compensé par un excès de Ca (2,13 at% contre 1,17 at%). Les deux phases restantes représentent les phases intermédiaires entre le gel et la particule n'ayant pas réagi, ce que nous avons appelé plus haut PRP. Les compositions de ces PRP dépendent probablement de la taille de la particule en cours de dissolution. Les points 4 et 5 sont représentatifs de la phase intermédiaire PRP fruit de la réaction partielle de la grande particule NRP à droite, avec par conséquent une teneur plus faible en Na (2,92 at%). D'un autre côté, les compositions des points 6 et 7 correspondent à la phase intermédiaire PRP fruit de la dissolution partielle probablement plus avancée de la petite particule NRP de gauche : elle présente alors une teneur plus élevée en Na (4,17 at%). L'analyse point n°8 a été réalisée à moitié sur une particule de quartz Q et n'est donc pas représentative de la seule phase intermédiaire PRP.

Les ratios élémentaires du

Tableau IV-5 montrent qu'il y a des variations locales de composition du gel, probablement dues aux phases se trouvant dans la poire d'interaction des électrons lors de l'analyse EDX. Concernant le gel (points 1, 2 et 3), le ratio Si/Al varie entre 2,17 et 2,55 ce qui est assez peu ; en revanche les ratios Al/Na, Al/M et Al/Tot varient d'avantage, sans doute en fonction des cations localement présents pour équilibrer le déficit de charge négative généré par l'aluminium présent dans le gel.

Les ratios des deux phases intermédiaires (notées Int1 et Int2) sont différents. Le ratio Si/Al de Int1 est clairement supérieur à celui d'Int2. C'est également le cas du ratio Al/Na puisque la quantité de Na mesurée dans Int1 est inférieure à celle de Int2. Ces phases intermédiaires (que l'on propose d'appeler PRP) sont clairement constituées d'un réseau géopolymérique dont la composition varie entre celle du gel et celle de la particule initiale n'ayant pas réagi (NRP) la plus proche. On ajoute que d'après la Figure IV-18, les phases intermédiaires semblent apparaître plus poreuses que le gel ou les particules NRP, ce qui peut engendrer une sorte de décohésion de ces PRP avec la matrice environnant et donc générer des zones de faible résistance mécanique à l'interface Int/NRP.

Cependant, on remarque sur la Figure IV-18 la présence d'une fissure qui traverse la matrice géopolymérique (gel), la phase intermédiaire (Int) et la particule NRP, sans suivre le tracé d'une potentielle zone interfaciale potentiellement plus fragile. Par ailleurs cette fissure s'arrête dans la NRP (cadre jaune de la Figure IV-17 (a)). L'observation des fissures semble révéler que les particules NRP agissent comme autant d'obstacles à la propagation de fissures et vont a priori contribuer à améliorer la ténacité du géopolymère final, et donc sa résistance finale.

Tableau IV-4: Compositions élémentaires (at%) des différentes phases de la Figure IV-18.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Si	19,82	20,24	20,56	22,79	21,14	19,89	19,87	29,64	19,29	17,45	18,84
Al	9,11	9,22	8,05	7,38	7,30	8,78	8,69	2,50	10,83	12,39	11,25
Fe	1,22	1,05	1,40	1,31	2,30	2,00	2,23	0,49	1,95	2,02	1,86
Ca	1,17	2,13	1,17	1,01	1,67	1,74	1,41	0,62	2,01	2,66	2,14
Mg	0,48	0,43	0,43	0,51	1,04	0,73	0,74	0,00	0,89	1,10	0,90
K	1,85	1,33	2,22	1,50	1,69	1,89	2,08	0,55	2,56	2,38	2,53
Na	5,85	4,40	5,65	2,91	2,93	4,20	4,15	1,00	0,61	0,68	0,62
Ti	0,16	0,13	0,14	0,30	0,46	0,11	0,19	0,09	0,19	0,17	0,27
O	60,34	61,06	60,39	62,28	61,47	60,67	60,64	65,11	61,66	61,14	61,58

Tableau IV-5: Ratios élémentaires des différentes phases de la Figure IV-18. M : somme de Na et K ; MG : matrice géopolymérique ; Musco NRP : muscovite n'ayant pas réagi ; Q : quartz ; Tot : somme de Na, K, Fe, Ca et Mg.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Si/Al	2,17	2,20	2,55	3,09	2,90	2,27	2,29	11,83	1,78	1,41	1,67
Al/Na	1,56	2,10	1,42	2,53	2,49	2,09	2,09	2,51	17,80	18,09	18,20
Al/K	4,93	6,91	3,62	4,92	4,32	4,63	4,18	4,59	4,22	5,20	4,45
Al/M	1,18	1,61	1,02	1,67	1,58	1,44	1,39	1,62	3,41	4,04	3,58
Al/Tot	0,86	0,99	0,74	1,02	0,76	0,83	0,82	0,94	1,35	1,40	1,40
Si/Ca	16,95	9,49	17,50	22,67	12,63	11,44	14,10	47,71	9,62	6,56	8,78
Al/Ca	7,80	4,32	6,85	7,34	4,36	5,05	6,16	4,03	5,40	4,65	5,25
Attribution	MG	MG	MG	Int1	Int1	Int2	Int2	Q	Musco NRP	Musco NRP	Musco NRP

- **Cas du géopolymère fabriqué avec un ratio L/S égal à 0,5**

La Figure IV-19 présentant une vue caractéristique d'un échantillon de P1P7,7-0,5Na54 laisse apparaître des éléments de forme rectangulaire dont les dimensions peuvent atteindre plusieurs centaines de microns. Les agrandissements réalisés sur ces grands éléments (Figure IV-20 et Figure IV-21) montrent qu'ils sont composés de plusieurs phases n'ayant pas réagi de la même façon, imbriquées les unes dans les autres. On peut alors observer en rose des particules n'ayant pas réagi (NRP), contenant très peu de sodium. Les phases ayant partiellement réagi (PRP) avec des quantités de sodium intermédiaires sont repérées en bleu tandis que la matrice générale composée de gel est colorée en vert foncé sur la Figure IV-20 (b) et clair sur la Figure IV-21 (b). La porosité et les fissures sont toujours repérées en rouge.

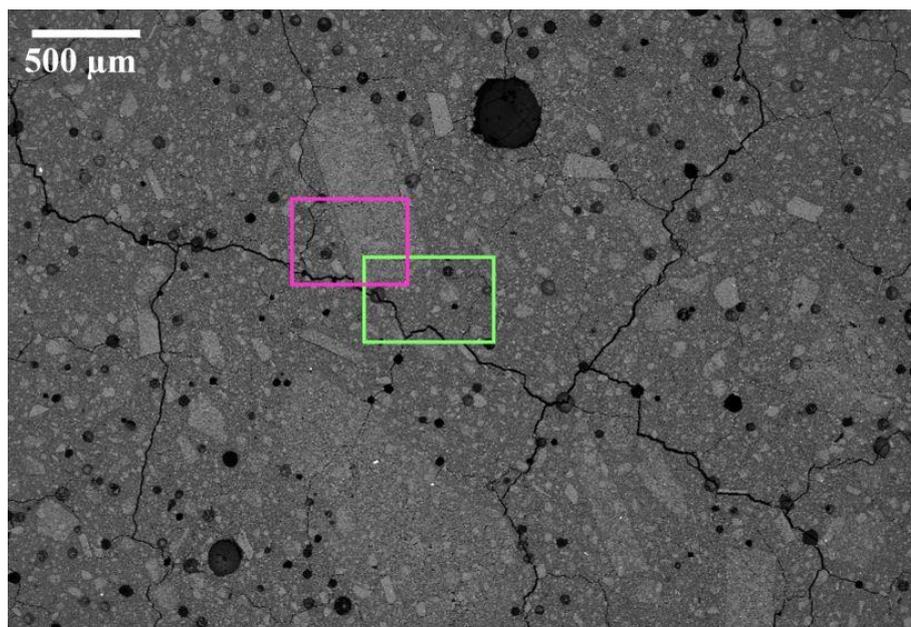


Figure IV-19: Observation au microscope électronique à balayage (BSD) P1P7,7-0,5Na54 ($\times 27$). Le cadre vert est présenté sur la Figure IV-20 et le cadre mauve sur la Figure IV-21.

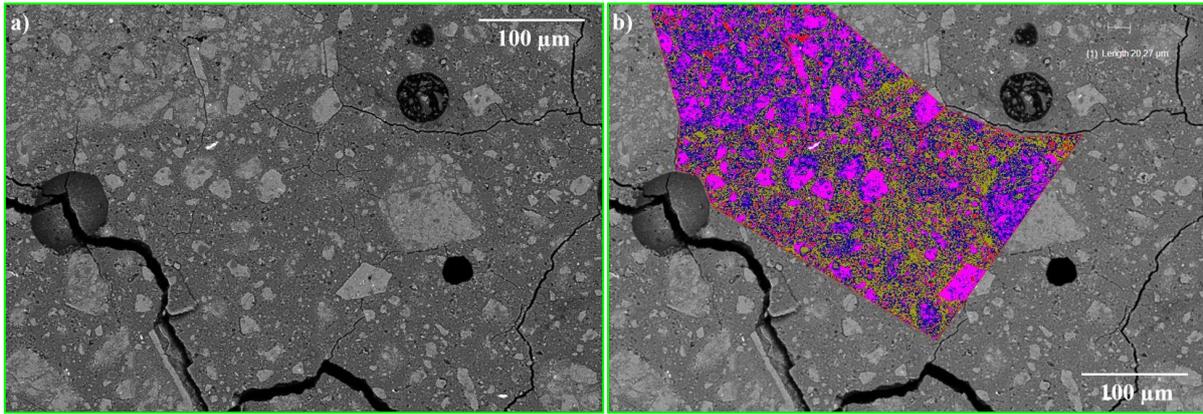


Figure IV-20: a) Observation au microscope électronique à balayage (BSD) P1P7,7-0,5Na54 ($\times 204$) et b) traitement des niveaux de gris. Bleu : particule ayant partiellement réagi (PRP) ; Rose : particule n'ayant pas réagi (NR) ; Rouge : porosité et fissure ; Vert foncé : matrice générale.

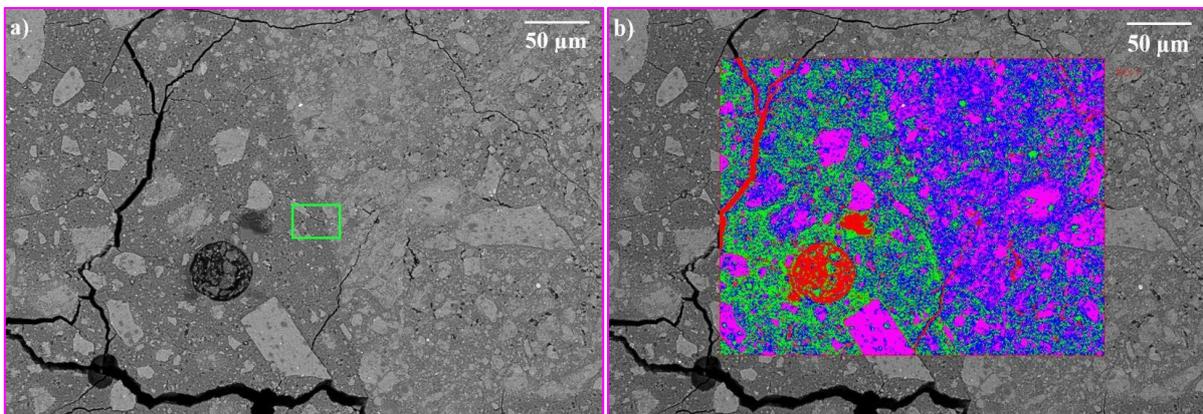


Figure IV-21: a) Observation au microscope électronique à balayage (BSD) P1P7,7-0,5Na54 ($\times 214$) et b) traitement des niveaux de gris. Bleu : particule ayant partiellement réagi (PRP) ; Rose : particule n'ayant pas réagi (NR) ; Rouge : porosité et fissure ; Vert clair : matrice générale. Le cadre vert est représenté sur la Figure IV-22.

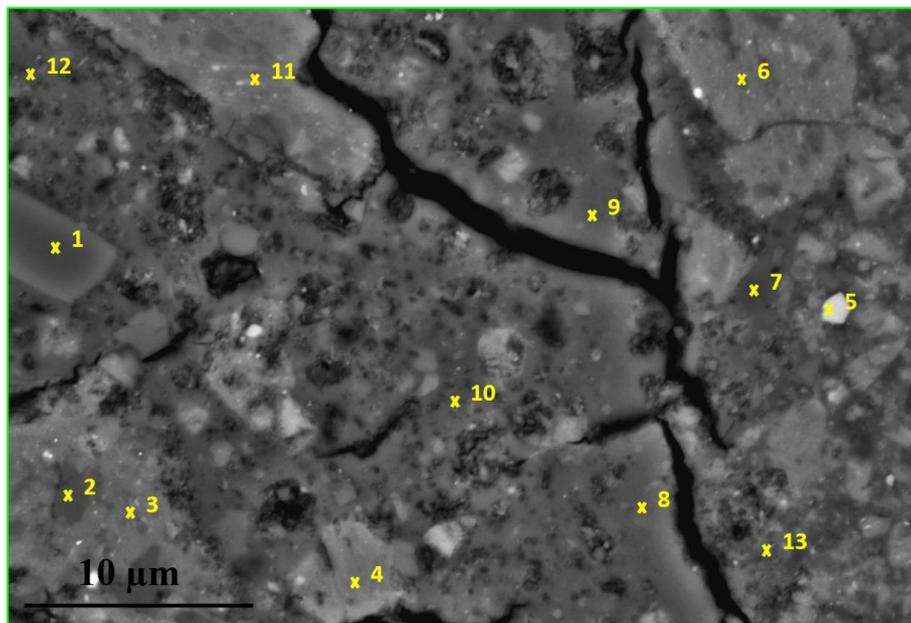


Figure IV-22: Observation au microscope électronique à balayage (BSD) P1P7,7-0,5Na54 ($\times 2\ 870$). Zoom de la Figure IV-21.

Le zoom présenté sur la Figure IV-22 permet d'analyser les compositions à l'interface de ce grand élément rectangulaire et de la matrice générale. Cette élément, majoritairement coloré en bleu sera considéré comme une PRP, particule de précurseur ayant partiellement réagi avec Na54.

L'interface entre la PRP à droite de la fissure et la matrice générale à gauche est marquée par une frontière de gel plutôt « lisse » (point 9 et 8) d'environ 2 µm d'épaisseur. Cette interface de gel entoure totalement la zone rectangulaire PRP de grande dimension comme si la solution de Na54 était restée bloquée à l'extérieure de la particule pendant un certain temps avant de pénétrer dans cette dernière et de réagir avec les différentes phases présentes dans cette PRP en fonction de leur degré de cristallinité.

À noter que la fissure majeure que l'on voit dans cette figure, suit l'interface et dans ce cas n'a pas pénétré dans la zone rectangulaire PRP. Une différence remarquable de dureté entre cet élément rectangulaire et le reste du matériau peut en être déduite.

Concernant la constitution de la grande PRP rectangulaire, la Figure IV-22 montre des particules de muscovite NRP (analyse n°6), des phases ayant partiellement réagi (PRP) et du gel (analyses n°7 et 13) prouvant l'entrée et la réaction avec la solution Na54. Cependant il semblerait que l'agencement des particules NRP et PRP dans la grande zone rectangulaire, soit plus compact et qu'il laisse par conséquent moins de place au gel. S'agissant des analyses en différents points du gel, il est difficile d'expliquer les différences observées. Les compositions des points 8 et 9 réalisés sur la même phase (gel à l'interface) varient. En effet le gel du point n°8 possède plus de sodium 3,81 at% contre 2,39 at% pour le point n°9 (Tableau IV-6). Les analyses 7, 9 et 13 donnent à peu près la même composition mise à part la quantité plus faible de Si sur le point 13. Malgré les variations de composition du gel, le ratio Al/Tot de manière générale, se rapproche toutefois de 1,0. Compte tenu de la faible quantité de solution utilisée pour la synthèse de ces géopolymères, il semble logique que tous les cations présents dans la matrice soient utilisés pour équilibrer le déficit de charge engendré par la présence de l'aluminium dans le gel.

Tableau IV-6: Compositions élémentaires des différentes phases de la Figure IV-22.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Si	31,83	28,61	20,07	16,61	8,49	20,13	20,56	19,61	20,55	19,52	17,53	20,10	18,39
Al	0,65	3,96	10,74	13,72	4,46	10,80	9,11	10,04	10,22	9,18	12,37	8,24	10,60
Fe	1,19	0,32	1,82	2,25	0,53	1,33	1,82	1,17	1,19	1,73	2,08	2,67	1,83
Ca	0,06	0,44	1,61	2,27	0,68	1,74	1,67	1,67	1,15	2,57	3,28	1,82	1,38
Mg	0,00	0,31	0,73	0,98	0,44	0,85	0,48	0,52	0,47	0,58	0,98	0,40	0,79
K	0,10	0,93	2,36	2,67	0,80	2,66	2,47	2,25	2,23	2,32	2,37	2,91	2,58
Na	0,16	0,34	0,22	0,39	1,06	0,52	2,26	3,81	2,39	3,20	0,40	2,63	2,47
Ti	0,00	0,06	0,26	0,09	19,09	0,00	0,18	0,08	0,08	0,14	0,29	0,34	0,92
O	66,01	65,01	62,20	61,02	64,44	61,97	61,46	60,84	61,71	60,75	61,11	60,89	61,04

Tableau IV-7: Ratios élémentaires des différentes phases de la Figure IV-22. A : anatase ; Int : phase intermédiaire ; M : somme de Na et K ; MG : matrice géopolymérique ; Musco NRP : muscovite n'ayant pas réagi ; Q : quartz ; Tot : somme de Na, K, Fe, Ca et Mg.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Si/Al	49,21	7,22	1,87	1,21	1,91	1,86	2,26	1,95	2,01	2,13	1,39	2,44	1,73
Al/Na	4,00	11,55	47,89	35,59	4,20	20,68	4,03	2,63	4,28	2,87	30,84	3,13	4,30
Al/K	6,25	4,28	4,55	5,14	5,55	4,06	3,68	4,46	4,58	3,95	5,21	2,83	4,10
Al/M	2,44	3,12	4,15	4,49	2,39	3,39	1,93	1,65	2,21	1,66	4,46	1,49	2,10
Al/Tot	0,43	1,69	1,59	1,60	1,27	1,52	1,05	1,06	1,37	0,88	1,36	0,79	1,17
Attribution	Q	Q	Musco NRP	Musco NRP	A	Musco NRP	MG	MG	MG	MG	Musco NRP	MG	MG

Une quantité importante d'analyses de composition du gel a été réalisée sur les géopolymères présentés dans cette partie. Toutes n'ont pas été présentées afin de simplifier la lecture de celle-ci. Cependant toutes les données recueillies ont été utilisées pour obtenir des compositions moyennes de la matrice géopolymérique (gel) en fonction de la quantité de Na54 lors de la synthèse. Les moyennes des compositions et des ratios élémentaires sont présentées dans les

Tableau IV-9

Tableau IV-9.

Tableau IV-8: Moyenne de la composition élémentaire (at%) du gel en fonction du ratio massique L/S.

	1,0	0,75	0,5
Si	22,66 (± 0,14)	20,11 (± 0,63)	19,85 (± 0,06)
Al	5,63 (± 0,23)	9,05 (± 0,47)	9,69 (± 0,12)
Fe	1,12 (± 0,05)	1,42 (± 0,31)	1,55 (± 0,18)
Ca	1,54 (± 0,64)	1,60 (± 0,88)	1,43 (± 0,28)
Mg	0,65 (± 0,03)	0,52 (± 0,10)	0,54 (± 0,00)
K	1,74 (± 0,05)	2,18 (± 0,31)	2,44 (± 0,02)
Na	5,75 (± 0,30)	4,14 (± 0,91)	3,30 (± 0,51)
Ti	0,03 (± 0,04)	0,16 (± 0,21)	0,19 (± 0,10)
O	60,88 (± 0,07)	60,82 (± 0,47)	61,01 (± 0,11)

Tableau IV-9: Moyenne des ratios élémentaires du gel en fonction du ratio massique L/S.

	1,0	0,75	0,5
Si/Al	4,03 (± 0,14)	2,23 (± 0,13)	2,06 (± 0,03)
Al/Na	0,98 (± 0,02)	2,32 (± 0,67)	3,09 (± 0,45)
Al/K	3,24 (± 0,08)	4,25 (± 0,76)	3,99 (± 0,06)
Al/M	0,75 (± 0,01)	1,47 (± 0,26)	1,72 (± 0,12)
Al/Tot	0,52 (± 0,04)	0,93 (± 0,15)	1,06 (± 0,00)

Plus le L/S diminue, plus le ratio atomique Si/Al diminue. En effet moins on utilise de Na54 lors de la synthèse, moins il y aura de Si et de Na dans la composition du gel. Une diminution du ratio Al/Na avec le L/S peut également être constatée. Par conséquent l'équilibre des charges n'est plus respecté lorsque le L/S est inférieur à 1,0. En tout cas il n'est plus assuré uniquement par le sodium puisqu'une augmentation du ratio Al/Tot tendant vers 1,0 est observée lorsque le L/S diminue. Ce ratio tient compte de la quantité de Fe, Ca et Mg dans le gel. Ces cations possèdent deux charges positives, ce qui entraîne sans doute un excès de charge positive dans le gel. Le Tableau IV-8 montre que la quantité de potassium dans le gel augmente quand le L/S diminue, tout comme la quantité d'Al, ce qui limite l'évolution du ratio Al/M. On remarque que les compositions pour des L/S égaux à 0,75 et 0,5 sont relativement proches si on les compare à celle du L/S = 1,0. Un L/S si élevé permet la dissolution de la majorité des particules de précurseur ne laissant qu'une faible quantité de particules n'ayant pas réagi. La dissolution très importante des aluminosilicates, ajoutée à la quantité importante de silicate apportée par Na54 engendre la mise en place d'une matrice générale avec un ratio Si/Al = 4,0. La diminution de la quantité de Na54 engendre une diminution de la dissolution des particules de précurseur qui ne réagissent pas totalement, ce qui se traduit par une diminution du ratio Si/Al dans le gel. La valeur de ce ratio atteint alors 2,23 et 2,06 pour les L/S égaux à 0,75 et 0,5 respectivement.

Afin de mieux cerner comment les différentes phases présentes dans le géopolymère durci se sont formées et appuyer les hypothèses précédemment formulées, plusieurs cartographies mono-élémentaires ont été réalisées à différentes échelles sur P1P7,7-0,5Na54. Cet échantillon a été synthétisé avec la quantité de solution de silicate de sodium la plus faible de cette étude et a développé la résistance en compression à 28 jours la plus élevée (102 MPa). Effectivement en fonction de la présence de certains éléments on va pouvoir en déduire si une phase a réagi ou non. C'est notamment le cas du sodium qui n'est présent dans aucun minéral du précurseur, du moins pas en quantité significative. Cet élément est

donc essentiellement apporté par la solution Na54. Une couleur a été attribuée à chaque élément et sur chaque cartographie, on note que plus la couleur est intense plus l'élément est concentré.

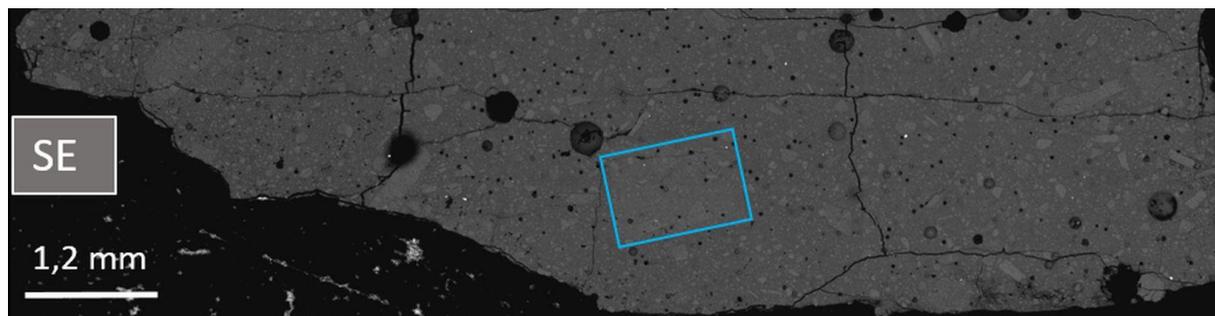


Figure IV-23: Observation au MEB (BSD) de P1P7,7-0,5Na54. Reconstitution d'un échantillon de plusieurs millimètres à partir d'images réalisée avec un grossissement $\times 27$.

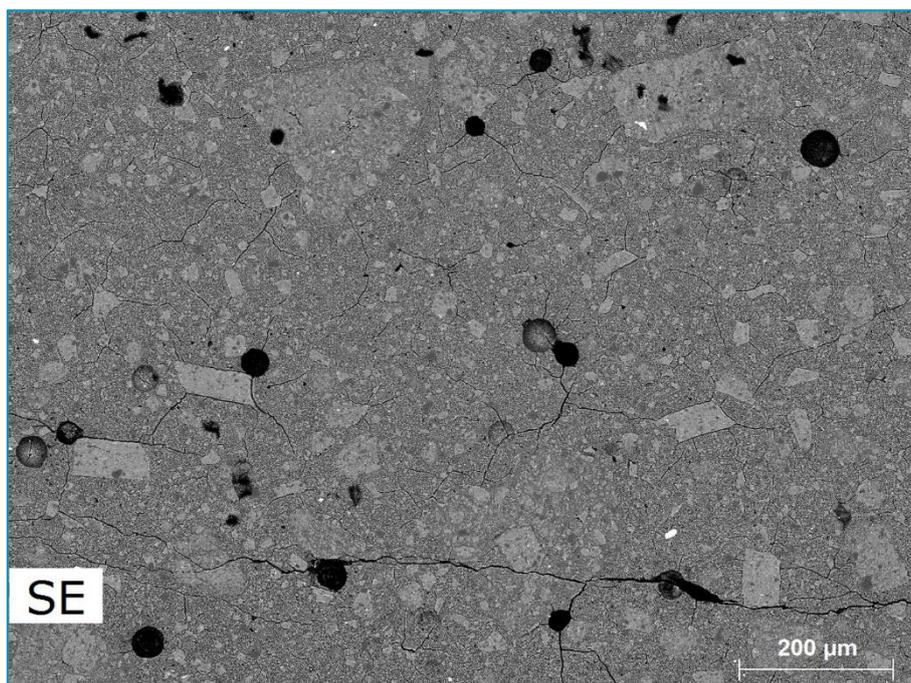


Figure IV-24: Observation MEB (BSD) de P1P7,7-0,5Na54. Zoom de la Figure IV-23 (cadre bleu).

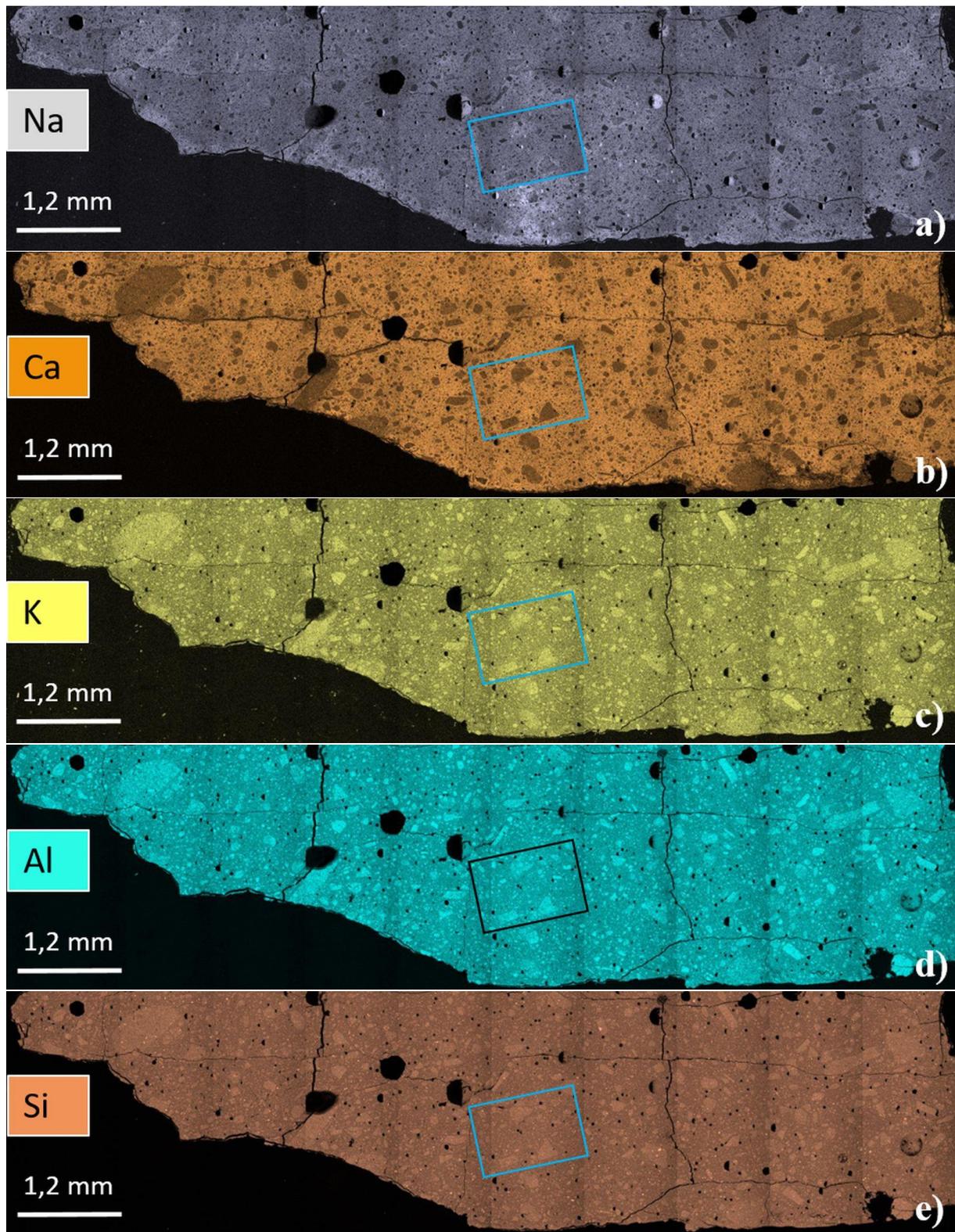


Figure IV-25: Cartographie mono-élémentaire de la Figure IV-23. a) Cartographie du sodium (Na); b) Cartographie du calcium (Ca); c) Cartographie du potassium (K); d) Cartographie de l'aluminium (Al) et d) cartographie du silicium (Si).

La Figure IV-25 permet d'avoir une vue globale de la répartition des éléments sur une zone assez étendue de l'échantillon. La Figure IV-26 (a) permet en particulier d'observer une vue macroscopique de la répartition du sodium. Cet élément est réparti de façon homogène dans tout l'échantillon. On observe quand même une présence localement plus importante dans la zone située sous le carré bleu. Les zones sans sodium sont soit les pores du géopolymère caractérisés par leur forme sphérique soit les particules n'ayant pas réagi comme la muscovite, les feldspaths ou le quartz bien que ces dernières soient difficiles à observer compte tenu de l'échelle de l'image. La présence de particules de forme rectangulaire dans lesquelles le sodium est moins présent est facilement remarquable. Il s'agit de particules ayant partiellement réagi, particulièrement visibles à droite de la Figure IV-25 (a). La répartition du calcium semble localisée dans la matrice entourant les PRP et les NRP. L'aluminium et le potassium se trouvent aux mêmes endroits, plus concentrés dans les PRP et les NRP rectangulaires comme la muscovite ou la microcline. Ces particules sans doute cristallines, riches en Al et K ont peu réagi avec la solution contrairement aux particules contenant du calcium. En effet la Figure IV-25 (b) montre que le Ca se trouve dans l'ensemble de la matrice géopolymérique. Le silicium est présent partout et les différences d'intensité sont très légères à cette échelle. La Figure IV-25 (e) permet cependant de remarquer quelques points plus intenses correspondant aux plus grandes des particules de quartz.

Les cartographies de la Figure IV-26 permettent de rentrer un peu plus dans le détail. La comparaison des cartographies du Na et Ca sur les Figure IV-26 (a) et (b), permet de visualiser où se trouve la matrice générale contenant à la fois du sodium et du calcium et les particules ayant sans doute réagi plus tardivement dans lesquelles il n'y a pas de calcium. On devine la présence du gel dense et « lisse » précédemment observé autour des PRP de grande taille puisqu'on identifie facilement une concentration de Na plus intense à l'interface autour de ces particules. On peut notamment distinguer ces couronnes riches en Na autour de la particule en forme de triangle inversé dont la base mesure environ 200 μm ou encore la particule rectangulaire à droite dans laquelle le sodium est rentré en partie tandis que le calcium n'est pas présent dans cette particule. Les particules rectangulaires n'ayant pas réagi (NRP) sont bien visibles sur la Figure IV-26 (a) puisqu'il n'y a pas de sodium dedans. Les Figure IV-26 (d) et (f) confirment que les PRP sont plus riches en aluminium et en potassium. C'est également le cas des NRP dans lesquels il n'y a ni calcium, ni sodium. Ces dernières observations peuvent être également appliquées au magnésium. On discerne clairement le nombre et la taille des particules de quartz à cette échelle (Figure IV-26 (c)). Le fer semble principalement présent dans les PRP et les NRP. A priori le fer est très peu présent dans le gel puisque la frontière autour de la particule triangulaire, constituée de gel, est noire sur la Figure IV-26 (h). La cartographie du titane permet de localiser les particules d'anatase (TiO_2).

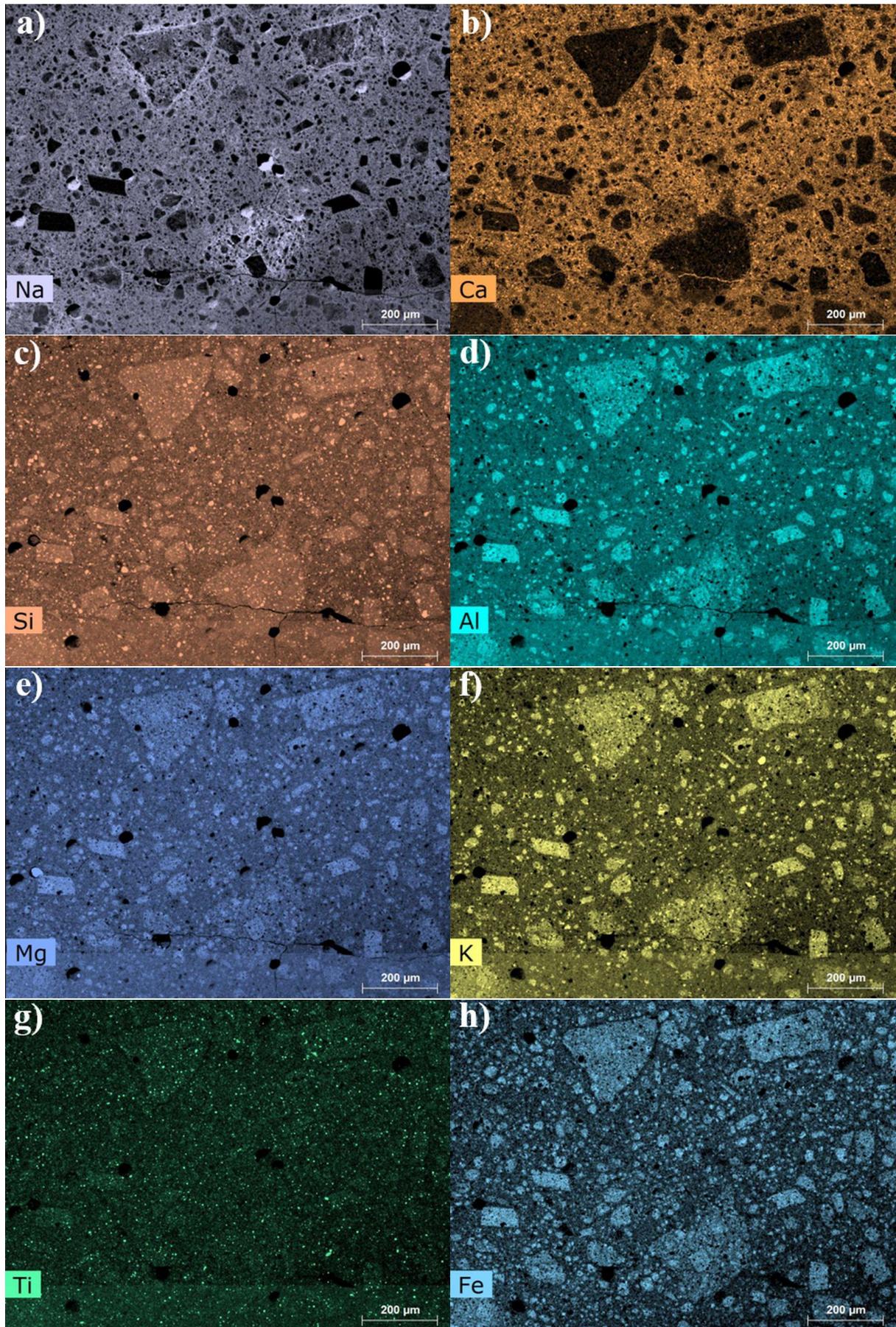


Figure IV-26: Zoom de la cartographie mono-élémentaire de la Figure IV-25. a) Sodium; b) Calcium; c) Silicium; d) Aluminium; e) Magnésium; f) Potassium; g) Titane et h) Fer.

IV.2.2 Cas des précurseurs activés thermiquement puis broyé en broyeur giratoire (exemple de AV850850GX-240 avec X = 3,7 ou 7,7)

IV.2.2.1 Analyse minéralogique confrontée aux mesures de Rc

Dans cette sous partie nous allons étudier l'effet du ratio massique L/S lorsque l'on utilise un précurseur possédant un faible taux de phase amorphe. Pour réaliser cette étude, plusieurs synthèses ont été réalisées avec la solution Na54 et les précurseurs 1AV850G3,7 et G7,7 possédant respectivement 31% et 34% de phase amorphe comme nous l'avons vu dans le chapitre III-4. La différence entre ces deux précurseurs concerne la surface spécifique, environ 7,1 m²/g pour 1AV850G3,7 et 8,2 m²/g pour 1AV850G7,7. La Figure IV-27 montre que même si les différences mesurées dans le Chapitre III ne sont pas très importantes, elles semblent avoir un impact réel sur la géopolymérisation et la résistance en compression des matériaux conçus. Effectivement les géopolymères synthétisés avec 1AV850G7,7 développent des résistances à la compression à 48h bien supérieures à celles développées par les géopolymères à base de G3,7, + 118,3% et + 53,29% pour des L/S égaux à 0,75 et 0,5 respectivement. Pour les deux précurseurs, la Rc semble évoluer exponentiellement lorsque le L/S diminue. L'excès de silicate (apporté par la solution) empêche le développement du réseau géopolymérique pour les L/S supérieur à 1,0. Les résultats montrés sur la Figure IV-27 sont issus d'une étude préliminaire, donc une seule éprouvette a été réalisée pour chaque L/S, il convient donc de nuancer les conclusions pouvant en être tirées, même si des tendances semblent se dessiner. La Rc augmente de façon importante lorsque le L/S diminue de 1,0 à 0,75 : en effet avec cette évolution du L/S, la Rc_{48h} augmente de 170,7% pour 1AV850G7,7 et de 82,3% pour 1AV850G3,7. Les augmentations sont encore plus importantes lorsque le L/S est réduit à 0,5, respectivement + 221,7% et + 358,1% pour G7,7 et G3,7. On constate alors que même avec un taux de phase amorphe (réactive) assez faible, il est tout à fait possible de fabriquer des matériaux durcis développant des Rc à 48h plutôt élevée lorsque la quantité adéquate de solution est ajoutée lors de la synthèse. Il est nécessaire de noter que pour un L/S = 0,5, la Rc à 48h du géopolymère à base de G7,7 (65,3 MPa) et 17,8% inférieure à celle du géopolymère synthétisée avec P7,7 (79,4 MPa, voir dans ce chapitre partie IV-2.1). De plus cette différence s'accroît lorsque le L/S augmente. On en déduit alors que le taux d'amorphe est primordial lorsque l'application visée nécessite l'utilisation d'un L/S élevé.

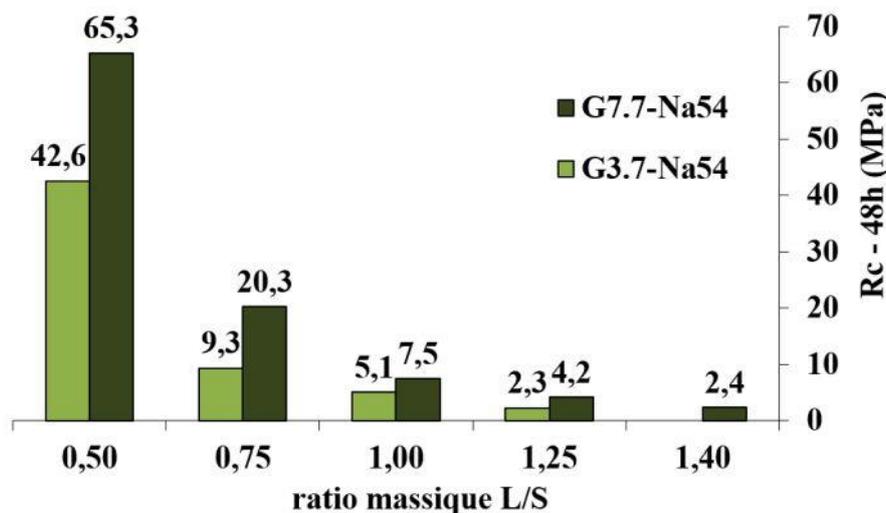


Figure IV-27: Résistance en compression à 48h de PIGX-YNa54 où X correspond au ratio massique B:P lors du broyage du précurseur et Y le ratio massique L/S lors de la réaction entre AV850GX et Na54.

La comparaison des diffractogrammes avant et après géopolymérisation montrés sur la Figure IV-28, permet de remarquer que les changements lors de la géopolymérisation sont les mêmes, peu importe le

ratio B:P. L'intensité des pics d'illite/muscovite à 10 et 22°2θ diminue. Cette diminution peut être due à la dissolution d'une partie de l'illite cristalline lors de la mise en contact avec Na54 ou simplement à l'augmentation de l'intensité de la bosse d'amorphe dont le sommet se déplace de 28,9 à 32,25°2θ respectivement avant et après géopolymérisation. Aucun signe de recarbonatation n'est visible puisqu'on identifie ni calcite (CaCO₃) ni dolomite (CaMg(CO₃)₂). Cependant, la Figure IV-29 se focalisant sur les géopolymères à base de AV850G7,7 montre une légère carbonatation des échantillons puisque les pics de la calcite sont bien présents, notamment celui à 34°2θ. Les pics d'illite/muscovite semblent un peu mieux définis et légèrement plus intenses à mesure que la quantité de Na54 diminue. De plus, lorsque les diffractogrammes des géopolymères sont superposés, aucune différence concernant l'intensité de la bosse d'amorphe ne peut être constatée.

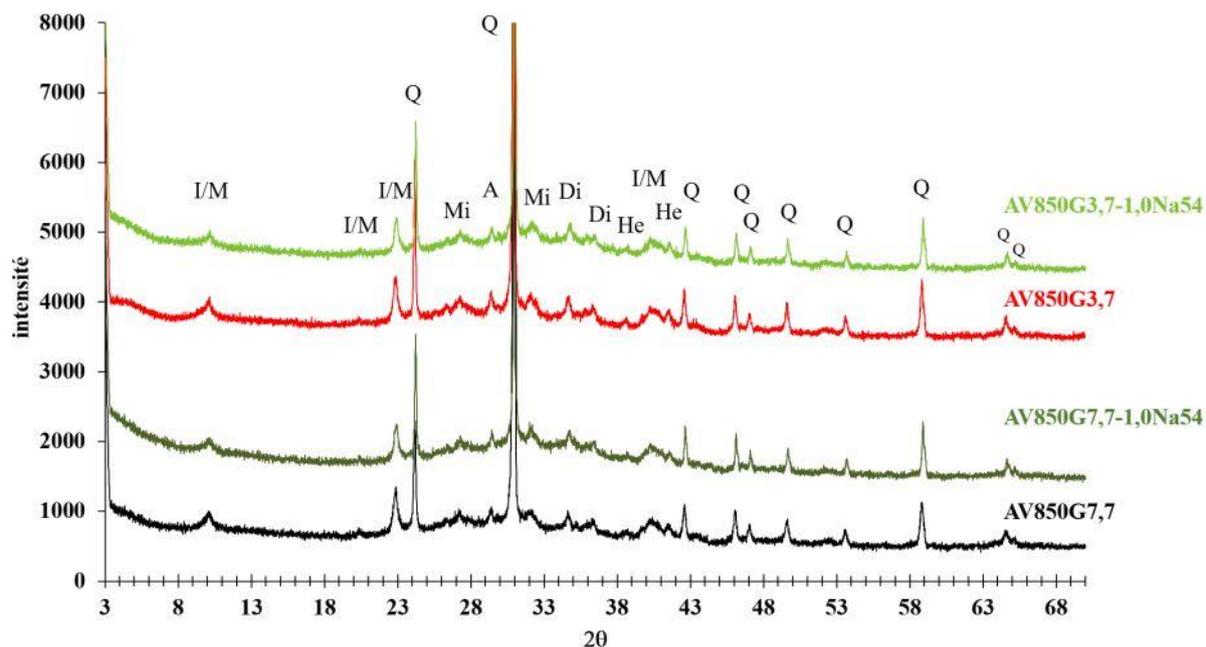


Figure IV-28: Comparaison des diffractogrammes avant et après géopolymérisation de 1AV850G3,7 et G7,7. Les géopolymères ont été synthétisés avec Na54 et avec un L :S=1,0.

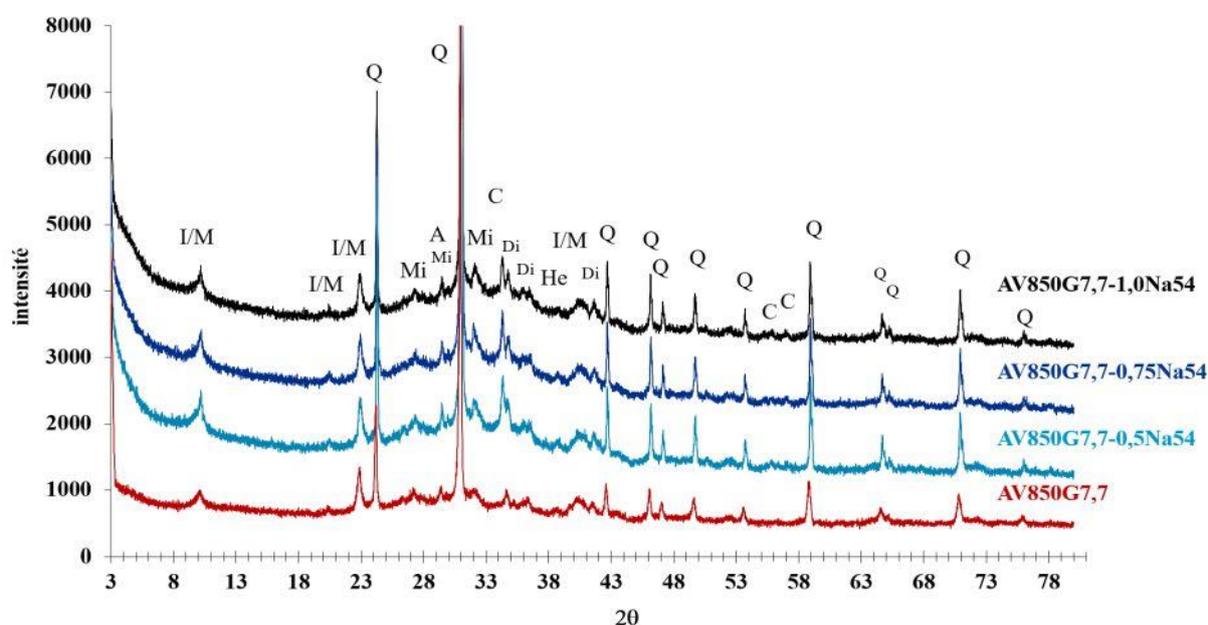


Figure IV-29: Diffractogrammes de AV850G7,7 avant et après géopolymérisation avec différentes quantités de Na54. AV850G7,7-XNa54: AV850G7,7 géopolymérisé avec Na54 avec un L:S=X.

Les évolutions des spectres infrarouges engendrés par la géopolymérisation sont les mêmes quel que soit le ratio B:P appliqué lors du broyage du précurseur. Les spectres de la Figure IV-30 ont été normalisés selon l'intensité de la bande à 1080 cm^{-1} tandis que pour la Figure IV-31, c'est l'intensité de la bande à 1083 cm^{-1} qui a été utilisée pour la normalisation. Les épaulements localisés sur ces nombres d'onde sont attribués au quartz qui n'évolue pas lors de la géopolymérisation. Les Figure IV-30 et Figure IV-31 montrent une augmentation avec le ratio massique L/S, de l'intensité des bandes à 3447 et 1649 cm^{-1} liées respectivement aux vibrations d'élongation et de déformation de la liaison OH. Leur intensité augmente clairement en fonction de la quantité de solution utilisée pour la géopolymérisation. C'est également le cas de la bande de $\nu\text{-Si-O-T}$ (T = Si ou Al) dont le sommet se situe à 1024 cm^{-1} pour un L/S = 0,5 et qui se décale à 1018 cm^{-1} lorsque le L/S augmente. Comme expliqué précédemment, ce décalage serait dû à la quantité moins importante d'aluminium dans le réseau géopolymérique ce qui fait sens puisque la quantité de silicate ajoutée est supérieure. L'apparition de la bande à 1425 cm^{-1} (et dans une moindre mesure des bandes à 875 et 713 cm^{-1}) liée à la présence de calcite peut être notée. Ces évolutions sont les mêmes que celle observées lors de la géopolymérisation d'AV850P7,7-240 (voir Figure IV-10) ; en revanche il semble important de remarquer que l'allure des spectres des géopolymères synthétisés avec AV850G3,7 et G7,7 ressemble à celle du spectre enregistré pour le géopolymère préparé avec AV850P7,7-30 activé mécano-chimiquement sur une durée limitée (30 minutes) (voir Figure IV-4) ce qui peut donner une indication sur les performances nettement moins élevées de ces géopolymères comparées à celles des géopolymères à base d'AV850P7,7-240.

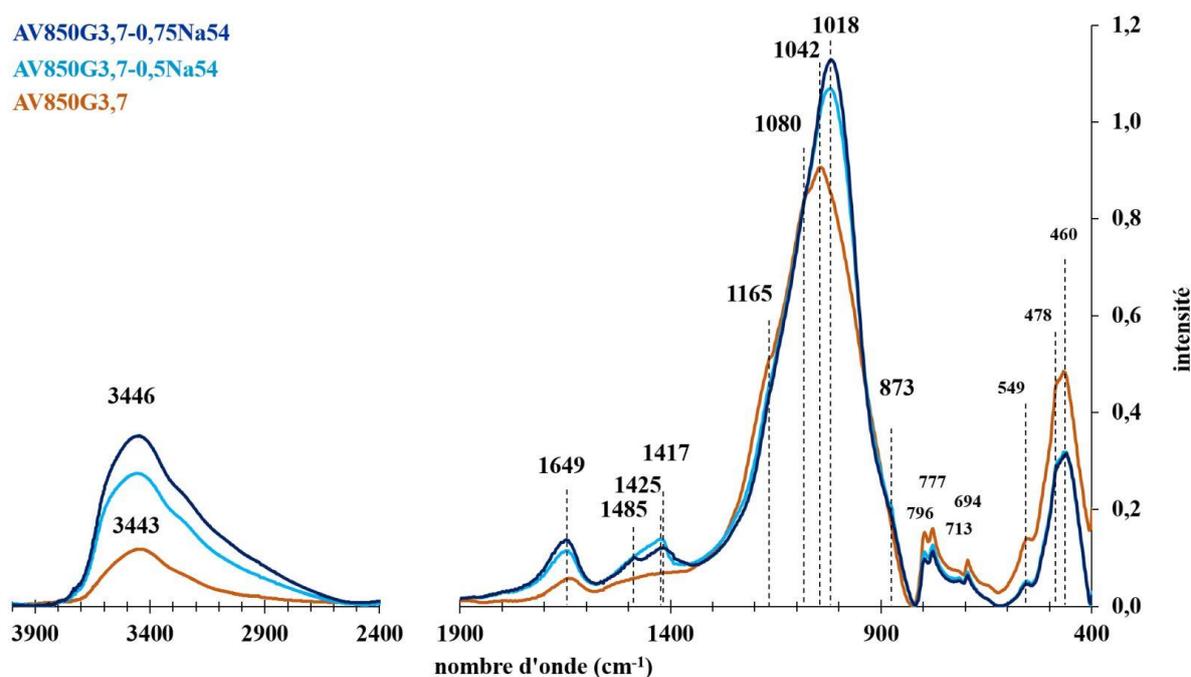


Figure IV-30: Spectres d'absorbance d'AV850G3,7 avant et après géopolymérisation. AV850G3,7-XNa54 : AV850G3,7 géopolymérisé avec Na54 et un L/S = X.

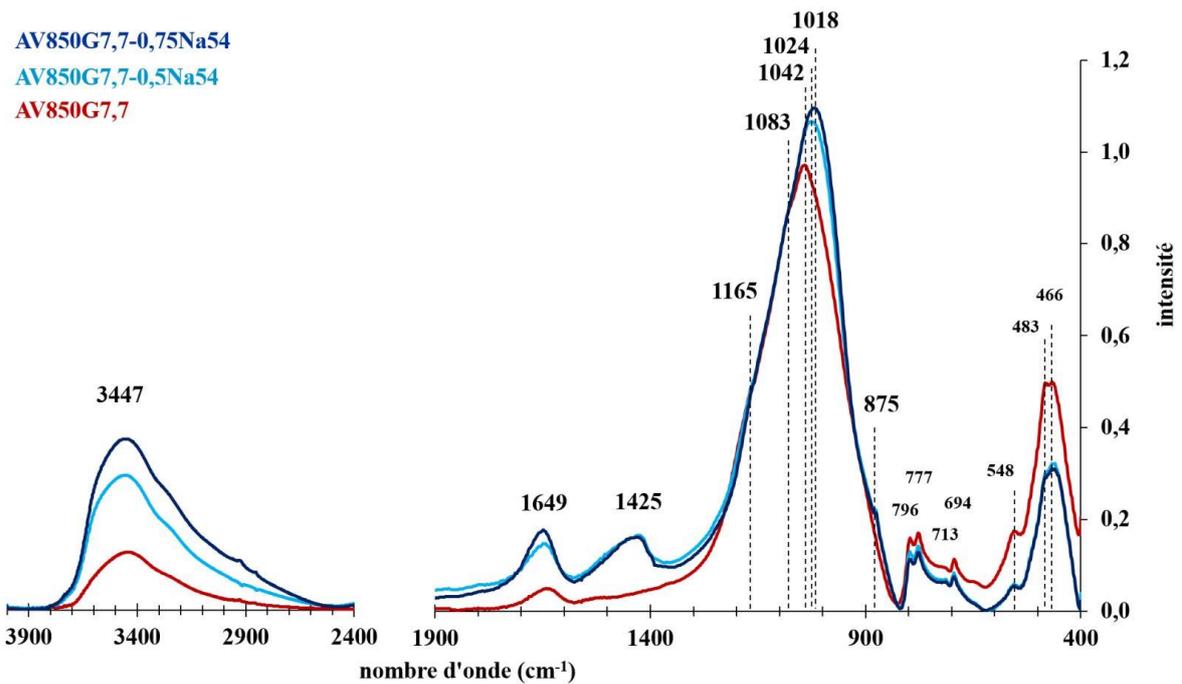


Figure IV-31: Spectres d'absorbance d'AV850G7,7 avant et après géopolymérisation. AV850G7,7-XNa54 : AV850G7,7 géopolymérisé avec Na54 et un L/S = X.

IV.2.2.2 Observation au Microscope Electronique Analytique à Balayage

a) Analyse des phases, des particules et de la porosité

Plusieurs images MEB ont été réalisées sur les géopolymères synthétisés à partir d'AV850G7,7 ne présentant que 34% de phase amorphe afin d'étudier l'impact du L/S. Les images proposées sur la Figure IV-32 ont été réalisées à faible grossissement (x27) afin d'avoir une vue d'ensemble représentative de l'échantillon. Les Figure IV-32 (d), (e) et (f) sont des versions colorées des Figure IV-32 (a), (b) et (c) permettant de faire ressortir les différentes phases présentes. Les fractions surfaciques de ces phases en fonction du L/S sont répertoriées sur la Figure IV-33. Sur ces images le code couleur dépend du L/S et des niveaux de gris. En effet pour les L/S égaux à 1,0 et 0,75 sur les Figure IV-32 (d) et (e), le rouge correspond toujours la porosité et aux fissures, le vert à la matrice générale n°1 (MG1), le jaune à la matrice générale n°2 (MG2) et le bleu aux particules ayant partiellement (PRP) ou pas du tout réagi (NRP). La composition de ces MG1 et MG2 sont décrites plus bas. Pour le L/S égale à 0,5 (Figure IV-32 (f)) le rouge représente les pores et les fissure, le vert la matrice générale et le jaune les particule n'ayant pas ou seulement partiellement réagi.

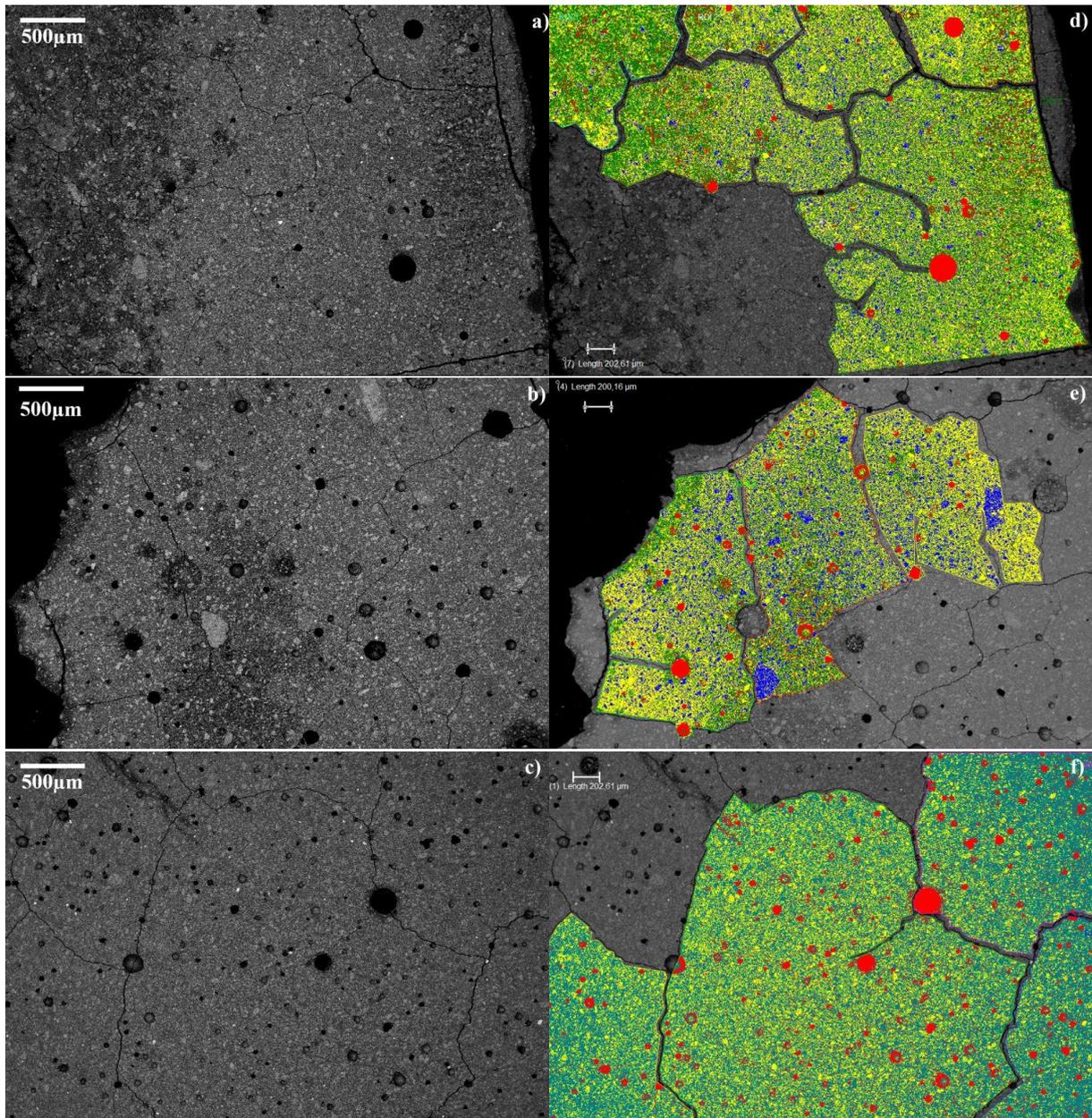


Figure IV-32: Observations MEB de différents géopolymères et leur analyse d'image en fonction de leur L/S. a) P1G7,7-1,0Na54 (MEB x28) ; b) P1G7,7-0,75Na54 (MEB x27) ; c) P1G7,7-0,5Na54 (MEB x27) ; d) analyse d'image P1G7,7-1,0Na54 ; e) analyse d'image P1G7,7-0,75Na54 et f) analyse d'image P1G7,7-0,5Na54.

La première chose pouvant être constatée, notamment grâce à la Figure IV-33 concerne la quantité de Na54. Plus elle augmente, plus la fraction surfacique du gel augmente également. De plus, comme dans le cas de l'utilisation d'un précurseur réactif (AV850P7,7-240), plus la quantité de Na54 ajoutée est faible, plus la fraction surfacique des particules PRP et NRP augmente. En revanche la différence entre les L/S de 0,5 et 0,75 est plus marquée lors de l'utilisation d'AV850P7,7. En effet, on observe de très grandes particules (bleues) n'ayant probablement pas réagi dans P1AV850G7,7-0,75Na54 alors qu'il n'y en a aucune de cette taille dans P1AV850G7,7-0,5Na54. La Figure IV-33 révèle une tendance claire : quand le ratio L/S diminue, on voit clairement et sans surprise une diminution de la matrice accompagnée d'une augmentation du taux de particules. Les résultats sur la porosité sont à prendre avec précaution car ce traitement d'images ne comptabilise pas toute la porosité présente dans les échantillons, notamment les pores très petits (de 10 à 100 μm^2 par exemple). Seul l'air occlus peut être formellement caractérisé.

Lorsqu'AV850G7,7 est utilisé comme précurseur plutôt qu'AV850P7,7, la variation de la fraction surfacique de la porosité en fonction du L/S est moins importante. Effectivement, comme les géopolymères à base d'AV850G7,7 sont moins réactifs, la réaction de géopolymérisation ne démarre pas instantanément et donc la viscosité du mélange à l'état frais reste similaire et les bulles d'air sont évacuées plus ou moins aisément lors de la vibration. De plus la matrice générale est représentée par deux niveaux de gris différents pour des L/S égaux à 1,0 et 0,75 alors qu'il n'y en a qu'un seul pour le L/S = 0,5. Les compositions de ces matrices doivent être comparées pour en tirer des conclusions.

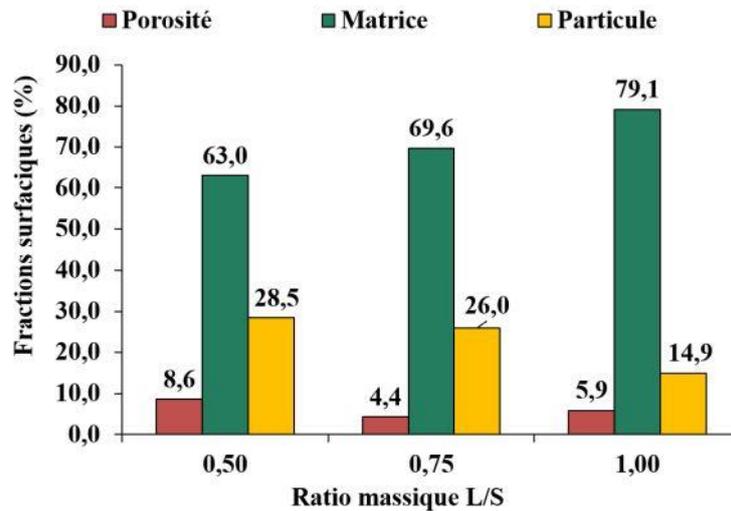


Figure IV-33: Fractions surfaciques des différentes phases présentes dans les géopolymères à base de G7,7-240 en fonction du L/S.

b) Microanalyse chimique des phases et des particules

- Cas du géopolymère fabriqué avec un L/S égal à 1,0

La Figure IV-34 (a) montre une vue représentative de l'échantillon P1G7,7-1,0Na54. On peut y voir une particule (cerclée en pointillé rouge) n'ayant pas réagi d'après son aspect, identique à la particule dont la composition a été analysée sur le point n°8 de la Figure IV-34 (d) et qui ne présente donc aucune trace de Na. En plus de cette particule d'environ 30 µm de diamètre on identifie des particules de quartz et de fines particules désagrégées ayant partiellement réagi. Le tout enrobé dans une matrice générale ne présentant pas la même texture « lisse » qui avait été observée dans les géopolymères à base d'AV850P7,7. En effet, cette partie de « gel » semblait opaque et homogène, ce qui n'est clairement pas le cas lorsqu'un zoom est réalisé dans cette matrice (Figure IV-34 (c)). La présence d'une multitude de particules mesurant quelques centaines de nanomètres reliées les unes aux autres par le réseau tridimensionnel peut être remarquée sur les Figure IV-34 (b) et (d). La quantité importante de ces nanoparticules n'ayant pas totalement réagi peut expliquer la faible résistance en compression développée par cet échantillon, 7,5 MPa à 48h. De plus, l'aspect rugueux de la matrice prouve que sa dureté est bien différente de la matrice générale « lisse », plus dense et plus compacte observée pour P1P7,7-1,0, 075 et 0,5Na54.

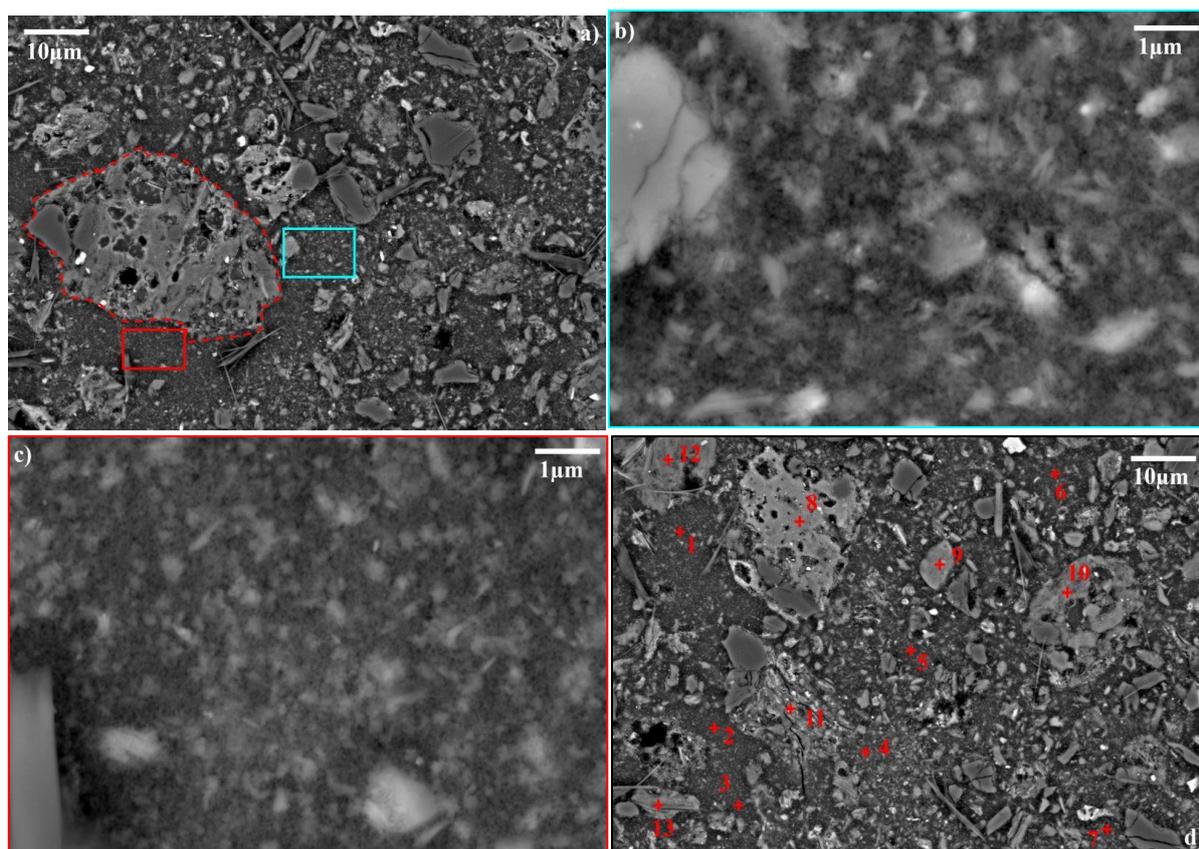


Figure IV-34: Observation au microscope électronique à balayage (BSD) à différents grossissements de PIG7,7-1,0Na54 a) ($\times 1\,000$), b) vue zoomées ($\times 10\,000$) de la zone du rectangle bleu sur (a), c) vue zoomée ($\times 10\,000$) de la zone du rectangle rouge sur (a) et d) points de microanalyse chimique sur une autre zone de PIG7,7-1,0Na54 ($\times 1\,000$).

Tableau IV-10: Composition élémentaire des différentes phases de la Figure IV-34 (d).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Si	20,66	20,37	20,95	20,19	20,81	20,11	19,36	16,33	15,57	16,92	14,53	16,40	16,57
Al	7,81	7,75	7,65	8,54	8,03	8,20	9,07	15,06	14,67	12,37	12,10	13,94	13,39
Fe	0,90	0,82	0,61	1,08	1,43	1,17	1,68	1,89	1,93	2,58	5,07	1,86	2,50
Ca	2,15	2,45	1,98	1,71	2,00	2,05	1,60	1,40	0,52	1,42	1,31	0,47	0,70
Mg	0,44	0,46	0,44	0,59	0,56	0,50	0,63	1,15	0,68	0,96	1,27	0,77	0,93
K	2,08	1,93	2,05	1,97	1,80	2,41	2,36	2,99	4,39	3,01	2,70	3,73	3,25
Na	5,60	6,09	5,94	5,56	4,54	5,42	5,27	0,00	2,17	2,59	2,42	2,26	2,45
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,17	0,00	1,06	0,26	0,00
O	60,36	60,12	60,39	60,35	60,83	60,15	60,04	61,18	59,90	60,15	59,54	60,32	60,21

Tableau IV-11: Ratios élémentaires des différentes phases de la Figure IV 36 (d). MG : matrice géopolymérique ; M : somme de Na et K ; Musco NRP : muscovite n'ayant pas réagi ; PRP : particule partiellement réagi (muscovite) ; Tot : somme de Na, K, Fe, Ca et Mg.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Si/Al	2,64	2,63	2,74	2,37	2,59	2,45	2,13	1,08	1,06	1,37	1,20	1,18	1,24
Al/Na	1,40	1,27	1,29	1,53	1,77	1,51	1,72	-	6,76	4,78	5,00	6,16	5,47
Al/K	3,76	4,01	3,74	4,33	4,47	3,40	3,85	5,04	3,34	4,11	4,48	3,74	4,12
Al/M	1,02	0,97	0,96	1,13	1,27	1,05	1,19	5,04	2,23	2,21	2,36	2,33	2,35
Al/Tot	0,70	0,66	0,69	0,78	0,78	0,71	0,79	2,03	1,51	1,17	0,95	1,54	1,36
Attribution	MG	Musco NRP	PRP	PRP	PRP	PRP	PRP						

- **Cas du géopolymère fabriqué avec un L/S égal à 0,75**

Lorsque le ratio L/S est diminué à 0,75, à partir de la Figure IV-35 (a) on peut visualiser l'augmentation du diamètre des particules n'ayant pas réagi (NRP) ou que partiellement (PRP). La Figure IV-35 (b) montre une zone représentative de l'assemblage des différentes phases dans le matériau et montre que les PRP de cette image mesurent entre 10 μm (points d'analyse n°15 et 17) et 30 μm de diamètre (point d'analyse n°14). Une image de la matrice générale du matériau enrobant les NRP et les PRP est présentée sur la Figure IV-35 (d). Les éléments enrobés mesurent cette fois-ci environ 1 μm de diamètre (point n°3) alors qu'ils mesuraient environ 100 nm lorsque le L/S était égal à 1,0 (Figure IV-34 (c)).

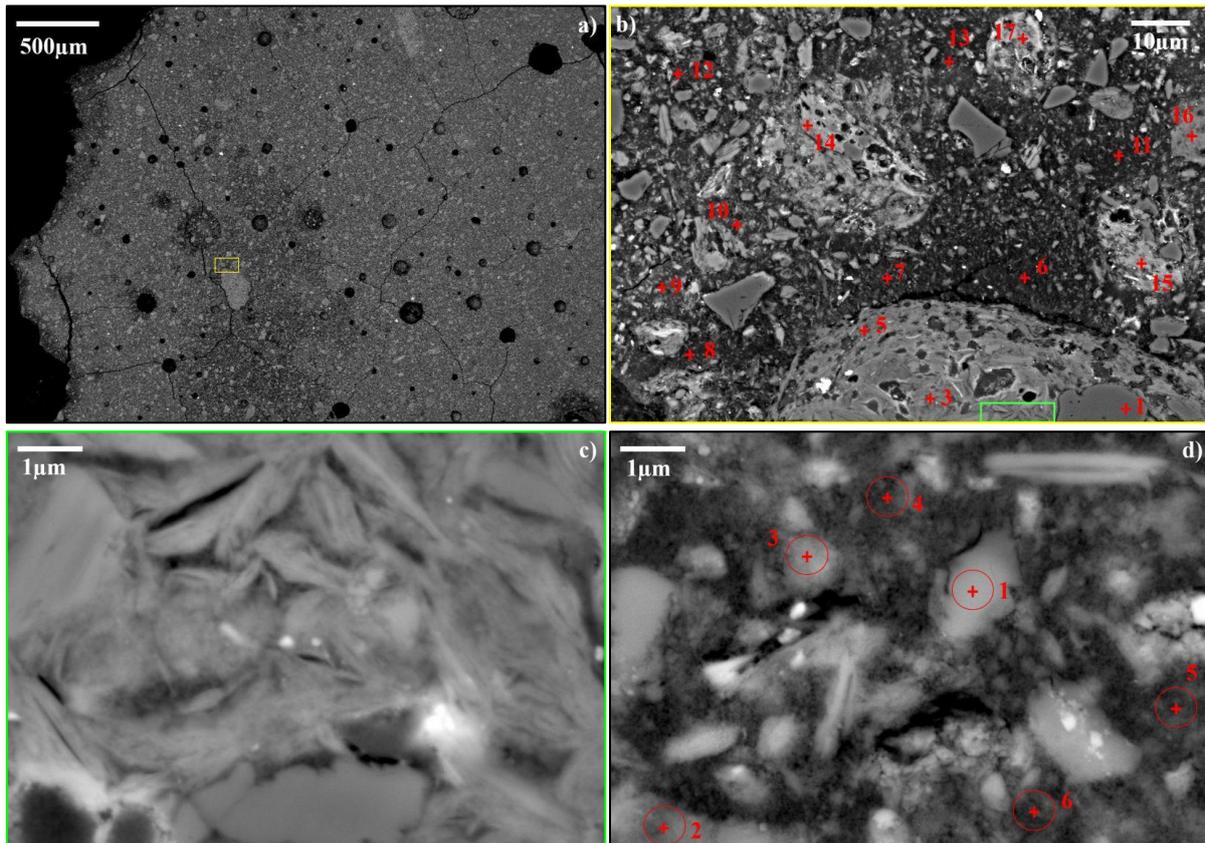


Figure IV-35: Observation au microscope électronique à balayage (BSE) à différents grossissements de P1G7,7-0,75Na54 a) ($\times 27$), b) points d'analyse dans la vue zoomée ($\times 1\ 000$) de la zone entourée d'un rectangle jaune sur (a) dans P1G7,7-0,75Na54, c) vue zoomée ($\times 10\ 000$) de la zone entourée d'un rectangle vert sur (b) et d) point d'analyse sur une autre zone ($\times 10\ 000$) de P1G7,7-0,75Na54.

La présence d'une énorme particule mesurant 300 μm de diamètre peut être remarquée sous le cadre jaune de la Figure IV-35 (a). Lorsqu'un zoom est réalisé dans cette dernière, la Figure IV-35 (c) permet d'observer que cette particule semble constituée de feuilletés type argileux enchevêtrés les uns dans les autres. Des particules de quartz semblent piégées dans cette particule (point n° 1 Figure IV-35 (b)). Les analyses des points n°2, 3, 4 et 5 reportées dans le Tableau IV-12 montrent que cette particule présente des hétérogénéités de composition si on suit les taux de Na qui sont différents selon les zones analysées. Les taux de Na mesurés sont égaux respectivement à 7,8 at%, 4,5 at%, 3,5 at% et 2,7 at%. Par ailleurs, la composition est très hétérogène. En effet, la composition du point n°5 en périphérie se rapproche de celles des points 16 et 17 attribuées aux PRP tandis que les points 3 et 4 montrent sur le

Tableau IV-13 un ratio Si/Al inférieur (1,5) et une quantité de Na plus importante, respectivement 4,5 et 3,5 at%. La quantité de Na maximale est relevée pour le point n°2 (7,8%). Il est donc difficile de déterminer à partir de quelle phase cette particule a été transformée cependant l'aspect feuilleté de cette

PRP ressemble à l'aspect de la matrice générale des géopolymères synthétisés à partir de métakaolin (Figure IV-36). Étant donné qu'il y a un faible pourcentage de kaolinite dans l'argile verte, il pourrait s'agir d'une particule de métakaolin ayant partiellement réagi.

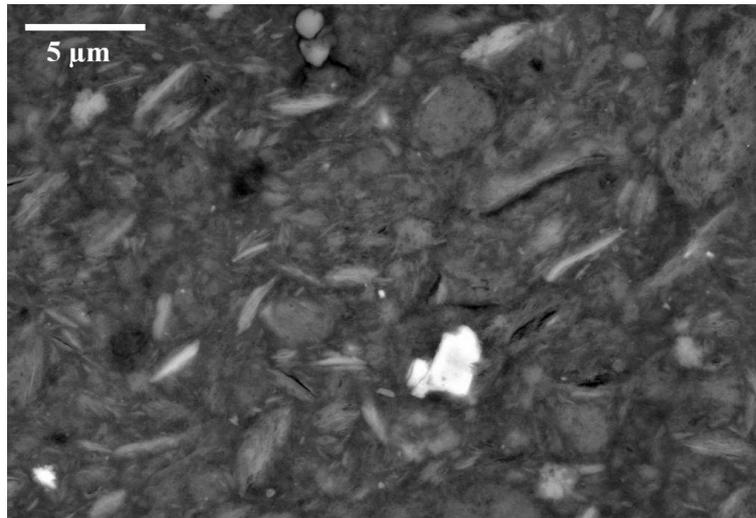


Figure IV-36: Matrice géopolymérique d'un géopolymère synthétisé avec du métakaolin Argical1200 et Na54 ($L/S = 1,4$). Image obtenue avec un grossissement ($\times 3\ 000$).

Concernant la matrice générale foncée, les points 6, 7, 11, 12 et 13 présentent des compositions similaires avec des ratios Si/Al moyens de 2,3 et Al/Na de 1,6. Les points 8, 9 et 10 montrent des quantités de Si et Na moins importantes (Tableau IV-12) sous-entendant que la mise en contact entre le précurseur et la solution Na54 n'a pas été aussi directe dans cette zone que dans celle des points 6 et 7 par exemple. En effet la zone des points 9 et 10 est plus riche en PRP de petite taille et semble être le résultat de la dissolution d'une particule bien plus volumineuse. Les compositions des points n°4, 5 et 6 sur la Figure IV-35 (d) relevés dans la matrice générale avec un grossissement plus important ressemblent à celles des points 6 et 7 de la Figure IV-35 (b). Ces compositions sont donc représentatives de la matrice géopolymérique enrobant toutes les PRP et PNR de cette zone du matériau. En effet, la composition de la matrice géopolymérique semble dépendre de la taille et/ou du nombre de PRP (initialement plus volumineuses) ayant été dissoutes dans la zone.

Tableau IV-12: Composition élémentaire des différentes phases de la Figure IV-35 (b).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Si	32,1	16,1	17,0	17,7	19,5	19,9	18,9	15,4	15,9	16,2	19,8	16,9	19,6	27,5	16,0	19,0	18,8
Al	1,1	14,0	11,5	11,3	9,4	8,0	9,2	12,9	12,2	14,2	8,7	7,6	9,1	4,6	13,2	10,4	10,0
Fe	0,0	1,9	2,3	2,4	2,0	1,0	1,1	3,5	3,5	1,6	1,3	4,8	1,3	0,6	2,9	2,3	1,9
Ca	0,0	0,5	1,4	1,1	2,2	1,9	2,2	1,9	1,7	0,7	2,1	1,4	1,8	1,0	1,8	0,7	2,0
Mg	0,0	0,8	0,9	0,9	0,8	0,5	0,7	1,1	1,3	0,8	0,6	0,7	0,6	0,4	1,3	0,9	0,7
K	0,0	4,0	2,8	3,2	1,5	2,1	2,7	3,2	2,9	3,5	2,1	1,7	2,4	0,8	2,8	2,7	2,7
Na	0,0	7,8	4,5	3,5	2,7	6,8	5,6	2,2	2,8	2,5	5,2	4,6	5,0	0,6	2,0	2,9	3,5
Ti	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0	0,2	0,0	0,2	0,0	2,4	0,0	0,0	0,0	0,4	0,0
O	66,2	59,8	59,5	60,0	61,3	59,7	59,6	59,7	59,6	60,3	60,3	60,0	60,2	64,6	60,1	60,9	60,0

Tableau IV-13: Ratios élémentaires des différentes phases de la Figure IV-35 (b). MG : matrice géopolymérique ; M : somme de Na et K ; PRP : particule partiellement réagi ; Q : quartz ; Tot : somme de Na, K, Fe, Ca et Mg.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Si/Al	29,5	1,2	1,5	1,6	2,1	2,5	2,1	1,2	1,3	1,1	2,3	2,2	2,2	6,0	1,2	1,8	1,9
Al/Na	1,7	4,9	2,6	3,3	3,5	1,2	1,6	5,9	4,3	5,7	1,7	1,7	1,8	7,2	6,6	3,6	2,9
Al/K	-	3,5	4,0	3,6	6,2	3,8	3,3	4,1	4,2	4,1	4,3	4,3	3,7	6,0	4,8	3,8	3,7
Al/M	1,7	2,0	1,6	1,7	2,2	0,9	1,1	2,4	2,1	2,4	1,2	1,2	1,2	3,3	2,8	1,9	1,6
Al/Tot	1,7	1,4	1,0	1,0	1,0	0,7	0,7	1,1	1,0	1,6	0,8	0,6	0,8	1,4	1,2	1,1	0,9
Attribution	Q	PRP	PRP	PRP	PRP	MG	MG	Gel	Gel	MG	MG	MG	MG	?	PRP	PRP	PRP

Tableau IV-14: Composition élémentaire des différentes phases de la Figure IV 35 (d).

	1	2	3	4	5	6
Si	25,42	17,77	21,25	18,31	19,64	19,07
Al	5,33	11,51	7,55	8,92	8,48	9,18
Fe	0,43	1,54	1,07	1,64	1,19	1,32
Ca	0,84	1,03	1,74	2,93	2,06	1,79
Mg	0,45	0,81	0,58	0,86	0,60	0,65
K	1,13	2,59	1,80	2,10	1,98	2,35
Na	3,52	4,22	5,27	5,82	5,59	5,85
Ti	0,00	0,31	0,00	0,00	0,28	0,00
O	62,88	60,21	60,74	59,41	60,19	59,78

Tableau IV-15: Ratios élémentaires des différentes phases de la Figure IV 35 (d). MG : matrice géopolymérique ; M : somme de Na et K ; PRP : particule partiellement réagi ; Q : quartz ; Tot : somme de Na, K, Fe, Ca et Mg.

	1	2	3	4	5	6
Si/Al	4,77	1,54	2,82	2,05	2,32	2,08
Al/Na	1,52	2,73	1,43	1,53	1,52	1,57
Al/K	4,71	4,44	4,19	4,24	4,29	3,91
Al/M	1,15	1,69	1,07	1,13	1,12	1,12
Al/Tot	0,84	1,13	0,72	0,67	0,74	0,77
Attribution	PRP	PRP	PRP	MG	MG	MG

- Cas du géopolymère fabriqué avec un L/S égal à 0,5

Une seconde zone a été observée pour P1G7,7-0,5Na54 autre que celle colorisée (Figure IV-32 (c) et (d)). Le cadre bleu de la Figure IV-37 (a) représente une zone représentative de l'échantillon avec une matrice générale représentée avec 2 niveaux de gris différents. Cette zone a été grossie sur les Figure IV-37 (b) et (c). Le cadre jaune dont le zoom est montré sur la Figure IV-37 (d) représente l'interface entre la matrice générale et particule ayant partiellement réagi (PRP) semblable à celle observée dans P1G7,7-0,75Na54 (Figure IV-35 (b)).

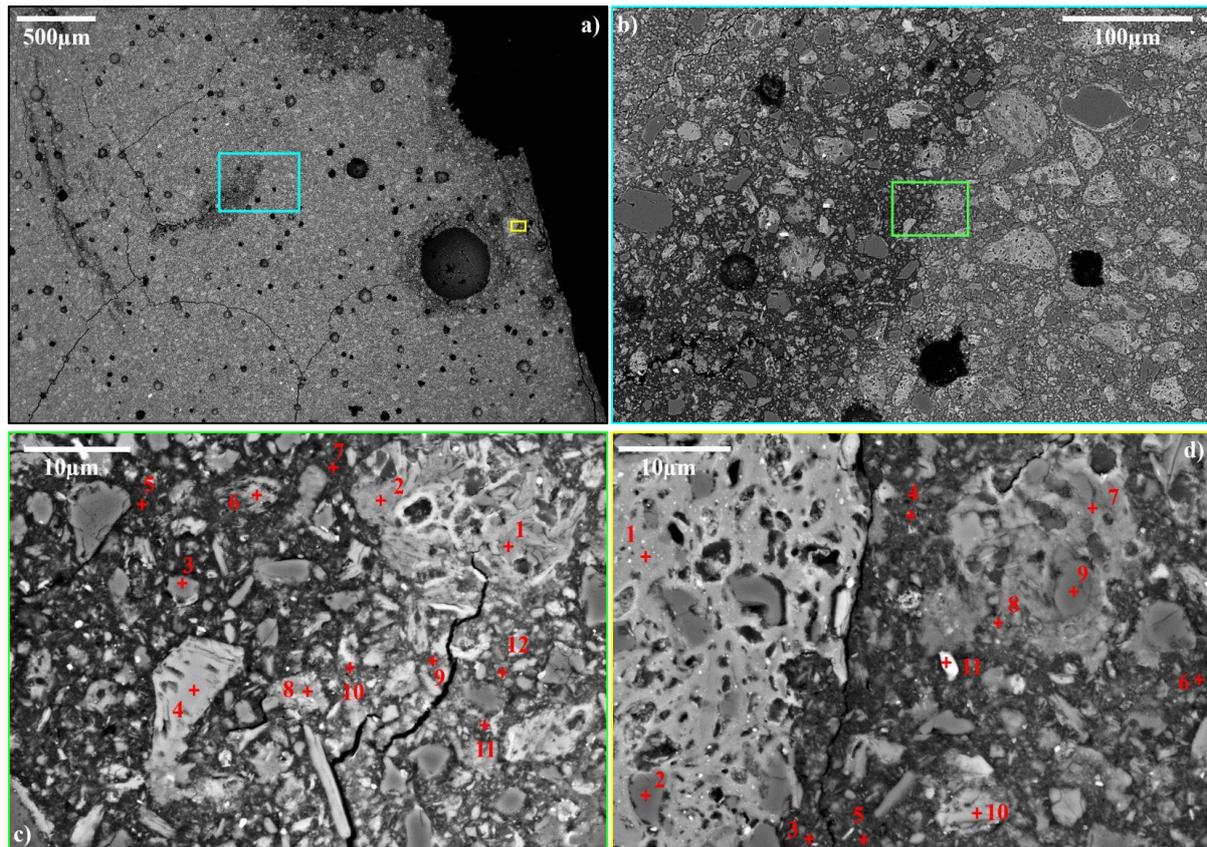


Figure IV-37: Observation au microscope électronique à balayage (BSE) à différents grossissements de PIG7,7-0,5Na54 a) ($\times 26$), b) vue zoomée ($\times 222$) du cadre bleu sur (a), c) points d'analyse dans la vue zoomées ($\times 1\ 520$) du cadre vers dans (b) et d) points d'analyse dans la vue zoomée ($\times 1\ 850$) du cadre jaune dans (a) de PIG7,7-0,5Na54.

Tableau IV-16: Composition élémentaire des différentes phases de la Figure IV-37(c).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Si	17,20	16,07	32,03	19,43	20,82	17,90	19,17	16,76	18,06	18,48	19,61	18,16
Al	12,79	15,23	1,25	11,03	8,93	11,61	9,78	8,60	11,82	10,62	9,67	10,67
Fe	2,45	1,54	0,00	0,00	1,49	2,22	1,72	1,06	1,44	1,82	1,61	1,96
Ca	1,35	0,42	0,00	0,02	1,43	1,06	1,88	8,89	1,30	1,84	2,30	2,02
Mg	0,94	0,78	0,00	0,00	0,46	0,91	0,56	0,59	0,69	0,84	0,67	0,89
K	2,93	3,82	0,00	8,82	2,61	2,86	2,67	1,54	3,00	2,40	2,06	2,49
Na	1,68	1,66	0,51	0,33	3,02	3,08	3,80	3,23	3,26	3,60	3,17	3,59
Ti	0,00	0,00	0,00	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,0
O	60,65	60,47	66,20	60,24	61,24	60,37	60,41	59,34	60,42	60,40	60,91	60,23

Tableau IV-17: Ratios élémentaires des différentes phases de la Figure IV-37 (c). MG F ou C : matrice générale foncée ou claire ; M : somme de Na et K ; PRP : particule partiellement réagi ; Q : quartz ; Tot : somme de Na, K, Fe, Ca et Mg.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Si/Al	1,34	1,06	25,61	1,76	2,33	1,54	1,96	1,95	1,53	1,74	2,03	1,70
Al/Na	7,62	9,16	2,44	33,21	2,96	3,77	2,57	2,66	3,63	2,95	3,05	2,97
Al/K	4,37	3,99	-	1,25	3,43	4,06	3,66	5,60	3,94	4,43	4,70	4,28
Al/M	2,78	2,78	2,44	1,21	1,59	1,96	1,51	1,80	1,89	1,77	1,85	1,75
Al/Tot	1,37	1,85	2,44	1,20	0,99	1,15	0,92	0,56	1,22	1,01	0,99	0,97
Attribution	PRP	PRP	Quartz	Microcline	MG F	PRP	MG F	?	MG C	MG C	MG C	MG C

Tableau IV-18: Composition élémentaire des différentes phases de la Figure IV-37 (d).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Si	16,34	30,96	19,25	17,80	18,83	18,34	19,09	18,18	32,15	16,43	3,55
Al	14,23	2,22	10,34	12,61	9,91	9,50	10,87	10,99	1,11	14,41	2,53
Fe	2,63	0,00	1,72	0,81	1,89	2,21	2,26	2,57	0,00	2,06	1,43
Ca	1,47	0,22	1,29	0,90	1,58	1,73	1,17	1,02	0,00	0,93	0,30
Mg	1,11	0,00	0,65	0,47	0,62	0,62	0,84	0,88	0,00	1,03	0,31
K	3,00	0,57	2,59	4,07	2,77	2,86	2,62	3,03	0,00	3,51	0,00
Na	0,33	0,19	3,46	3,09	4,28	5,21	1,33	2,98	0,50	0,91	1,11
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,36	0,00	0,00	0,00	25,76
O	60,90	65,84	60,70	60,26	60,13	59,53	61,46	60,34	66,23	60,71	65,01

Tableau IV-19: Ratios élémentaires des différentes phases de la Figure IV-37 (d). A : anatase (TiO₂) ; MG F, C ou Int : matrice générale foncée, claire ou intermédiaire ; M : somme de Na et K ; I/M NRP : illite/muscovite n'ayant pas réagi ; PRP : particule partiellement réagi ; Q : quartz ; Tot : somme de Na, K, Fe, Ca et Mg.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Si/Al	1,15	13,94	1,86	1,41	1,90	1,93	1,76	1,65	28,86	1,14	1,40
Al/Na	43,46	11,72	2,99	4,08	2,32	1,82	8,19	3,69	2,22	15,76	2,27
Al/K	4,75	3,91	4,00	3,10	3,58	3,33	4,15	3,63	-	4,11	-
Al/M	4,28	2,93	1,71	1,76	1,41	1,18	2,76	1,83	2,22	3,26	2,27
Al/Tot	1,67	2,27	1,07	1,35	0,89	0,75	1,32	1,05	2,22	1,71	0,80
Attribution	PRP	Quartz	MG F	MG Int	MG F	MG C	PRP	PRP	Quartz	I/M NRP	A

La Figure IV-37 (b) montre une nouvelle fois un mélange de particule de quartz, de NRP et de PRP enrobées dans une matrice générale. Les particules NRP et PRP montrées sur cette figure peuvent dépasser les 50 µm de diamètre. La quantité de Na₅₄ utilisée étant inférieure, les particules de précurseur se dissolvent moins et la taille des PRP augmente. Un nouveau zoom de cette zone est exposé sur la Figure IV-37 (c). Les points n°1 et n°2 présentent une quantité de Na moyenne égale à 1,67 at% prouvant que la particule sur laquelle ils ont été réalisés, a partiellement réagi. Il s'agit donc d'une PRP. De plus la fissure visible sur cette image s'est arrêtée à la limite de la PRP, ce qui peut être un indicateur de sa différence de dureté avec la matrice générale. Une comparaison des points n°5 et 7 (Matrice Générale Foncée, MGF) avec les points n°9, 11 et 12 (Matrice Générale Claire, MGC) a été réalisée pour tenter d'expliquer la différence de contraste sur la photo mais leurs compositions présentées sur les Tableau IV-16 Tableau IV-17 ne permettent pas de mettre en évidence des différences significatives. La particule anguleuse sur laquelle le point n°4 a été réalisé correspond a priori à de la microcline compte tenu des ratios Si/Al et Al/K égaux respectivement à 1,76 et 1,25 (Tableau IV-17).

Le zoom réalisé sur la particule de grande taille montrée sur la Figure IV-37 (d), permet de constater que cette dernière n'a pas réagi avec Na₅₄ puisque qu'il n'y a pas de Na dans sa composition (Tableau IV-18, point n°1). Cette particule correspond a priori à de la muscovite. La présence de quartz (gris) et d'anatase (blanc) enrobé dans cette NRP peut aussi être remarquée. De plus, le niveau de gris avec lequel elle est représentée est plus clair que celui des PRP (points n°7 et 8). En effet, sa matrice semble plus homogène et plus dense. La différence de dureté entre cette NRP et la MG du matériau semble marquée puisqu'une fissure suit l'interface et ne pénètre pas la NRP. L'analyse de la composition de la MG (gris foncé) sur les points n°3, 4, 5 et 6 montrent que plus on s'éloigne de la NRP plus la quantité de Na dans la MG augmente, de 3,09 at% (point n°4) à 5,21 at% (point n°6).

Les compositions des matrices générales en fonction du L/S sont exposées dans les Tableaux IV-20 et IV-21.

Tableau IV-20 : Compositions élémentaires de la matrice générale en fonction du L/S.

	1,0	0,75	0,5
Si	20,1 ($\pm 0,3$)	19,5 ($\pm 0,4$)	18,8 ($\pm 0,2$)
Al	8,1 ($\pm 0,0$)	8,6 ($\pm 0,2$)	10,4 ($\pm 0,2$)
Fe	1,3 ($\pm 0,2$)	1,2 ($\pm 0,1$)	1,7 ($\pm 0,0$)
Ca	2,1 ($\pm 0,1$)	2,1 ($\pm 0,1$)	1,6 ($\pm 0,2$)
Mg	0,5 ($\pm 0,0$)	0,6 ($\pm 0,1$)	0,6 ($\pm 0,0$)
K	2,3 ($\pm 0,2$)	2,2 ($\pm 0,1$)	2,8 ($\pm 0,3$)
Na	5,5 ($\pm 0,0$)	5,7 ($\pm 0,1$)	3,7 ($\pm 0,3$)
Ti	0,0 ($\pm 0,0$)	0,0 ($\pm 0,0$)	0,0 ($\pm 0,0$)
O	60,1 ($\pm 0,2$)	60,0 ($\pm 0,2$)	60,4 ($\pm 0,2$)

Tableau IV-21: Ratios élémentaires de la matrice générale en fonction du L/S.

	1,0	0,75	0,5
Si/Al	2,5 ($\pm 0,0$)	2,3 ($\pm 0,1$)	1,8 ($\pm 0,0$)
Al/Na	1,5 ($\pm 0,0$)	1,5 ($\pm 0,0$)	2,9 ($\pm 0,1$)
Al/K	3,6 ($\pm 0,3$)	3,9 ($\pm 0,2$)	3,8 ($\pm 0,3$)
Al/M	1,0 ($\pm 0,0$)	1,1 ($\pm 0,0$)	1,6 ($\pm 0,1$)
Al/Tot	0,7 ($\pm 0,0$)	0,7 ($\pm 0,0$)	1,0 ($\pm 0,0$)

On constate donc que le ratio Si/Al diminue avec le ratio L/S. Le ratio Al/Na est égal pour les L/S égaux à 1,0 et 0,75 puis augmente lorsqu'il est égal à 0,5. Le ratio Al/M est proche de 1,0 pour les ratios L/S égaux à 1,0 et 0,75 donc les alcalins permettent la stabilisation du réseau cependant ils ne sont pas suffisants pour un L/S = 0,5 puisque c'est le ratio Al/Tot qui est égal à 1,0. L'évolution marquée de la composition du L/S = 0,5 pourrait permettre d'expliquer la forte augmentation de la Rc lorsque ce ratio est appliqué.

Cependant lorsque les compositions de la MG de P1G7,7-0,5Na54 et celle de P1P7,7-0,5Na54 sont comparées, elles sont équivalentes alors que la Rc à 48h de P1P7,7-0,5Na54 est significativement supérieure (+21,6%). S'agissant du L/S = 0,75, le Si/Al des géopolymères synthétisés avec P7,7 et G7,7 est équivalent ; en revanche les autres ratios sont inférieurs lorsque l'on utilise G7,7. À partir de ces constats, il semble difficile de dire que la différence de Rc lors de l'utilisation de P7,7 ou G7,7 est due à la composition de la matrice générale. Il faudra plutôt se focaliser sur la porosité et la texture de celle-ci pour l'expliquer ainsi que sur la nature, la taille et la distribution des particules ayant partiellement ou pas réagi.

IV.3 Influence du ratio massique bille:poudre (B:P) lors de l'activation mécano-chimique sur la géopolymérisation

Pour l'étude de l'influence du ratio massique bille:poudre (B:P) sur les performances mécaniques des géopolymères, les précurseurs P7,7-240, P11-240 et P15-240 ont été géopolymérisés avec Na54 et un L/S = 0,5 afin d'avoir une idée de la limite haute des résistances en compression qu'il est possible d'atteindre. La Figure IV-38 montre que la Rc à 28j augmente avec le ratio B:P appliqué lors de l'activation mécano-chimique des précurseurs. La Rc_{28j} augmente de 15% lorsque que le B:P passe de 7,7 à 11 et de 8% entre 11 et 15 pour atteindre la Rc à 28j la plus élevée présentée dans cette thèse pour une pâte de géopolymère, à savoir 126,1 MPa. On remarque que la dispersion des mesures diminue lorsque le B:P est égal à 15, peut-être parce que la taille des particules agglomérées est plus homogène dans ce type de condition. Par ailleurs, il est important de rappeler que le taux de phase amorphe dans

les précurseurs n'évolue pas suffisamment en fonction du B:P pour expliquer cette évolution des performances mécaniques, 62% pour P7,7 et 66% pour P11 et P15 d'après la méthode CDC. La Figure IV-39 montre une diminution de la porosité totale évaluée par la porosimétrie par intrusion de mercure (porosité passant de 23,3% à 20,9%) lorsque le B:P augmente de 7,7 à 11 pouvant expliquer en partie l'augmentation des performances mécaniques. En revanche l'augmentation de la Rc entre 11 et 15 s'explique plus difficilement. On remarque une augmentation de la proportion des pores dont le diamètre mesure entre 50 et 10 000 nm, c'est également le cas de la gamme [10-50 nm] lors du passage à un B:P égal à 15. L'évolution de la distribution porale entre P1P11 et P1P15-0,5Na54, présentée dans la Figure IV-39 ne semble pas suffisante pour expliquer l'augmentation des performances mécaniques entre ces deux formulations. Cependant les courbes d'intrusion du mercure en fonction du diamètre des pores donnent de nouvelles informations : effectivement, la Figure IV-40 montre que la descente de la courbe de P1P15-0,5Na54 débute à peine lorsque la limite de l'appareil est atteinte (à gauche du graphique, pour des diamètres de pore de 3 nm) alors que celles de P1P11 et P1P7,7-0,5Na54 semblent bien avancées. Il pourrait donc y avoir une quantité plus importante de pores dont le diamètre serait inférieur à 3 nm dans P1P15-0,5Na54. Cependant cette fraction n'est pas mesurable par l'appareil utilisé, par conséquent le diamètre moyen des pores calculé pour P1P15-0,5Na54 n'est pas inférieur à celui de P1P11-0,5Na54 et P1P7,7-0,5Na54, respectivement 7,7, 7,4 et 7,5 nm.

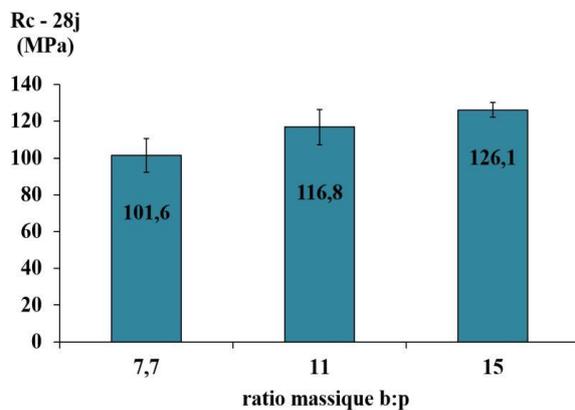


Figure IV-38: Résistance en compression à 28 jours des géopolymères P1AV850PX-0,5Na54 avec X le ratio massique B:P avec lequel le précurseur (AV850) a été activé mécano-chimiquement pendant 240 minutes.

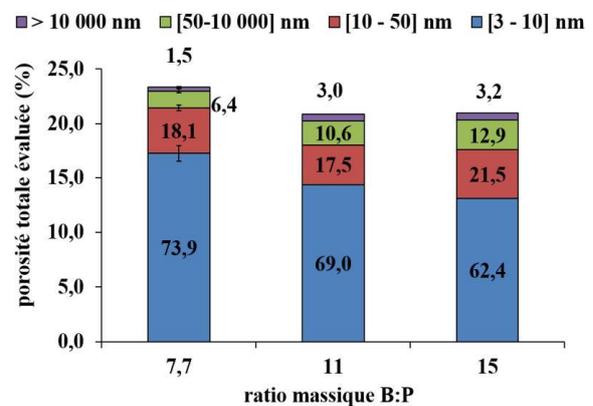


Figure IV-39: Distribution de la taille des pores des géopolymères P1AV850PX-0,5Na54 en fonction du ratio massique B:P du précurseur.

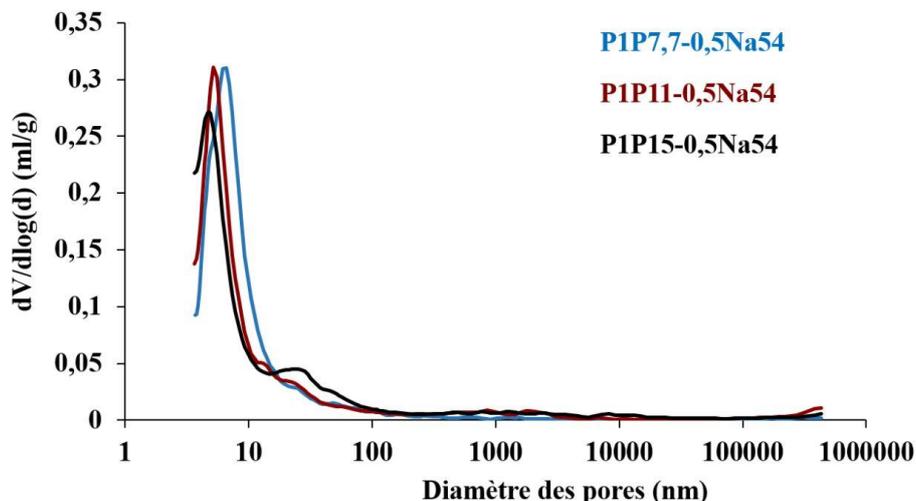


Figure IV-40: Courbe du volume de mercure introduit en fonction du diamètre des pores des géopolymères P1PX-0,5Na54 avec X le ratio massique B:P utilisé lors de l'activation mécano-chimique d'1AV850.

Les diffractogrammes présentés sur la Figure IV-41 ne présentent pas de différences flagrantes si ce n'est l'intensité du pic de la calcite à $34^\circ 2\theta$ ainsi que celles des pics du quartz qui semblent diminuer avec l'augmentation du B:P.

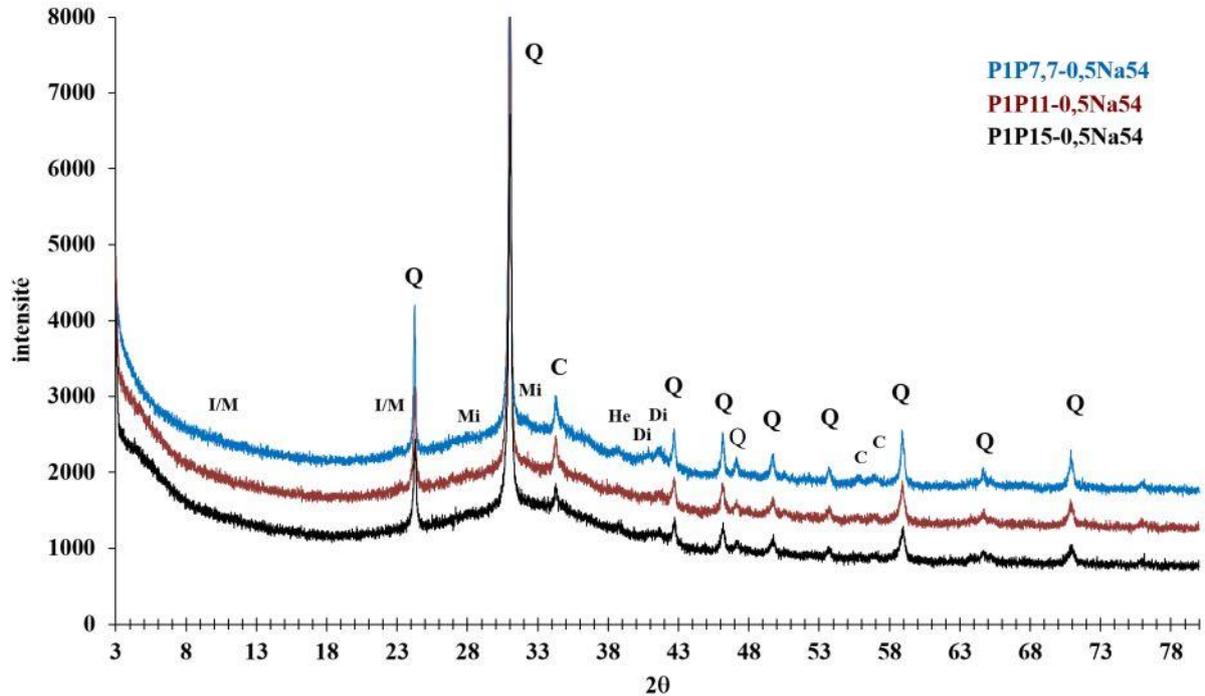


Figure IV-41: Diffractogrammes de P1PX-0,5Na54 où X représente le ratio massique B:P avec lequel IAV850 a été activé mécanochimiquement pendant 240 minutes. C : calcite ; Di : diopside ; He : hématite ; I/M : illite/muscovite ; Mi : microcline et Q : quartz.

Ce constat pourrait expliquer l'augmentation des Rc puisque la quantité de quartz quantifiée dans les précurseurs est la même dans P11 et P15, la diminution de l'intensité des pics du quartz serait donc due à la diminution de la taille des cristallites. Si la taille des cristallites diminue suite à leur fractionnement plus important lorsque l'on augmente le B:P alors leur nombre augmente et le nombre d'obstacle à la propagation des fissures aussi. Ainsi le géopolymère serait renforcé et plus résistant à la rupture avec un précurseur plus intensément broyé (B:P = 15).

Dans la Figure IV-42, les spectres d'absorbances des pâtes de géopolymère en fonction du B:P ne présentent pas de différences importantes. On voit toutefois que l'intensité de la bande ν -Si-O-T (T = Si ou Al) à 1023 cm^{-1} est plus faible pour les B:P égaux à 11 et 15. Cette diminution pourrait être liée à une quantité moins importante de « gel » ou plutôt de matrice géopolymérique (MG) et par conséquent une proportion plus importante des PRP. On identifie aussi une intensité moins importante de la bande à 1424 cm^{-1} correspondant à la liaison ν -C-O de la calcite confirmant la diminution de la quantité de calcite mise en évidence par le diffractogramme de P1P15-0,5Na54.

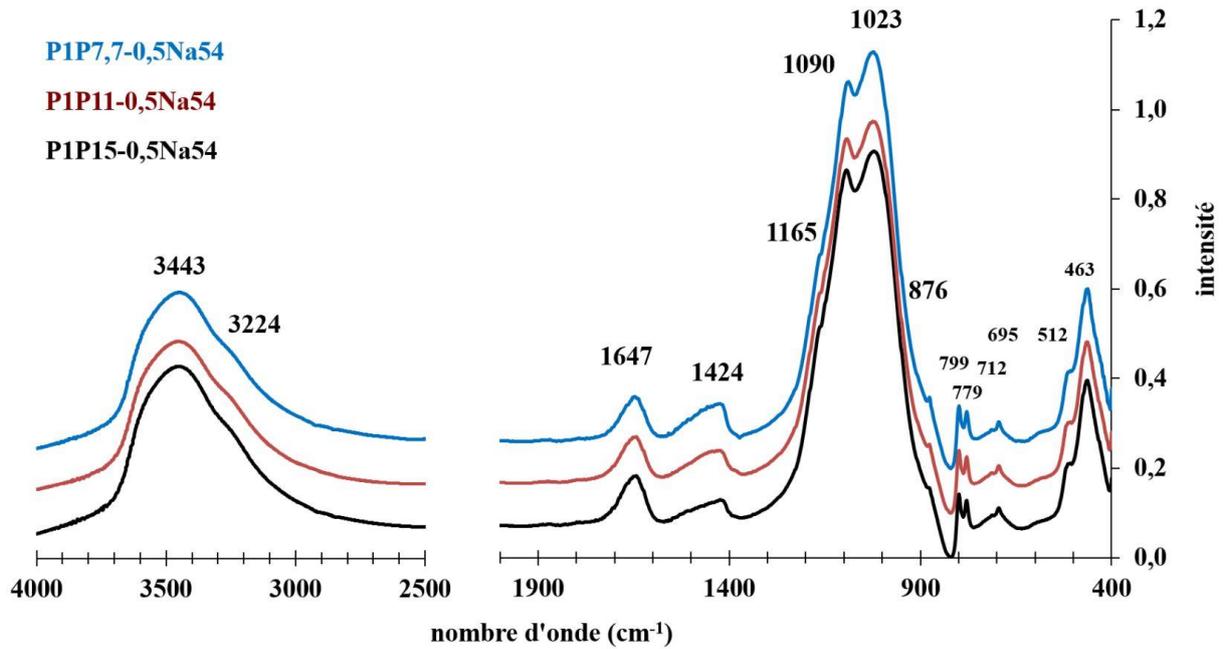


Figure IV-42: Spectres d'absorbance de PIPX-0,5Na54 où X représente le ratio massique B:P avec lequel IAV850 a été activé mécano-chimiquement pendant 240 minutes.

La

Figure IV-43: Analyse thermogravimétrique (TGA) et sa dérivée (DTG) des pâtes de géopolymère PIPX-0,5Na54 où X représente le ratio massique B:P avec lequel IAV850 a été activé mécano-chimiquement pendant 240 minutes.

montre que thermiquement il y a une vraie évolution entre les géopolymères synthétisés avec P7,7 et ceux avec P11 et P15 dont l'allure des courbes ATG et DTG sont similaires.

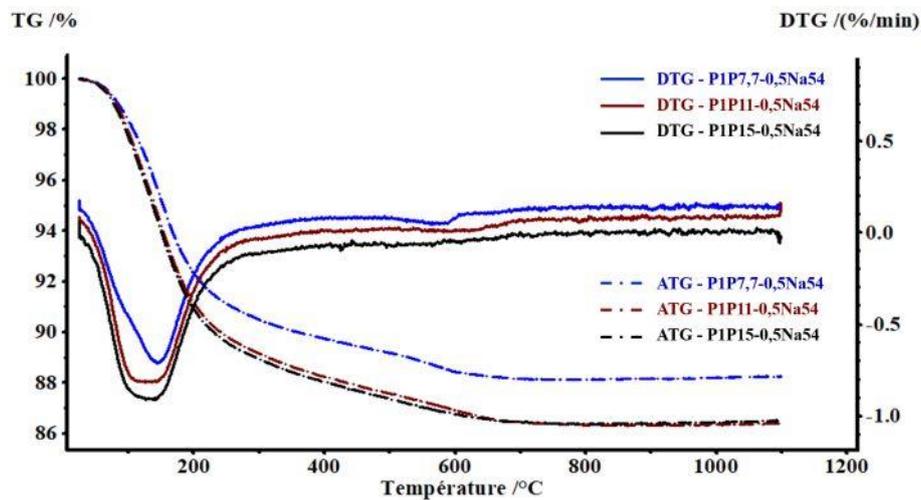


Figure IV-43: Analyse thermogravimétrique (TGA) et sa dérivée (DTG) des pâtes de géopolymère PIPX-0,5Na54 où X représente le ratio massique B:P avec lequel IAV850 a été activé mécano-chimiquement pendant 240 minutes.

On peut aussi observer deux pertes de masses (PM), la première avant 200°C et la seconde aux alentours de 610°C. Pour PIP11-0,5Na54, la première PM débute vraiment à 100°C et s'étend jusqu'à 200°C tandis que la seconde, centrée à 650°C s'estompe vis-à-vis de celle de PIP7,7-0,5Na54. Pour PIP15-0,5Na54, la PM1 est plus importante que pour son équivalent synthétisé avec P11, -2,29% d'après le Tableau IV-22. La seconde PM (entre 300 et 800°C) est plus faible et ne permet pas de discerner clairement de « palier » sur la DTG (Figure IV-43).

Tableau IV-22: Perte de masse enregistrée en fonction de la température des pâtes de géopolymère P1PX-0,5Na54 où X représente le ratio massique B:P avec lequel IAV850 a été activé mécano-chimiquement pendant 240 minutes.

	[20-100[[100-300[[300-800[[800-1098[PM _{TOT} (%)
P1P7,7-0,5Na54	-1,65	-7,85	-2,37	+0,12	-11,75
P1P11-0,5Na54	-2,10	-8,73	-2,84	+0,08	-13,59
P1P15-0,5Na54	-2,29	-8,75	-2,56	+0,10	-13,50

Les courbes DSC de ces géopolymères présentées sur la Figure IV-44 n'apporte pas d'élément nouveaux si ce n'est que le premier pic endothermique et atteint plus rapidement pour P1P11-0,5Na54 et P1P15-0,5Na54, 112,2°C et 111,7°C respectivement.

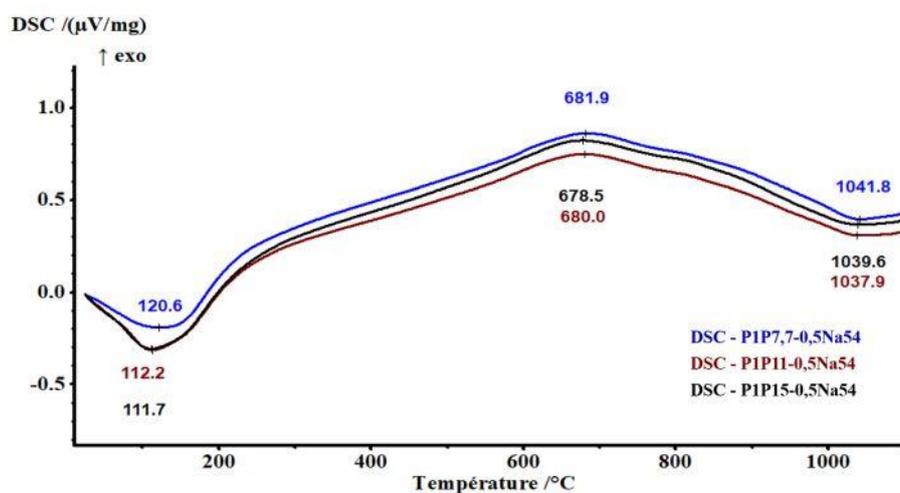


Figure IV-44: Courbes de calorimétrie différentielle à balayage des pâtes de géopolymère P1PX-0,5Na54 où X représente le ratio massique B:P avec lequel IAV850 a été activé mécano-chimiquement pendant 240 minutes.

Ce constat concernant la première perte de masse peut être expliqué par la macroporosité du géopolymère, qui semble plus importante dans P15 et P11 vis-à-vis de P7,7. Effectivement, on a vu précédemment grâce aux mesures réalisées par la méthode PIM que les fractions porales [50–10 000 nm] et < 10 000 nm augmentent en fonction du B:P (Figure IV-39). On rappelle, que les échantillons analysés par ATG et DSC sont broyés à 32μm, par conséquent la microstructure n'est probablement pas tout à fait la même. La seconde perte de masse mesurée entre 100 et 300°C a priori due à la perte de l'eau chimiquement liée augmente entre P7,7 et P11 mais n'évolue plus après. La perte de masse liée à la déshydroxylation et à la décarbonatation entre 300 et 800°C augmente pour P11 puis diminue pour P15. Cette diminution pour P15 peut être due à la quantité de calcite moins importante. L'absence de saut sur la DTG de P1P15-0,5Na54 pourrait s'expliquer par une matrice générale plus homogène et cohérente ou du moins une moins grande hétérogénéité des phases présentes dans le géopolymère.

L'hypothèse permettant d'expliquer l'augmentation de la Rc à 28j lorsque le B:P augmente est la suivante. Quand le ratio massique B:P augmente, la taille des particules augmente également, comme les images MEB du chapitre III l'ont montré (voir Figure III-25 : il y a agrégation importante des particules accompagnée d'une fragmentation et diminution de la taille des phases plus dures comme le quartz et les feldspaths). Par conséquent les PRP présentes dans le géopolymère à l'issue du durcissement seraient plus volumineuses. Cette hypothèse pourrait être vérifiée ultérieurement en réalisant des mesures de nano-indentation sur les différentes phases observées au MEB. Si la dureté des PRP est supérieure à celle de la MG (matrice géopolymérique ou « gel »), alors cette hypothèse sera vérifiée.

Cette partie a donc permis de montrer que lorsque l'activation mécano-chimique du précurseur est réalisée avec un ratio massique B:P égal à 15, le géopolymère synthétisé avec ce précurseur obtient la meilleure résistance en compression à 28j (126 MPa). Cependant la préparation d'un tel précurseur est plus chronophage que la préparation d'AV850P7,7, puisque que la quantité de poudre activée mécano-chimiquement à chaque session de broyage planétaire est plus faible, c'est pourquoi le précurseur réactif qui sera utilisé dans les prochaines études sera AV850P7,7-240.

IV.4 Influence du type de solution alcaline (Na54-Na59-K67)

IV.4.1 Cas des précurseurs présentant une réactivité importante (AV850P7,7-240)

Cette partie est dédiée à l'étude du type de solution silicatée alcaline utilisée lors de la synthèse. L'objectif est de se rapprocher des matériaux pouvant être fabriqués à l'échelle industrielle. Les solutions de silicate de potassium K67 ($K_2O/SiO_2 = 0,67$) et de silicate de sodium Na59 ($Na_2O/SiO_2 = 0,59$) vont être comparées à la solution Na54 ($Na_2O/SiO_2 = 0,54$) fabriquée au laboratoire. Le précurseur géopolymérisé dans un premier temps sera AV850P7,7, précurseur réactif (62% de phase amorphe). Afin de maximiser les performances mécaniques et de diminuer au maximum les coûts de fabrication des pâtes de géopolymères, le L/S appliqué est le plus faible possible tout en conservant une ouvrabilité satisfaisante, c'est-à-dire que le mélange à l'état frais doit couler. La viscosité de K67 étant beaucoup moins grande que celle de Na59, 20 mPa.s contre 4550 mPa.s, le L/S appliqué lors de l'utilisation de K67 a pu être diminué à 0,5. Lors de l'utilisation de Na59, le L/S ne peut descendre en dessous de 0,75 sans une diminution remarquable préjudiciable de l'ouvrabilité de la pâte.

La Figure IV-45 montre que lors de la synthèse d'AV850P7,7 avec Na59 et un L/S égal à 0,75, la Rc à 28 jours augmente peu, environ 4% lorsqu'on la compare avec celle de son homologue synthétisé avec Na54.

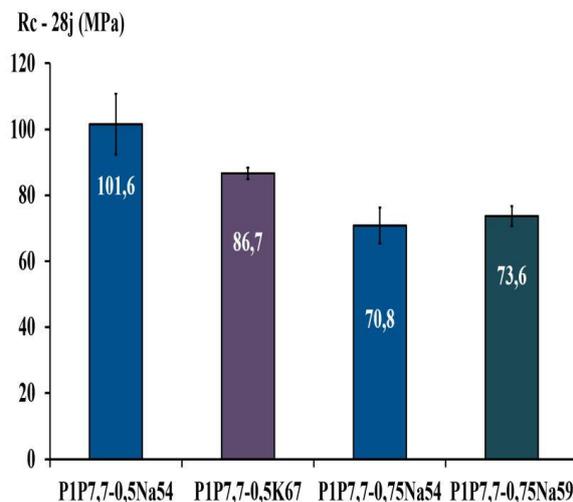


Figure IV-45: Résistance en compression à 28 jours des géopolymères P1P7,7-XY avec X le ratio massique L/S et Y la solution utilisée pour la synthèse.

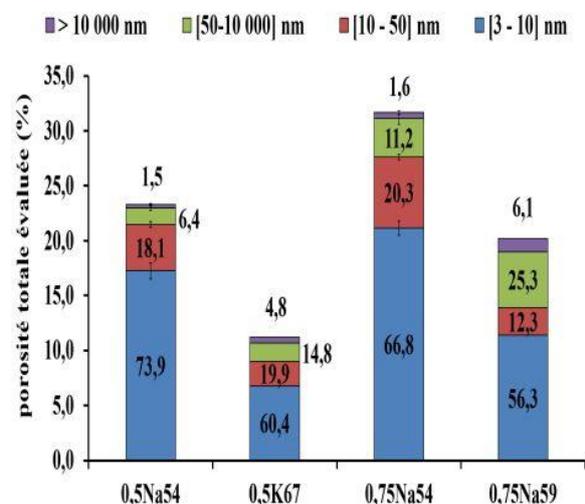


Figure IV-46: Distribution de la taille des pores des géopolymères P1P7,7-XY avec X le ratio massique L/S et Y la solution utilisée pour la synthèse.

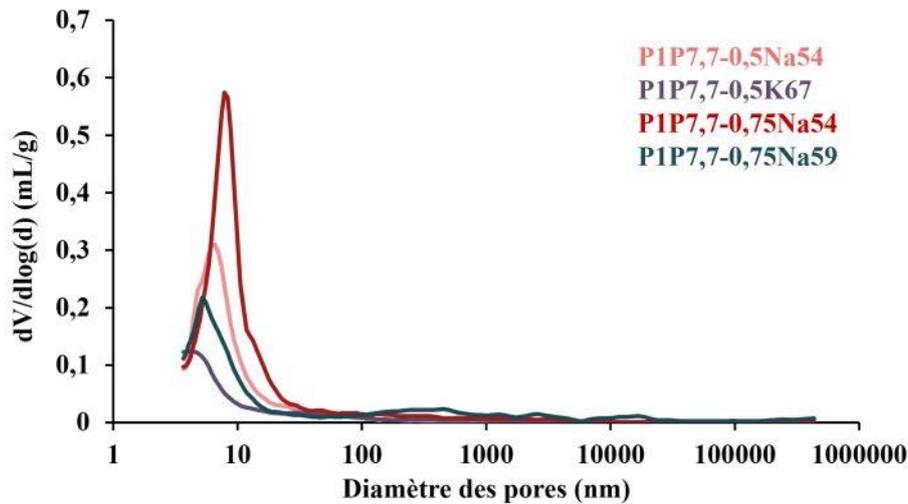


Figure IV-47: Courbe du volume de mercure introduit en fonction du diamètre des pores des géopolymères P1P7,7-XY avec X le ratio massique L/S et Y la solution utilisée pour la synthèse.

Pour un L/S égal, on relève sur la Figure IV-46 une porosité totale évaluée nettement moins élevée lorsque l'on utilise Na59, 20,2% contre 31,7% lorsque l'on géopolymérise avec Na54. De plus la distribution porale est différente puisque la fraction des pores dont le diamètre est supérieur à 10 000 nm augmente. C'est également le cas de la fraction [50–10 000 nm]. Ces variations peuvent être attribuées à la viscosité plus importante de Na59. En effet, pour un temps de vibration égal, la macroporosité est moins bien éliminée quand on utilise Na59 plutôt que Na54. En revanche les fractions [10-50 nm] et [3-10 nm] diminuent. Par ailleurs, la concentration en Na de Na59 est supérieure celle de Na54, les conditions sont donc plus alcaline et propice à la dissolution des particules de précurseur, et donc la quantité de matrice géopolymérique doit être supérieure lorsque l'on utilise Na59. D'autre part, cette matrice géopolymérique est constituée de pore d'un diamètre situé entre 3 et 50 nm. Or on peut observer sur la Figure IV-47 que la courbe de P1P7,7-0,75Na59 est loin d'être achevée à 3 nm et donc il y a une grande partie du partie du réseau poreux qui n'a pas été exploré alors que la partie inexplorée de la courbe de P1P7,7-0,75Na54 semble bien plus faible. Ainsi la matrice géopolymérique avec la solution Na59 plus alcaline semble plus abondante et avec une porosité plus fine, qui pourrait expliquer une meilleure résistance mécanique du géopolymère in fine.

Les diffractogrammes exposés sur la Figure IV-48 ne montrent pas de différence claires hormis l'intensité des pics du quartz qui est plus élevée pour P1P7,7-0,75Na59. Si les pics du quartz sont mieux définis en DRX, les cristallites du quartz sont peut-être moins enrobés dans les PRP mais plus dans la matrice géopolymérique ce qui ferait sens compte tenu de l'alcalinité supérieure de Na59. Cette hypothèse peut être validée par la comparaisons des spectres d'absorbances de P1P7,7-0,75Na54 et Na59 normalisés sur la bandes ν -Si-O-Si attribuée au quartz à 1086 cm^{-1} . Effectivement, on constate sur la Figure IV-49 que la bandes à 1020 cm^{-1} attribuée à la liaison Si-O-T (T = Si ou Al) est plus intense lors de l'utilisation de Na59, ce qui sous-entend que la quantité de matrice géopolymérique serait a priori plus importante dans P1P7,7-0,75Na59. Il y aurait plus de matrice avec la solution Na59, donc plus de quartz possiblement enrobé par la matrice et donc plus détectable en DRX.

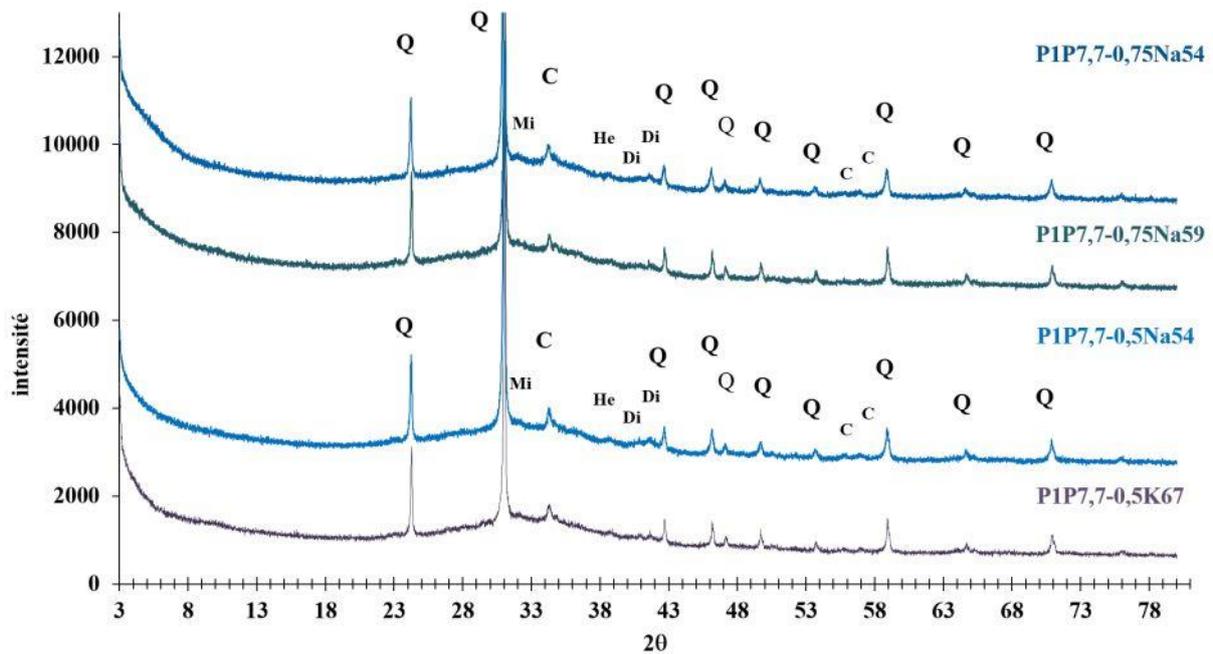


Figure IV-48: Diffractogrammes des pâtes de géopolymères P1P7,7-XY avec X le ratio massique L/S et Y la solution utilisée pour la synthèse. C : calcite ; Di : diopside ; He : hématite ; I/M : illite/muscovite ; Mi : microcline et Q : quartz.

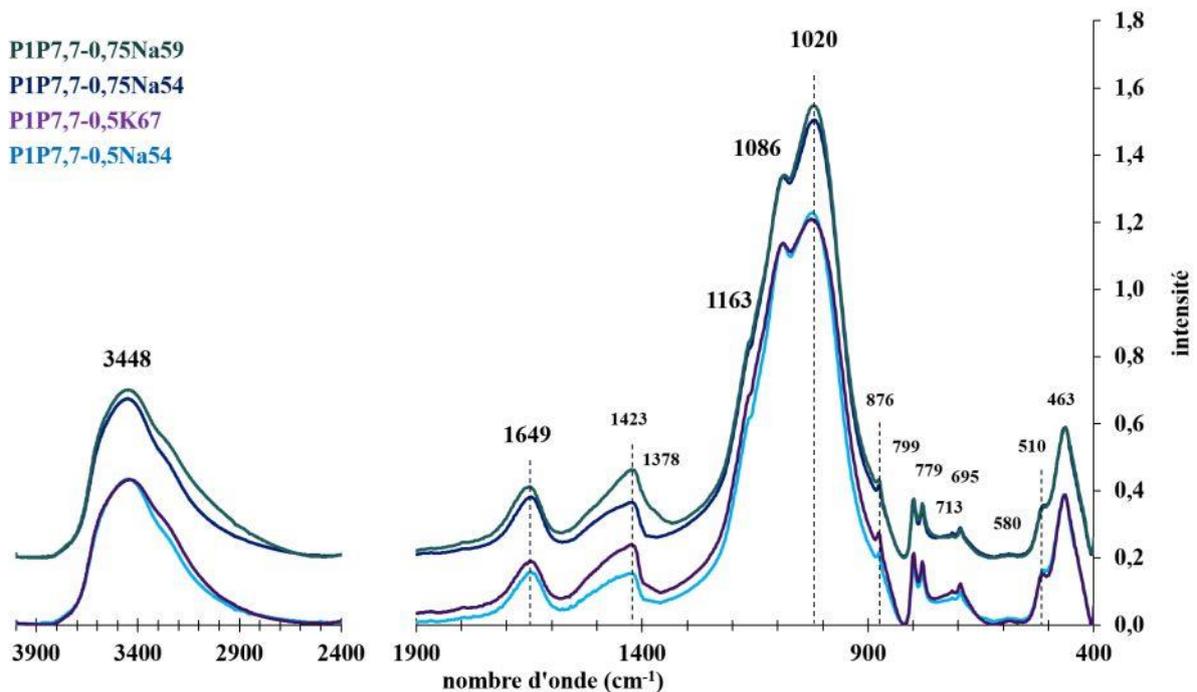


Figure IV-49: Spectres d'absorbance des pâtes de géopolymères P1P7,7-XY avec X le ratio massique L/S et Y la solution utilisée pour la synthèse.

L'utilisation de K67 engendre des changements plus marqués et difficile à interpréter. En effet on constate une diminution de la Rc à 28j d'environ 14,7% pour un L/S égal à 0,5 (Figure IV-45) cependant la porosité totale évaluée par la méthode PIM diminue de 51,72%. La Figure IV-47 montre très clairement que la totalité du réseaux poreux n'a pas été exploré pour P1P7,7-0,5K67 puisque le diamètre moyen des pores de ce géopolymère semble se situer autour de 3 nm (limite de l'appareil). La grande majorité du matériau semble donc constituée de matrice géopolymérique dense. Les particules se

seraient alors totalement dissoutes grâce à la forte alcalinité de K67 ($K_2O/SiO_2 = 0,67$). La fraction volumique de PRP faisant obstacle à la propagation des fissures serait nettement inférieure à celle de P1P7,7-0,5Na54 et donc les performances mécaniques du géopolymère fabriqué avec K67 ne dépendrait que de la porosité et des propriétés de la matrice géopolymérique. La moindre proportion de PRP irait donc dans le sens d'une diminution de la Rc.

IV.4.2 Cas des précurseurs présentant une faible réactivité (AV850G7,7-240 et G3,7-240)

IV.4.2.1 Cas du précurseur AV850G7,7-240

Cette partie est dédiée à l'étude de l'influence du type de solution lors de la synthèse de géopolymère à base de précurseurs moins réactifs comme AV850G7,7-240 (34% de phase amorphe) et AV850G3,7 (30% de phase amorphe). On compare dans un premier temps les géopolymères synthétisés avec G7,7-240 et les différentes solutions alcalines pour un L/S fixé à 0,75. La Figure IV-50 montre que les solutions alcalines commercialisées (Na59 et K67) permettent d'augmenter fortement les Rc à 48h des géopolymères fabriqués à partir de G7,7.

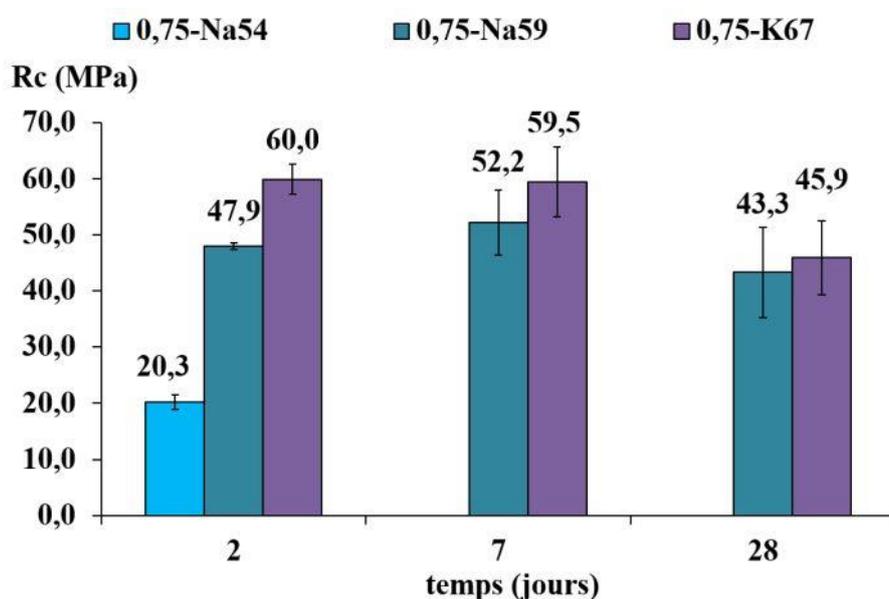


Figure IV-50: Résistance en compression en fonction du temps des géopolymères P1G7,7-0,75X avec X la solution utilisée lors de la géopolymérisation.

On observe une augmentation de la Rc_{48h} de 136% pour Na59 et 196% pour K67. Après 7j, la Rc augmente d'environ 9% pour Na59 cependant la dispersion des mesures s'accroît. Le même constat concernant la dispersion des mesures à 7j peut être fait pour K67, en revanche la Rc n'évolue pas. Une chute importante des Rc peut être constatée à 28j, -17% et -23% pour Na59 et K67 respectivement. Même si les performances mécaniques sont globalement plus élevées, il semblerait que la structure des géopolymères synthétisés avec G7,7 et les solutions commercialisées ne conserve pas sa résistance mécanique dans le temps. Les réactions de géopolymérisation se poursuivant au cours du temps, semblent engendrer des géopolymères aux propriétés mécaniques qui diminuent avec le temps.

Les diffractogrammes de la Figure IV-51 n'affichent pas de différences significatives concernant l'intensité de la bosse d'amorphe. Les pics d'I/M sont toujours présents lorsque le géopolymère est synthétisé avec Na59 et K67 même si les pics paraissent un peu plus fins (10° , 20° et $22^\circ 2\theta$).

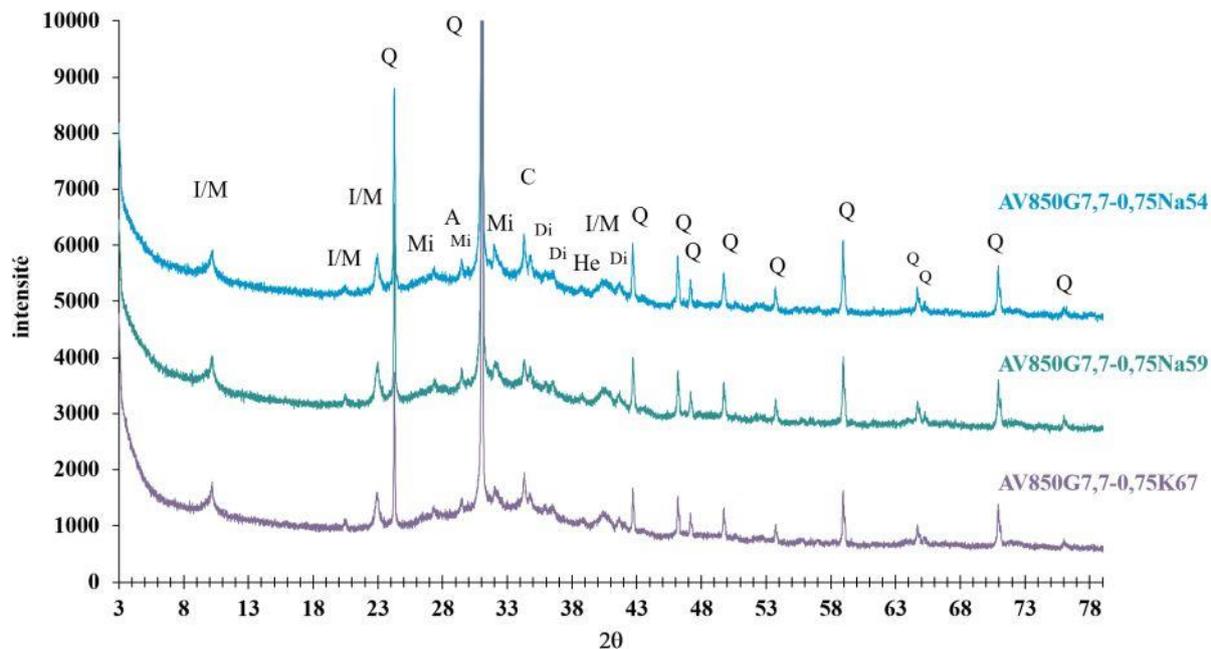


Figure IV-51: Diffractogrammes des pâtes de géopolymères P1G7,7-0,75X avec X la solution utilisée pour la synthèse. C : calcite ; Di : diopside ; He : hématite ; I/M : illite/muscovite ; Mi : microcline et Q : quartz.

Les spectres d'absorbances présentés sur la Figure IV-52 sont normalisés sur l'intensité de la bande à 777 cm^{-1} attribuée à la liaison $\delta\text{-Si-O}$ du quartz. On observe un léger décalage de la bande $\nu\text{-Si-O-T}$ ($T = \text{Si}$ ou Al) de 1018 cm^{-1} pour Na54 à 1025 cm^{-1} pour Na59 et K67. On note également une augmentation de l'intensité de cette bande en fonction du type de solution et quelle atteint un maximum pour K67, solution silicatée la plus alcaline. Cette observation valide l'hypothèse d'une meilleure dissolution du précurseur lorsque l'on utilise les solutions les plus alcalines. En revanche, les bandes à 3446 et 1649 cm^{-1} attribuées respectivement aux liaisons $\nu\text{-OH}$ et $\delta\text{-OH}$ sont moins intenses pour K67, ce qui est cohérent puisqu'il a été précédemment énoncé que la porosité des géopolymères est moins importante lorsqu'ils sont synthétisés avec une solution de silicate de potassium (voir Figure IV-46). Si la porosité totale est plus faible, la quantité d'eau pouvant s'y trouver, physiquement ou chimiquement liée diminue également. Enfin la bande d'absorption de la liaison $\nu\text{-C-O}$ de la calcite à 1418 cm^{-1} est plus intense lorsque l'on utilise Na59 et K67. La cristallisation de calcite dépend de la quantité de CaO pouvant se carbonater. Si on part du principe que le calcium est présent dans la matrice géopolymérique ou dans la porosité, il a fallu qu'il soit préalablement libéré des particules de précurseur. La quantité de calcite formée pourrait donc dépendre du taux de dissolution du précurseur et de l'alcalinité des solutions.

PIG7,7-0,75K67
 PIG7,7-0,75Na59
 PIG7,7-0,75Na54

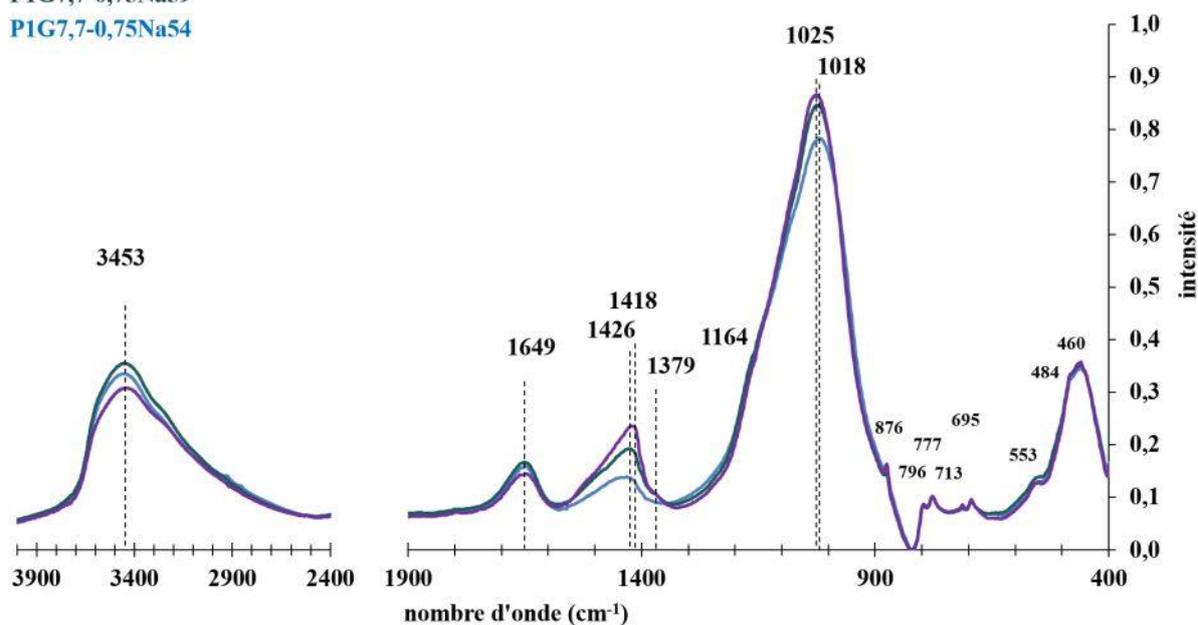


Figure IV-52: Spectres d'absorbance des pâtes de géopolymères PIG7,7-XY avec X le ratio massique L/S et Y la solution utilisée pour la synthèse.

L'analyse d'images MEB débute par la comparaison de Na59 (Figure IV-53 (a) et (b)) avec Na54 dont les images ont déjà été présentées sur les Figure IV-32 (c) et (f).

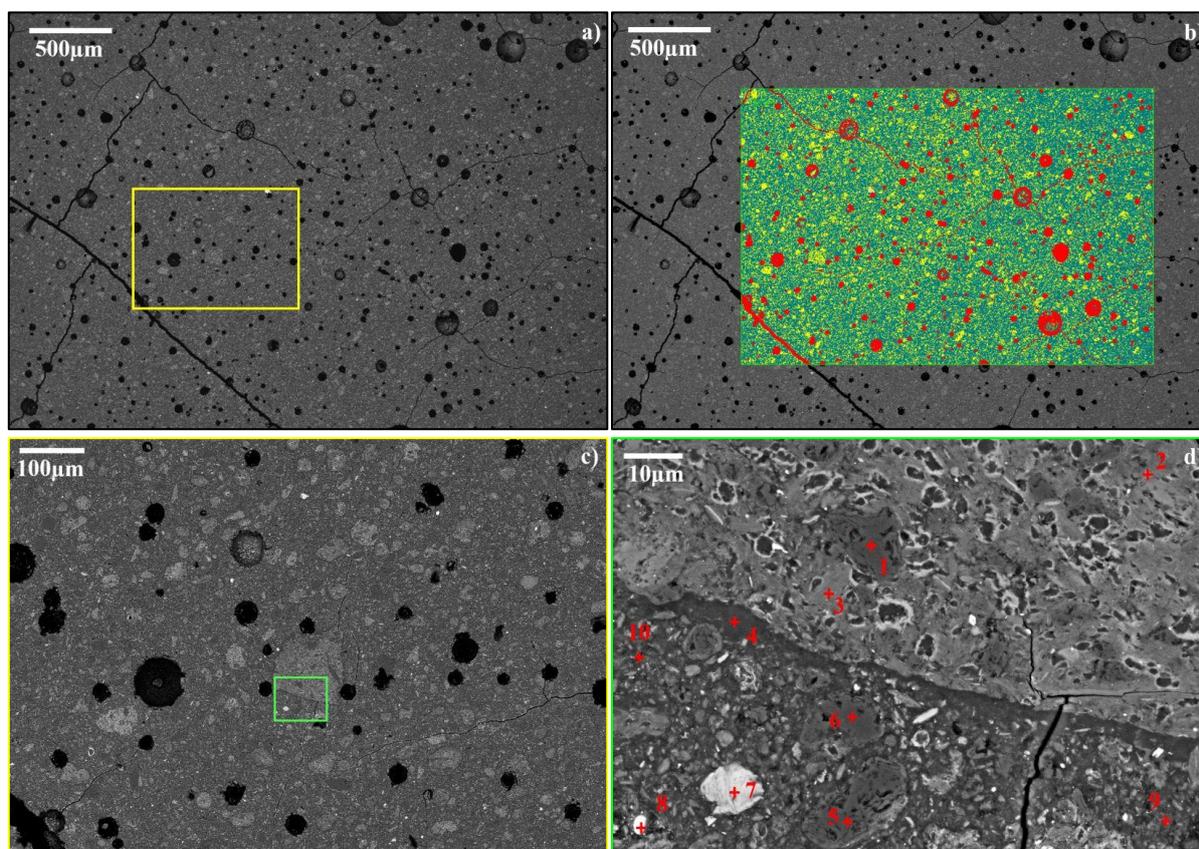


Figure IV-53: Observation au MEB (BSE) du PIG7,7-0,75Na59 à différents grossissements. a) ($\times 27$); b) traitement de l'image (a) en fonction des nuances de gris (jaune : particules, vert : matrice générale et rouge : porosité et fissures); c) vue zoomée ($\times 100$) du cadre jaune dans (a) et d) vue zoomée ($\times 1\ 000$) du cadre vert dans (c).

La Figure IV-54 permet de constater que les fractions surfaciques de la matrice géopolymérique de ces géopolymères sont équivalentes, 68,8% dans Na54 contre 69,6% dans Na59. La fraction surfacique attribuée aux PRP est légèrement inférieure dans Na59, 23,3% tandis que celle de Na54 est égale à 26%. Cette observation supporte l'hypothèse d'une meilleure dissolution du précurseur lorsque l'on utilise Na59. A contrario, la fraction surfacique de la porosité augmente clairement lorsque Na59 est utilisée, +79,5% sur la Figure IV-54. On rappelle que la majeure partie des pores observés à cette échelle est de l'air occlus et que la taille des bulles et leur nombre dépend de la viscosité de la pâte à l'état frais et du temps de vibration. Na59 étant la solution alcaline silicatée la plus visqueuse il est de cohérent de constater que P1G7,7-0,75Na59 possède la fraction surfacique attribuée à la porosité, la plus élevée (7,9%).

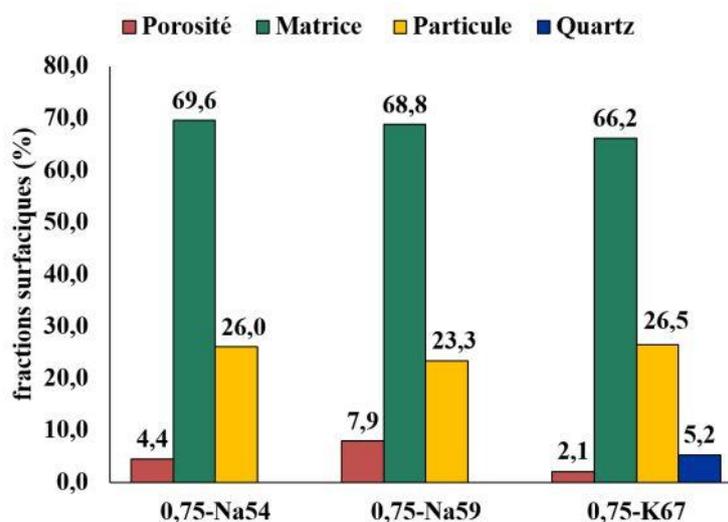


Figure IV-54: Fractions surfaciques des différentes phases présentes dans P1G7,7-0,75X avec X correspondant au type de solution silicatée alcaline utilisée pour la synthèse.

La Figure IV-53 (c) propose une vue zoomée de P1G7,7-0,75Na59. Le diamètre des PRP s'étend de 20 à environ 100 µm. La Figure IV-53 (d) montre l'interface entre une PRP d'environ 100 µm de diamètre et la matrice géopolymérique. Le **Erreur ! Référence non valide pour un signet.** montre, grâce aux points d'analyse n°2 et 3 que cet particule correspond bien à une PRP compte tenu de la quantité de Na détectée sur ces points (≈ 2,83 at%), indiquant que la particule d'illite/muscovite a partiellement réagi avec Na59.

Tableau IV-23: Composition élémentaire (at %) des différentes phases de la Figure IV-53 (d).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Si	33,33	16,88	16,75	21,38	33,33	33,33	10,51	3,86	19,96	17,86
Al	0,00	13,28	12,29	6,93	0,00	0,00	15,57	2,46	9,53	9,03
Fe	0,00	2,22	3,23	0,76	0,00	0,00	8,95	0,38	1,57	2,78
Ca	0,00	0,58	0,48	2,41	0,00	0,00	0,45	0,44	1,59	2,70
Mg	0,00	0,78	0,96	0,32	0,00	0,00	2,44	0,23	0,63	0,60
K	0,00	3,55	3,65	2,27	0,00	0,00	2,82	0,61	2,65	2,36
Na	0,00	2,85	2,80	5,44	0,00	0,00	1,10	3,02	3,18	4,43
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,50
O	66,67	60,06	58,17	60,50	66,67	66,67	58,17	54,26	60,90	59,74
S	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	5,24	0,00	0,00
Ba	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	29,50	0,00	0,00

De plus, le durcissement de cette PRP est prouvé pas l'entrée de la fissure à l'intérieure. Les nombreux obstacles comme les particules de quartz (point n°1) présentes à l'intérieure de cette PRP semblent

détourner le trajet de la fissure et stoppe même sa progression. Il ne serait pas étonnant d'imaginer des différences de dureté à l'intérieur de cette PRP en fonction du taux d'avancée de réaction en plus des différentes phases emprisonnés à l'intérieure.

La composition de la matrice géopolymérique générale est obtenue avec les points d'analyse n°9 et 10. La quantité de Na semble hétérogène et dépend de l'environnement du point d'analyse, 3,18 at% et 4,43 at% pour les points n°9 et 10 respectivement. En revanche, le ratio Si/Al est égal à 2,0 pour ces deux points comme indiqué le Tableau IV-24.

Tableau IV-24: Ratios élémentaires des différentes phases de la Figure IV-53 d). MG : matrice géopolymérique ; M : somme de Na et K ; NRP : particule n'ayant pas réagi ; PRP : particule partiellement réagi ; Q : quartz ; Tot : somme de Na, K, Fe, Ca et Mg.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Si/Al	-	1,26	1,36	3,08	-	-	0,67	1,57	2,10	1,98
Al/Na	-	4,65	4,39	1,27	-	-	14,10	0,81	3,00	2,04
Al/K	-	3,74	3,37	3,05	-	-	5,53	4,06	3,59	3,82
Al/M	-	2,07	1,91	0,90	-	-	3,97	0,68	1,63	1,33
Al/Tot	-	1,33	1,11	0,62	-	-	0,99	0,52	0,99	0,70
Attribution	Quartz	PRP	PRP	Interface PRP/MG	Quartz	Quartz	NRP	BaSO4	MG	MG

La composition de l'interface est donnée par le point n°4 et montre un excès de Na (5,44%), ce qui pourrait indiquer une possible accumulation de solution de Na59 à l'entrée de la particule de précurseur avant réaction. Le ratio Si/Al \approx 3,1 est bien plus élevé que dans la MG à cause d'un excès de Si. Le ratio Al/Na est plus proche de 1,0 (1,27). C'est également le cas du ratio Al/M égal à 0,90 au lieu de 1,5. L'excès de Na et de Si caractérisent l'accumulation de la solution de Na59 autour des particules comme la cartographie élémentaire de la Figure IV-26 a pu le mettre en évidence précédemment.

Concernant l'analyse des images de P1G7,7-0,75K67, la fraction surfacique de la MG est un peu plus faible que celle de Na54, 66,2% contre 69,6% et 68,8% pour Na54 et Na59 respectivement la Figure IV-54. Il est cependant nécessaire de préciser qu'il est possible de différencier les particules de quartz sur les Figure IV-55 (a) et (b) dont la fraction surfacique est égale à 5,2%. Les niveaux de gris étant semblables entre la MG et le quartz dans les autres échantillons, la fraction surfacique dédiée aux particules de quartz est comprise dans celle de la MG. Ainsi l'addition des fractions surfaciques de la MG et du quartz pour K67 atteint 71,4%. Donc la fraction surfacique de la MG dans K67, telle qu'on l'a calculée dans Na54 et Na59 est supérieure, montrant alors un taux de réaction entre le précurseur et la solution alcaline silicatée plus importante. La fraction surfacique des particules indiquée en jaune est équivalente à celle relevée pour Na54.

L'évolution la plus importante lors de l'utilisation de K67 concerne la porosité. Effectivement, compte tenu de la viscosité plus faible de K67 et du L/S appliqué élevé (0,75), le volume de bulle d'air restant piégé à l'issue de l'étape de vibration est très faible. La valeur de la fraction surfacique de la porosité chute de 52,3% vis-à-vis de celle de Na54 sur la Figure IV-54.

Le zoom de la Figure IV-55 (c) réalisé dans la zone du cadre vert affiché dans la Figure IV-55 (a), montre une quantité importante de particule de quartz (en gris foncé), directement enrobées dans la MG et non dans les PRP ou NRP. Les diamètres des PRP visibles sur la Figure IV-55 (c) s'étendent de 10 à environ 40 μm . Ces dimensions sont nettement inférieures à celles relevées sur Na54 et Na59 pouvant atteindre les 100 μm . Ces observations montrent qu'une partie plus importante des particules de précurseur a réagi avec K67 et ce pour plusieurs raisons :

- La faible viscosité facilitant le contact entre les particules de précurseur et la solution.
- Le pH plus élevé dû à la concentration de K_2O plus importante ($\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,67$) augmentant l'alcalinité de la solution.

La composition de la MG est donnée par les points d'analyse n°3 et 4 sur la Figure IV-55 (c) et le point n°4 de la Figure IV-55 (d). La présence très faible de Na, 0,3 at% en moyenne est logiquement observée contrairement à la quantité de K (15,8%). La MG possède très peu de fer, de calcium et de magnésium, respectivement 1,0 at%, 1,1 at% et 0,5 at% d'après le Tableau IV-25.

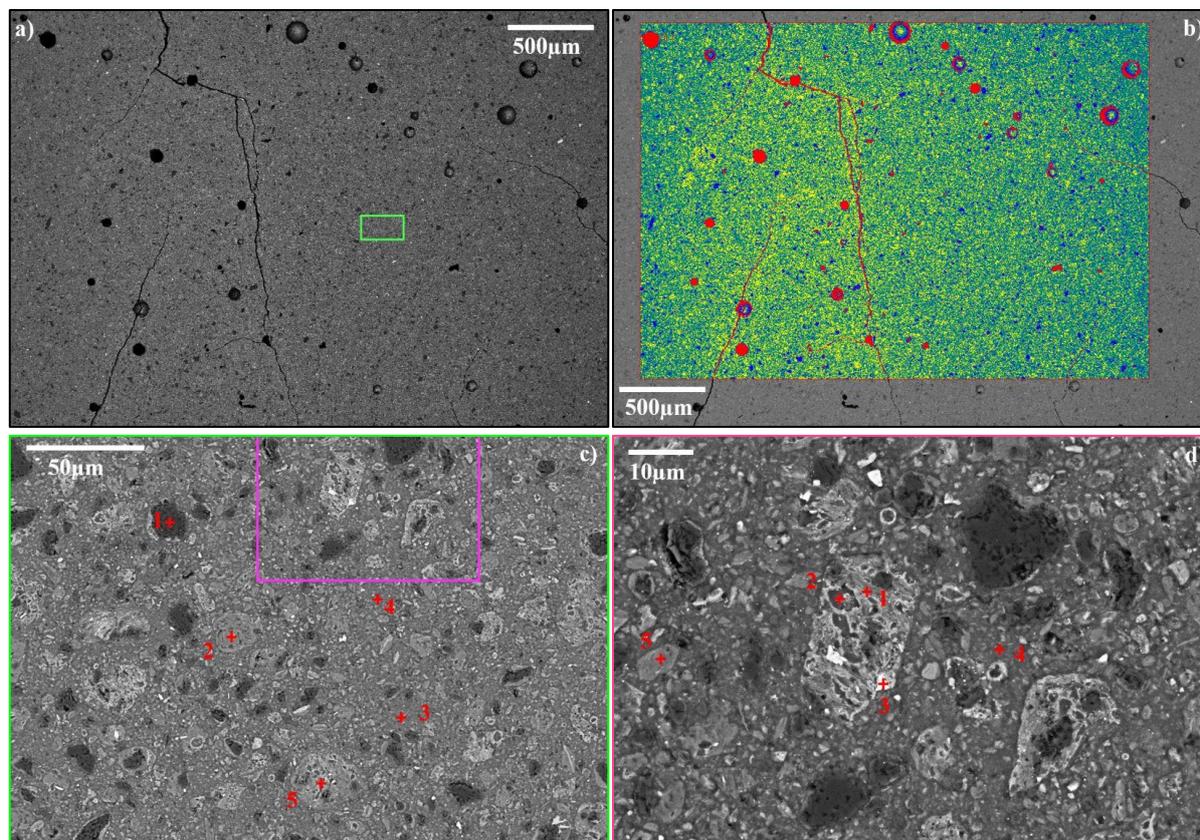


Figure IV-55: Observation au MEB (BSE) de P1G7,7-0,75K67 à différent grossissement. a) ($\times 28$); b) traitement de l'image (a) en fonction des nuances de gris (jaune : particules, bleu : quartz, vert : matrice générale et rouge : porosité et fissures); c) vue zoomée ($\times 400$) du cadre vert dans (a) et d) vue zoomée ($\times 1000$) du cadre mauve dans (c).

Tableau IV-25: Composition élémentaire (at%) des différentes phases de la Figure IV-55 (c).

	1	2	3	4	5
Si	33,33	19,60	16,31	16,37	15,95
Al	0,00	10,71	9,00	8,09	9,60
Fe	0,00	0,00	1,20	1,01	3,26
Ca	0,00	0,00	0,82	1,57	0,83
Mg	0,00	0,00	0,53	0,48	1,12
K	0,00	9,48	15,35	16,05	11,55
Na	0,00	0,14	0,30	0,31	0,27
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O	66,67	60,07	56,49	56,12	57,42

Tableau IV-26: Ratios élémentaires des différentes phases de la Figure IV-55 (c). MG : matrice géopolymérique ; M : somme de Na et K ; PRP : particule partiellement réagi ; Q : quartz ; Tot : somme de Na, K, Fe, Ca et Mg.

	1	2	3	4	5
Si/Al	-	1,83	1,81	2,02	1,66
Al/Na	-	75,00	30,06	25,83	35,02
Al/K	-	1,13	0,59	0,50	0,83
Al/M	-	1,11	0,57	0,49	0,81
Al/Tot	-	1,11	0,49	0,42	0,56
Attribution	Quartz	Microcline	MG	MG	PRP

Tableau IV-27: Composition élémentaire (at%) des différentes phases de la Figure IV-55 (d)

	1	2	3	4	5
Si	13,92	17,95	4,10	16,96	15,50
Al	14,45	7,62	3,18	8,21	12,22
Fe	3,16	1,10	0,40	0,84	2,44
Ca	0,31	1,89	0,96	0,80	0,36
Mg	1,28	0,59	0,33	0,46	0,86
K	8,19	13,29	4,13	16,02	10,42
Na	0,21	0,00	0,90	0,24	0,00
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O	58,48	57,55	53,88	56,47	58,20
S	0,00	0,00	4,59	0,00	0,00
Ba	0	0,00	27,53	0,00	0,00

Tableau IV-28: Ratios élémentaires des différentes phases de la Figure IV-55 (d). MG : matrice géopolymérique ; M : somme de Na et K ; PRP : particule partiellement réagi ; Tot : somme de Na, K, Fe, Ca et Mg.

	1	2	3	4	5
Si/Al	0,96	2,36	1,29	2,07	1,27
Al/Na	68,66	-	3,54	34,50	-
Al/K	1,77	0,57	0,77	0,51	1,17
Al/M	1,72	0,57	0,63	0,50	1,17
Al/Tot	1,10	0,45	0,47	0,45	0,87
Attribution	PRP	PRP	BaSO4	MG	PRP

Les

Tableau IV-29 Tableau IV-30 répertorient les compositions des matrices géopolymériques de P1G7,7-0,75Na54, P1G7,7-0,75Na59 et P1G7,7-0,75K67.

Tableau IV-29: Composition élémentaire moyennes (at%) des différentes matrices géopolymériques en fonction du type de solution.

	Na54	Na59	K67
Si	19,5 (± 0,4)	19,1 (± 0,7)	16,5 (± 0,3)
Al	8,6 (± 0,2)	8,9 (± 0,4)	8,4 (± 0,4)
Fe	1,2 (± 0,1)	1,7 (± 0,5)	1,0 (± 0,1)
Ca	2,1 (± 0,1)	2,0 (± 0,5)	1,1 (± 0,4)
Mg	0,6 (± 0,1)	0,6 (± 0,1)	0,5 (± 0,0)
K	2,2 (± 0,1)	2,4 (± 0,1)	15,8 (± 0,3)
Na	5,7 (± 0,1)	5,2 (± 1,1)	0,3 (± 0,0)

Ti	0,0 (\pm 0,0)	0,1 (\pm 0,2)	0,0 (\pm 0,0)
O	60,0 (\pm 0,2)	59,9 (\pm 0,5)	56,4 (\pm 0,2)

Tableau IV-30: Ratios élémentaires moyens des différentes matrices géopolymériques en fonction du type de solution.

	Na54	Na59	K67
Si/Al	2,3 (\pm 0,1)	2,1 (\pm 0,1)	2,0 (\pm 0,1)
Al/Na	1,5 (\pm 0,0)	1,8 (\pm 0,6)	30,1 (\pm 3,5)
Al/K	3,9 (\pm 0,2)	3,7 (\pm 0,3)	0,5 (\pm 0,0)
Al/M	1,1 (\pm 0,0)	1,2 (\pm 0,2)	0,5 (\pm 0,0)
Al/Tot	0,7 (\pm 0,0)	0,8 (\pm 0,1)	0,5 (\pm 0,0)

Qu'importe le type de solution utilisé pour la synthèse, le ratio Si/Al est toujours proche de 2,0. Par contre il diminue en fonction de l'alcalinité de la solution. La composition des géopolymères synthétisés avec Na54 et Na59 n'est pas très éloignée. En revanche la composition change totalement lors de l'utilisation de K67. Si la quantité d'aluminium approche celle de Na54 et Na59, celle de Si est bien inférieure, notamment à cause du ratio molaire K_2O/SiO_2 plus élevé. La quantité de potassium est clairement trop élevée puisque le ratio $Al/K = 0,5$ et $Si/K = 1,04$. Le potassium est d'ailleurs le seul cation compensateur de charge puisque les ratios Al/M et Al/Tot sont égaux au ratio Al/K. Il est normal de ne pas mesurer de Na puisque ni la solution, ni le précurseur n'en apporte, cependant il y a également très peu de Ca, de Fe et de Mg alors que ces éléments peuvent rentrer dans la composition du géopolymère lors de l'utilisation de Na54 et Na59.

Le ratio K_2O/SiO_2 est déjà très élevé mais on observe également sur les images MEB une très bonne dissolution des particules de précurseur qui ajoute alors encore du potassium à la composition de la MG. Il serait donc avisé de diminuer le ratio K_2O/SiO_2 de la solution. La solution K59 ($K_2O/SiO_2 = 0,59$) sera utilisée pour la synthèse des géopolymères impliquant l'utilisation de silicate de potassium dans le chapitre V.

IV.4.2.2 Cas du précurseur AV850G3,7-240

Cette partie est dédiée à l'étude des géopolymères synthétisés avec le précurseur à base d'argile verte, calciné et le moins réactif, AV850G3,7 présentant un taux de phase amorphe de 30%. Dans cette étude le ratio massique L/S varie pour chaque type de solution, de 0,4 à 0,75 pour Na54 et K67 puisque la viscosité de la pâte l'a permis et seulement de 0,55 à 0,75 pour Na59. Dès que l'ouvrabilité de la pâte n'a plus été confortable, le caractère thixotrope du mélange a été exploité afin de pouvoir le mettre en place dans les moules sous vibration comme expliqué dans le Chapitre II.2.5.1. Ce protocole a été utilisé pour les L/S égaux à 0,4 et 0,45 lorsque les solutions Na54 et K67 ont été utilisées et 0,55 et 0,6 lors de l'utilisation de la solution Na59. Pour chaque formules, trois éprouvettes ($\varnothing 33 \times 50$ mm) de pâtes ont été fabriquées. Leur résistance à la compression a été testée à 28 jours. Les résultats sont présentés dans la Figure IV-56.

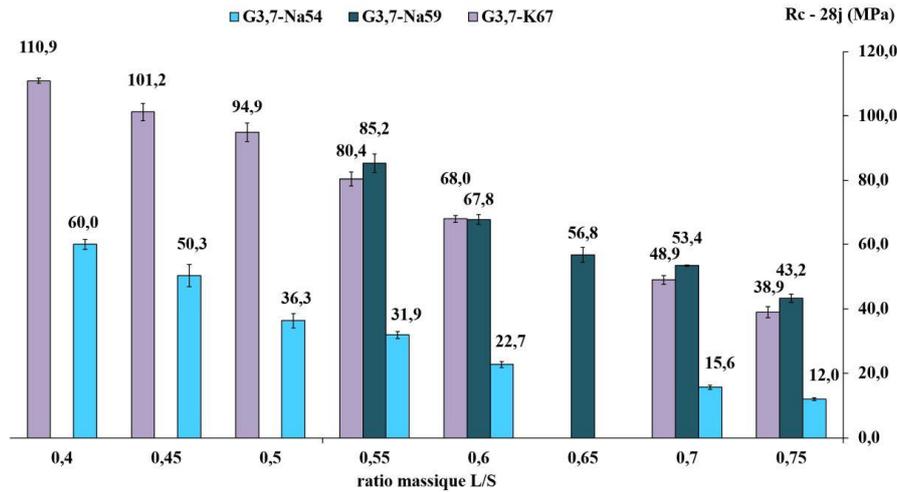


Figure IV-56: Résistance à la compression à 28j des géopolymères PIG3,7-XY où X correspond au L/S appliqué et Y à la solution alcaline silicatée utilisée.

L'un des premiers résultats marquants de cette figure concerne les performances mécaniques bien plus élevées lors de l'utilisation des solutions commercialisées (Na59 et K67) comparées à celle des géopolymères synthétisés avec la solution Na54 fabriquée au laboratoire. À noter aussi que la tendance est claire et très encourageante quelle que soit la solution utilisée, la Rc est systématiquement améliorée lorsque L/S diminue. Et cette tendance est valable quel que soit le précurseur, on le voit ici avec le précurseur broyé en giratoire, c'était le cas pour les précurseurs activés en planétaire. Ce qui est très prometteur aussi, c'est de constater qu'on peut obtenir des Rc très élevées aussi en broyant les précurseurs avec un broyeur giratoire qui se rapproche davantage de conditions industrielles. Notons d'autre part que lorsque le L/S est égal à 0,75, les Rc à 28j sont comparables que l'on utilise G3,7 ou G7,7 lors de la synthèse avec Na59, 43,2 et 43,3 MPa respectivement. En revanche lorsque la solution K67 est utilisée, toujours avec un L/S = 0,75, la Rc chute lorsque l'on passe de G7,7 à G3,7 (chute de 15,25%).

Les Figure IV-57 (a), (b) et (c) permettent d'observer que l'évolution de la Rc en fonction du L/S est plutôt linéaire lorsque la synthèse est réalisée avec K67 tandis qu'elle serait de type exponentielle lorsque les géopolymères sont synthétisés avec du silicate de sodium.

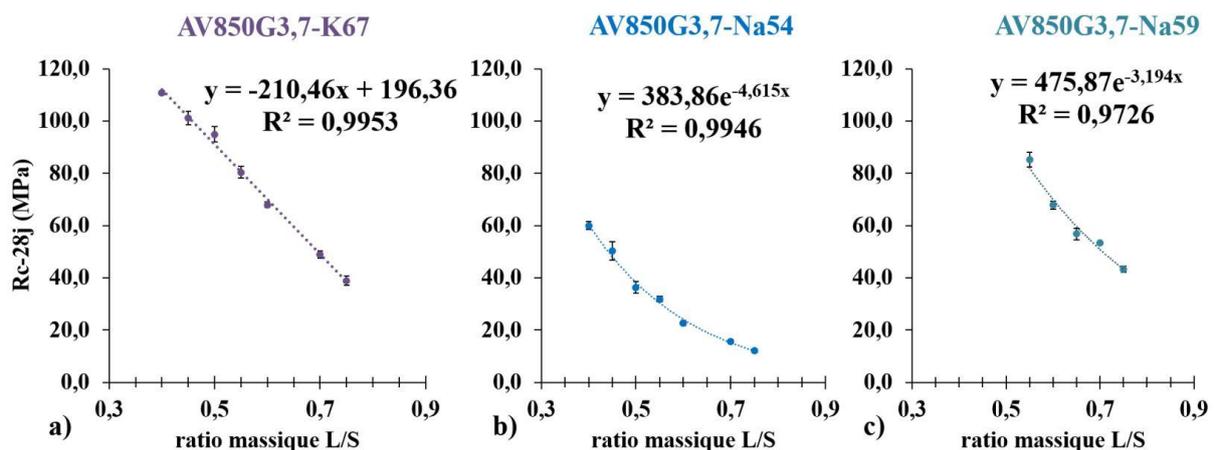


Figure IV-57: Évolution de la résistance en compression en fonction du L/S. a) PIG3,7-XK67; b) PIG3,7-XNa54 et c) PIG3,7-XNa59. X correspond au ratio massique L/S appliqué lors de la synthèse.

Par ailleurs, on constate qu'à L/S égal, la Rc_{28j} développée par les géopolymères à base de Na59 est plus élevée que celle des géopolymère à base de K67. On pourrait attribuer les valeurs plus faibles de Rc_{28j} à la moins grande proportion de PRP ou du moins à leur moins grande taille, du fait d'une attaque alcaline

plus forte et d'une dissolution plus avancée avec la solution de potassium. Il est attendu que les PRP aient un impact important sur la propagation des fissures. Avoir moins de PRP et en plus de plus petite taille crée moins d'obstacles à la propagation des fissures et donc diminue la résistance mécanique des géopolymères ainsi fabriqués, qui présentent alors une R_c plus faible. Cette hypothèse expliquerait également la raison pour laquelle à $L/S = 0,5$, les géopolymères synthétisés avec P7,7-240 (62% de phase amorphe) et K67 développe une R_{c28j} inférieure à celle obtenue avec Na54. Il est important de rappeler que des PRP de grande taille sont observées dans P1P7,7-0,5Na54, de taille parfois millimétrique. Donc si la dissolution des particules de précurseur est plus efficace avec K67, la taille des PRP obtenue à l'issue de polycondensation va diminuer, avec en conséquence la baisse de la résistance en compression. Selon cette hypothèse, il est attendu que la dureté des PRP soit supérieure à celle de la matrice géopolymérique (MG). Des essais de nano-indentation devront être menés sur ces géopolymères afin de confirmer ou non cette hypothèse.

Si l'évolution linéaire ou exponentielle est plutôt attribuée à la taille et à la quantité des PRP dans les géopolymères, c'est aussi parce que l'évolution de la porosité et de la distribution de la taille des pores ne suit pas la même tendance d'évolution. Les Figure IV-58, Figure IV-60 et Figure IV-62 permettent d'apprécier les distributions porales des géopolymères en fonction du L/S tandis que les Figure IV-59, Figure IV-61 et Figure IV-63 exposent les courbes d'intrusion du volume de mercure en fonction de la taille des diamètres d'entrée des pores.

À propos des géopolymères synthétisés à partir de K67, la Figure IV-58 permet d'observer une évolution linéaire de la proportion de pores dont le diamètre mesure entre 50 et 10 000 μm (en vert) mais seulement lorsque le L/S varie entre 0,7 et 0,5. Ce n'est donc pas suffisant pour corréliser l'évolution de la R_c à cette famille de pore. Une évolution linéaire de la porosité totale évaluée par la méthode PIM peut également être constatée, cependant cette linéarité n'est présente qu'entre des L/S égaux à 0,4 et 0,6 compris. La proportion de la gamme [3–10 nm] augmente à mesure que le L/S diminue. Cette gamme de pores est majoritaire dès que le L/S est inférieure à 0,6 compris et atteint un maximum (82,6%) pour un $L/S = 0,45$. La Figure IV-59 montre que pour des L/S bas (0,4 et 0,45), la courbe aborde à peine sa descente, une grande portion du réseau poreux inaccessible au mercure reste donc encore à explorer pour les plus faibles proportions de solution.

Pour résumer, dans un premier temps ($0,75 \geq L/S \geq 0,6$), l'augmentation de la R_{c28j} semble due à une augmentation de la portion de la gamme [3 – 10 nm] et/ou à la diminution de la gamme [50 – 10 000 nm]. Pour les $L/S \leq 0,6$, c'est la diminution de la porosité totale évaluée qui semble gouverner l'augmentation de la R_c .

Une autre chose doit être remarquée, concernant les géopolymères synthétisés avec K67. En effet, lorsque les distributions porales de 0,4 et 0,45 sont comparées, les portions de toutes les gammes de pores sont plus ou moins équivalentes exception faite de la gamme [3-10 nm] qui diminue pour le $L/S = 0,4$. Cette diminution semble responsable de la diminution de la porosité totale évaluée, ce qui signifie qu'il y a potentiellement une portion plus importante de phase possédant une très faible porosité (diamètre < 3nm) ou pas poreuse du tout. C'est-à-dire que si le L/S diminue, la quantité et la taille des PRP augmente et si la porosité de ces dernières est inférieure à celle de la MG, le nombre et la taille de ces PRP conditionnent la R_{c28j} .

Les Figure IV-62 et Figure IV-63, présentent les résultats des essais sur P1G3,7-XNa59. Ainsi, pour des L/S équivalents les R_c développées par ces géopolymères sont supérieures à celles de leurs homologues synthétisés avec K67. Cependant, la porosité totale évaluée des géopolymères synthétisés avec Na59 est systématiquement supérieure à celle des géopolymères fabriqués avec K67, donc l'augmentation de la R_c ne serait pas liée à la porosité totale. Il y aurait potentiellement plus de PRP dans Na59. La porosité totale évaluée diminue avec le L/S , ce qui est cohérent puisque lorsque moins de solution est apportée, il y a moins de réaction de polycondensation générant moins d'eau au final et donc une porosité résiduelle plus limitée lorsque ces molécules d'eau sont évacuées.

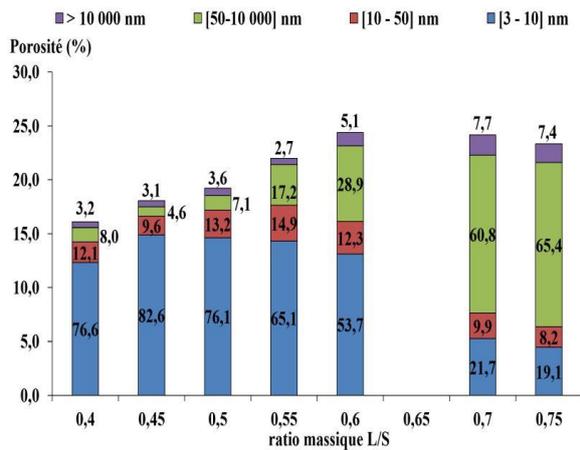


Figure IV-58: Distribution de la taille des pores des géopolymères PIG3,7-XK67 en fonction du ratio massique Liquide/Solide L/S, X dans la formule.

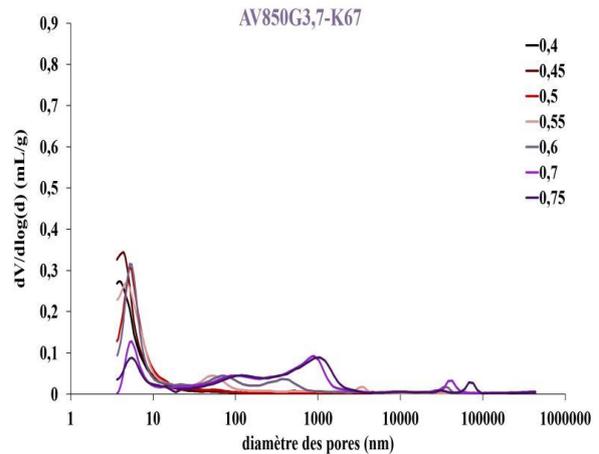


Figure IV-59: Courbe du volume de mercure introduit en fonction du diamètre des pores des géopolymères PIG3,7-XK67 en fonction du ratio massique Liquide/Solide L/S, X dans la formule.

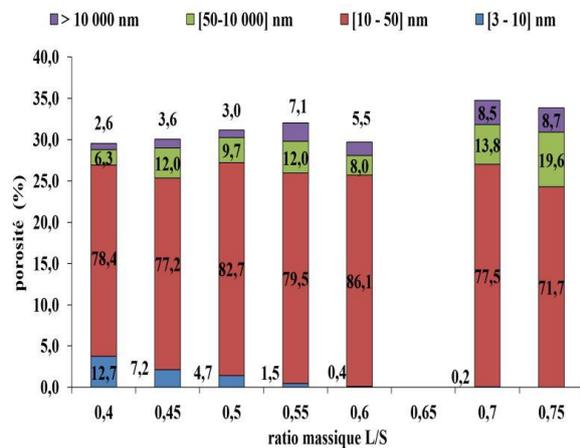


Figure IV-60: Distribution de la taille des pores des géopolymères PIG3,7-XNa54 en fonction du ratio massique Liquide/Solide L/S, X dans la formule.

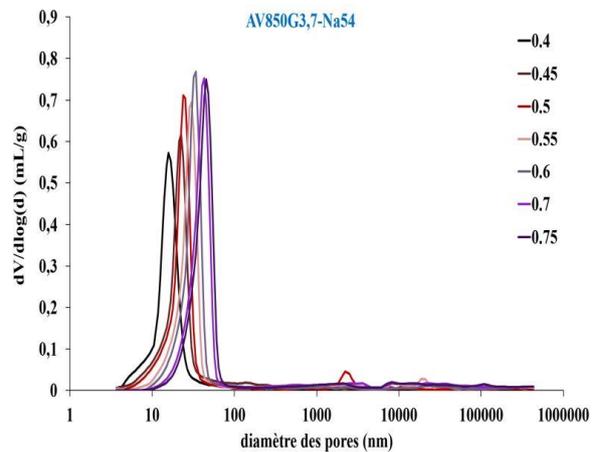


Figure IV-61: Courbe du volume de mercure introduit en fonction du diamètre des pores des géopolymères PIG3,7-XNa54 en fonction du ratio massique Liquide/Solide L/S, X dans la formule.

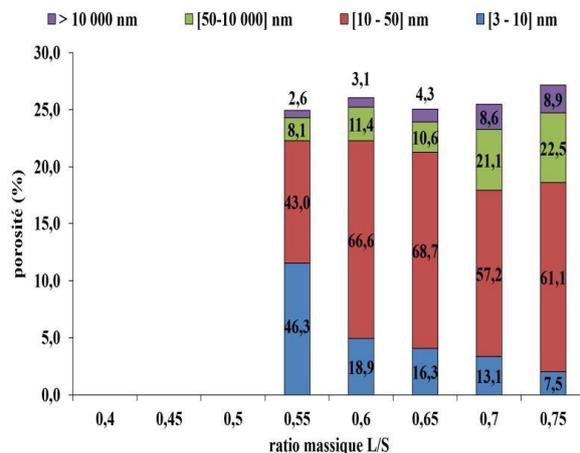


Figure IV-62: Distribution de la taille des pores des géopolymères PIG3,7-XNa59 en fonction du ratio massique Liquide/Solide L/S, X dans la formule.

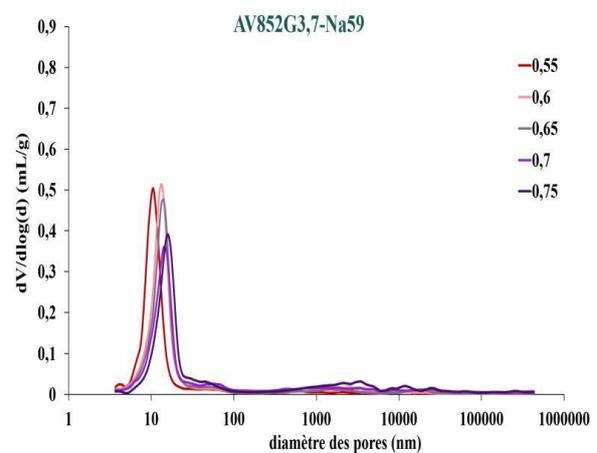


Figure IV-63: Courbe du volume de mercure introduit en fonction du diamètre des pores des géopolymères PIG3,7-XNa59 en fonction du ratio massique Liquide/Solide L/S, X dans la formule.

Pour tous les L/S, la gamme [3-10 nm] est très faible voir inexistante pour les géopolymères synthétisés avec du silicate de sodium. La gamme de pores majoritaire est [10–50 nm]. Plus le L/S diminue, plus la proportion de la gamme [50–10 000 nm] diminue et plus celle de la gamme [3–10 nm] augmente.

La distribution porale des géopolymères conçus avec Na54 (Figure IV-60 et Figure IV-61) ressemble à celle des géopolymères synthétisés avec Na59 sauf que la porosité totale évaluée est bien supérieure, +14% à +37% en fonction du L/S.

La Figure IV-60, montre une diminution plus douce de la porosité totale évaluée comparée à celle de P1G3,7-XK67. La portion de la gamme [3–10 nm] ne devient significatives que pour des L/S $\leq 0,55$ et reste très faible. La portion de la gamme [10-50 nm] majoritaire diminue légèrement, donc la diminution de la porosité totale évaluée est due à la diminution des gammes [50–10 000 nm] et $> 10\ 000$ nm.

En conclusion, on a vu plus haut que les Rc augmentent systématiquement quand L/S diminue quelle que soit la solution alcaline silicatée utilisée. En matière de distribution porale, la tendance quand le L/S diminue est à l'augmentation de la petite porosité [3-10 nm] et la diminution de la porosité >50 nm. Ce phénomène est de plus grande ampleur lorsque K67 est utilisée. Ainsi dans ces GP, l'augmentation de la proportion de pores très petits va clairement en faveur d'une augmentation de la Rc, c'est une tendance somme toute logique, une plus petite porosité améliore la résistance mécanique des matériaux minéraux en les rendant plus tenaces. La courbe d'intrusion du mercure Figure IV-59 montre bien l'évolution de la distribution porale en fonction du L/S, d'une distribution multimodale (trimodale) pour un L/S = 0,75 à monomodale pour un L/S = 0,4. Concernant les solutions alcalines à base de Na (Figure IV-61 et Figure IV-63), la distribution est plus homogène et monomodale même pour des L/S élevés. Plus le L/S diminue plus le diamètre des pores diminue.

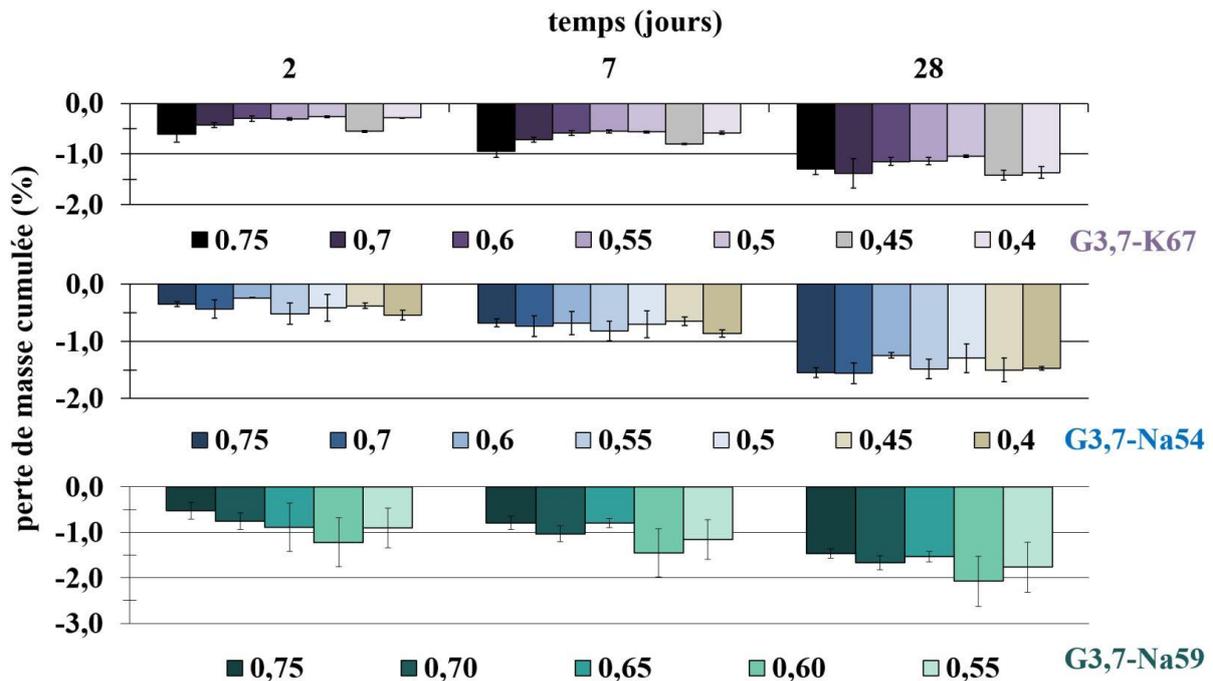


Figure IV-64: Perte de masse en fonction du temps des géopolymères P1G3,7-XY ou X représente le L/S et Y le type de solution.

Avant d'analyser la Figure IV-64, il est nécessaire de rappeler que les éprouvettes sont stockées dans des sacs plastiques hermétiques. L'humidité relative s'approche des 80%hr. Les sacs contenant les éprouvettes sont stockés dans une salle à 20°C et 50%hr.

Pour K67, la Figure IV-64 montre qu'à 2 jour, la perte de masse (PM) diminue avec le L/S jusqu'à ce qu'il soit égal à 0,5. En effet, la PM plus importante, mesurée pour un L/S = 0,45 est due à l'augmentation de la viscosité de la pâte empêchant l'évacuation des bulle d'air lors de l'étape de la vibration. Une fois durci, cet air occlus favorise probablement l'évaporation de l'eau contenue

l'éprouvette. La PM diminue pour un L/S = 0,4 à cause de la quantité d'eau moins importante à évacuer cependant les pertes de masse à 28 jours sont similaires.

Les PM mesurées pour les géopolymères synthétisés avec Na54 sont plus importantes puisque le diamètre des pores est plus élevé et facilite l'évaporation et la circulation de l'eau dans l'éprouvette. Aucune tendance particulière n'est remarquée concernant l'évolution des valeurs de perte de masse en fonction du L/S.

Les géopolymères synthétisés avec Na59 montrent des pertes de masses augmentant avec la diminution du L/S. Plus ce dernier va diminuer, plus la viscosité augmente et empêche l'évacuation des bulles d'air. Ces dernières représentent effectivement, un chemin préférentiel pour l'évaporation de l'eau lorsque le géopolymère est durci. De plus, si les valeurs de PM pour les géopolymères à base de Na59 sont plus élevées que celles des géopolymères à base de Na54 c'est certainement à cause de la viscosité de la pâte qui est plus élevée à l'état frais.

IV.5 Influence de la température d'activation thermique sur la géopolymérisation

Cette partie de la thèse est dédiée à la géopolymérisation d'AV activé mécano-chimiquement mais activé thermiquement à des températures inférieures à 850°C, c'est-à-dire à 600°C, 300°C et même sans calcination pour AVP7,7-240. L'objectif constant de ce type de démarche est de limiter les coûts de fabrication des géopolymères à base d'illite, en jouant particulièrement sur l'étape d'activation. Il a été vu dans ce qui précède que l'activation mécano-chimique donne de très bons résultats et on peut imaginer qu'on puisse s'affranchir de l'activation thermique avec ce broyage très efficace pour activer les précurseurs. Les essais présentés dans cette partie sont préliminaires et peuvent servir de base pour optimiser ultérieurement les paramètres de formulation.

IV.5.1 Géopolymérisation d'AV600P7,7

Initialement les synthèses d'AV600P7,7, AV300P7,7 et AVP7,7 étaient prévues avec Na54 et L/S = 0,5 : cependant la mise en place de ce type formulation pour AV600 s'est avéré très difficile. Effectivement, un durcissement précoce a été observé lors de la formulation et bien qu'une éprouvette ait pu être réalisée, cette dernière présente de nombreuses hétérogénéité et bulles d'air d'un diamètre millimétrique (Figure IV-65).

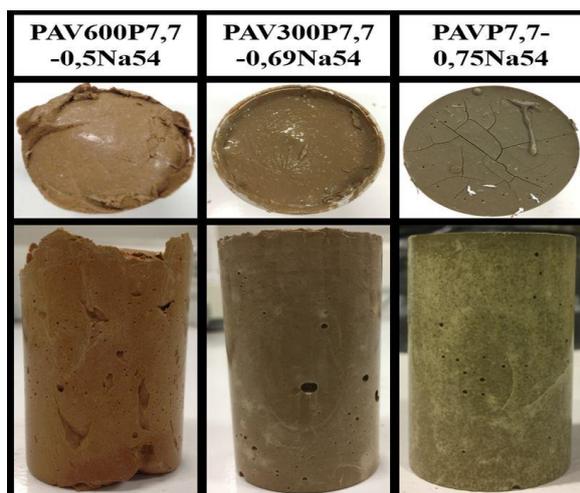


Figure IV-65: Photos des géopolymères PAVXP7,7-YNa54 avec X correspondant à la température de calcination (°C) et Y au ratio massique L/S..

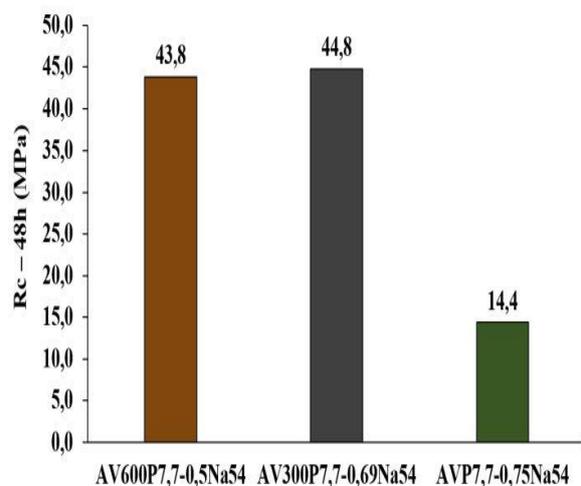


Figure IV-66: Résistance en compression à 48h des géopolymères AVXP7,7-YNa54 où X correspond à la température de calcination d'AV et Y le ratio massique L/S appliqué lors de la formulation.

La $R_{c_{48h}}$ atteint 43,8 MPa pour AV600P7,7-0,5Na54 (Figure IV-66,) : ce résultat est encourageant. Cependant, on peut raisonnablement penser que la $R_{c_{48h}}$ n'est sans doute pas représentative des véritables performances mécaniques de ce type de matrice puisqu'une fois cassée, l'éprouvette a laissée apparaître des bulles d'air d'environ 5 mm de diamètre.

Les diffractogrammes de la Figure IV-67 montrent que les pics de la calcite voient leur intensité diminuer lors du processus d'activation, il y a donc a priori décarbonatation d'une partie de la calcite. La partie transformée en CaO pourrait réagir certainement avec l'eau et engendrer un durcissement prématuré (dans une sorte de compétition géopolymère/CSH). Rappelons qu'il reste encore 19% d'I/M cristalline dans le précurseur. Même si l'illite n'est pas une argile gonflante, il est quand même raisonnable de penser que cette quantité n'ayant pas réagi puisse augmenter la demande en eau du précurseur, augmenter la viscosité de la pâte à l'état frais et engendrer une prise rapide. Cependant lors de la formulation des géopolymères à base d'AV850G7,7 et Na54 avec un L/S égal à 0,5, aucune prise rapide n'a été observée alors que la quantité d'I/M encore cristalline dans le précurseur est supérieure à celle d'AV600P7,7, 30% contre 19% respectivement. C'est pourquoi la prise rapide est plutôt attribuée à la transformation partielle de la calcite en chaux dans le précurseur calciné à 600°C.

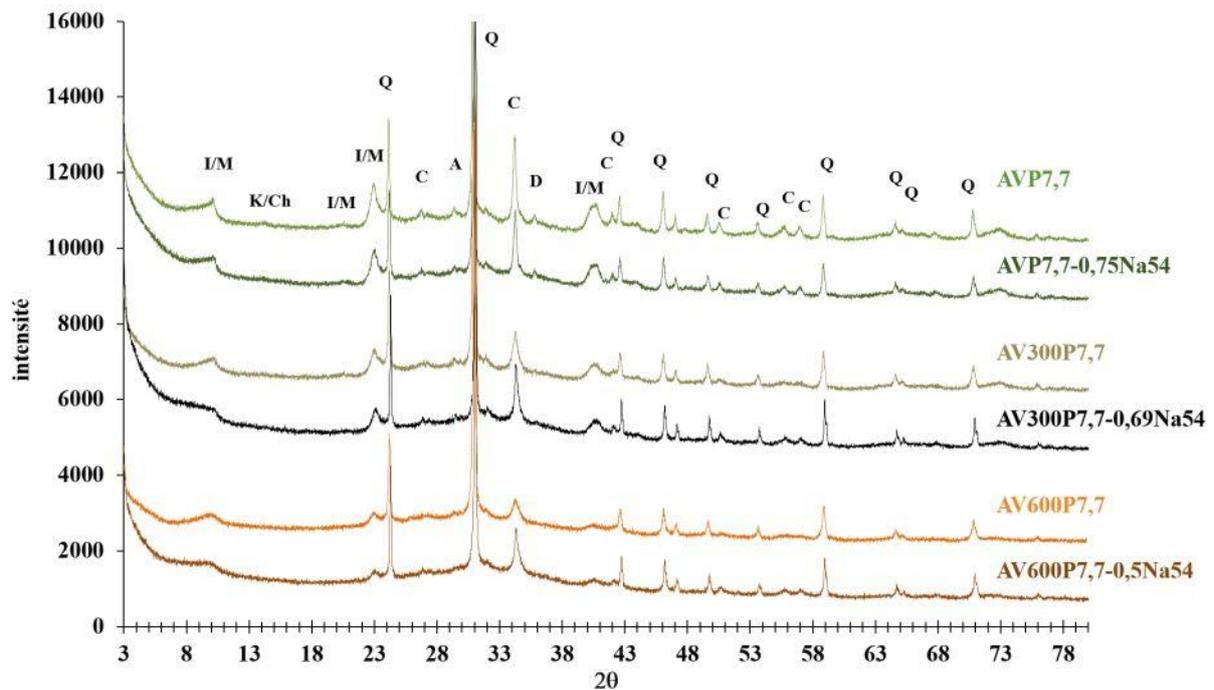


Figure IV-67: Comparaison des diffractogrammes des précurseurs AVXP7,7 avant et après géopolymérisation. AVXP7,7-YN₅₄ où X correspond à la température de calcination d'AV et Y le ratio massique L/S appliqué lors de la formulation.

La Figure IV-68 montre des images réalisées au MEB sur P1AV600P7,7-0,5Na54 à différentes échelles. Ces images permettent d'identifier le type de mécanisme ayant permis le durcissement de ce matériau.

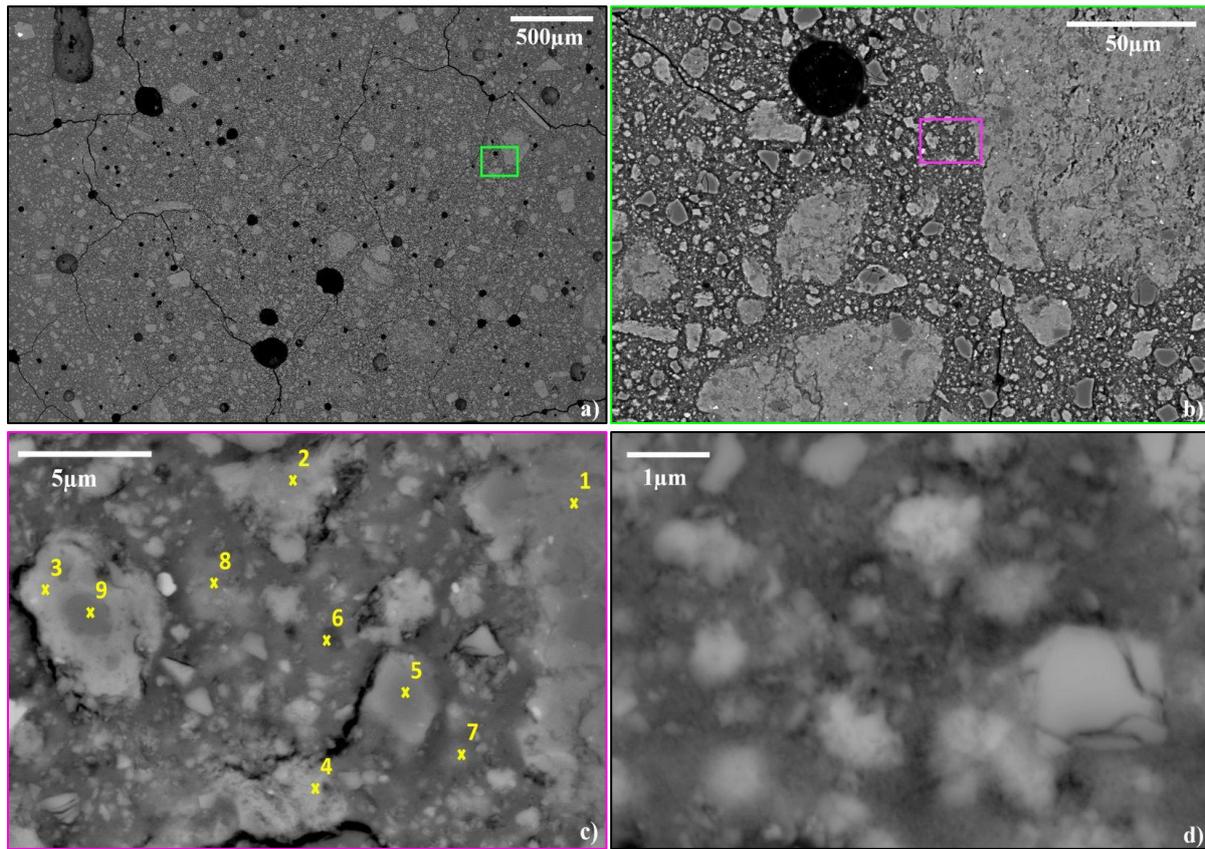


Figure IV-68: Observation au MEB (BSE) d'AV600P7,7-0,5Na54 à différents grossissements. a) ($\times 29$); b) vue zoomée ($\times 486$) du cadre vert dans (a); c) vue zoomée ($\times 4950$) du cadre mauve dans (b) et d) Vue zoomée ($\times 14\ 850$) d'une zone représentative de la matrice géopolymérique.

Sur la prise de vue globale de la Figure IV-68 (a), on peut voir que hormis certains pores de taille importante (100 μm de diamètre) la majorité de la macroporosité possède un diamètre entre 10 et 25 μm . Les mêmes caractéristiques sont retrouvées sur P1AV850P7.7-0.5Na54. Ce type de distribution pourrait être typique du ratio L/S égal à 0,5. En revanche, les inclusions détectées dans P1AV600P7,7-0,5Na54 semblent de taille moins importante que celles observées pour AV850P7.7. En effet pour P1AV600P7.7-0,5Na54, la plus grosse inclusion (de forme type patatoïde) mesure environ 120 μm de diamètre ; or dans P1AV850P7.7-0,5Na54 on rappelle avoir observé des inclusions de l'ordre du millimètre. En terme de contraste, le matériau semble homogène c'est-à-dire une matrice générale liante gris foncé et des inclusions en plus clair. La vue zoomée de la Figure IV-68 (b) montre que la matrice générale est constituée de morceaux d'inclusion fragmentés et que le « gel lisse » semble occuper moins de place que dans P1AV850P7.7-0,5Na54. La Figure IV-68 (c) expose une vue caractéristique de l'échantillon avec un morceau d'inclusion (PRP, point d'analyse n°1) de grande taille sur la droite, une petite inclusion entière et la matrice générale constituée de « gel » (points d'analyse n°6, 7 et 8) enrobant plein de petits morceaux d'aluminosilicate (point d'analyse n°2, 3 et 4) et de quartz n'ayant pas ou peu réagi. La présence des interfaces inclusion/matrice ou inclusion/gel peuvent être observées. L'analyse EDX du point n°1 (Tableau IV-31/ Tableau IV-32) montre que l'inclusion PRP de grande taille correspond à de la muscovite n'ayant pas réagi avec la solution de silicate de sodium puisque la quantité de sodium mesurée par l'EDX est très faible (0,78 at%). La particule entière, à gauche de l'image, est probablement une PRP puisque du sodium est détecté dans l'analyse du point n°3 (1,42 at%). Il faut cependant nuancer cette interprétation puisque le diamètre du faisceau électronique, supérieur au point ciblé, interagit probablement avec la matrice générale entourant la particule. Plusieurs points de l'image correspondant au « gel » (points n°6, n°7 et n°8) ont été réalisés. Ces trois points possèdent des teneurs

en Ca très différentes, respectivement 2,16 at%, 0,74 at% et 5,80 at%. Lorsqu'une moyenne est réalisée sur ces trois points, les ratios Si/Al et Al/Na sont similaires à ceux obtenus pour P1AV850P7.7-0,5Na54 en revanche le ratio Al/K est inférieur compte tenu de la quantité de K importante de l'analyse du point n°7 (5,78 at%) alors que celle des points n°6 et n°8 sont aux alentours de 2,46 at%. La Figure IV-68 (d) représente une prise de vue zoomée de la matrice géopolymérisée (« gel ») permettant de percevoir l'organisation du réseau tridimensionnel de la matrice liant les particules entre elles.

Tableau IV-31: Composition élémentaire (at%) des phases observées sur la Figure IV-68 (c).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Si	19,49	20,20	18,92	22,33	32,60	19,68	20,49	17,75	25,89
Al	11,16	9,91	10,88	8,46	0,73	9,24	9,14	8,06	6,10
Fe	1,88	1,60	1,86	1,47	0,00	2,09	0,56	2,39	0,66
Ca	1,71	1,77	2,02	1,79	0,00	2,16	0,74	5,80	0,93
Mg	0,77	0,65	0,85	0,65	0,00	0,71	0,33	0,47	0,45
K	2,49	2,36	2,43	1,68	0,00	2,36	5,78	2,56	1,45
Na	0,78	2,05	1,42	1,01	0,24	2,93	2,50	3,01	0,56
Ti	0,00	0,00	0,26	0,00	0,00	0,00	0,00	0,31	0,00
O	61,71	60,46	61,35	62,61	66,43	60,83	60,46	59,65	63,97

Tableau IV-32: Ratio élémentaires des phases observées sur la Figure IV-68 (c). MG : matrice géopolymérique ; M : somme de Na et K ; NRP : particule n'ayant pas réagi ; PRP : particule partiellement réagi ; Tot : somme de Na, K, Fe, Ca et Mg.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Si/Al	1,75	2,04	1,74	2,64	44,39	2,13	2,24	2,20	4,24
Al/Na	14,25	4,85	7,66	8,42	3,08	3,15	3,65	2,67	10,97
Al/K	4,48	4,20	4,47	5,04	0,00	3,91	1,58	3,14	4,22
Al/M	3,41	2,25	2,82	3,15	3,08	1,75	1,10	1,45	3,05
Al/Tot	1,46	1,18	1,27	1,28	3,08	0,90	0,92	0,57	1,51
Attribution	Muscovite NRP	PRP	PRP	PRP	Quartz	MG	MG	MG	Quartz

IV.5.2 Géopolymérisation d'AV300P7,7

Pour la géopolymérisation d'AV300P7,7, la quantité de Na54 ajoutée a été diminuée au maximum (L/S = 0,69) tout en conservant une ouvrabilité permettant de couler le mélange dans les moules. La Rc_{48h} est à peu près la même que celle de PAV600P7,7-0,5Na54 sauf que cette fois, la matrice est homogène et ne présente pas de bulle d'air de taille trop importante. Après l'activation mécano-chimique, le taux de phase amorphe atteint 33%, le taux d'I/M diminue de 52 à 33% et le taux de carbonates de 12 à 10%.

Les diffractogrammes de la Figure IV-67 montrent une diminution de l'intensité des pics d'I/M à 10 et 22°2θ ainsi qu'une augmentation du pic de la calcite à 34°2θ après la géopolymérisation. La Figure IV-69 (a) présente une vue globale de PAV300P7,7-0,69Na54. La majorité des pores visibles mesure entre 5 et 20 μm de diamètre, de plus ils ont l'air moins nombreux que dans PAV600P7,7-0,5Na54, probablement à cause de la viscosité de la pâte moins importante à l'état frais pour PAV300-0,69Na54. La Figure IV-69 (b) montre clairement les inclusions (PRP ou NRP) ayant plus ou moins réagi en fonction de la nuance de gris avec laquelle elles sont représentées.

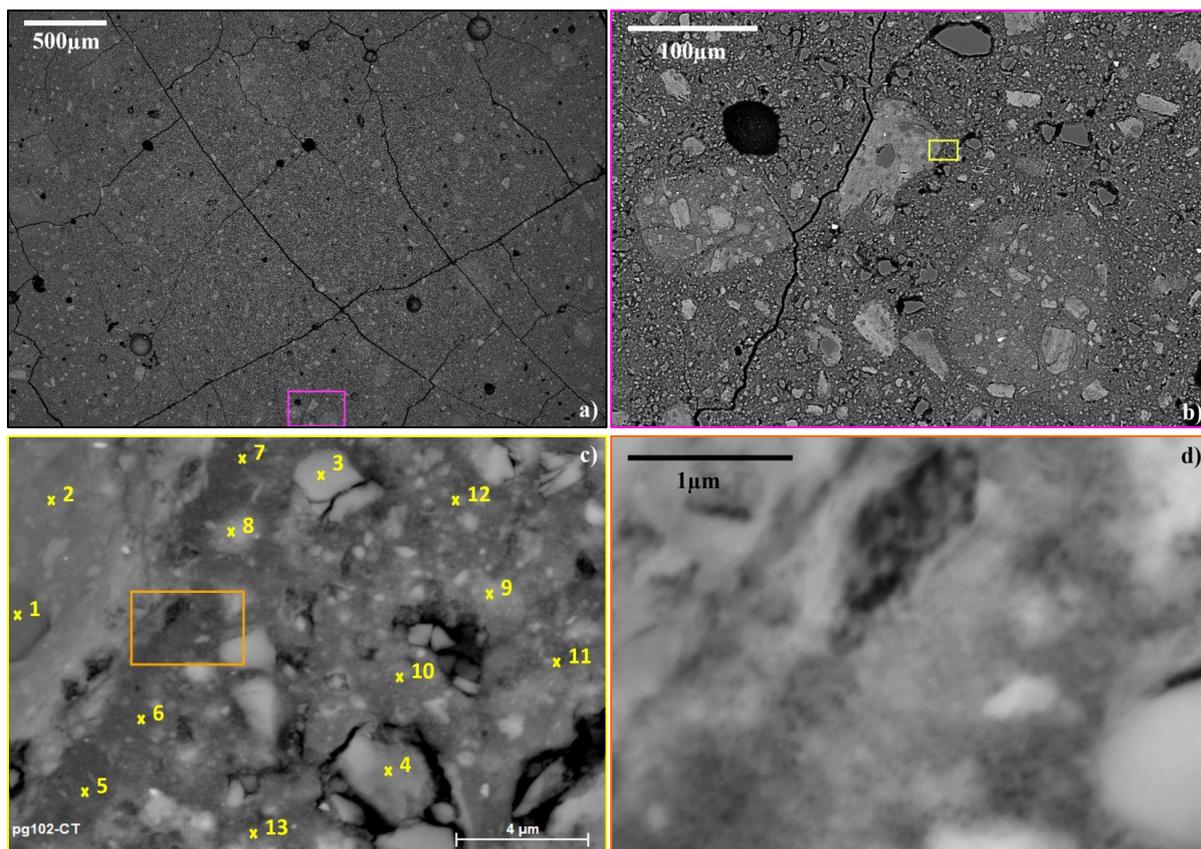


Figure IV-69: Observation au MEB (BSE) d'AV300P7,7-0,69Na54 à différents grossissement. a) ($\times 27$); b) vue zoomée ($\times 240$) du cadre violet sur (a); c) vue zoomée ($\times 6300$) du cadre jaune sur (b) et d) vue zoomée ($\times 29580$) du cadre orange dans (c).

Ainsi sur la Figure IV-69 (c), une particule de muscovite n'ayant pas réagi ou seulement partiellement peut être observée. En effet, le Tableau IV-35 expose une quantité de sodium non nulle (1,53 at%) dans cette PRP (point d'analyse n°2). Hormis les analyses n°1, 3 et 4 relatives aux particules ne semblant pas avoir réagi comme le quartz, les autres analyses semblent correspondre à la matrice géopolymérisée. Ces analyses ont été caractérisées en fonction de leur teneur en Na. Si la teneur en sodium est située entre 3,0 et 4,0 at% la MG est alors appelée MG1, ce qui est notamment le cas des analyses n°5, 6, 7, 8 et 13 proches de l'interface muscovite/MG. Si la teneur en Na est supérieure à 4,0 at% la phase est appelée MG2. On notera que l'analyse n°8 a été réalisée sur une phase particulièrement claire. Cette nuance peut être corrélée avec une teneur en Ca nettement supérieure aux autres points analysés, 4,84 at% au lieu de 2,39 at% en moyenne. Une différence de couleur notable peut être observée entre MG1 et MG2. En effet la MG 2 semble plus claire. Cette différence semble être due à une teneur en Na plus élevée dans la MG 2. La Figure IV-69 (d) présente un grossissement élevé ($\times 29580$) de l'interface PRP/MG1 et permet de constater qu'il n'y a pas de frontière nette entre les deux phases. La PRP semble intimement liée à la MG : cependant il faut noter la présence plus importante de microfissures et de pores à la périphérie de la PRP.

Tableau IV-33: Composition élémentaire (at%) des phases observées sur la Figure IV-69 c).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Si	23,06	17,53	21,20	29,05	19,34	19,99	18,84	17,90	20,07	19,68	19,19	19,37	19,76
Al	7,97	12,13	8,58	3,10	10,04	9,22	9,72	9,00	9,02	9,36	9,92	9,58	8,93
Fe	1,28	2,64	1,49	0,45	1,94	1,91	1,92	1,44	1,64	1,65	1,69	1,71	1,91
Ca	1,82	1,78	1,48	0,33	1,55	1,62	2,58	4,84	1,57	1,71	1,38	1,37	2,25
Mg	0,56	0,85	0,58	0,31	0,70	0,66	0,72	1,80	0,69	0,76	0,68	0,67	0,86
K	1,40	2,30	1,92	0,58	2,20	2,11	2,27	2,04	1,90	2,08	2,13	2,07	2,38
Na	0,97	1,53	3,31	1,37	3,46	3,61	3,55	3,06	4,39	4,12	4,64	4,88	3,19
Ti	0,00	0,26	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O	62,93	60,98	60,72	64,81	60,76	60,87	60,40	59,93	60,72	60,63	60,38	60,34	60,72

Tableau IV-34: Ratio élémentaires des phases observées sur la Figure IV-69 c). MG : matrice générale ; M : somme de Na et K ; PRP : particule partiellement réagi ; Q : quartz ; Tot : somme de Na, K, Fe, Ca et Mg.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Si/Al	2,89	1,45	2,47	9,38	1,93	2,17	1,94	1,99	2,22	2,10	1,93	2,02	2,21
Al/Na	8,22	7,94	2,59	2,27	2,90	2,56	2,74	2,94	2,06	2,27	2,14	1,96	2,79
Al/K	5,68	5,28	4,46	4,49	4,56	4,36	4,28	4,42	4,76	4,49	4,65	4,64	3,74
Al/M	3,36	3,17	1,64	1,51	1,77	1,61	1,67	1,77	1,44	1,51	1,46	1,38	1,60
Al/Tot	1,32	1,33	0,98	1,02	1,02	0,93	0,88	0,68	0,89	0,91	0,94	0,90	0,84
Attribution	Q	PRP	MG1	Q	MG1	MG1	MG1	MG1	MG1	MG2	MG2	MG2	MG1

IV.5.3 Géopolymérisation d'AVP7,7

L'essai de géopolymérisation avec AVP7,7 a été réalisé avec Na54 et un ratio L/S connu égal à 0,75 à cause de la diminution de l'ouvrabilité des pâtes à l'état frais lorsque la température d'activation thermique diminue. La R_{c48h} de PAVP7,7-0,75Na54 est égale à 14,4 MPa (Figure IV-66) ce qui est faible mais permet quand même de durcir le matériau. En revanche un retrait thermique significatif est observé lors du démoulage. Il n'y a pas de fissure apparente cependant le diamètre de l'éprouvette est inférieur à celui du moule (environ 1 mm de différence). Après l'activation mécano-chimique, la quantité d'I/M chute de 51 à 32%, celle de K/Ch de 9 à 5% et celle des carbonates de 12 à 9% : ces transformations permettent au taux d'amorphe d'atteindre 25%. La Figure IV-67 permet de montrer qu'après la géopolymérisation d'AVP7,7, la bosse d'amorphe augmente. L'intensité des pics d'I/M à 10 et 22°2 θ et du pic de la calcite à 34°2 θ diminue. C'est également le cas du pic de la kaolinite, déjà faible avant géopolymérisation, à 14°2 θ prouvant la réaction de la kaolinite ou de la métakaolinite avec Na54.

La Figure IV-70 (a) montre une zone parfaitement représentative de l'échantillon PAVP7,7-0,75Na54. On observe très peu de macroporosité sur l'image macro (Mag \times 71). Les zooms de cette zone (cadres bleu et rose) présentés sur les Figure IV-70 (b) et (c) respectivement, permettent de réaliser le même constat. Peu de pores peuvent être observés en comparaison des autres échantillons décrits plus haut. Pourtant la tenue mécanique de ce type d'éprouvette est relativement faible (R_{c48h} = 14,4 MPa).

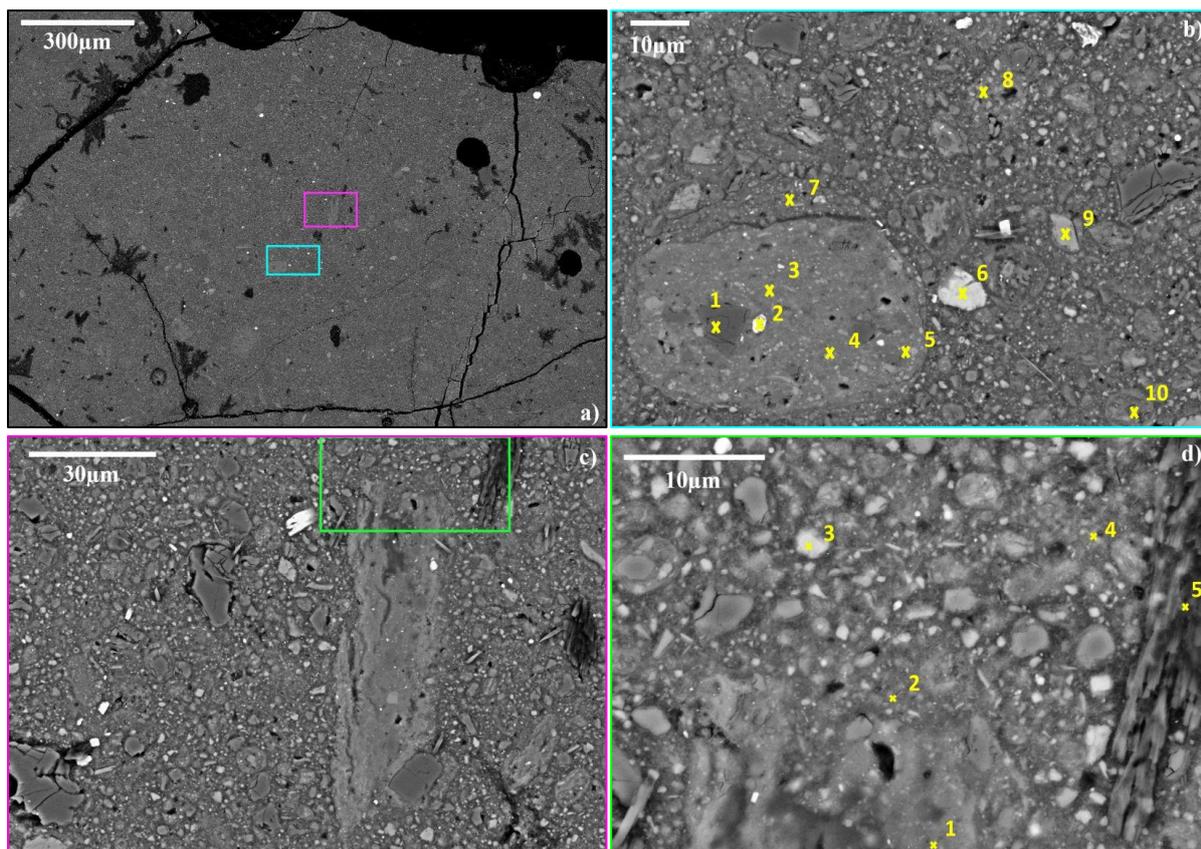


Figure IV-70 : Observation au MEB (BSE) d'AVP7,7-0,75Na54 à différents grossissements. a) ($\times 71$); b) vue zoomée ($\times 1070$) du cadre bleu sur (a); c) vue zoomée ($\times 774$) du cadre rose sur (a) et d) vue zoomée ($\times 2700$) du cadre vert sur (c).

Plusieurs phases peuvent être observées sur la Figure IV-70 (b), notamment une grosse inclusion prise dans la matrice générale. Des particules de quartz et d'anatase sont identifiées par les analyses n°1 et n°2 (voir Tableau IV-35 et Tableau IV-36). Les analyses n°3, 4 et 5 montrent que la solution de silicate de sodium est rentrée dans cette inclusion compte tenu de la grande quantité de Na (6,8 at% en moyenne). Cette particule a réagi et doit donc avoir avancé dans un processus de géopolymérisation. Cependant après l'analyse EDX, plusieurs fissures centrées sur les points d'analyse précédemment réalisés apparaissent. Ces fissures semblent avoir été provoquées par les différents faisceaux électroniques lors des analyses. D'ailleurs l'apparition de halos engendrés par la poire d'interaction des électrons avec le matériau est clairement identifiable sur chaque point d'analyse (voir Annexe 1).

La Figure IV-70 (d) représente une vue zoomée de l'interface entre une PRP (inclusion), visible entièrement sur la Figure IV-70 (c), et la matrice générale. Cette interface inclusion/MG semble peu marquée comme le montre la Figure IV-70 (d). La particule d'I/M semble avoir réagi compte tenu de la quantité de Na mesurée (3,66 at%) sur l'analyse n°1 de la Figure IV-70 (d) (voir Tableau IV-37 et Tableau IV-38). La matrice générale est représentée par les points n°2 et n°4 possédant des compositions similaires. L'analyse du point n°5 réalisée sur la phase présentant un aspect feuilleté, à droite de l'image montre une quantité de Na supérieure à toutes les autres analyses (7,27 at%). Il est difficile d'identifier une telle phase, le ratio Si/Al $\approx 1,5$ tout comme le ratio Al/Na, cependant il faut noter que les « feuillets » sont détruits après leur bombardement par le faisceau électronique. Par conséquent la fiabilité des mesures n'est pas assurée. Compte tenu de sa sensibilité aux irradiations électroniques, il pourrait s'agir de sel. La matrice générale ne semble pas contenir de « gel » lisse et dense comme pour P1AV850P7,7-0,75Na54. À de tel grossissement la MG semble hétérogène et constituée de différentes phases de composition différente. Il y a visiblement eu des réactions limitées entre solution et le précurseur dans cet échantillon, ce qui a conduit à un durcissement incomplet du matériau final et donc une Rc limitée in fine.

Tableau IV-35: Composition élémentaire (at%) des phases observées sur la Figure IV-70 b).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Si	33,33	8,63	14,67	16,88	13,07	9,76	17,30	18,64	20,79	28,70
Al	0,00	1,59	10,59	11,70	8,16	16,65	9,44	9,70	9,16	3,29
Fe	0,00	0,62	1,63	2,02	1,43	10,42	1,75	1,97	0,00	0,32
Ca	0,00	0,21	5,05	0,95	10,92	0,00	3,42	2,46	0,03	0,43
Mg	0,00	0,00	0,86	0,75	0,78	2,43	0,70	0,77	0,00	0,32
K	0,00	0,57	2,30	2,11	1,80	1,24	2,34	2,37	9,35	0,69
Na	0,00	0,40	7,32	5,91	7,17	1,02	6,16	3,18	0,39	1,68
Ti	0,00	22,34	0,00	0,21	0,22	0,00	0,00	0,37	0,02	0,00
O	0,00	65,64	57,58	59,46	56,44	58,48	58,89	60,54	60,26	64,58

Tableau IV-36: Ratios élémentaires des phases observées sur la Figure IV-70 b). MG : matrice générale ; M : somme de Na et K ; NRP : particule n'ayant pas réagi ; PRP : particule partiellement réagi ; Tot : somme de Na, K, Fe, Ca et Mg.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Si/Al	0,00	5,41	1,39	1,44	1,60	0,59	1,83	1,92	2,27	8,73
Al/Na	0,00	4,02	1,45	1,98	1,14	16,33	1,53	3,05	23,66	1,96
Al/K	0,00	2,80	4,60	5,55	4,54	13,45	4,03	4,08	0,98	4,75
Al/M	0,00	1,65	1,10	1,46	0,91	7,38	1,11	1,75	0,94	1,39
Al/Tot	0,00	0,89	0,62	1,00	0,37	1,10	0,66	0,90	0,94	0,96
Attribution	Quartz	Anatase	PRP	PRP	PRP	NRP	MG	MG	Microcline	Quartz

Tableau IV-37 : Compositions élémentaires (at%) des phases observées sur la Figure IV-70 d).

	1	2	3	4	5
Si	23,85	19,40	19,20	21,38	16,67
Al	6,19	9,88	5,64	8,38	11,19
Fe	0,84	1,63	1,34	1,45	1,28
Ca	1,32	1,75	9,15	1,45	1,02
Mg	0,72	0,68	0,44	0,68	0,62
K	1,13	1,99	1,69	1,89	2,98
Na	3,66	3,99	2,60	3,26	7,27
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,26
O	62,28	60,68	61,50	61,50	58,70

Tableau IV-38: Ratios élémentaires des phases observées sur la Figure IV-70 d). MG : matrice générale ; M : somme de Na et K ; NI : phase non-identifiée ; PRP : particule partiellement réagi ; Tot : somme de Na, K, Fe, Ca et Mg.

	1	2	3	4	5
Si/Al	3,85	1,96	3,40	2,55	1,49
Al/Na	1,69	2,47	2,17	2,57	1,54
Al/K	5,45	4,96	3,34	4,43	3,75
Al/M	1,29	1,65	1,31	1,63	1,09
Al/Tot	0,81	0,98	0,37	0,96	0,85
Attribution	PRP	MG	NI	MG	Feuillet

Les Tableau IV-39 et Tableau IV-40 répertorient les informations compositionnelles des différentes matrices analysées dans cette partie.

Tableau IV-39: Composition élémentaire moyenne (at%) de la matrice géopolymérisée des géopolymères PAVXP7,7-YNa54 où X représente la température de calcination du précurseur et Y le L/S avec lequel ils ont été mélangés avec Na54.

	PAV600P7,7-0,5Na54	PAV300P7,7-0,69Na54	PAVP7,7-0,75Na54
Si	19,7 ($\pm 1,1$)	19,1 ($\pm 1,0$)	18,5 ($\pm 1,6$)
Al	9,1 ($\pm 0,6$)	9,5 ($\pm 0,5$)	9,8 ($\pm 1,2$)
Fe	1,7 ($\pm 0,5$)	1,8 ($\pm 0,2$)	1,7 ($\pm 0,3$)
Ca	2,4 ($\pm 1,6$)	2,3 ($\pm 1,1$)	2,1 ($\pm 1,0$)
Mg	0,6 ($\pm 0,1$)	0,7 ($\pm 0,2$)	0,7 ($\pm 0,1$)
K	2,8 ($\pm 1,0$)	2,3 ($\pm 0,3$)	2,0 ($\pm 0,2$)
Na	2,9 ($\pm 0,3$)	3,7 ($\pm 0,6$)	5,3 ($\pm 1,5$)
Ti	0,1 ($\pm 0,1$)	0,1 ($\pm 0,3$)	0,0 ($\pm 0,1$)
O	60,8 ($\pm 0,5$)	60,5 ($\pm 0,5$)	59,9 ($\pm 1,0$)

Tableau IV-40: Ratios élémentaires moyens de la matrice géopolymérisée des géopolymères PAVXP7,7-YNa54 où X représente la température de calcination du précurseur et Y le L/S avec lequel ils ont été mélangés avec Na54.

	PAV600P7,7-0,5Na54	PAV300P7,7-0,69Na54	PAVP7,7-0,75Na54
Si/Al	2,2 ($\pm 0,2$)	2,0 ($\pm 0,2$)	1,9 ($\pm 0,3$)
Al/Na	3,2 ($\pm 0,5$)	2,6 ($\pm 0,4$)	2,0 ($\pm 0,6$)
Al/K	3,5 ($\pm 0,7$)	4,2 ($\pm 0,4$)	5,0 ($\pm 1,1$)
Al/M	1,6 ($\pm 0,2$)	1,6 ($\pm 0,1$)	1,4 ($\pm 0,3$)
Al/Tot	0,9 ($\pm 0,1$)	0,9 ($\pm 0,1$)	0,8 ($\pm 0,2$)

Il est complexe d'interpréter les tendances décrites par ces tableaux puisque deux paramètres varient en même temps, la réactivité du précurseur et le ratio massique L/S. À titre d'exemple le Tableau IV-40 montre que le ratio Si/Al diminue de PAV600P7,7-0,5Na54 vers AVP7,7-0,75Na54. Cette évolution est due à la diminution de Si et l'augmentation d'Al dans la matrice géopolymérisée. Ces évolutions peuvent être provoquées par la plus ou moins bonne dissolution des particules de précurseur, elle-même conditionnée par la quantité de Na54 ajoutée et la réactivité du précurseur. En revanche, la comparaison de la composition de la MG de PAV600P7,7-0,5Na54 peut être réalisée avec celle de P1AV850P7,7-0,5Na54 (Tableau IV-8 et

Tableau IV-9). Il est donc logique d'observer une quantité plus importante de Si, Al et Na dans la MG de P1AV850P7,7-0,5Na54 compte tenu de la meilleure réactivité d'AV850P7,7 et donc de la dissolution plus importante de ces particules lors du contact avec Na54. De la même manière, les compositions de PAVP7,7-0,75Na54 et P1AV850P7,7-0,75Na54 (Tableau IV-8 et

Tableau IV-9) peuvent être comparées. Cependant il est bien plus difficile de trouver une explication à la présence plus importante d'Al, Fe, Ca, Mg et Na dans la MG de PAVP7,7-0,75Na54. En effet AVP7,7 est très peu réactif vis-à-vis d'1AV850P7,7, il n'y a donc pas de raison de trouver plus d'aluminium dans la MG de PAVP7,7-0,75Na54 puisque les particules de précurseur devraient moins bien se dissoudre. De plus, sa R_{C48h} est bien plus faible que celle de P1AV850P7,7-0,75Na54, 14,4 MPa contre 65,5 MPa. Des essais complémentaires doivent être menés pour comprendre si la composition de la matrice générale a un impact significatif sur les performances mécaniques ou si ces dernières sont seulement conditionnées par la porosité et l'agencement des différentes phases.

Les données apportées par cette étude préliminaire permettent quand même de définir plusieurs axes d'optimisation concernant les paramètres de formulation afin de produire des géopolymères possédant un faible impact environnemental et des performances mécaniques convenables. En effet, il a été montré précédemment que les solutions silicatées alcalines commercialisées (K67 et Na59) permettaient d'obtenir des résistances mécaniques plus élevées lorsque le précurseur n'est pas très réactif. Ainsi, dans le meilleur des cas, il serait intéressant d'essayer de géopolymériser AVP7,7-240 avec Na59 afin d'obtenir une matrice géopolymérisée plus résistante ou même K59 afin d'éventuellement diminuer le

ratio L/S sans surcharger la matrice géopolymérique de potassium. Il est également nécessaire de rappeler que les essais mécaniques réalisés dans cette étude ont été réalisés 48h après leur fabrication et que l'évolution dans le temps des Rc des géopolymères présentés dans cette partie n'est pas connue.

IV.6 Influence du taux de calcium dans le précurseur sur la géopolymérisation

Les essais présentés dans cette partie servent également à définir des pistes d'optimisation des paramètres de formulation concernant la géopolymérisation des précurseurs présentant une composition différente de l'argile verte de Romainville. Une importance particulière est donnée à l'influence du taux de carbonate initial dans le précurseur sur la microstructure et les performances mécaniques développées à l'issue de la géopolymérisation.

Il est nécessaire de rappeler les principales caractéristiques minéralogiques des précurseurs étudiés dans cette partie.

L'IA possède 53% d'I/M, 16% de kaolinite, 6% de carbonate et 10% de feldspaths, ce matériau n'inclut pas de quartz dans sa composition et après activation IA850P7,7 présente 80% de phase amorphe d'après la méthode CDC. Il s'agit donc du précurseur servant de référence concernant l'évolution des phases amorphes après géopolymérisation.

AGLT est constitué de 34% d'I/M, 9% de kaolinite, 4% de montmorillonite, 20% de quartz, 8% de feldspaths, 20% de carbonates et le taux d'amorphe d'AGLT850P7,7 (après activation thermo-mécanochimique) s'élève à 52%.

Enfin, la MB sera étudiée en dernier puisque son taux d'I/M est le plus faible (26%) tandis que son taux de carbonate est le plus élevé (34%). De plus, d'autres phases sont susceptibles de jouer un rôle dans le mécanisme réactionnel, comme par exemple le gypse. À l'issue de l'activation, MB850P7,7 présente un taux de phase amorphe égal à 37% d'après la méthode CDC. D'autres phases se sont également formées durant l'activation comme le diopside et l'akermanite rendant la « géopolymérisation » de ce précurseur particulièrement complexe à étudier. Il conviendra alors de nuancer les analyses et les interprétations des résultats obtenus.

La Figure IV-71 permet de comparer les R_{c48h} des géopolymères fabriqués selon les mêmes paramètres de formulation, c'est-à-dire un $L/S = 1,0$ et la solution Na54 mais avec des précurseurs présentant notamment une quantité de carbonate initialement différente, IA850P7,7, AV850P7,7, AGLT850P7,7, et MB850P7,7 activés thermo-mécanochimiquement selon le protocole décrit dans le Chapitre III.

L'aspect des éprouvettes fabriquées est illustré sur la Figure IV-72. Les R_{c48h} des géopolymères synthétisés avec IA850P7,7 et AV850P7,7 sont équivalentes. À première vue, la similitude des résultats peut sembler surprenante puisque le taux de phase amorphe dans IA850P7,7 est significativement plus élevée que dans AV850P7,7, 80% contre 62%. De plus, le taux de carbonate initial dans IA est deux fois plus faible que dans AV tandis que 22% de quartz entre dans la constitution d'AV850P7,7 contre 0% dans IA850P7,7. Les particules de quartz constituent des obstacles à la propagation des fissures lors des tests de résistance en compression et augmentent la résistance en compression de P1AV850P7,7-1,0Na54. Pour ce qui concerne les R_{c48h} de PAGLT850P7,7-0,5Na54 et PMB850P7,7-1,0Na54, elles chutent à mesure que le taux de carbonate initial augmente et que le taux de phase amorphe diminue. Ainsi R_{c48h} diminue de 50,3% lorsque l'on utilise AGLT850P7,7 et de 86,7% pour MB850P7,7 vis-à-vis de celle de P1AV850P7,7-1,0Na54. La quantité de quartz dans AGLT850P7,7 est égale à 22%, elle est donc identique à celle d'AV850P7,7 tandis que celle de MB850P7,7 s'élève à 17%.

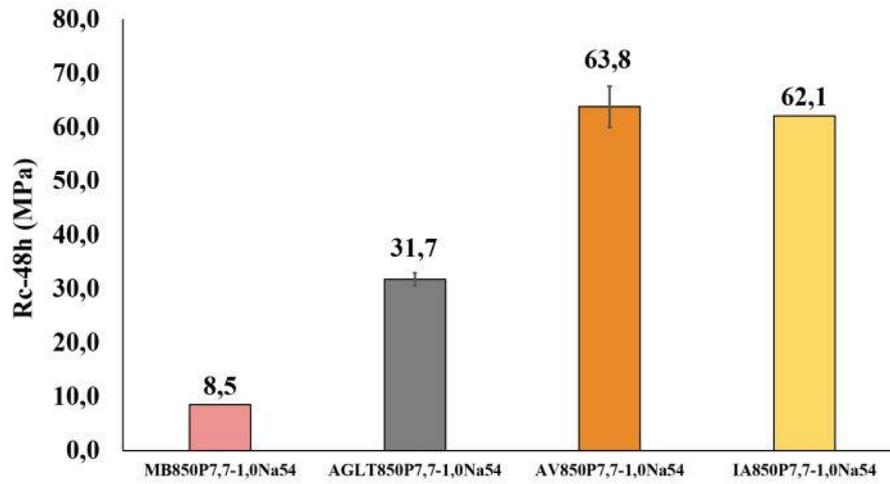


Figure IV-71: Résistance à la compression à 48h de géopolymères à base de différents précurseurs. Tous les géopolymères ont été synthétisés avec Na54 et un L/S=1.0.

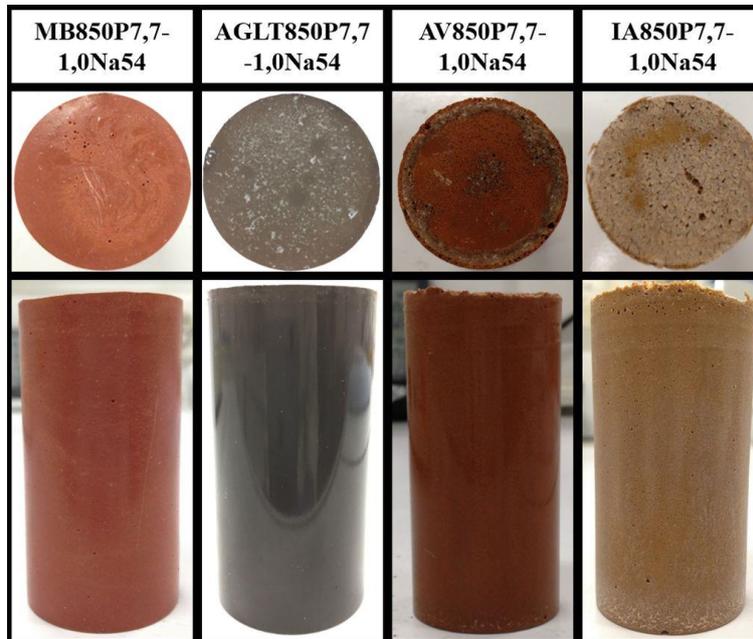


Figure IV-72: Photos des géopolymères X850P7,7-1,0Na54 où X correspond au précurseur utilisé.

IV.6.1 Géopolymérisation de l'illite d'Arvel (IA850P7,7-240) :

Comme expliqué précédemment, la géopolymérisation d'IA850P7,7 est la plus simple à étudier puisque ce précurseur est constitué de 80% de phase amorphe. Il y a donc moins de phase susceptible d'interagir ou non avec la matrice géopolymérique. L'intensité de la bosse d'amorphe augmente significativement après la géopolymérisation sur les diffractogrammes de PIA850P7,7-1,0Na54 (Figure IV-73).

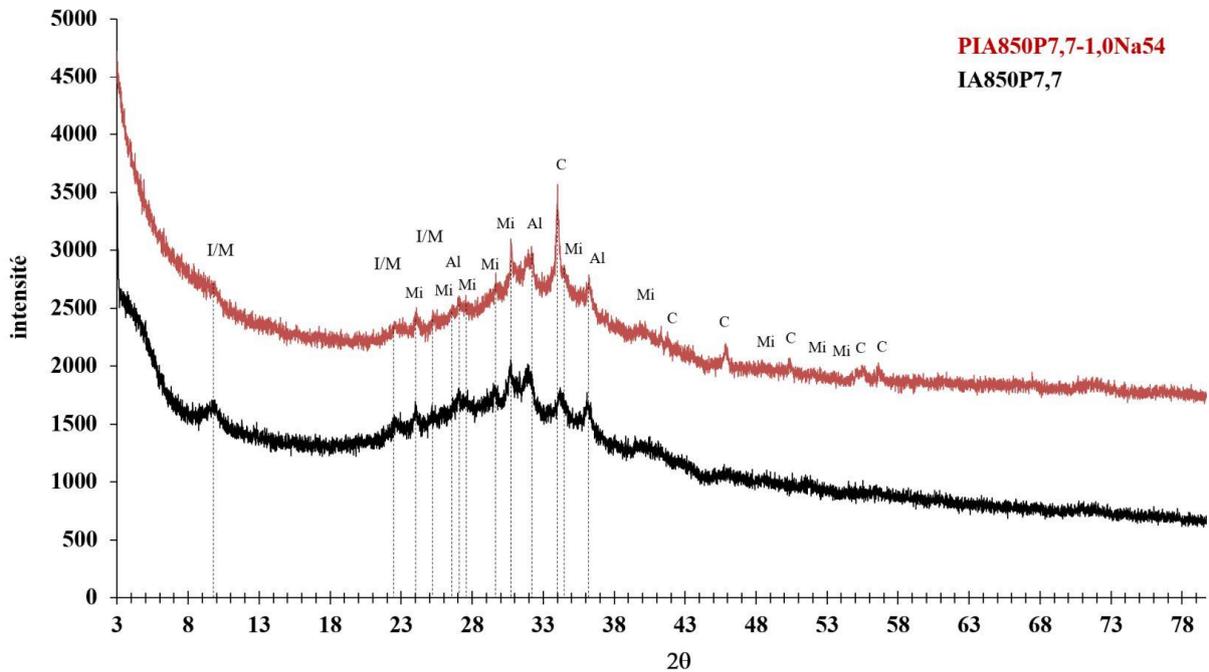


Figure IV-73: Diffractogrammes de IA850P7,7 avant et après géopolymérisation avec Na54 pour un L/S=1,0. Al : albite ; C : calcite ; I/M : illite/muscovite ; Mi : microcline.

L'apparition du pic de la calcite à $34^{\circ}2\theta$ indique une carbonatation du peu de calcium contenu dans le précurseur suite à sa géopolymérisation. D'après l'aspect diffus et la diminution de l'intensité du pic à $10^{\circ}2\theta$, l'illite/muscovite « cristalline » encore présente dans IA850P7,7 (8%) semble soit avoir réagi soit être noyée dans la matrice géopolymérique. Les pics correspondant aux feldspaths sont toujours présents après la géopolymérisation et ces derniers ne semblent pas avoir été altérés. Les particules d'albite et de microcline jouent donc le rôle de micro-granulats enrobés dans la matrice géopolymérique.

La géopolymérisation engendre également des changements remarquables sur la Figure IV-74. L'augmentation de l'intensité des bandes d'absorption à 3447 et 1648 cm^{-1} correspondant aux vibrations de liaisons $\nu\text{-OH}$ et $\delta\text{-OH}$ respectivement indique logiquement la présence de molécule d'eau dans le réseau géopolymérique. La mise en place du réseau géopolymérique constitué de liaisons Si-O-Si et Si-O-Al est caractérisée par le déplacement et l'accroissement en intensité de la bande de la liaison $\nu\text{-Si-O-Si}$ à 1036 cm^{-1} à 1018 cm^{-1} caractéristique de la liaison $\nu\text{-Si-O-T}$ (T = Si ou Al). Le même constat peut être fait concernant le déplacement de la bande d'absorption $\delta\text{-Si-O-Si}$, de 467 à 448 cm^{-1} . Par ailleurs, la formation de calcite est validée par l'apparition des bandes d'absorption à 1433 , 877 et 713 cm^{-1} .

PIA850P7,7-1,0Na54
IA850P7,7

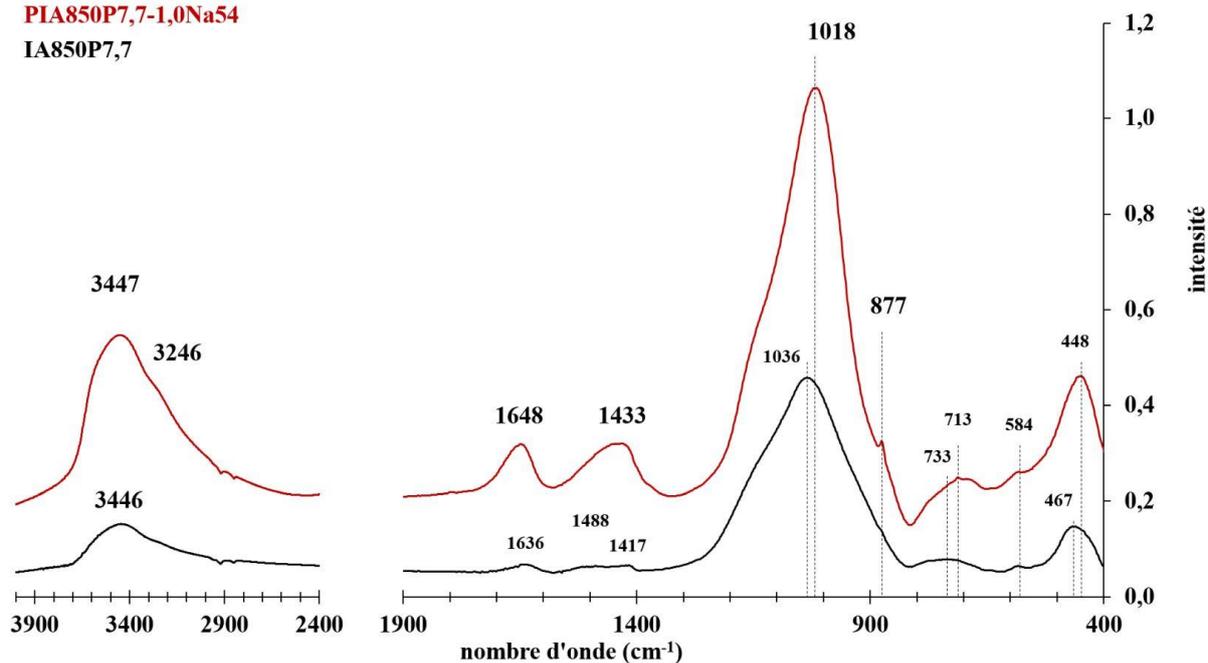


Figure IV-74: Spectre d'absorbance d'IA850P7,7 avant et après géopolymérisation avec Na54 pour un L/S=1,0.

La Figure IV-75 exposant les images MEB réalisées sur PIA850P7,7-1,0Na54 à plusieurs grossissements montre que ce géopolymère est principalement constitué de matrice géolymérique dense et très peu poreuse (« gel lisse ») enrobant des PRP et des NRP dont le diamètre est majoritairement inférieur à 100 μm .

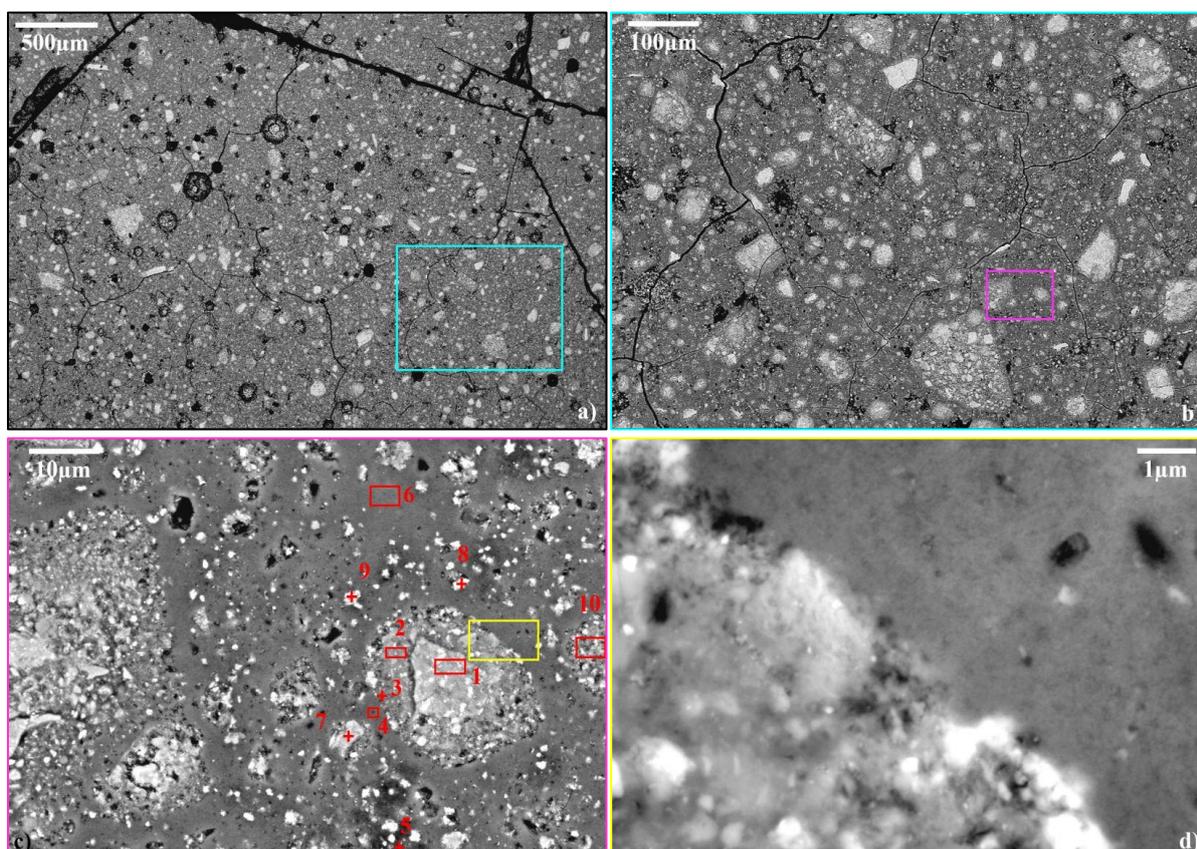


Figure IV-75: Observation MEB (BSE) de PIA850P7,7-1,0Na54 à différents grossissements. a) ($\times 28$); b) vue zoomée ($\times 100$) du cadre bleu dans (a); c) vue zoomée ($\times 1\,000$) du cadre rose dans (b) et d) vue zoomée ($\times 10\,000$) du cadre jaune dans (c).

D'après la Figure IV-75 (b), les PRP semblent avoir très bien réagi avec Na54 conformément au 80% de phase amorphe. Grâce aux niveaux de gris, les NRP (en blanc) peuvent être très clairement différenciées des PRP dans lesquelles elles sont parfois enrobées (Figure IV-75 (c)). La NRP dont-on parle semble avoir quand même réagi partiellement avec Na54 compte tenu de la quantité de sodium mesurée sur le point d'analyse n°1, à savoir 1,59 at% (Tableau IV-41).

Tableau IV-41: Composition élémentaires des phases présentes sur la Figure IV-75 (c).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Si	15,71	16,83	17,92	18,89	18,77	17,87	12,97	16,15	16,77	16,62
Al	13,54	10,84	9,81	9,22	9,16	9,54	5,89	8,81	11,22	9,91
Fe	1,92	1,53	1,77	1,21	1,62	1,45	1,90	1,62	2,65	1,94
Ca	2,60	2,21	2,65	0,93	1,84	1,49	7,00	6,79	1,51	3,12
Mg	1,04	0,93	0,65	0,65	0,62	0,86	0,48	0,98	1,15	1,29
K	3,68	3,31	3,32	2,95	3,07	3,15	2,67	2,62	3,36	3,04
Na	1,59	4,95	4,41	6,85	5,35	6,82	2,97	4,55	3,98	4,86
Ti	0,00	0,23	0,00	0,00	0,00	0,00	0,43	0,00	0,00	0,27
O	59,92	59,17	59,48	59,30	59,57	58,82	60,60	58,49	59,36	58,95
P	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Tableau IV-42: Ratios élémentaires des phases présentes sur la Figure IV-75 (c). MG : matrice générale ; M : somme de Na et K ; NI : phase non-identifiée ; NRP : particule n'ayant pas ou très peu réagi ; PRP : particule partiellement réagi ; Q : quartz ; Tot : somme de Na, K, Fe, Ca et Mg.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Si/Al	1,16	1,55	1,83	2,05	2,05	1,87	2,20	1,83	1,49	1,68
Al/Na	8,52	2,19	2,22	1,35	1,71	1,40	1,99	1,94	2,82	2,04
Al/K	3,68	3,27	2,95	3,12	2,98	3,02	2,21	3,36	3,34	3,26
Al/M	2,57	1,31	1,27	0,94	1,09	0,96	1,05	1,23	1,53	1,25
Al/Tot	1,25	0,84	0,77	0,73	0,73	0,69	0,39	0,53	0,89	0,70
Attribution	NRP	PRP	Interface	MG	MG	MG	NI	NI	PRP	PRP

Les phases intermédiaires entourant les PRP sont caractérisées par les points d'analyse n°2, 3 et 10 et présentent une quantité de Na allant de 4,41 at% à 4,95 at%. La matrice géopolymérique homogène présente une quantité de Na d'environ 6,83 at% d'après les points n°4 et 6 effectués sur de larges zones plutôt que sur un seul point. Le ratio Si/Al dans la PRP est égal à 1,16 (colonne n°1 Tableau IV-42) et plus on se rapproche de la MG plus il tend vers 2,0. Les analyses n°2 et 10 montrent des ratios Si/Al égaux à 1,55 et 1,68 respectivement tandis que celui de l'analyse n°3, situé à la limite de la MG est égal à 1,85. Le ratio Si/Al de la MG s'étend de 1,87 à 2,05. La Figure IV-75 (d) présente une image de l'interface entre la MG et la phase intermédiaire, enrobant la PRP. À cette échelle, la MG paraît dense et peu poreuse tandis que la phase intermédiaire quand à elle est plus hétérogène et plus poreuse. Il n'y a pas de frontière nette entre la phase intermédiaire et la MG. La phase intermédiaire pourrait juste correspondre à un stade moins avancée de la réaction avec la solution, comparativement à la MG.

IV.6.2 Géopolymérisation de l'argilite de Bure (AGLT850P7,7-240)

La Figure IV-76 présentant les résistance en compression des géopolymères réalisés avec AGLT850P7,7 montre que lorsque ce précurseur est synthétisé avec Na54 et un L/S = 1,0, sa Rc maximale est atteinte à 48h (31,7) MPa.

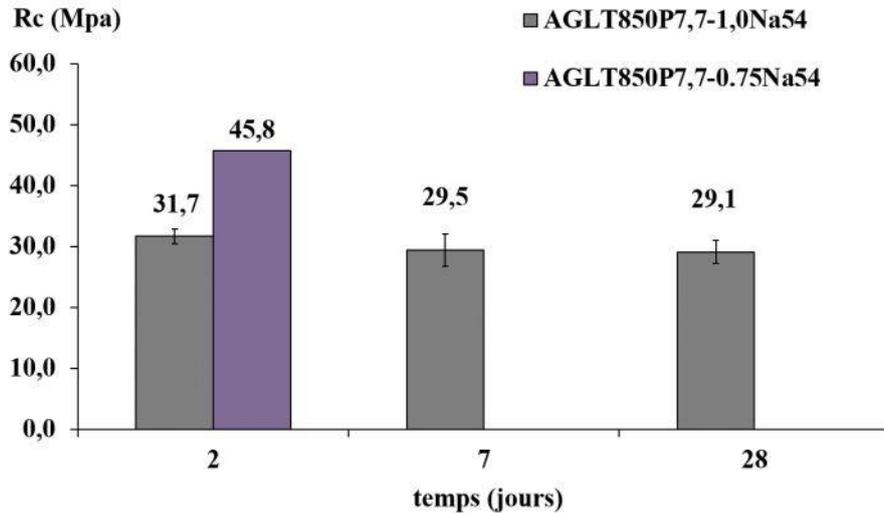


Figure IV-76: Résistance à la compression en fonction du temps des géopolymères AGLT850P7,7-XY où X correspond au L/S et Y le type de solution utilisé pour la synthèse

Une légère diminution de la Rc est observée dans le temps, -6,94% entre 2 et 7 jours puis -1,36% entre 7 et 28 jours et se stabilise autour de 29 MPa. Lorsque le L/S est diminué à 0,75, la Rc_{48h} augmente de 44,5%, cependant l'ouvrabilité de la pâte se dégrade rapidement.

Les diffractogrammes de la Figure IV-77 montrent une augmentation habituelle de l'intensité de la bosse d'amorphe lors de la géopolymérisation cependant aucune différence notable n'est relevée entre le L/S = 1,0 et celui égal à 0,75.

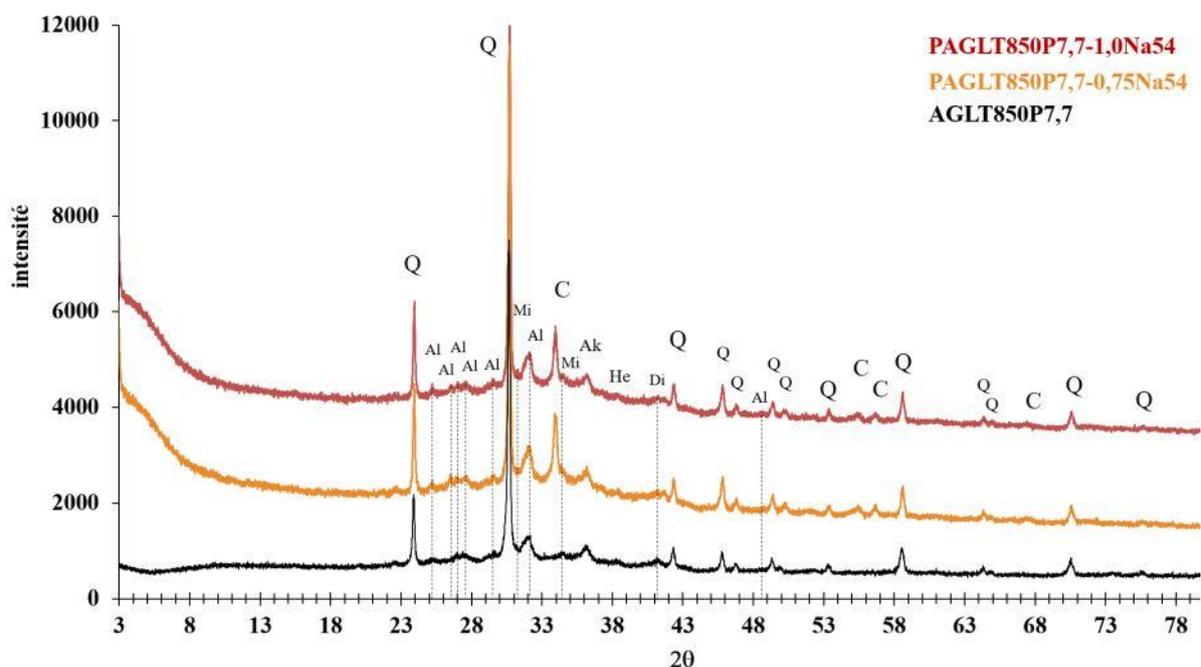


Figure IV-77: Diffractogrammes d'AGLT850P7,7 avant et après géopolymérisation. AGLT850P7,7-XY : AGLT850P7,7 géopolymérisé avec une solution Y pour un L/S=X. Al : albite ; Ak : akermanite ; C : calcite ; Di : Diopside ; He : hémattite ; Mi : microcline et Q : quartz.

La géopolymérisation fait apparaître plus clairement les pics de l'albite entre 26 et 28°2 θ . La formation de calcite est confirmée par l'apparition du pic à 34°2 θ .

Les spectres d'absorbances de la Figure IV-78 montrent les évolutions usuelles liées à la géopolymérisation avec Na54, c'est-à-dire une augmentation de l'intensité des bandes à 3446 et 1648 cm^{-1} attribuées à la vibrations des liaisons ν -OH et δ -OH ainsi qu'une augmentation de la bande de la liaison Si-O-T (T = Si ou Al) à 1015 cm^{-1} en fonction du L/S.

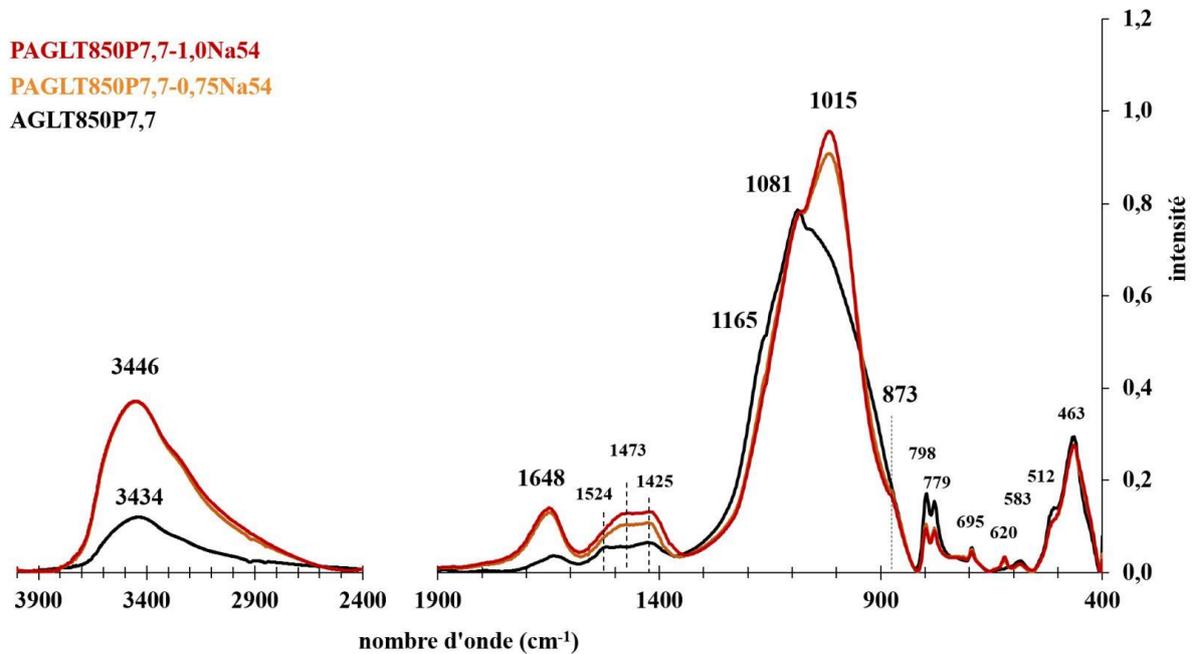


Figure IV-78: Spectre d'absorbance de AGLT850P7,7 avant et après géopolymérisation. AGLT850P7,7-XY : AGLT850P7,7 géopolymérisé avec une solution Y pour un L/S=X

Il est important de remarquer que cette bande se situe à de plus bas nombre d'onde que la bande équivalente de PIA850P7,7-1,0Na54 (1018 cm^{-1}) et que celle de P1AV850P7,7-1,0Na54 (1019 cm^{-1}). Ce déplacement pourrait être dû à l'influence de la liaison Si-O-Ca localisée à 930 cm^{-1} [77]. Ces spectres ont été normalisés sur la bande bien visible à 1081 cm^{-1} d'AGLT850P7,7 correspondant à la vibration ν -Si-O-Si du quartz. La formation de calcite est confirmée par l'apparition des bandes à 1425 et 873 cm^{-1} . Les bandes à 620 et 583 cm^{-1} correspondent à la vibration de la liaison δ -SO₄, qui pourrait être attribuées à de l'anhydrite.

IV.6.3 Géopolymérisation de la marne bleue d'Argenteuil (MB850P7,7-240)

Le seul ratio massique L/S appliqué lors de la géopolymérisation de MB850P7,7 est égal à 1,0 à cause du durcissement immédiat de la pâte lorsque le L/S est diminué à 0,75. Compte tenu des performances mécaniques médiocres du géopolymère synthétisé avec Na54 (8,5 MPa), la solution Na59 a été utilisée dans un second temps. La Figure IV-79 montre une augmentation de la $R_{c_{48h}}$ de 182% lorsque l'on utilise cette solution ($R_{c_{48h}} = 24\text{MPa}$). Même si la Rc à 7 jours diminue, celle à 28 jours atteint un maximum de 26,9 MPa.

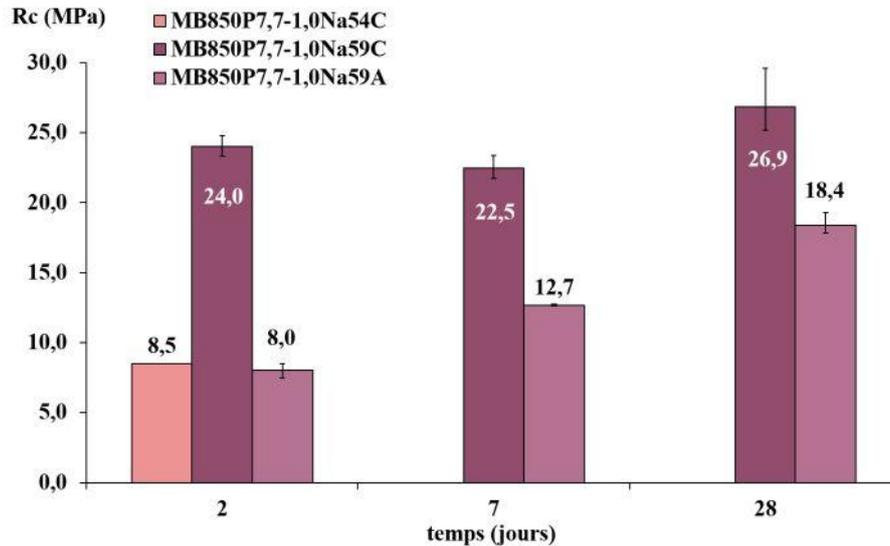


Figure IV-79: Résistance à la compression en fonction du temps des géopolymères MB850P7,7-XY(C ou A) où X correspond au L/S, Y au type de solution utilisé, C à la cure étuve et A à la cure ambiante..

L'utilisation de la cure étuve (cure utilisée sur tous les géopolymères précédemment présentés) permet d'atteindre plus rapidement des valeurs de Rc proches du maximum atteignable. En effet lorsqu'une cure à température ambiante (20°C) est appliquée, les performances mécaniques sont moins bonnes dans un premier temps mais semblent évoluer dans le temps et pouvoir rattraper les Rc développées en cure étuve sur le plus long terme. Des augmentations de la Rc de 58,8% et 44,9% sont mesurées entre 2 et 7 jours puis entre 7 et 28 jours.

Les diffractogrammes exposés sur la Figure IV-80 montrent la formation de plusieurs phases cristallines lors de la géopolymérisation en plus de la bosse d'amorphe classiquement observée. On remarque la cristallisation de calcite à $34^\circ 2\theta$, d'akermanite, phase formée dans les liants alcali-activés à base de laitiers de hauts fourneaux broyés (GGBFS) riches en calcium, mais aussi de thénardite (Na_2SO_4) notée T sur la Figure IV-80. Cette phase minérale s'est probablement formée suite à la réaction entre l'anhydrite et la solution de silicate de sodium utilisée.

Les spectres d'absorbances de la Figure IV-81, affichent une bande d'absorption liée à la vibration de la liaison $\nu\text{-Si-O-T}$ ($T = \text{Si}$ ou Al) localisée à 1008 cm^{-1} confirmant alors l'influence de la liaison Si-O-Ca à 930 cm^{-1} . L'intensité de cette bande est plus importante lorsque l'on utilise Na59. Étant donné que le L/S utilisé est le même, il est possible d'attribuer l'augmentation de l'intensité de cette bande à une meilleure géopolymérisation et la relier aux meilleures performances mécaniques développées lors de l'utilisation de Na59. La formation de calcite est confirmée par les bandes à 1425 , 875 et 713 cm^{-1} . Comme il y a plus de calcium disponible dans le géopolymère, la cristallisation de calcite semble favorisée. L'épaule observée à 1116 cm^{-1} couplé aux bandes d'absorption 639 et 617 cm^{-1} confirme la formation de la thénardite [136].

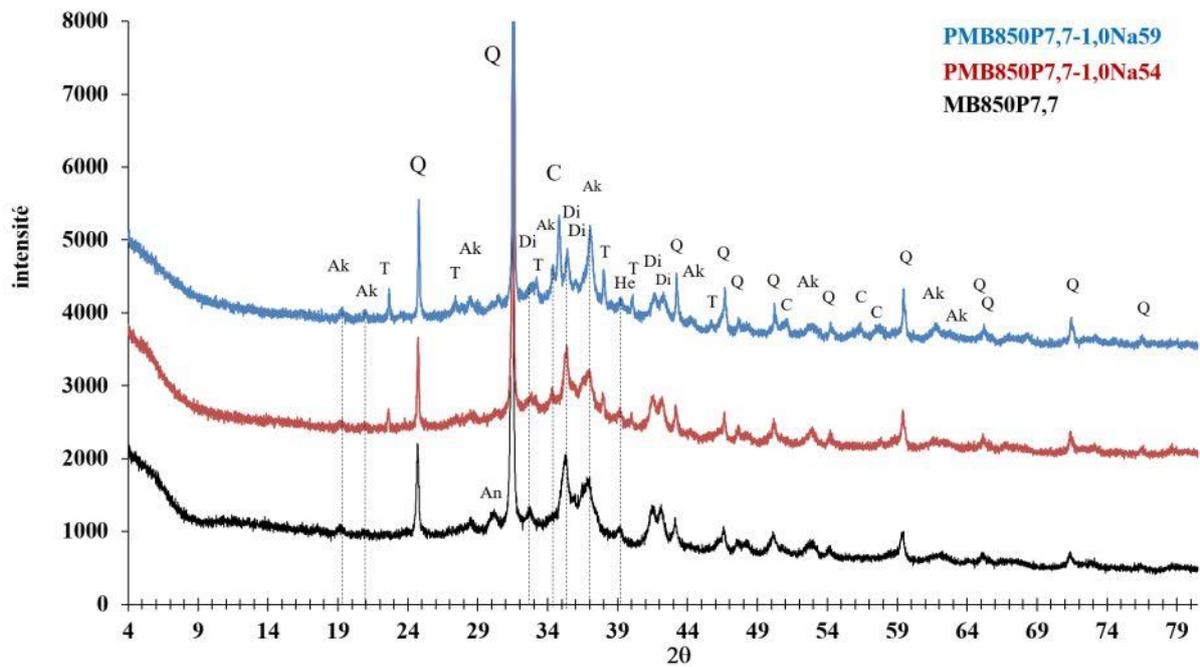


Figure IV-80: Diffractogrammes de MB850P7,7 avant et après géopolymérisation. MB850P7,7-XY : MB850P7,7 géopolymérisé avec une solution Y pour un $L/S=X$. Ak : akermanite ; C : calcite ; Di : Diopside ; He : hématite ; Mi : microcline ; T : thénardite et Q : quartz.

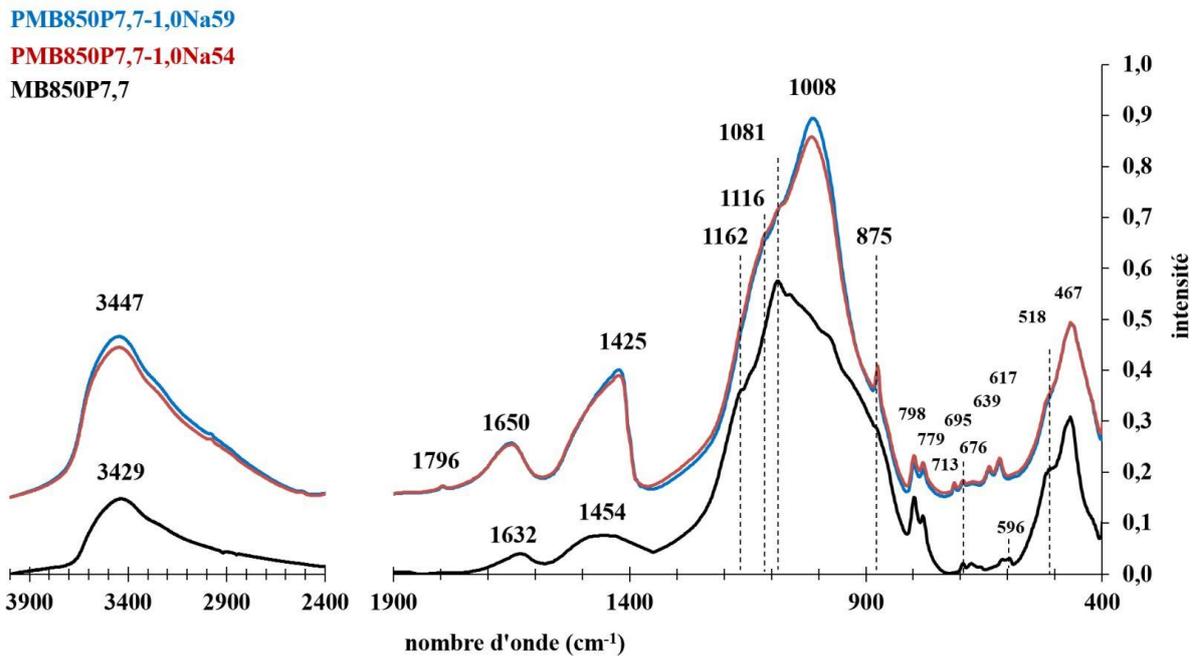


Figure IV-81: Spectres d'absorbance de MB850P7,7 avant et après géopolymérisation. MB850P7,7-XY : MB850P7,7 géopolymérisé avec une solution Y pour un $L/S=X$.

La Figure IV-82 expose des images MEB réalisées sur PMB850P7,7-1,0Na54 présentant les moins bonnes performances mécaniques à 48h.

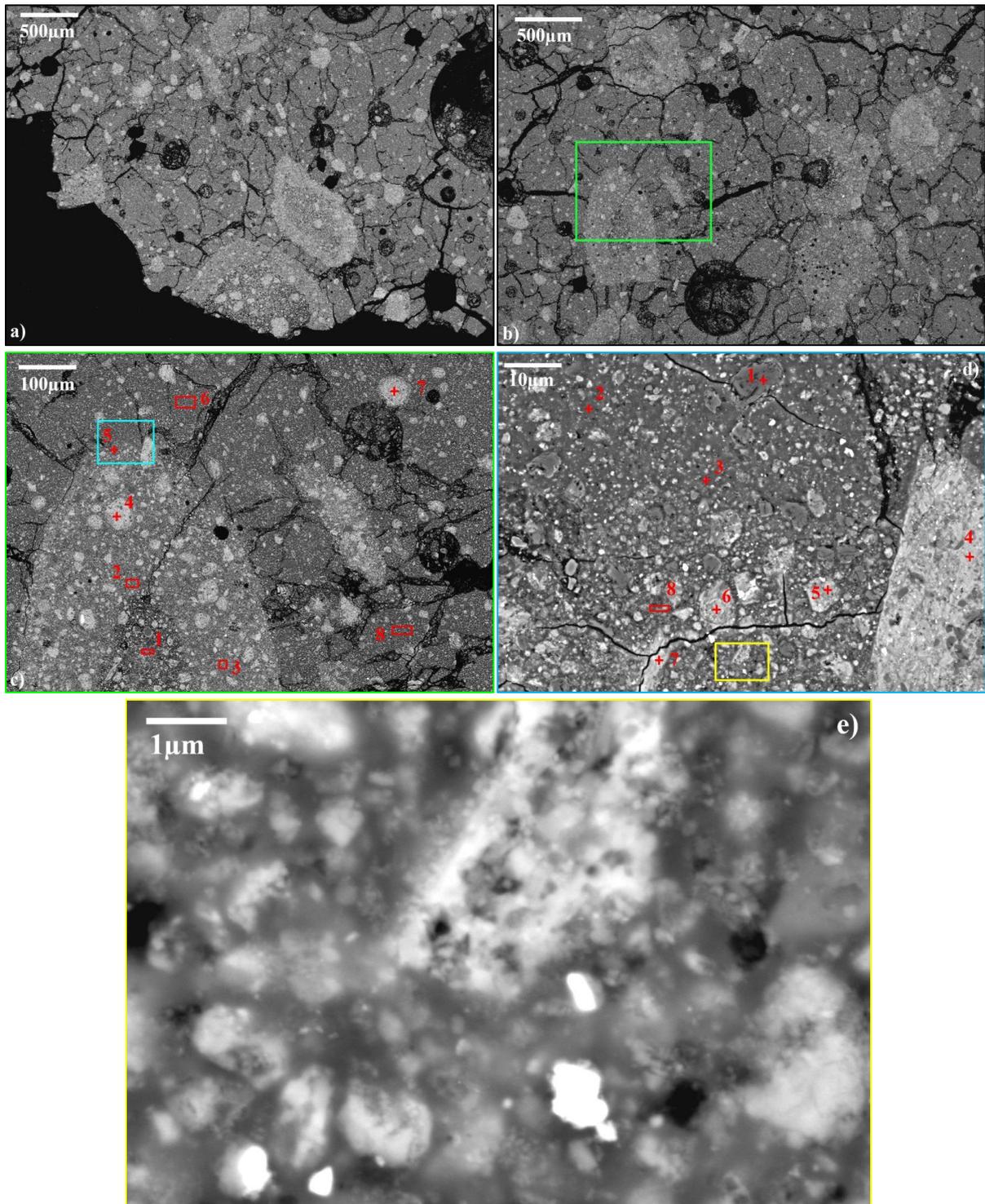


Figure IV-82: Observation au MEB (BSE) de MB850P7,7-1,0Na54 à différents grossissements. a) ($\times 28$) ; b) ($\times 28$) ; c) vue zoomée ($\times 100$) du cadre vert dans (b) ; d) vue zoomée ($\times 400$) du cadre bleu dans (c) et e) vue zoomée ($\times 10\,000$) du cadre jaune dans (d).

La première chose remarquable sur les vues générales proposées sur les Figure IV-82 (a) et (b), concerne la présence très importante de fissures, principalement localisées dans la matrice générale prouvant ainsi sa fragilité. La majorité des fissures ne semblent pas pénétrer dans les inclusions démontrant alors leur différence de dureté. En effet le matériau semble constitué de plusieurs inclusions d'environ 500 μm de diamètre elles-mêmes constituées de plusieurs phases et possédant parfois leur propre matrice

impliquant un mécanisme de durcissement différent de la géopolymérisation. Afin d'étudier les différences compositionnelles de ces différentes matrices, plusieurs zooms ont été réalisés.

La Figure IV-82 (c) permet d'analyser globalement la matrice générale grâce aux points d'analyse n°6 et 8, « l'anneau » de l'inclusion (points n°2 et 3) et le centre de l'inclusion avec le point n°1. Les analyses n°7 et 4 sont réalisées sur des inclusions semblant identiques visuellement, d'environ 40 µm de diamètre, la première directement enrobée dans la matrice générale et la seconde dans « l'anneau ». À titre indicatif, il y a de véritable différence de couleur visible à la loupe binoculaire entre les trois matrices présentées. En effet, la matrice générale est rouge bordeaux, presque violette, le premier anneau est noir tandis que le centre est gris (voir Annexe 2). La composition des points n°6 et 8 répertoriées dans les Tableau IV-43 et Tableau IV-44 montrent une quantité de Na, de Ca et d'Al équivalente variant de 4,54 à 5,74 at% et un ratio Si/Al d'environ 3,70%

Tableau IV-43: Compositions élémentaires (at%) des phases présentes sur la Figure IV-82 (c).

	1	2	3	4	5	6	7	8
Si	17,59	17,47	17,25	15,87	32,98	20,14	15,13	20,37
Al	6,79	7,05	7,43	9,22	0,00	5,30	9,19	5,79
Fe	1,58	1,15	1,13	1,79	0,00	1,05	1,61	1,02
Ca	7,41	5,41	6,01	8,68	0,42	4,96	10,81	4,92
Mg	2,15	2,00	1,94	2,31	0,00	2,11	1,34	1,87
K	1,24	1,47	1,39	1,76	0,15	1,33	0,97	1,31
Na	4,08	7,09	6,12	0,77	0,00	5,37	1,08	4,54
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,32	0,00
O	59,16	58,36	58,47	59,61	66,45	59,72	59,46	60,17
Mo	0,00	0,00	0,26	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
S	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00

Tableau IV-44: Ratios élémentaires des phases présentes sur la Figure IV-82 (c). MG : matrice générale ; M : somme de Na et K ; NRP : particule n'ayant pas ou très peu réagi ; PRP : particule partiellement réagi ; Q : quartz ; Tot : somme de Na, K, Fe, Ca et Mg.

	1	2	3	4	5	6	7	8
Si/Al	2,59	2,48	2,32	1,72	0,00	3,80	1,65	3,52
Al/Na	1,66	0,99	1,21	11,97	0,00	0,99	8,48	1,28
Al/K	5,48	4,80	5,35	5,25	0,00	3,98	9,46	4,41
Al/M	1,28	0,82	0,99	3,65	0,00	0,79	4,47	0,99
Al/Tot	0,41	0,41	0,45	0,60	0,00	0,36	0,58	0,42
Si/Ca	2,37	3,23	2,87	1,83	78,19	4,06	1,40	4,14
Al/Ca	0,92	1,30	1,24	1,06	0,00	1,07	0,85	1,18
Attribution	MG Noyau	MG Anneau	MG Anneau	NRP	Quartz	MG	NRP	MG

La composition de l'anneau est un peu différente avec un ratio Si/Al \approx 2,4, un ratio Al/Na \approx 1,0 et Al/Ca \approx 1,25. Donc la quantité de silicium diminue nettement dans l'anneau, le ratio Al/Na n'évolue pas même si les quantités pour ces deux éléments augmentent ; il y a donc plus de Na dans l'anneau mais moins de Si. Le sodium est donc rentré dans la particule et a commencé à dissoudre la particule. La quantité de Ca augmente également mais moins puisque le ratio Al/Ca augmente. Dans le noyau, le point n°1 montre que la quantité de Na chute puisque que le ratio Al/Na augment à 1,66 tandis que la quantité de Ca est plus élevée portant le ratio Al/Ca à 0,92. D'après ces observations, l'inclusion serait composée initialement de silicium, d'aluminium et de calcium, ce dernier plus concentré dans le centre et le sodium se serait immiscé seul dans l'inclusion, c'est-à-dire sans les silicates apportés par Na54 déjà utilisés pour la réaction de la MG. Le pH aurait augmenté dans l'anneau puis dans son centre suite à l'entrée de Na porté sans doute par des molécules d'eau débutant ainsi le mécanisme réactionnel engendrant ensuite le

durcissement de cette phase. Les points n°4 et 7 ont permis de révéler que très peu sodium se trouve dans les inclusions de plus petite taille. Ces deux inclusions (points 4 et 7) possèdent des compositions similaires, même si l'analyse n°7 présente un peu plus de Ca et de Na. L'inclusion du point n°7 se trouve directement enrobé par la MG et explique sa quantité légèrement supérieure en Ca.

Un zoom à l'interface MG/Anneau est présenté sur la Figure IV-82 (d) permettant de visualiser clairement le gel enrobant tous les éléments présents dans le matériau. Le point n°2, bien plus précis que les points n°6 et 8, montre que la matrice générale possède bien plus de calcium que ce qui avait été mesurée sur les plages plus larges. La MG présente un ratio Si/Ca égal à 2,37 et un ratio Al/Na égal à 0,5 (Tableau IV-46).

Tableau IV-45: Compositions élémentaires (at%) des phases présentes sur la Figure IV-82 (d).

	1	2	3	4	5	6	7	8
Si	33,33	19,80	15,95	15,94	14,70	15,14	14,53	16,05
Al	0,00	4,12	7,10	9,36	11,61	8,53	10,34	6,86
Fe	0,00	0,90	1,15	1,50	2,28	1,83	1,71	1,14
Ca	0,00	9,37	11,28	9,21	7,15	10,33	8,70	9,16
Mg	0,00	1,24	1,64	2,09	1,82	3,12	2,26	2,04
K	0,00	1,65	1,09	1,64	1,74	1,03	2,44	1,39
Na	0,00	3,08	3,02	0,00	1,10	0,71	0,48	5,17
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O	66,67	59,65	58,66	59,54	59,49	59,22	58,70	58,02
S	0,00	0,19	0,11	0,72	0,11	0,09	0,84	0,17

Tableau IV-46: Ratios élémentaires des phases présentes sur la Figure IV-82 (d). MG : matrice générale ; M : somme de Na et K ; NRP : particule n'ayant pas ou très peu réagi ; PRP : particule partiellement réagi ; Q : quartz ; Tot : somme de Na, K, Fe, Ca et Mg.

	1	2	3	4	5	6	7	8
Si/Al	0,00	4,81	2,25	1,70	1,27	1,78	1,41	2,34
Al/Na	0,00	1,34	2,35	0,00	10,57	11,96	21,61	1,33
Al/K	0,00	2,49	6,52	5,72	6,68	8,31	4,24	4,94
Al/M	0,00	0,87	1,73	5,72	4,09	4,90	3,54	1,05
Al/Tot	0,00	0,25	0,39	0,65	0,82	0,50	0,66	0,36
Attribution	Quartz	MG	MG interface	NRP	PRP	NRP	NRP	MG anneau

Le point n°3 montre que, plus près de l'anneau, la quantité de Si diminue tandis que celles d'Al et de Ca augmentent. Celle de Na quant à elle reste constante ($\approx 3,05$ at%). Le point n°8 (Tableau IV-45) réalisé dans l'anneau est similaire aux précédentes analyses (n°2 et 3) du Tableau IV-43.

La Figure IV-82 (e) permet d'observer que l'anneau est bien constitué d'un gel enrobant une multitude de particules micrométriques ayant réagi seulement partiellement.

Toutes ces mesures permettent de conclure que compte tenu de la quantité de calcium contenue dans la matrice générale, PMB850P7,7-1,0Na54 est sans doute moins géopolymère qu'un liant alcali activé. De plus, au vue des différences morphologiques observées entre les phases, on peut imaginer une sorte compétition entre les mécanismes de géopolymérisation et d'hydratation complexifiant encore la compréhension du durcissement de cette matrice.

Les résultats préliminaires présentés dans cette partie ont prouvés que le taux de carbonates initialement présent dans le précurseur pouvait entrainer des complications lors de la géopolymérisation. En effet, plus le taux de carbonate initial est élevé, plus la quantité de CaO et de MgO sera importante après la décarbonatation. Même si certaines phases minérales comme le diopside et l'akermanite peuvent être

formées pendant l'activation mécano-chimique, une dégradation significative de l'ouvrabilité des pâtes de géopolymères à l'état frais est quand même observée lorsque que le taux de carbonate initial du précurseur augmente, empêchant alors de diminuer le L/S et d'augmenter les performances mécaniques. Le durcissement prématuré de ce type de pâte est probablement dû à l'hydratation des phases calciques, mécanisme de durcissement rentrant alors en compétition avec la géopolymérisation. Cette compétition potentielle pourrait alors engendrer de nombreuses hétérogénéités dans le matériau durci comme l'ont montré les images MEB de PM850P7,7-1,0Na54. Il faudrait probablement une nouvelle thèse exclusivement centrée sur ces types de matériaux pour tenter de comprendre les mécanismes régissant leur durcissement.

Lorsque le taux de carbonate initial diminue, le L/S peut alors être diminué à 0,75 comme lors de la géopolymérisation de PAGLT850P7,7-0,75Na54 afin d'augmenter les performances mécaniques. De nouvelles éprouvettes devraient être fabriquées pour tester la résistance en compression à 7 et 28j afin d'observer si une évolution de la Rc est possible ou si elle se stabilise dès 48h comme pour le L/S = 1,0. Les solutions industrielles pourraient également être utilisées afin d'augmenter les performances mécaniques, K59 pourrait par exemple permettre de diminuer encore le L/S. La géopolymérisation d'IA850P7,7 possédant 80% de phase amorphe a montré les résultats les plus proches d'AV850P7,7 et a démontré l'influence des particules de quartz sur les performances mécaniques. La pureté de ce type de précurseur, a permis lors de sa géopolymérisation de bien cerner les évolutions dues à la géopolymérisation notamment sur les spectres infrarouges et peut servir par conséquent de matériaux de référence.

IV.7 Bilan

Les essais présentés dans la première partie, qu'ils soient mécaniques (Rc) ou analytiques (FTIR, DTG et DSC) ont montré que malgré l'arrêt de l'évolution du taux de phase amorphe dans le précurseur à partir de 180 minutes d'activation mécano-chimique, c'est en réalité à partir de 240 minutes que la structure du géopolymère semble ne plus évoluer lors de sa géopolymérisation avec Na54 pour un L/S = 1,0 (Rc_{48h} = 63,8 MPa). C'est donc AV850P7,7-240 qui a servi de précurseur réactif de référence pour tous les essais présentés dans ce chapitre.

Dans la seconde partie, l'impact du L/S a clairement pu être démontré. Qu'ils s'agissent d'un précurseur réactif (AV850P7,7) ou non (AV850G7,7) la résistance en compression augmente lorsque le L/S diminue. Cette augmentation est d'autant plus spectaculaire que la réactivité du précurseur est faible, +222% lorsque AV850G7,7 est géopolymérisé avec Na54 selon un L/S passant de 0,75 à 0,5 (Rc_{48h} = 65,3 MPa). Cette augmentation de la Rc lorsque le L/S diminue est provoquée par la diminution de la porosité totale accompagnée de l'augmentation de la proportion volumique des pores dont le diamètre est inférieur à 10 nm. Les observations MEB ont permis d'observer l'augmentation de la taille des particules ayant partiellement réagi avec Na54. Ces particules appelées PRP doivent avoir un impact significatif sur le développement des performances mécaniques des géopolymères. Les analyses EDX réalisées sur la matrice géopolymérique (MG) évolue en fonction du L/S. En effet le ratio Si/Al diminue avec le L/S. De plus, si le compensateur de charge semble être essentiellement le sodium lorsque le L/S est élevé (L/S = 1,0), les autres cations semblent rentrer dans la composition de la MG lorsque le L/S diminue. Ainsi, si la composition de la MG pour un L/S =1,0 semble montrer la mise en place d'un réseau géopolymérique essentiellement Na-PSS c'est-à-dire, un réseau Na-poly(sialate-siloxo) voire multi-siloxo lorsque le Si/Al est supérieur à 2,0, l'application d'un L/S = 0,5 fait tendre la composition de la MG vers un réseau (Na,K,Ca)-poly(sialate-siloxo).

L'influence du ratio massique bille:poudre (B:P) lors de l'activation mécano-chimique sur la géopolymérisation a été étudiée dans la troisième partie. La résistance en compression à 28j des géopolymères augmente avec le B:P du précurseur. La Rc_{28j} maximale atteint 126 MPa pour P1P15-0,5Na54. Cette augmentation n'est pas attribuée à l'augmentation du taux de phase amorphe dans le précurseur puisqu'il a été montré dans le chapitre III qu'il n'évolue que peu. Les analyses thermiques

ont montré des comportements vraiment différents pour P1P11-0,5Na54 et P1P15-0,5Na54 vis-à-vis de P1P7,7-0,5Na54, démontrant une certaine différence structurelle. La porosimétrie par intrusion de mercure (PIM) montre une diminution de la porosité totale évaluée lorsque le B:P augmente, avec notamment une augmentation de la proportion volumique des pores dont le diamètre est inférieur à 10 nm. Par ailleurs, ces essais ont montré que la totalité du réseau poreux n'a pu être explorée à cause des limites de la méthode PIM et que cette proportion inexplorée semble plus importante pour P1P15-0,5Na54 affichant la Rc la plus élevée. Ainsi, si la taille des particules du précurseur augmente avec le B:P (par agglomération), la taille des PRP augmente également ; et si la porosité de ces PRP est inférieure à celle de la MG, alors la diminution de la porosité totale évaluée semble trouver une explication.

Il a été montré ensuite que l'impact des solutions silicatées alcalines commercialisées (K67 et Na59) n'est pas le même selon la réactivité du précurseur géopolymérisé. Dans tous les cas, la diminution de la porosité totale est observée, d'autant plus lorsque la solution K67 est utilisée pour géopolymériser AV850P7,7. En effet la porosité totale évaluée pour PAV850P7,7-0,5K67 est égale à 11,2% tandis que celle de PAV850G3,7-0,5K67 est égale à 19,2%. L'alcalinité importante de ce type de solution engendre une meilleure dissolution des PRP. Leur taille et leur nombre doit donc diminuer, entraînant par conséquent la diminution de la résistance en compression lorsque le précurseur géopolymérisé est réactif et ce malgré la diminution de la porosité totale évaluée. En revanche, lorsqu'AV850G7,7 est géopolymérisé, la meilleure dissolution des PRP renforce visiblement le réseau géopolymérique (MG) et augmente la résistance en compression. L'importance des PRP n'est donc pas la même que le précurseur soit réactif ou non. De plus il a été montré que l'utilisation de K67 engendre une augmentation linéaire de la résistance en compression avec la diminution du L/S tandis que l'évolution est plutôt exponentielle lors de l'utilisation des solutions de silicate de sodium (Na59 et Na54). Lors de cette étude, la Rc28j maximale a atteint 110,9 MPa pour P1AV850G3,7-0,4K67 fabriqué avec le précurseur le moins réactif (31% de phase amorphe).

L'Étude de l'impact de la température de calcination en cas d'activation mécano-chimique sur la géopolymérisation a montré des résultats encourageants. Même si la viscosité du mélange à l'état frais augmente avec la diminution de la température d'activation thermique, limitant alors le L/S pouvant être appliqué, plusieurs axes d'amélioration semblent pouvoir être exploités afin de concevoir un géopolymère possédant un impact écologique plus faible. En effet l'activation mécano-chimique pourrait permettre de supprimer l'étape de calcination du précurseur et d'augmenter suffisamment la réactivité de ce dernier afin d'obtenir géopolymère durci.

Enfin l'influence du taux de calcium initial dans le précurseur sur la géopolymérisation a pu être effleurée dans la dernière partie de ce chapitre. Le précurseur IA850P7,7 peut servir de référence pour comprendre la géopolymérisation des précurseurs illitiques, compte tenu de son taux d'amorphe élevé, de son taux de carbonates faible et de son absence de quartz. En revanche, à L/S égal, plus le taux de carbonate initial augmente dans le précurseur, plus la résistance en compression diminue. Par ailleurs, plus la quantité de carbonate initial est élevée, moins le L/S peut être diminué à cause du durcissement précoce observé et plus le mécanisme de géopolymérisation semble entrer en compétition avec d'autres mécanismes de durcissement (par exemple l'hydratation de phase à base de calcium) comme l'ont montré les observations MEB de PMB850P7,7-1,0Na54.

V Conception et applicabilité des mortiers géopolymères

Dans ce dernier chapitre, les résultats des essais permettant de déterminer les applications industrielles potentielles des géopolymères conçus développés dans cette thèse, sont rapportés. Les deux premières parties expliquent respectivement le choix des formules retenues pour les essais ainsi que la caractérisation de leurs propriétés mécaniques. La troisième partie est dédiée à l'étude des indicateurs de durabilité c'est-à-dire la porosité à l'eau, la porosimétrie par intrusion de mercure et la perméabilité au gaz des trois formules retenues. Ces essais permettent de cartographier le réseau poreux de ces mortiers et d'évaluer leur durabilité potentielle. Les comportements en température et en conditions acides sont ensuite étudiés afin d'observer l'évolution de la structure et des propriétés de ces géopolymères dans des conditions extrêmes. La dernière partie est consacrée à la fabrication des corps d'essai devant être soumis à de véritables conditions d'incendie. L'étude complète y est présentée. Les mesures de conductivité thermique réalisées sur les géopolymères sont présentées dans un premier temps afin de déterminer quelle formule est la plus adaptée à ce type d'application. Des essais préliminaires (TIN TEST) étudiant le comportement thermique des formules avec une sonde de température (thermocouple) immergée dans l'éprouvette a également aidé à la détermination de la formule choisie pour les essais au feu. Les essais en conditions d'incendie nécessitant la formulation d'un volume de géopolymère nettement supérieur à tout ce qui a été réalisé au cours de cette thèse, il a été nécessaire de produire un volume de précurseur à une échelle semi-industrielle (150kg). Les essais d'adaptation et d'optimisation du procédé d'activation sont présentés à la fin de ce chapitre avant de présenter les corps d'essais fabriqués pour l'essai au feu. À noter que les résultats de cet essai ne seront malheureusement pas présentés dans cette thèse, car cet essai incendie a été programmé après la réalisation du présent mémoire. Ce chapitre présente toutefois toutes les expériences préliminaires essentielles et nécessaires à la réalisation de cet essai incendie.

V.1 Choix des formules retenues pour la fabrication des mortiers

Compte tenu du grand nombre de pâtes de géopolymères différentes fabriquées tout au long de cette thèse, un choix doit être fait afin de réaliser les essais sur mortier présentés dans ce chapitre. Le choix des formules est orienté selon deux paramètres, les performances mécaniques et la faisabilité industrielle c'est-à-dire la capacité à fabriquer un gros volume de géopolymère. Les trois formules choisies sont indiquées et explicitées dans le Tableau V-1 ci-dessous. Le P en premier indique la Pâte de géopolymère, tandis que le M indique le Mortier correspondant.

Tableau V-1: Paramètres de formulation des différents géopolymères fabriqués et testés dans ce chapitre. P indique les formules de pâte de géopolymère et M celles des mortiers. L/S : ratio massique Liquide/Solide ; S/P : ratio massique Sable/Précurseur.

Formules	Précurseurs	Solutions	L/S	S/P
P2PNa54	2AV850P15-240	Na54	0,5	-
M2PNa54	2AV850P15-240	Na54	0,5	3,0
P2GK59	2AV850G7,7-240	K59	0,5	-
M2GK59	2AV850G7,7-240	K59	0,5	3,0
P2GNa59	2AV850G7,7-240	Na59	0,75	-
M2GNa59	2AV850G7,7-240	Na59	0,75	3,0

Toutes les éprouvettes de pâte et de mortier réalisées dans ce chapitre ont été curées selon le protocole décrit dans le chapitre II, c'est-à-dire 24h à 40°C puis 24h à 80°C. À l'issue de ce protocole, les

échantillons ont été démoulés, puis stockés dans des sacs plastiques hermétiques jusqu'aux essais. Ce protocole est privilégié puisque le type d'application visée est la préfabrication. Les performances et les propriétés des géopolymères conçus doivent être atteintes le plus rapidement possible afin de pouvoir livrer les pièces aux clients le plus rapidement possible.

V.1.1 Formulation P2PNa54/M2PNa54

Les meilleures performances mécaniques ayant été obtenues dans le chapitre IV pour P1P15Na54 (126 MPa à 28 jours), cette formule a été retenue bien que le procédé de fabrication par broyage planétaire soit long et fastidieux. Le précurseur choisi et utilisé est donc 2AV850P15-240 (67% de phase amorphe) : en effet le second lot d'argile verte (2AV) a été utilisé pour tous les essais présentés dans ce chapitre. La solution est également conçue au laboratoire puisqu'il s'agit de Na54 ($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,54$). Le ratio massique liquide/solide appliqué est égal à 0,5. Dans le Tableau V-1, la pâte de référence est notée P2PNa54 tandis que le mortier est noté M2PNa54. Le ratio massique Sable/Précurseur (S/P) est égal à 3,0. Les Figure V-1 (a) et (c) montrent que l'ajout du sable change considérablement l'ouvrabilité du mélange.

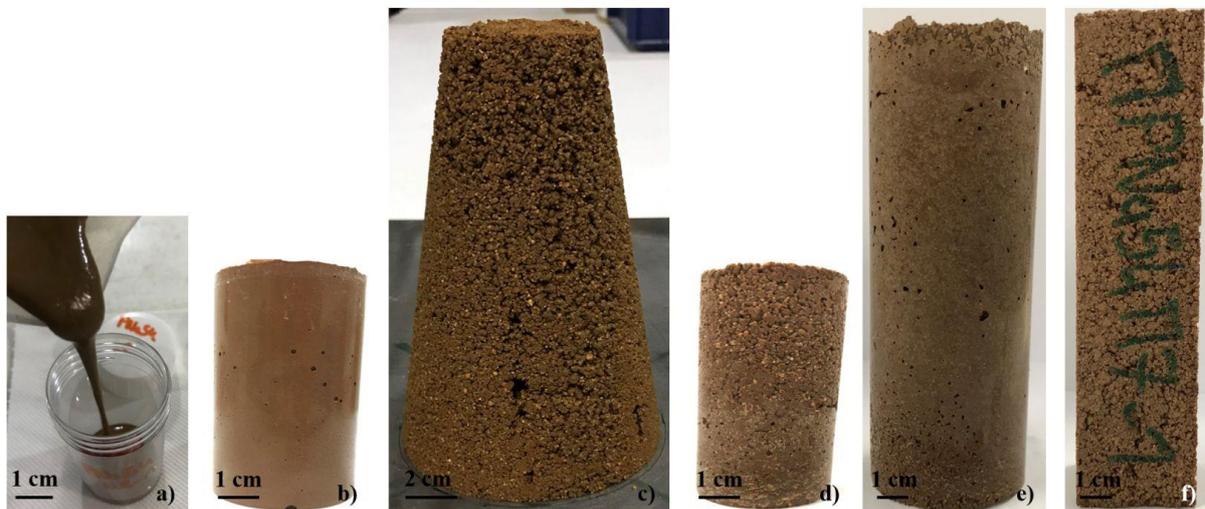


Figure V-1: Échantillons de géopolymères fabriqués à base de P2PNa54. a) P2PNa54 à l'état frais ; b) P2PNa54 ($\text{Ø}33 \times 50 \text{ mm}$) ; c) cône d'Abrams M2PNa54 ; d) M2PNa54 ($\text{Ø}33 \times 50 \text{ mm}$) ; e) M2PNa54 ($\text{Ø}50 \times 150 \text{ mm}$) et f) M2PNa54 ($40 \times 40 \times 160 \text{ mm}$).

Effectivement, P2PNa54 coule à l'état frais alors que l'affaissement du mini cône d'Abrams de M2PNa54 est nul, ce qui a rendu le remplissage des moules difficile et beaucoup d'effort ont dû être fourni pour évacuer les bulles d'air. Si la mise en œuvre dans les cylindres de grande taille ($\text{Ø}50 \times 150 \text{ mm}$) semble satisfaisante, ce n'est clairement pas le cas des petits cylindres ($\text{Ø}33 \times 50 \text{ mm}$) dont l'homogénéité globale varie d'une éprouvette à l'autre. De plus la Figure V-1 (f) montre une différence claire de la compacité de l'éprouvette en fonction de la profondeur, le fond de cette dernière se trouvant à gauche de la photo et le sommet à droite.

V.1.2 Formulation P2GK59/M2GK59

Afin de réaliser des volumes de formulation plus élevés et se rapprocher un peu plus de ce qu'il est possible de fabriquer à l'échelle industrielle, tout en conservant des propriétés mécaniques élevées, des formules utilisant les solutions alcalines silicatées Geosil et le précurseur 2AV850G7,7-240 ont été réalisées. P2GK59 est le résultat de la synthèse entre 2AV850G7,7 (39% de phase amorphe) et la solution K59 ($\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,59$). Le ratio $\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ a donc été diminué compte tenu des quantités de potassium jugées excessives lors des mesures EDX réalisées sur les géopolymères synthétisés avec K67 dans le chapitre IV. Utiliser K59 permet de diminuer la dangerosité de la fabrication de ces géopolymères puisque cette solution est « seulement » irritante tandis que K67 est corrosive. Le ratio L/S appliqué lors

de la formulation de P2GK59 est égal à 0,5 et le ratio S/P lors de la fabrication de M2GK59 est égal à 3,0. L'affaissement du mini cône d'Abrams de M2GK59 montré sur la Figure V-2 (b) est également nul : cependant la mise en œuvre dans les différents moules est facilitée vis à de celle de M2PNa54, probablement grâce à la viscosité moins importante de K59. En effet, toutes les éprouvettes semblent parfaitement homogènes d'aspect extérieur, malgré la présence d'énormes bulles d'air n'ayant pu être évacuées des petits cylindres ($\text{Ø}33 \times 50 \text{ mm}$) sur la Figure V-2 (c).



Figure V-2:Éprouvette de géopolymères fabriqués à base de PGK59. a) P2GK59 ($\text{Ø}33 \times 50 \text{ mm}$) ; b) cône d'Abrams M2GK59 ; c) M2GK59 ($\text{Ø}33 \times 50 \text{ mm}$) ; d) M2GK59 ($\text{Ø}50 \times 150 \text{ mm}$) et e) M2GK59 ($40 \times 40 \times 160 \text{ mm}$).

V.1.3 Formulation P2GNa59/M2GNa59

La troisième formule synthétisée a été réalisée avec 2AV850G7,7 et Na59. Cependant le ratio L/S appliqué est égal à 0,75 puisque l'ouvrabilité des pâtes synthétisées avec Na59 se dégrade très vite lorsque L/S diminue. Les éprouvettes de pâtes fabriquées selon ces paramètres sont notées P2GNa59 tandis que les mortiers sont notés M2GNa59 dans le Tableau V-1. Le ratio Sable/Précurseur (S/P) appliqué est toujours égal à 3,0. La Figure V-3 (b) montre que l'ajout de sable n'empêche pas le mortier de couler à l'état frais.

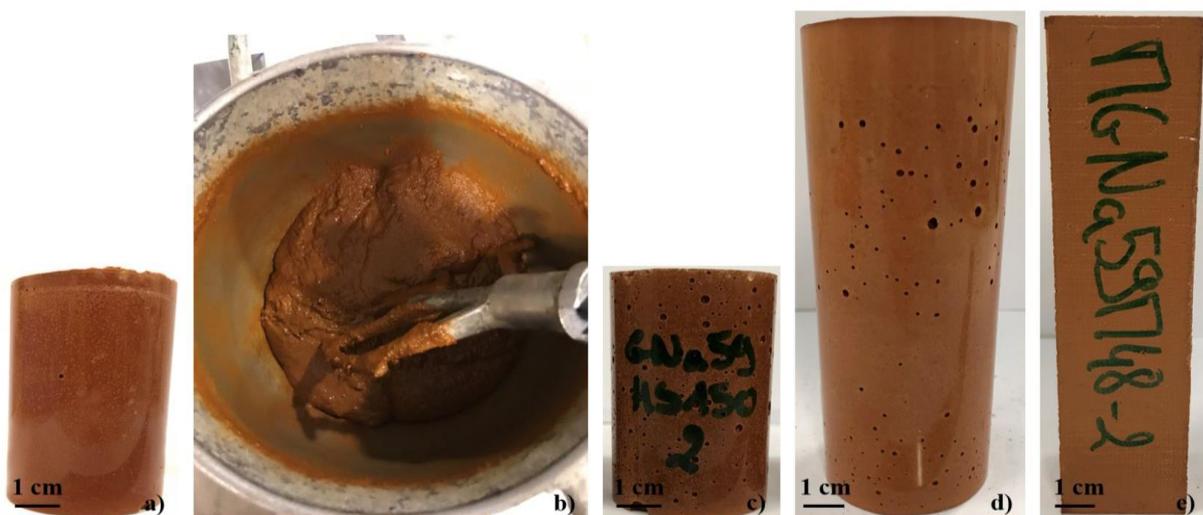


Figure V-3:Éprouvette de géopolymères fabriqués à base de PGNa59. a) P2GNa59 ($\text{Ø}33 \times 50 \text{ mm}$) ; b) M2GK59 à l'état frais ; c) M2GNa59 ($\text{Ø}33 \times 50 \text{ mm}$) ; d) M2GNa59 ($\text{Ø}50 \times 150 \text{ mm}$) et e) M2GNa59 ($40 \times 40 \times 160 \text{ mm}$).

À noter que le mini cône d'Abrams n'a pas pu être réalisé avec succès du fait de la viscosité importante du mélange. Une nouvelle réalisation réduisant les frottements sur le cône n'a pas pu être réalisée faute de temps au moment de la rédaction de ce mémoire. Le L/S égal à 0,75 permet au mélange de remplir totalement l'intégralité des moules comme le montre les marques des strilles du rubant adhésif utilisé pour recouvrir la surface des moules 40×40×160mm (Figure V-3 (e)). Les éprouvettes cylindriques sont homogènes et aucune bulle d'air de grande taille n'est visible.

V.2 Caractérisation mécanique des mortiers et pâtes de références

Les résultats sur pâtes pures du lot n°2, à droite de la Figure V-4 sont comparés dans un premier temps. La R_{c28j} mesurée pour P2PNa54 (100 MPa) est plus faible que celle mesurée pour le lot n°1, P1PNa54 (126 MPa). Une chute de 21% de la Rc à 28j est observée. Cette différence pourrait être attribuée à une quantité de quartz plus important dans 1AV850P15.

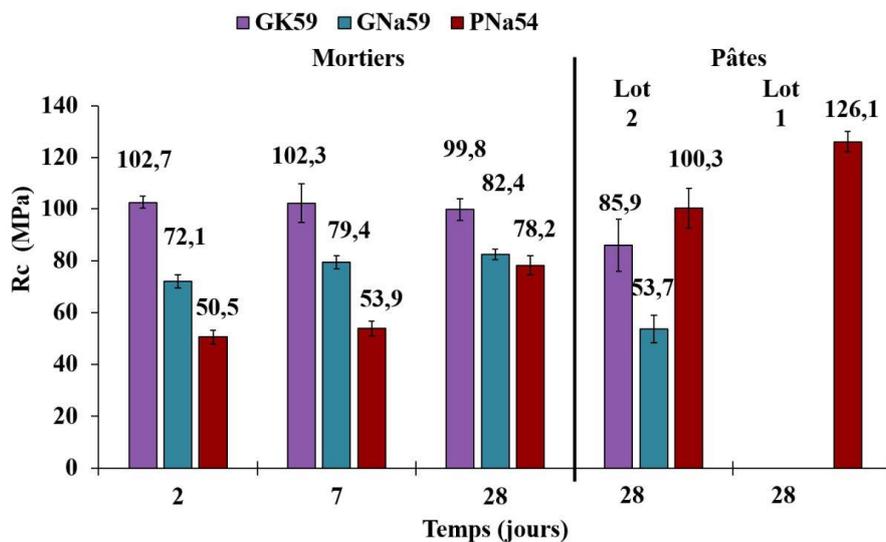


Figure V-4: Résistance en compression en fonction du temps des mortiers et pâtes de références.

Ainsi, malgré des taux de phase amorphe équivalents dans les deux précurseurs, 66% dans 1AV850P15 et 67% dans 2AV850P7,7, la quantité et/ou la taille des PRP et NRP dans P1PNa54 pourraient être plus importantes et pourraient contribuer à augmenter la Rc de ce type de matériau. Des images MEB sur ces deux matériaux doivent être réalisées pour vérifier cette hypothèse.

Concernant les pâtes fabriquées avec le lot n°2, c'est bien P2PNa54 qui présente la Rc la plus élevée vis-à-vis de P2GK59 et P2GNa59. En effet, la R_{c28j} développée pour une pâte est plus importante lorsque l'on géopolymérise un précurseur activé au broyeur planétaire avec la solution Na54, préparée au laboratoire. En revanche, l'ajout du sable, dans la proportion choisie inverse cette tendance puisque M2PNa54 développe la Rc la plus faible, à n'importe quelle échéance. La raison principale est sans doute la méthode de fabrication inadaptée des éprouvettes. Le L/S = 0,5 nécessite une mise en place sous vibration lors du mélange du sable et du précurseur (ici avec un ratio S/P, Sable/Précurseur = 3,0). Le temps de vibration n'a probablement pas été suffisant, et les éprouvettes fabriquées s'en sont trouvées très hétérogènes avec une quantité très importante de macroporosité dans la partie supérieure des prismes (voir Figure V-1 (f)). La Rc de M2PNa54, bien qu'inférieure à ce qu'il était espéré, augmente toutefois en fonction du temps et atteint 78 MPa à 28 jours. De même on observe une augmentation de la Rf de 78% entre 2 et 28j pour atteindre 10,5 MPa (voir Figure V-5). L'évolution des propriétés mécaniques en fonction du temps pour M2PNa54 indique que tous le précurseur n'a pas été dissout dans les deux premiers jours de cure et que la géopolymérisation continue avec le temps.

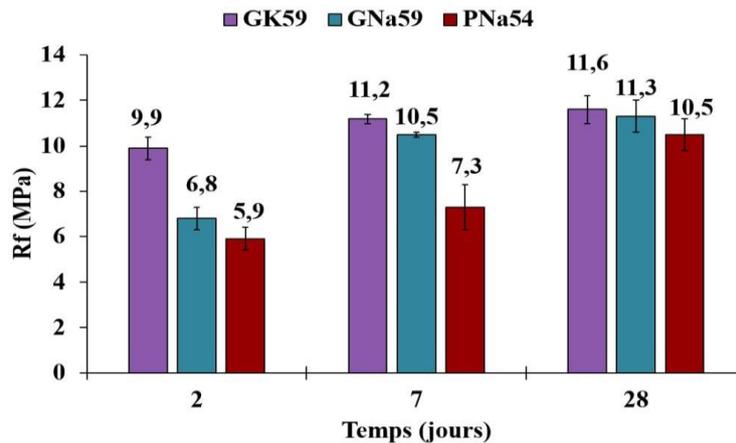


Figure V-5: Résistance à la flexion 3 points des mortiers en fonction du temps.

Par contre, pour les deux autres formules M2GK59 et M2GNa59, le sable semble avoir bien joué son rôle. Une augmentation de la Rc à 28j de 48% est observée pour M2GNa59 lorsqu'un mortier est fabriqué (avec L/S = 0,75 et S/P = 3,0). L'augmentation de la Rc_{28j} pour M2GK59 est plus modérée, elle est de +16% (pour L/S = 0,5 et S/P = 3,0). Il est bien sûr difficile de comparer ces deux mortiers puisqu'ils sont fabriqués avec des solutions d'alcalins différents : on peut cependant envisager l'hypothèse que le sable pourrait avoir un impact plus limité sur la Rc lorsque le ratio L/S est plus faible. Cette hypothèse reste bien sûr à vérifier avec des expériences et mesure supplémentaires. La Figure V-4 montre que la Rc maximale est développée à 48h pour M2GK59, ce qui peut être expliqué par la forte alcalinité de la solution (pH > 14), entraînant une dissolution rapide du précurseur. Sa Rc ne change pratiquement pas au bout de 28 jours. En revanche, la Rf de ce mortier présentée sur la Figure V-5 continue d'augmenter après 2 jours (+ 17% à 28j), ce qui indique que le mortier continue bien évoluer après 2 jours. Pour M2GNa59, la cinétique de réaction semble plus lente avec une Rc et Rf max développées à 28j, avec des augmentations de +15% et + 66% respectivement.

V.3 Étude des du réseau poreux

V.3.1 Porosité accessible à l'eau

Les pertes de masse (PM) mesurées selon différentes conditions de séchage après saturation sont présentées sur la Figure V-6 pour les pâtes de géopolymères et la Figure V-7 pour les mortiers.

Les mesures des pertes de masses après saturation se sont révélées très délicates à réaliser pour les pâtes, à cause de la grande porosité des éprouvettes. En effet, une première série d'éprouvettes a été directement placée dans une étuve à 105°C après saturation. Toutes les formules de pâtes ont malheureusement fini en morceaux après 3 jours de séchage. Le protocole de séchage a donc été modifié pour la seconde série de pâtes fabriquées. Le second protocole a donc été plus progressif, avec notamment une première phase durant laquelle les éprouvettes sont laissées dans des sacs plastiques après saturation et exposées à une température de 20°C. Après 7 jours, les éprouvettes sont sorties des sacs mais toujours entreposées dans une salle à 20°C et 50% d'humidité relative (hr), jusqu'à stabilisation de la masse. L'objectif était de minimiser ainsi le stress engendré par le départ de l'eau dans les pores capillaires.

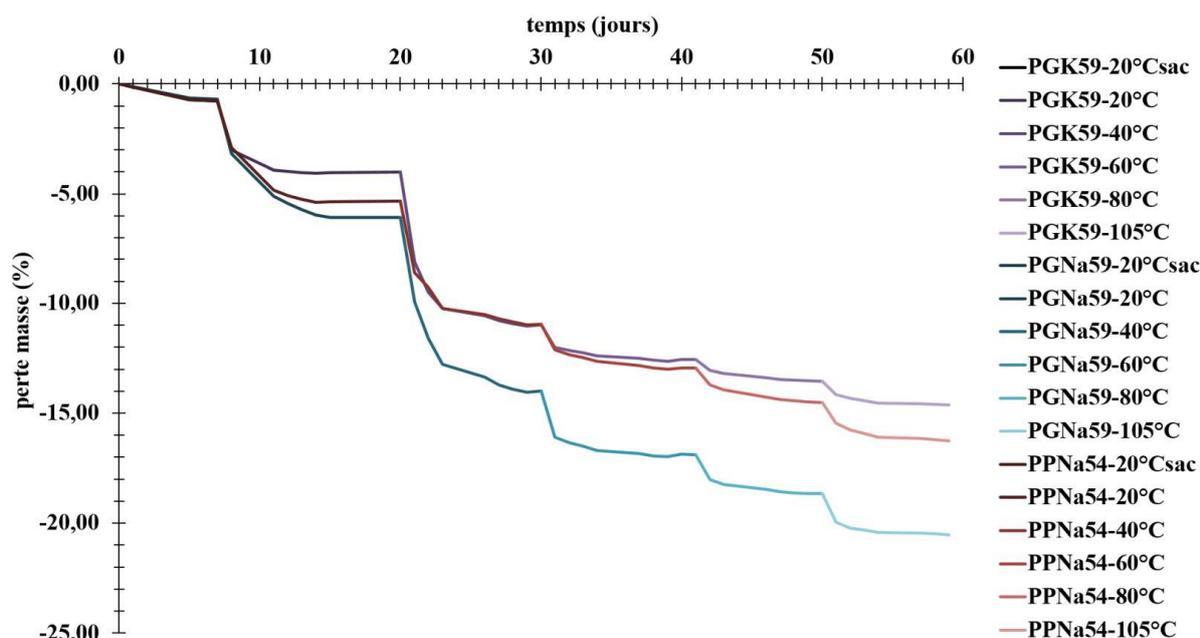


Figure V-6: Perte de masse des pâtes de géopolymères PGK59 (violet – $L/S = 0,5$), PPNa54 (rouge – $L/S = 0,5$) et PGNa59 (bleu – $L/S = 0,75$), en fonction du temps et de la température.

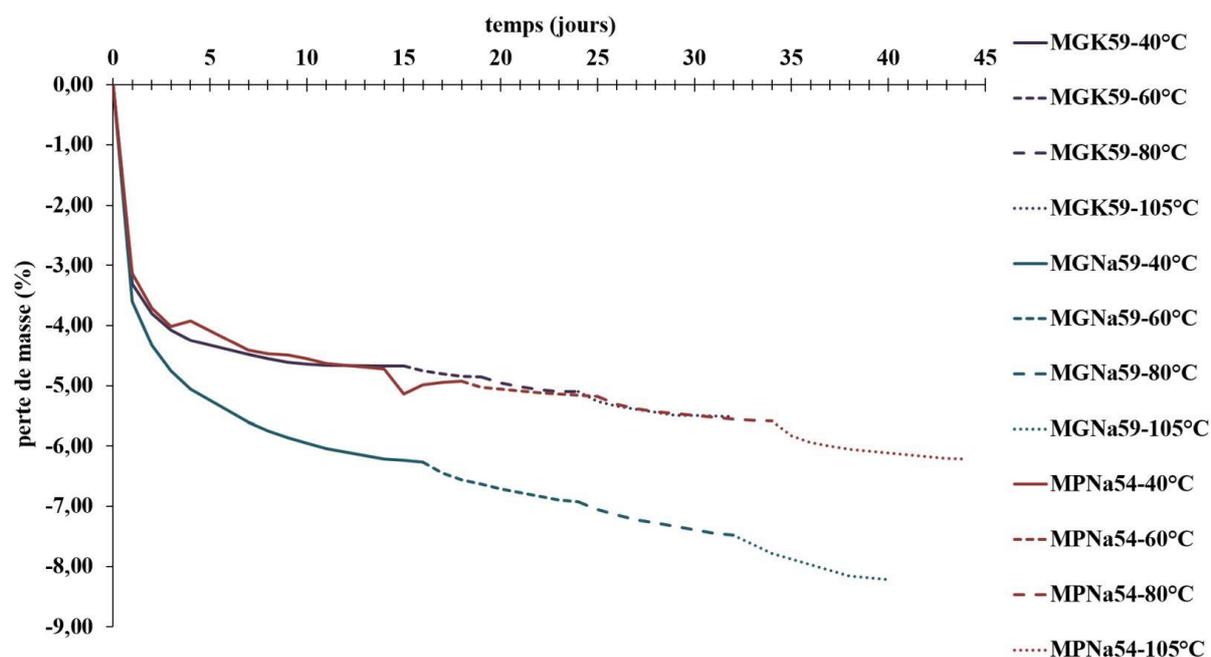


Figure V-7: Perte de masse des mortiers géopolymères MGK59 ($L/S = 0,5$), MPNa54 ($L/S = 0,5$) et MGNa59 ($L/S = 0,75$), en fonction du temps et de la température.

La Figure V-6 montre qu'à 20°C, les pertes de masses entre PGNa59 et PPNa54 sont comparables malgré des L/S différents, respectivement 0,75 et 0,5, et qu'elles sont plus importantes que pour PGK59. Cette observation sous-entend que la porosité capillaire des pâtes synthétisées avec du silicate de sodium est sensiblement supérieure à celle des pâtes synthétisées avec du silicate de potassium. Cependant, lorsque les pâtes sont séchées à 40°C, PGK59 et PPNa54 enregistrent des pertes de masse similaires tandis que la perte de masse de PGNa59 est nettement supérieure. Ainsi lorsque la sortie de l'eau est forcée, on observe que la porosité pourrait être conditionnée par le L/S . Lorsque la température de séchage augmente, la différence entre les pertes de masses de PGK59 et PPNa54 se creusent, bien que les porosités totales mesurées soient très proches, respectivement 33,4% et 34,8% (voir Tableau V-2).

Tableau V-2: Valeurs des pertes de masses en fonction des plages de température, des porosités à l'eau et des masses volumiques des pâtes et des mortiers de géopolymères.

	P2GK59	P2PNa54	P2GN59	M2GK59	M2PNa54	M2GNa59
PM 20-40°C (%)	12,99	14,70	15,88	4,65	5,08	6,17
PM 40-60°C (%)	1,54	1,98	2,83	0,18	0,05	0,67
PM 60-80°C (%)	0,99	1,56	1,74	0,26	0,42	0,66
PM 80-105°C (%)	1,12	1,85	1,93	0,45	0,61	0,73
Porosité-105°C (%)	33,4	34,8	41,4	12,8	13,8	18,1
Masse volumique (kg/m³)	1734	1647	1536	2204	2126	2058

La porosité totale accessible à l'eau de PGN59 est égale à 41,4% et s'explique par la quantité de solution plus importante ajoutée dans le mélange. En effet plus de solution apportée au départ, engendre davantage de réaction de polycondensation, donc une plus grande production d'eau, ce qui entraîne la création plus importante de pores et donc une quantité d'eau plus importante devant être évacuée après saturation. Il est nécessaire de préciser que les éprouvettes de PGN59 se retrouvent totalement détruites à cause du retrait thermique à partir de 40°C tandis que la destruction des pâtes de PGK59 et PPN54 n'intervient qu'à 80°C. Les morceaux d'environ 1cm³ ont pu être récupérés grâce au récipient d'aluminium dans lesquels les éprouvettes ont été disposées avant leur destruction. Les pertes de masses ont donc été mesurées sur les morceaux séparés d'éprouvettes, ce qui doit faciliter certainement l'évaporation de l'eau.

Lorsque l'on ajoute du sable (S/P = 3,0), aucune fissure n'est visible après le séchage à 105°C. Conformément à ce qui est observé sur les matériaux cimentaires classiques et lors d'études antérieure sur les géopolymères [143], l'ajout de sable empêche, ou du moins limite le retrait thermique. La Figure V-7 montre que le L/S et par conséquent la porosité conditionne les pertes de masse des éprouvettes de mortier. En revanche, la porosité à l'eau de PPN54 est supérieure à celle de PGK59, respectivement 13,8% contre 12,8% (Tableau V-2). La différence de porosité mesurée sur les pâtes est conservée lorsque les mesures sont réalisées sur mortier. En effet le Tableau V-2 couplé à la Figure V-7 montre que la perte de masse entre 20 et 40°C est sensiblement plus importante pour MPNa54 et pourrait s'expliquer par une porosité capillaire plus importante. Cependant ce résultat est à prendre avec précaution car les mesures de pertes de masses ont été perturbées par l'arrêt forcé dû au premier confinement de l'année 2020. En effet, les mesures de perte de masse sur MPNa54 ont été réalisées pendant la crise sanitaire, ce qui explique l'aspect plus chaotique des pertes de masses, notamment autour du quinzième jour. La porosité de MGN59 atteignant 18,1% démontre l'influence d'un L/S plus élevé. Les diminutions de la porosité à l'eau lorsque l'on ajoute du sable pour MGK59, MPNa54 et MGN59 sont égales à 61,7%, 60,3% et 56,3% respectivement. L'influence de l'ajout de sable sur la porosité, dans cette proportion (S/P = 3,0) diminue à mesure que l'on augmente le L/S.

V.3.2 Porosimétrie par intrusion de mercure

Les essais de porosité accessible à l'eau ont permis de compléter approximativement la distribution des tailles de pores sur les histogrammes présentés sur la Figure V-8 en ajoutant la fraction [0,5- 3[nm inexplorable avec le mercure.

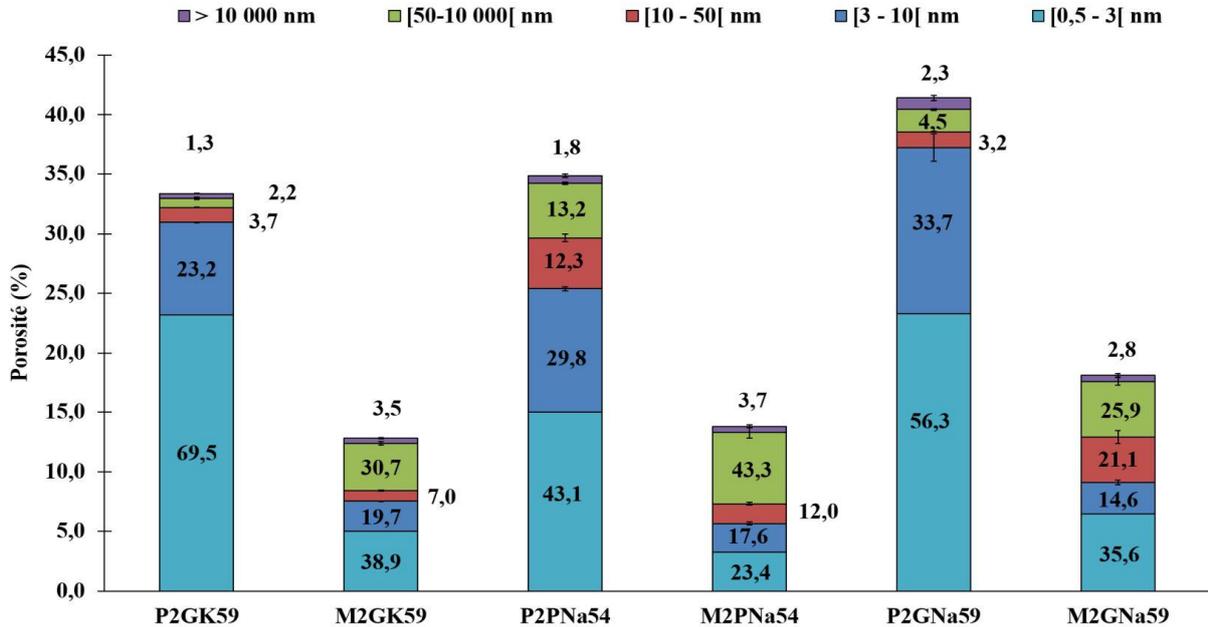


Figure V-8: Distribution porales des pâtes et mortiers de géopolymères. La fraction [0,5-3[nm inexplorable avec le mercure et calculée grâce à la porosité accessible à l'eau.

Cette figure montre alors qu'une grande partie de la porosité des pâtes de géopolymère est représentée par cette nouvelle fraction porale, la majorité pour P2GK59 et P2GNa59, 69,5% et 56,3% respectivement. Si la majorité de la distribution porale n'est pas atteinte par la fraction [0,5-3[nm pour P2PNa54 (43,1%) c'est sans doute à cause des fractions [10-50[nm et [50-10 000[nm qui occupent une portion supérieure dans ce type de pâtes, respectivement 12,3% et 13,2%. Par ailleurs, la fraction attribuée aux pores capillaires [50-10 000[nm de P2PNa54 est pratiquement deux fois supérieure à celle de son homologue synthétisée avec le lot d'AV n°1 (P1PNa54) montrée sur la Figure IV-41. Cette observation explique la R_{c28j} plus faible de P2PNa54 (100,3 MPa) vis-à-vis de P1PNa54 (126,1 MPa). La Figure V-8 révèle également que la porosité diminue nettement lorsque l'on passe au mortier en ajoutant du sable.

Lors de l'ajout de sable, la Figure V-9 montre que la diminution de la porosité totale s'accompagne d'un changement évident de la distribution des tailles de pores.

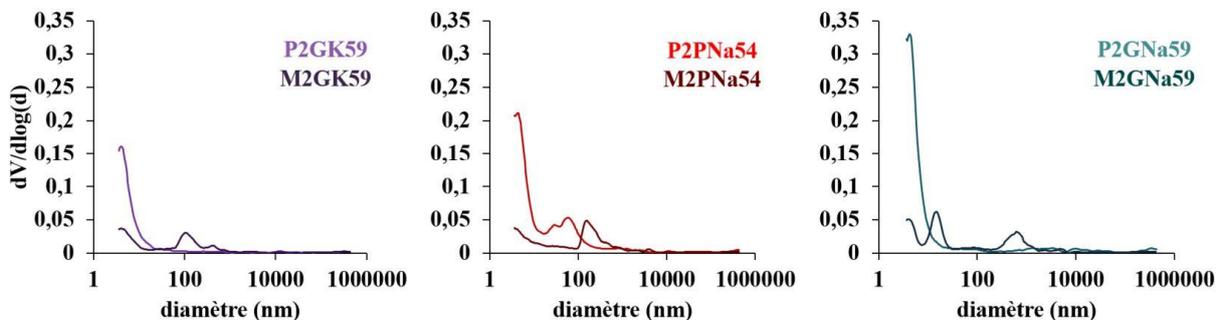


Figure V-9: Courbes du volume de mercure introduit en fonction du diamètre des pores des pâtes et mortiers de géopolymères.

En effet la distribution monomodale observée sur les pâtes P2GK59 et P2GNa59 se transforme en distribution bimodale pour M2GK59 et trimodale pour M2GNa59. À noter qu'on retrouve quelques similitudes entre les distributions porales de M2GK59 et M2PNa54 présentant un L/S égal à 0,5, notamment avec l'apparition bien visible d'une fraction porale aux alentours de 100 nm. Cette nouvelle fraction pourrait être due à la présence d'une zone interfaciale entre les grains de sable et la pâte. Lorsque le L/S augmente (M2GNa59 avec L/S = 0,75), la distribution devient trimodale, constituée d'une fraction habituelle inférieure à 10 nm, une fraction de pores capillaires autour de 800 nm et une troisième fraction autour de 20 nm. Des observations au microscope électronique à balayage doivent être réalisés sur ces échantillons afin d'expliquer ce changement de distribution porale.

V.3.3 Perméabilité au gaz

La perméabilité au gaz des mortiers de géopolymère est le dernier indicateur de durabilité étudié dans cette thèse. L'objectif est de déterminer la connectivité du réseau poreux des différentes éprouvettes en fonction de la valeur de leur perméabilité intrinsèque. Plus cette valeur est élevée, plus le réseau poreux est connecté et plus il favorise la circulation de fluide potentiellement agressif dans la structure du matériau. Cependant, comme les matrices géopolymériques étudiées dans cette thèse ne réagissent pas de la même façon que les matrices cimentaires sur lesquelles les protocoles d'essai ont été normalisés, il a fallu déterminer la température de séchage la plus adéquate afin de mesurer les différentes perméabilités apparentes. Par ailleurs, les mesures préliminaires de perméabilité intrinsèque ont montré que le mode d'écoulement du gaz dans la porosité des géopolymère n'est pas un mode d'écoulement par glissement. La perméabilité intrinsèque des éprouvettes des mortiers géopolymériques ne peut donc pas être déterminée par l'approche de Klinkenberg décrite dans le chapitre II.

Afin de pouvoir comparer la perméabilité au gaz avec d'autres types de matériaux cimentaires, le guide rédigé par l'AFGC classe la durabilité de différents béton en fonction de leur indicateurs de durabilité et notamment de la valeur de perméabilité apparente à 0,2MPa de pression d'entrée, soit 2 bar, après étuvage à 105°C jusqu'à stabilisation de la masse [122]. Cette étude propose donc, lorsque cela a été possible d'observer l'évolution de la perméabilité apparente à une pression d'entrée de 0,2MPa (2,0 bar), de M2GK59, M2PNa54 et M2GNa59 en fonction de leur température de séchage, c'est-à-dire à 40, 60, 80 et 105°C.

Ces valeurs pour M2GK59 sont indiquées dans le Tableau V-3. La valeur de M2GK59-105-3 n'a pu être mesurée, en revanche la moyenne des deux autres valeurs de $k_{A-0,2MPa-105^{\circ}C}$ atteint $2,4 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$, ce qui est une valeur de perméabilité apparente très faible. M2GK59 est très donc très peu perméable, en raison d'une très faible connectivité des pores et/ou d'une tortuosité du réseau poreux importante.

Tableau V-3: Perméabilité apparente à 0,2 MPa (2 bar) de pression d'entrée, des mortiers de géopolymères en fonction de la température de séchage.

	M2GK59	M2PNa54	M2GNa59
40-1	-	-	-
40-2	-	$1830,3 \cdot 10^{-18}$	$59,5 \cdot 10^{-18}$
40-3	-	$13012,8 \cdot 10^{-18}$	$46,5 \cdot 10^{-18}$
60-1	-	$1,8 \cdot 10^{-18}$	$20,5 \cdot 10^{-18}$
60-2	-	$1971,3 \cdot 10^{-18}$	$72,6 \cdot 10^{-18}$
60-3	-	-	$227,0 \cdot 10^{-18}$
80-1	-	$9,3 \cdot 10^{-18}$	$50,3 \cdot 10^{-18}$
80-2	-	$2062,7 \cdot 10^{-18}$	$135,2 \cdot 10^{-18}$
80-3	-	$3928,4 \cdot 10^{-18}$	$705,1 \cdot 10^{-18}$
105-1	$2,9 \cdot 10^{-18}$	$46,1 \cdot 10^{-18}$	$267,0 \cdot 10^{-18}$
105-2	$1,9 \cdot 10^{-18}$	$2928,1 \cdot 10^{-18}$	$903,2 \cdot 10^{-18}$
105-3	-	-	$1920,6 \cdot 10^{-18}$

Les Figure V-10 (a) et (b) permettent d'observer d'une part l'évolution de $k_{A-0,2MPa}$ en fonction de la température de séchage des éprouvettes et d'autre part la grande variabilité des mesures d'une éprouvette à l'autre pour une même formule, M2PNa54 en (a) et M2GNa59 en (b).

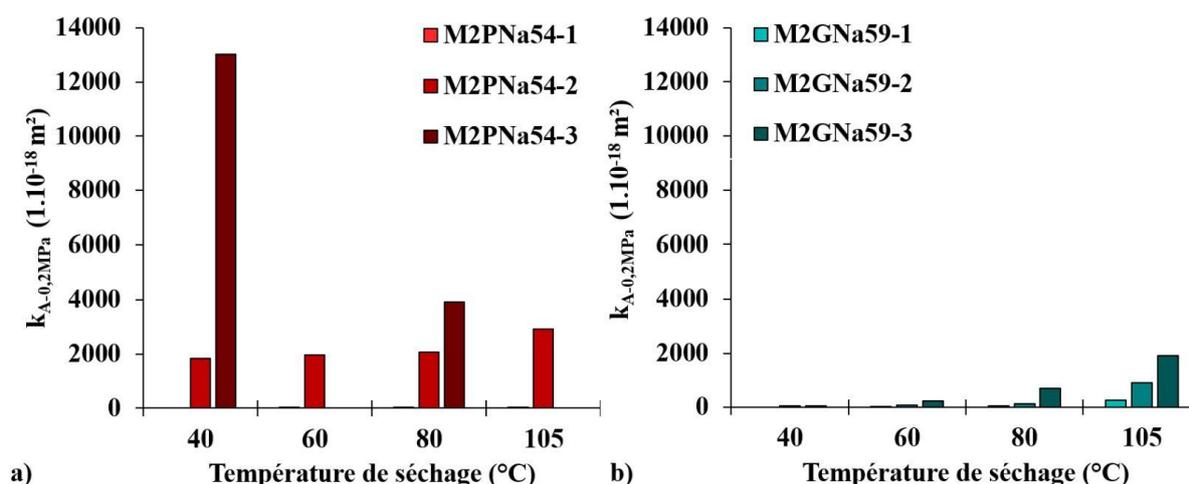


Figure V-10: Mesure de la perméabilité apparente à 0,2MPa en pression d'entrée ($k_{A-0,2MPa}$) en fonction de la température de séchage. Les valeurs des éprouvettes de M2PNa54 sont montrées en a) et celles de M2GNa59 en b).

La seule éprouvette de M2PNa54 permettant de dégager une tendance d'évolution de $k_{A-0,2MPa}$ en fonction de la température de séchage de l'éprouvette est M2PNa54-2. Ces valeurs, également indiquées dans le Tableau V-3, montrent une faible augmentation de $k_{A-0,2MPa}$ entre 40 et 80°C supposant que la microstructure évolue peu. En revanche l'augmentation de $k_{A-0,2MPa}$ est significative lors d'un séchage à 105°C ce qui indique une probable microfissuration de la structure connectant les pores et facilitant la traversée du gaz. L'évolution de la perméabilité pour M2PNa54-3 est difficilement interprétable. En effet une telle diminution de la perméabilité serait induite par le bouchage de certaines fissures servant de chemin préférentiel lors de la traversée du gaz. On peut quand même remarquer que les valeurs de perméabilité mesurées pour ces deux éprouvettes sont très élevées, probablement à cause de la macroporosité observée après le durcissement et engendrée par un temps de vibration trop court des éprouvettes lors du coulage. En effet, les perméabilités à 40, 60 et 80°C sont très proches pour M2PNa54-2 et celle à 105°C n'est pas si éloignées. Cette faible évolution de la perméabilité avec la température pourrait s'expliquer par la présence de larges pores, déjà à 40°C (et probablement à 20°C).

La traversée de l'éprouvette par le gaz est facilitée et l'ouverture des fissures à 105°C ne change donc pas fondamentalement le chemin choisi par le gaz pour traverser l'éprouvette.

En revanche, la perméabilité apparente $k_{A-0,2MPa-105^{\circ}C}$ égal à $46,1 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$ de M2PNa54-1, répertoriée dans le Tableau V-3 est faible et plus représentative de ce que l'on attend d'une matrice géopolymérique synthétisée avec un précurseur réactif et un ratio L/S faible (0,5).

Les essais de perméabilité au gaz réalisés sur M2GNa59 sont les plus utiles afin d'analyser l'effet de la température de séchage. Bien que la variabilité des mesures augmente avec la température de séchage, la Figure V-10 (b) couplée aux valeurs du Tableau V-3 permet d'apprécier l'effet de la température de séchage sur la valeur de $k_{A-0,2MPa}$. Les valeurs de perméabilité apparente (0,2MPa) à 40 et 60°C sont souvent proches lorsqu'elles sont mesurables. Sécher le matériau à 80°C augmente la perméabilité mais ne semble pas endommager la structure du matériau, ce qui n'est clairement pas le cas du séchage à 105°C qui engendre un changement d'ordre de grandeur de $k_{A-0,2MPa}$ (Tableau V-3). La moyenne des $k_{A-0,2MPa-105^{\circ}C}$ atteint $1030,3 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$. La perméabilité de M2GNa59 laisse supposée une connectivité importante des pores.

D'après les différents indicateurs étudiés dans cette partie, MGK59 semble avoir une faible porosité (12,8%), très peu connectée. Ce type de microstructure empêche généralement la pénétration et la diffusion des espèces agressives et suppose que ce type de matériau possède une durabilité élevée voire très élevée.

La porosité totale de MPNa54 est également faible (13,8%) cependant il est difficile de caractériser la connectivité de son réseau poreux compte tenu de la grande variabilité des mesures. Si l'on se focalise sur la valeur de $k_{A-0,2MPa-105^{\circ}C}$ obtenue par M2PNa54-1, la durabilité de ce type de formule pourrait être élevée puisque sa porosité totale est faible et les pores de sa microstructure peu connectée. Cependant il conviendrait de refaire ces essais sur des éprouvettes homogènes afin de valider l'évaluation de la durabilité de ce type de matrice géopolymérique.

D'après les critères classiques d'évaluation, la durabilité de MGNa59 serait faible au regard de la structure de son réseau. En effet sa porosité totale est un peu plus élevée (18,1%) que celle de M2GK59 et M2PNa54 mais elle est surtout très connectée ($k_{A-0,2MPa-105^{\circ}C} = 1030,3 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$). Ce type de matrice laisse donc facilement pénétrer et diffuser les espèces extérieures. Cependant, la durabilité de ces matériaux ne pourra être définitivement évaluée que lorsque des essais en conditions chimiques agressives seront réalisés. De plus des essais de migration et de diffusion des ions chlorure pourraient être effectués afin de mesurer de nouveaux indicateurs de durabilité sur ces matériaux et caractériser leur comportement vis-à-vis de la corrosion des aciers d'armature.

V.4 Attaque acide

Cette partie est dédiée à l'étude du comportement des mortiers de géopolymères en condition acide afin d'évaluer si des applications de ces formulations comme matériaux de construction dans les égouts ou dans l'industrie agro-alimentaire peuvent être envisagées. Les éprouvettes cylindriques ($\text{Ø}33 \times 50 \text{ mm}$) ont été immergées dans une solution d'acide sulfurique concentrée à 15%, dont le pH est inférieur à 0, jusqu'à 150 jours. La géométrie des éprouvettes a un impact sur les valeurs de R_c à t_0 observables sur la Figure V-11. La diminution la plus importante est mesurée pour MGK59, -18,3% tandis que les R_c de MGNa59 et MPNa54 diminuent respectivement de 2,5% et 5,0%.

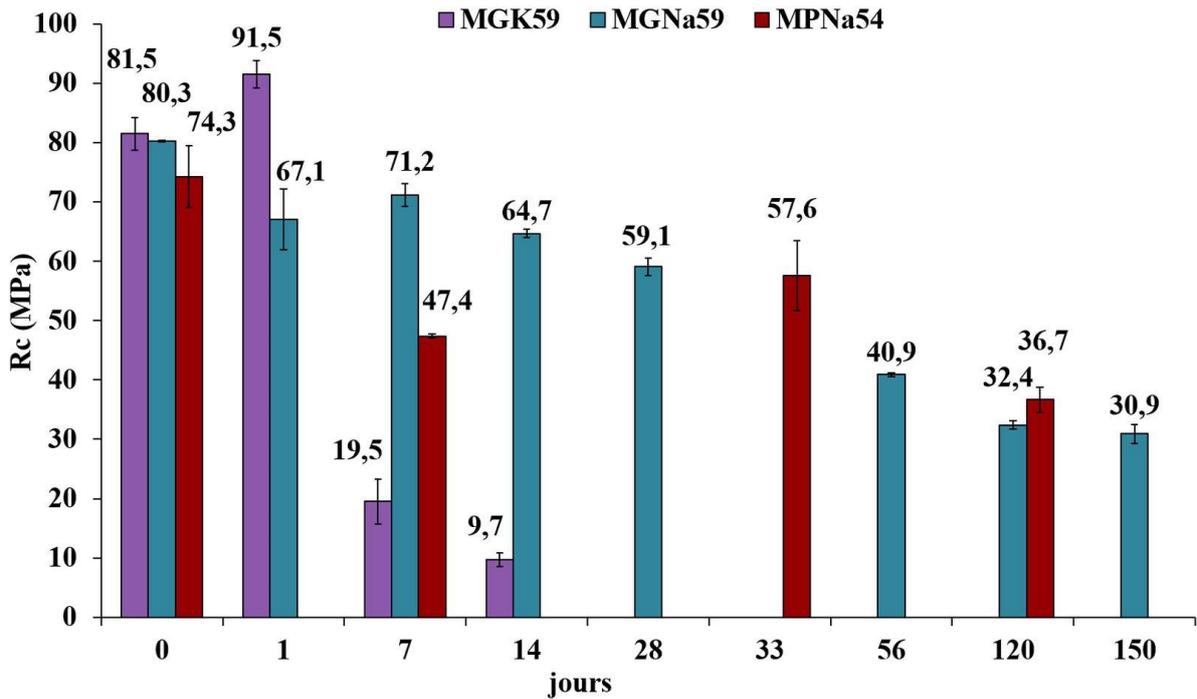


Figure V-11: Résistance à la compression des éprouvettes de mortiers de géopolymères après différentes durée d'immersion dans H_2SO_4 (15%).

V.4.1 Mortier M2GK59

D'après la Figure V-11 présentant l'évolution des résistances en compression des mortiers en fonction de leur temps d'immersion, il semblerait que MGK59 soit la formule la moins adaptée à une utilisation en condition acide compte tenu de la dégradation rapide de ses propriétés mécaniques. Effectivement, même si après 1 jour d'immersion, la Rc augmente, ce phénomène sera d'ailleurs attribué à une probable hétérogénéité de fabrication, la perte de masse mesurée sur la Figure V-12 s'élève déjà à 1,20%.

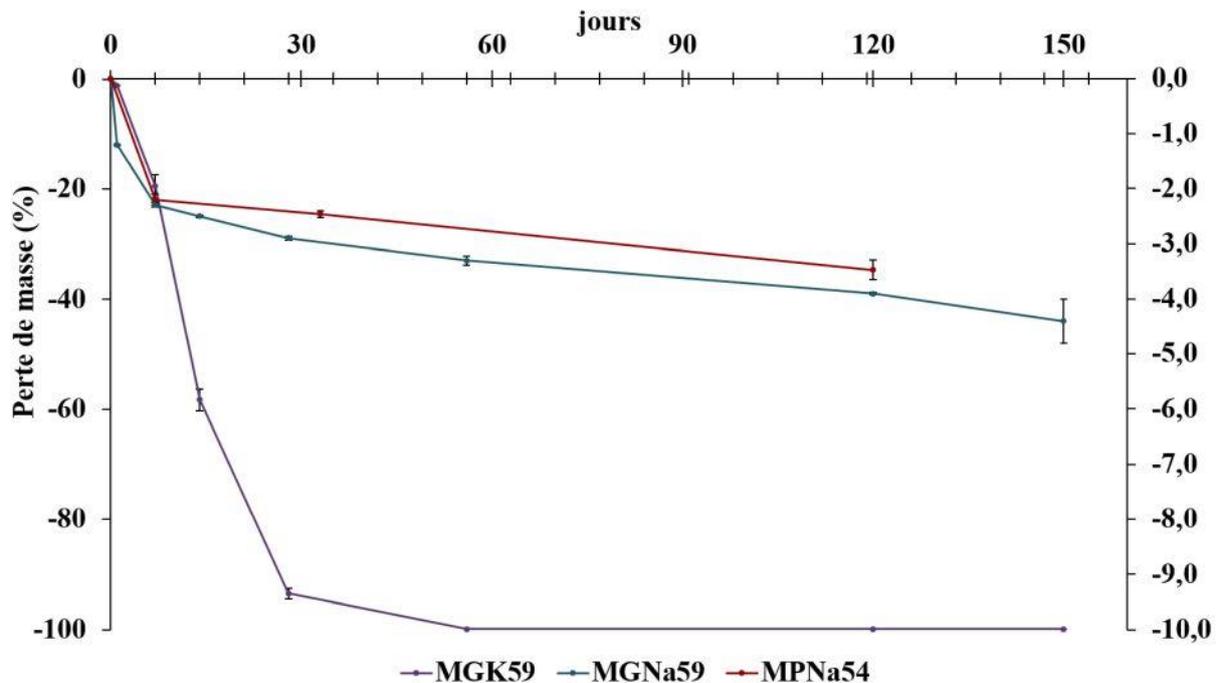


Figure V-12: Perte de masse des éprouvettes de mortier de géopolymères en fonction de leur durée d'immersion dans H_2SO_4 (15%).

Après 7 jours d'immersion, les propriétés mécaniques se dégradent significativement, -78,7% sur la Rc tandis que la perte de masse atteint 19,6%. La Figure V-13 ci-dessous permet d'observer le décollement de la paroi externe des éprouvettes. Après 24h d'immersion, la surface s'était seulement « matifiée », c'est-à-dire perte de l'aspect brillant accompagnée d'un éclaircissement. Après 7 jours d'immersion, la Figure V-14 montre que le front de désalcalinisation progresse rapidement, il est égal à 1,4 mm après 24h d'immersion et atteint 5,4 mm à 7 jours.

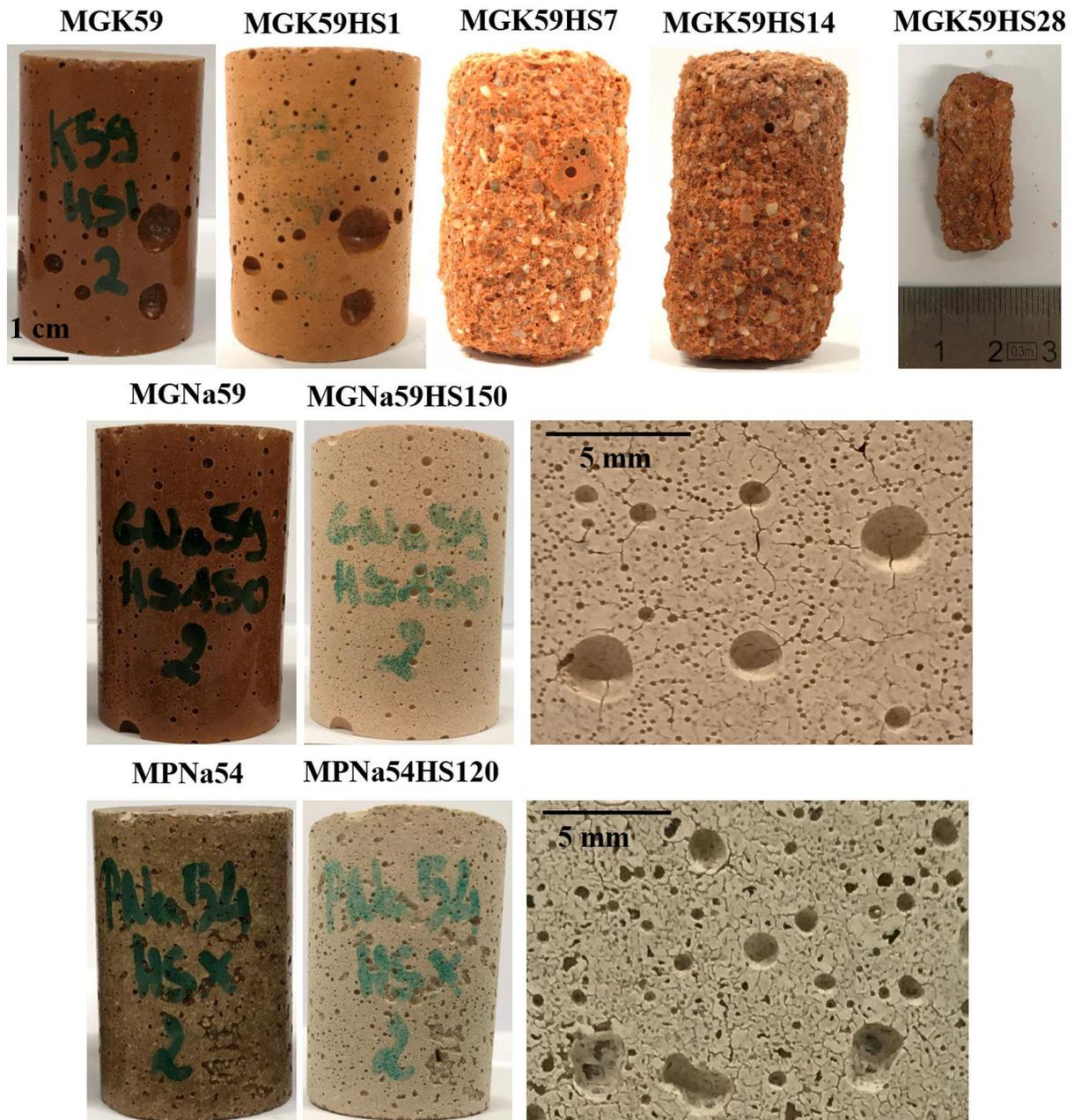


Figure V-13: Photos des éprouvettes de mortier de géopolymères après différentes durées d'immersion dans H₂SO₄ (15%).
Le dernier chiffre des nomenclatures, après HS indique le temps d'immersion dans H₂SO₄. Les photos de droites sur les deuxième et troisième lignes représentent des vues zoomées de la surfaces des éprouvettes MGNa59HS150 et MPNa54HS120 respectivement.

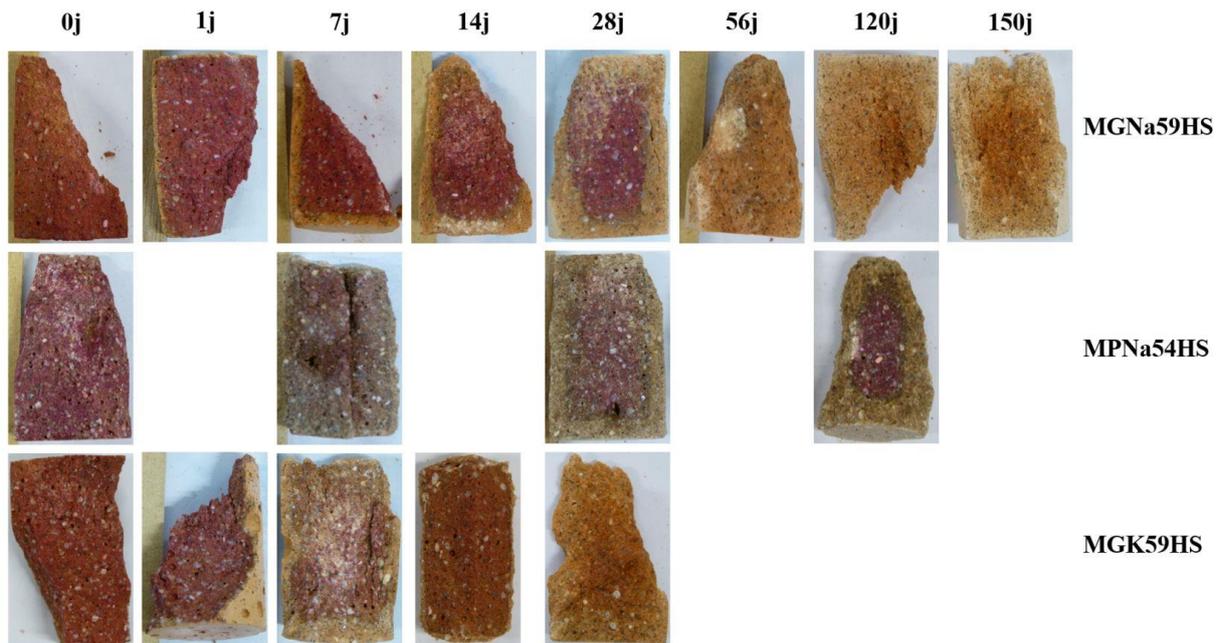
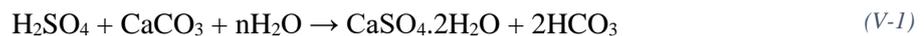


Figure V-14: Photos des fronts de désalcalinisation des éprouvettes de mortier de géopolymères après différentes durées d'immersion dans H₂SO₄ (15%).

Les Figure V-15 (b) et (c) montrent l'évolution des diffractogrammes en fonction du temps d'immersion dans l'acide sulfurique et permet d'observer, notamment sur la Figure V-15 (b), la diminution de l'intensité de la bosse amorphe centrée à 32°2θ après 1 jour d'immersion, ce phénomène est d'ailleurs plus marqué à 7 jours. En parallèle, l'intensité d'une autre bosse amorphe semble augmentée à 26°2θ. Par ailleurs, la Figure V-15 (c), montre nettement la cristallisation de gypse (CaSO₄.2H₂O) après 1 jour d'immersion, notamment grâce à l'apparition du pic localisé à 13,5°2θ. La cristallisation semble s'accélérer entre 1 et 7 jours d'immersion comme l'indique l'augmentation de l'intensité des pics attribués au gypse. Le gypse se formerait suite à la décomposition de la calcite formée après carbonatation du géopolymère ou directement avec le calcium présent dans la solution sous forme de Ca(OH)₂ d'après les mécanismes suivants :



D'après [100], le mécanisme de formation du gypse s'établit en deux étapes. La première est une réaction d'échange ionique entre le cation compensateur de charge du réseau géopolymérique (K⁺, Na⁺ ou Ca²⁺) et les cations H⁺ et H₃O⁺ de la solution lors d'une attaque électrophile des protons sur les liaisons polymériques Si-O-Al. L'attaque électrophile s'achève par l'éjection de l'aluminium tétraédrique du réseau aluminosilicaté. Lors de la seconde étape, l'ion Ca²⁺ précédemment échangé diffuse vers la solution acide et réagit avec les sulfates (SO₄²⁻) pour former des cristaux de gypse se déposant alors dans les pores de la couche corrodée du matériau. D'après ces mêmes auteurs, les lacunes du réseau géopolymérique laissées par le départ des tétraèdres alumineux sont ré-occupés majoritairement par les atomes de Si, engendrant la formation d'un réseau totalement silicaté imparfait. L'aluminium éjecté, hexacoordonné en solution, s'accumule dans les espaces vides du réseau géopolymérique.

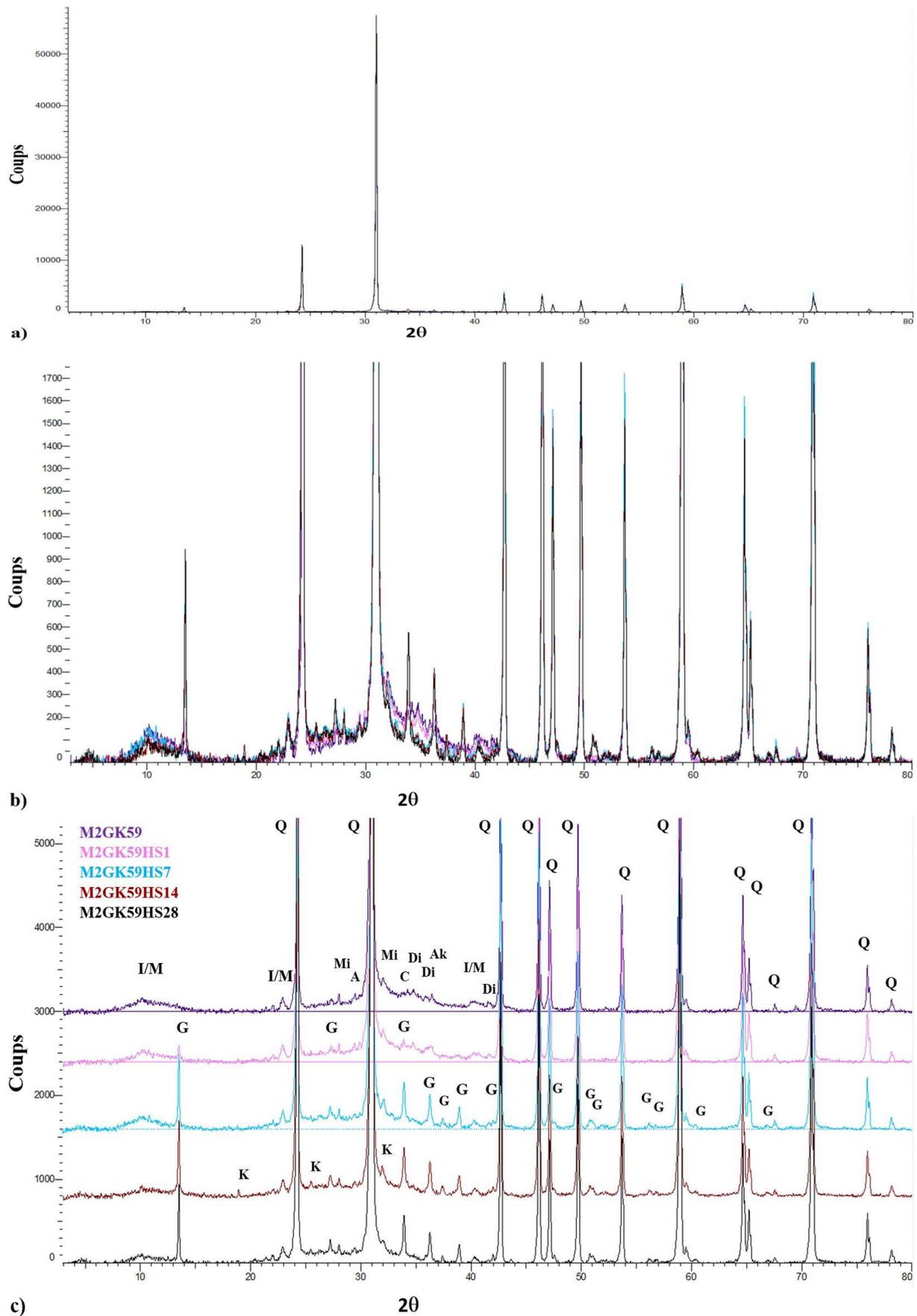


Figure V-15: Diffractogrammes de M2GK59HSX où X correspond à la durée d'immersion dans H₂SO₄ (15%).
 a) Diffractogrammes à l'échelle 1:1, b) zoom sur la bosse amorphe des diffractogrammes superposés et c) diffractogrammes décalés. A : anatase ; Ak : akermanite ; C : calcite ; Di : diopside ; G : gypse ; K : alum-(K) ; Mi : microcline et Q : quartz.

Les spectres infrarouge de MGK59HS1 et MGK59HS7 présentés sur la Figure V-16 permettent d'observer la formation de gypse suite à l'apparition de plusieurs bandes.

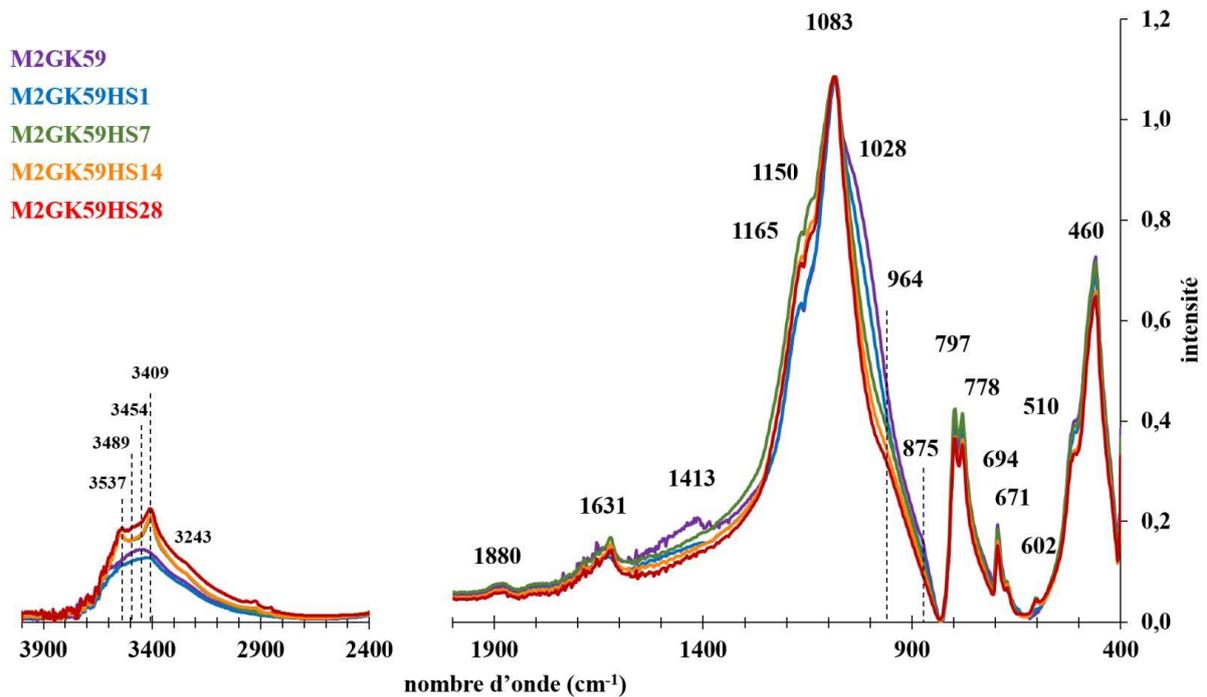
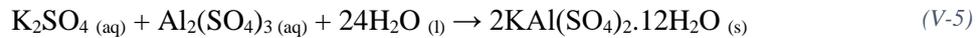
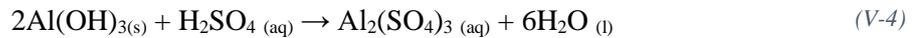
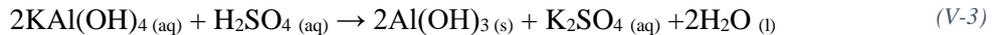


Figure V-16; Spectres d'absorbance infrarouge de MGK59HSX où X correspond à la durée d'immersion dans H_2SO_4 (15%).

Celles à 3537, 3489, et 3409 cm^{-1} correspondent à la vibration d'élongation des liaisons ν -OH des molécules d'eau présentes dans le gypse, tandis que la bande à 1150 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de la liaison ν -S-O et les bandes à 671 et 602 cm^{-1} à la vibration de déformation de cette même liaison, δ -S-O des sulfates. En parallèle, l'intensité de la bande de vibration de la liaison δ -C-O de la calcite, à 1473 cm^{-1} diminue en fonction du temps d'immersion jusqu'à sa disparition après 7 jours, prouvant la consommation de cette dernière pour former le gypse. Par ailleurs, l'intensité de l'épaule à 1028 cm^{-1} correspondant à la vibration de la liaison Si-O-T (T = Si ou Al) dans le réseau géopolymérique, du matériau diminue significativement au fur et à mesure que la durée d'immersion des échantillons augmente. Cette diminution sous-entend une potentielle dépolymérisation du réseau et la mise en solution de certains éléments sous forme d'ions comme par exemple l'aluminium sous forme d'ion $Al(OH)_2^+$. Cette observation pourrait coïncider avec la diminution de la bosse d'amorphe à $32^\circ 2\theta$ sur les diffractogrammes de la Figure V-15.

Après 14 jours d'immersion, la Rc chute de 50,2% tandis que la PM atteint cette fois-ci 58,4%. La photo de M2GK59HS14 (Figure V-13) montre que la paroi externe a été totalement détruite. Le front de désalcalinisation à 14 jours atteint le centre de l'éprouvette soit 16,5 mm, la désalcalinisation est totale. L'intensité de la bosse amorphe à $32^\circ 2\theta$ sur la Figure V-15 ne semble pas diminuer d'avantage, l'intensité des pics de gypse n'évolue plus, tout le calcium a été consommé, en revanche la cristallisation de l'alum-(K) peut être observée suite à l'apparition des pics à 19 et $20,5^\circ 2\theta$ (Figure V-15 (c)).

La formule de l'alum-(K) est $KAl(SO_4)_2$ et sa formation peut intervenir suite à la désalumination du réseau géopolymérique et la mise en solution de $KAl(OH)_4$ d'après le mécanisme suivant :



L'équation ionique serait la suivante

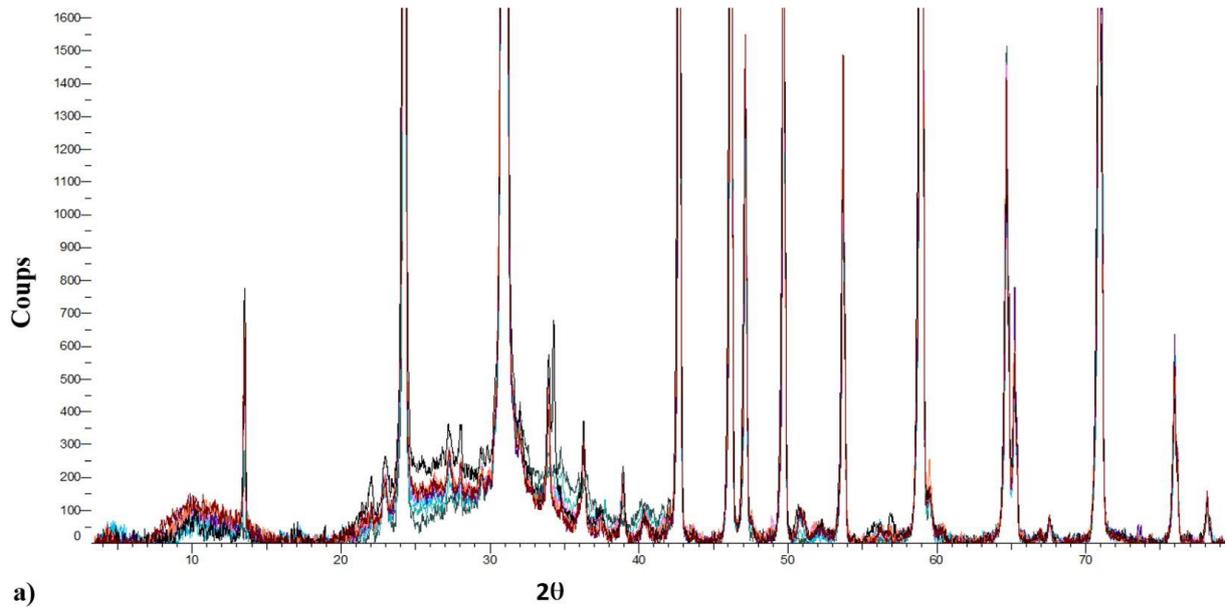


La quantité formée doit cependant être très faible puisque les pics de cette espèce ne sont plus visibles après 28 jours d'immersion. La seule différence observable entre les spectres de M2GK59HS7 et M2GK59HS14 concerne la diminution de l'intensité de l'épaule à 1028 cm^{-1} confirmant que la dépolymérisation du réseau continue (Figure V-16).

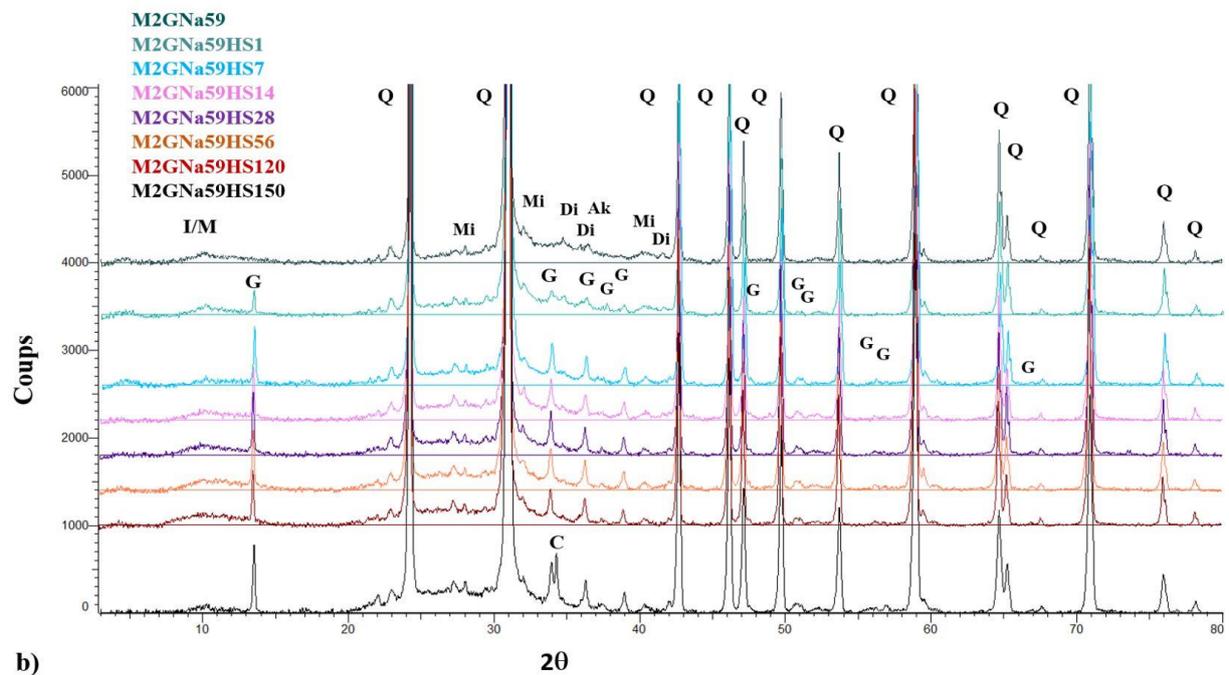
La Rc n'est plus mesurable après 28 jours d'immersion à cause des dimensions des éprouvettes qui ne permettent plus comme l'illustre la photo de M2GK59HS28 sur la Figure V-13. En effet la PM atteint 93,6% et les diffractogrammes montrent sur la Figure V-15 que la cristallisation du gypse n'évolue plus depuis 7 jours d'immersion, l'essentiel du calcium permettant la formation du gypse a été consommé. Cependant, la dégradation du réseau géopolymérique persiste d'après le spectre de M2GK59HS28 puisque l'intensité de l'épaule à 1028 cm^{-1} diminue encore sur la Figure V-16. Il est également important de constater que les intensités des bandes d'absorption à 3537 et 3409 cm^{-1} atteignent leur maximum, probablement parce que le gypse est désormais l'élément minéral majoritaire après le quartz. Après 28 jours d'immersion, les éprouvettes sont totalement détruites, la PM atteint 100%.

V.4.2 Mortier M2GNa59

Concernant M2GNa59, la Figure V-11 montre que ce type de mortier est bien plus adapté aux conditions acides. La chute de Rc à 7 jours est de 11,3%, la perte de Rc par jour s'élève à 1,6% et la PM_{7j} à 2,3% (Figure V-12). Ensuite, la chute de Rc ralentit tout comme la PM. En effet la chute de Rc par jour entre 7 et 14 jours d'immersion est égale à 1,3% tandis que celle entre 14 et 28 jours atteint 0,62% tout comme celle entre 28 et 56 jours d'immersion. De 56 à 120 jours, la chute de Rc par jour atteint 0,32% et diminue jusqu'à 0,15%/j entre 120 et 150 jours. La PM_{150j} est égale à 4,4%. La photo de M2GNa59HS150 présentée sur la Figure V-13 montre qu'après 150 jours d'immersion, les éprouvettes perdent leur couleur et leur brillance initiale. De plus, il est possible de distinguer nettement des fissures en surface reliant les pores les uns aux autres. La désalcalinisation est plus progressive que pour M2GK59, et devient totale entre 28 et 56 jours d'immersion (Figure V-14) ; cependant la Rc du matériau à cette échéance est toujours égale à 40,9 MPa. La Figure V-17 (b) présentant les diffractogrammes de M2GNa59HS superposés, montre une nouvelle fois la diminution de l'intensité de la bosse d'amorphe à $32^\circ 2\theta$ et l'augmentation de celle localisée à $26^\circ 2\theta$ qui atteint son maximum après 150 jours d'immersion.



a)



b)

Figure V-17: Diffractogrammes de M2GNa59HSX où X correspond à la durée d'immersion dans H_2SO_4 (15%).
a) zoom sur la bosse amorphe des diffractogrammes superposés et c) diffractogrammes décalés. A : anatase ; Ak : akermanite ; C : calcite ; Di : diopside ; G : gypse ; Mi : microcline et Q : quartz

Un halo diffus autour du pic d'I/M à $10^\circ 2\theta$ est également visible. Il semble croître et atteindre un maximum pour M2GNa59HS120 avant de diminuer après 150 jours d'immersion. Les particules d'illite/muscovite encore cristallines pourraient être altérées au contact de l'acide sulfurique engendrant alors un élargissement du pic à $10^\circ 2\theta$. La Figure V-17 (c) indique que le gypse cristallise dès le premier jour et atteint son maximum entre 1 et 7 jours d'immersion. La calcite semble se reformer après 150 jours d'immersion suite à l'apparition du pic à $34,5^\circ 2\theta$. Cette recarbonatation est surprenante, qui plus est avec du calcium dont la teneur a fortement diminuée du fait de la formation de gypse. Nous n'avons pas à ce jour d'autre explication qu'un artefact expérimental avec cet échantillon.

L'évolution des spectres d'absorbance est semblable à ce qui a pu être observé sur ceux de M2GK59HS, c'est-à-dire une diminution de l'intensité des bandes à 1420 et 874 cm^{-1} suite à la consommation de la calcite pour former les cristaux de gypse dont la formation est confirmée par l'apparition des bandes à

3537, 3489, 3407, 1638, 1150, 670 et 602 cm^{-1} . Parallèlement à ces évolutions, la diminution de l'intensité de la bande à 1038 cm^{-1} peut également être observée avec l'augmentation du temps d'immersion des éprouvettes. C'est également le cas des bandes à 510 et 460 cm^{-1} habituellement attribuées aux vibrations de déformation des liaisons $\delta\text{-Si-O-Si}$ du quartz pouvant également être attribuées au réseau géopolymérique. Effectivement le L/S plus élevé de cette formulation engendrant une formation plus importante de « gel », permet sans doute d'observer plus clairement la dépolymérisation du réseau géopolymérique. Cependant, même après 150 jours d'immersion, la structure du matériau est toujours résistante comme le montre la R_{c50j} (30,9 MPa).

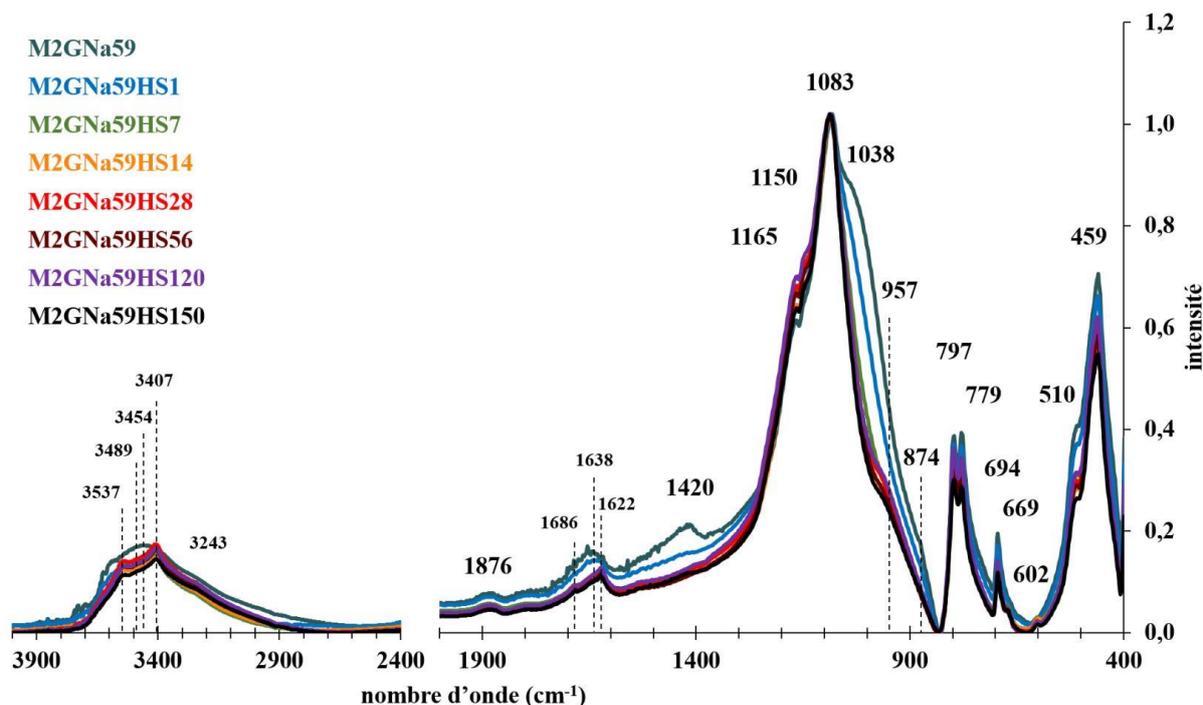


Figure V-18: Spectres d'absorbance infrarouge de M2GNa59HSX où X correspond à la durée d'immersion dans H_2SO_4 (15%).

V.4.3 Mortier M2PNa54

Le comportement de M2PNa54 semble similaire à celui de M2GNa59. Compte tenu des hétérogénéités de fabrication, il est difficile de tirer des conclusions à partir de l'évolution de la Rc, cependant cette dernière chute de 50,6% après 120 jours d'immersion, ce qui correspond à une chute de Rc de 0,42%/jour tandis que la chute de Rc enregistrée à 120 jours pour M2GNa59 est égale à 59,6% (0,5%/jour). D'après la Figure V-12, l'évolution des PM de M2PNa54 est similaire à celle de M2GNa59 bien que légèrement inférieures dans le cas de M2PNa54, probablement à cause de la porosité moins importante. La photo de M2PNa54HS120 (Figure V-13) laisse apparaître une fissuration de surface plus importante que celle de M2GNa59HS150. En revanche, la désalcalinisation n'est pas totale après 120 jours (Figure V-14), l'acide sulfurique semble progresser moins vite à l'intérieur de ce type de matrice géopolymérique, il y a moins de porosité et sans doute plus d'obstacles. En effet le L/S est plus faible (0,5), la taille et le nombre des PRP doivent être supérieurs à ceux de M2GNa59. Le front de désalcalinisation atteint 9,34 mm à 120 jours d'immersion, soit 56,6% du rayon de l'éprouvette.

Les diffractogrammes observables sur la Figure V-19 montrent que l'intensité de la bosse amorphe à $32^\circ 2\theta$ diminue significativement après 7 jours d'immersion mais n'évolue que très peu ensuite alors que la bosse à $26^\circ 2\theta$ semble atteindre son maximum à 33 jours. La Figure V-19 (b) présente une cristallisation progressive du gypse en fonction du temps d'immersion pour atteindre une intensité de pic maximale après 120 jours d'immersion.

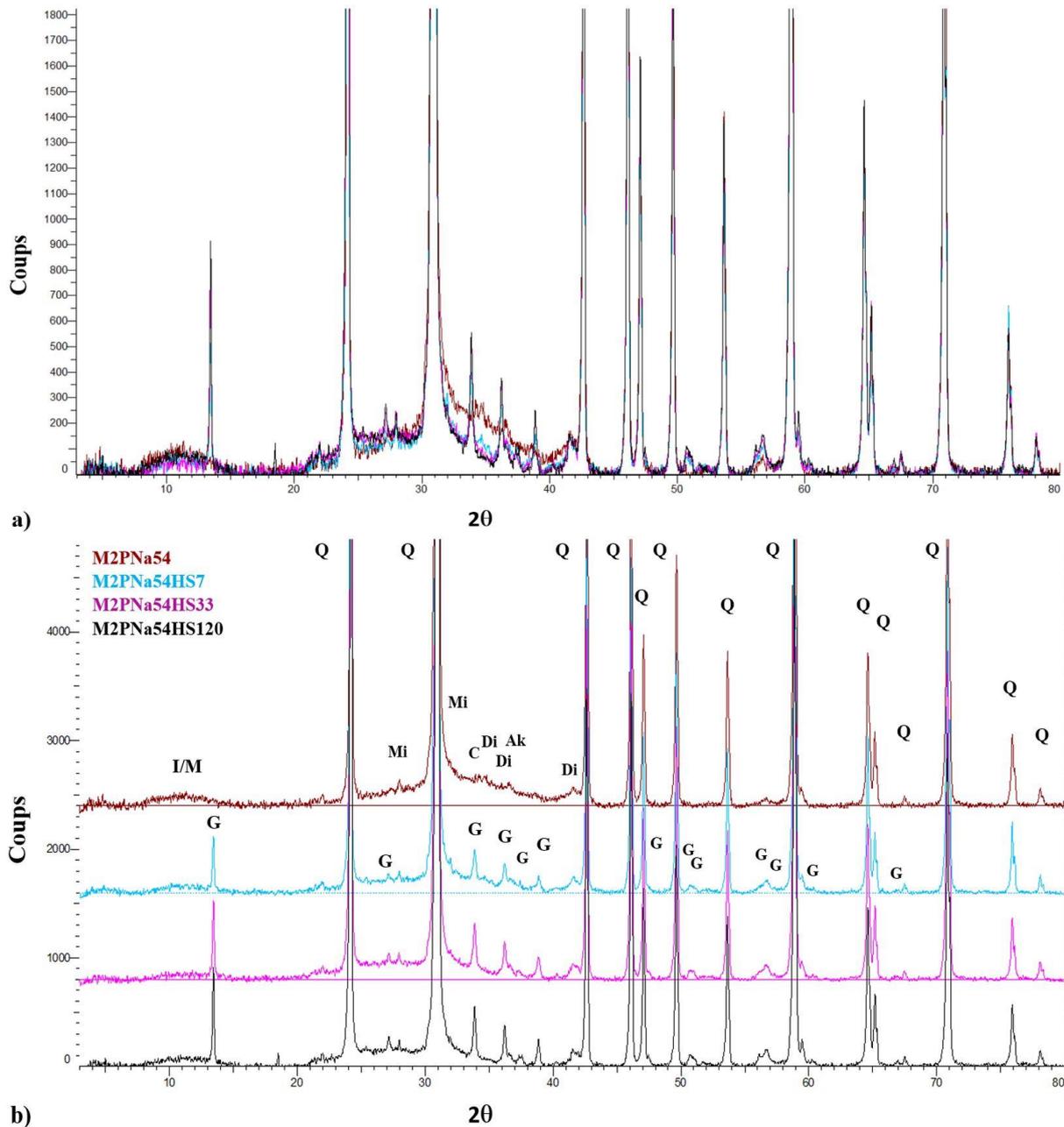


Figure V-19: Diffractogrammes de M2PNa54HSX où X correspond à la durée d'immersion dans H₂SO₄ (15%).
 a) zoom sur la bosse amorphe des diffractogrammes superposés et c) diffractogrammes décalés. A : anatase ; Ak : akermanite ; C : calcite ; Di : diopside ; G : gypse ; Mi : microcline et Q : quartz

L'acide sulfurique n'ayant pas atteint le cœur de l'éprouvette il ne serait pas étonnant de voir l'intensité des pics de gypse encore augmenter pour des temps d'immersion supérieurs. Enfin, même si le gypse cristallise moins vite, la Figure V-20 affiche quand même une diminution importante de l'intensité de l'épaule à 1030 cm⁻¹ jusqu'à sa disparition pour 120 jours d'immersion. Il est nécessaire de rappeler que les échantillons analysés en DRX et FTIR ont été prélevés dans les 5 premiers millimètres de la surface extérieure et ne sont donc pas représentatifs du cœur de l'éprouvette et de ses propriétés.

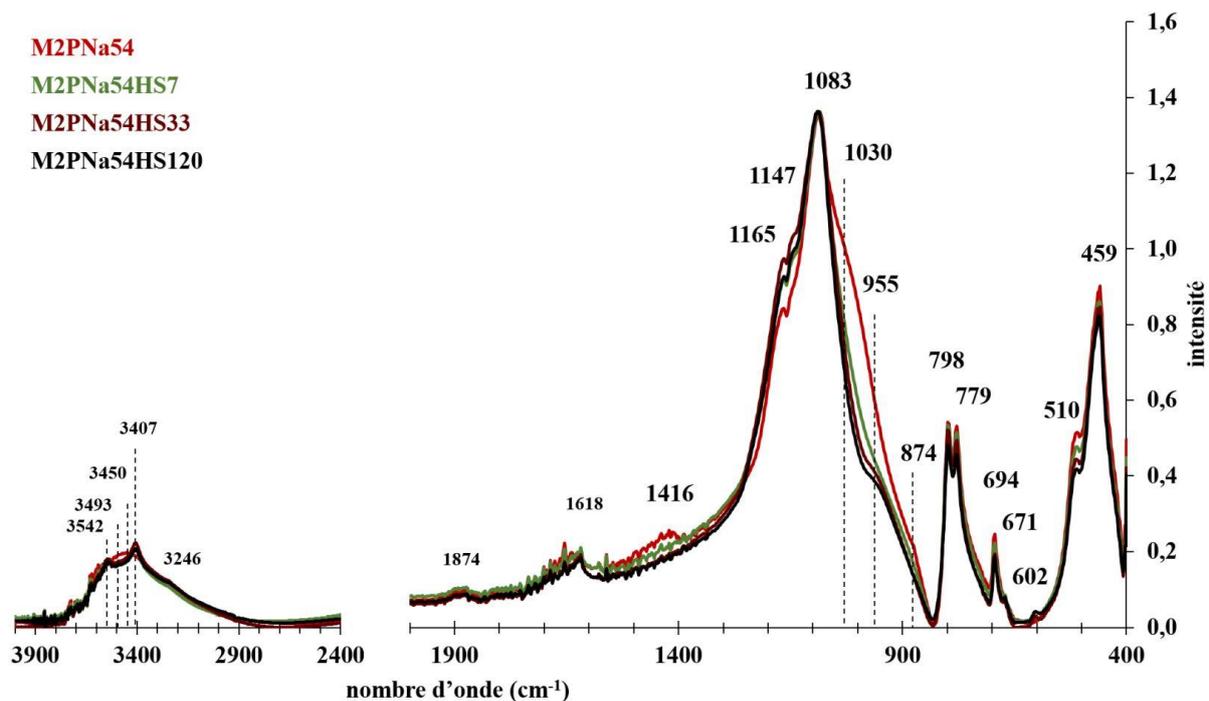


Figure V-20: Spectres d'absorbance infrarouge de MPNa54HSX où X correspond à la durée d'immersion dans H₂SO₄ (15%).

Suite aux observations réalisées dans cette partie, il semblerait que M2GK59 ne soit pas un matériau approprié à une utilisation en condition acide, en tout cas dans les milieux fortement sulfurés ; il faudrait essayer une immersion dans l'acide acétique pour évaluer si c'est le réseau géopolymérique qui ne supporte tout simplement pas le pH très bas ou si c'est la cristallisation du gypse qui a porté préjudice à cette formule. En effet, il a été montré précédemment que M2GK59 possède la porosité la moins importante, 12,8%, avec un diamètre de pore moyen très faible, et une porosité très peu connectée : la cristallisation de gypse dans les pores a dû appliquer une contrainte significative sur la microstructure du matériau générant sans doute une quantité importante de fissures très rapidement, ce qui pourrait expliquer le décollement quasi-total de la surface externe au bout de 7 jour d'immersion. Ce phénomène a facilité la pénétration de la solution jusqu'au cœur de l'éprouvette et sa destruction totale. Les évolutions observées sur les diffractogrammes et les spectres d'absorbance sont sensiblement les mêmes sur les trois formules, c'est donc probablement un mécanisme plus physique que chimique qui a dû provoquer la destruction des éprouvettes de M2GK59.

Concernant maintenant la formule la plus adaptée à une utilisation en conditions acides sulfurées, la « lauréate » est sans doute M2PNa54. En effet, si une attention particulière est accordée à la mise en œuvre des éprouvettes, cette formule devrait maintenir une résistance en compression très élevée tout en empêchant efficacement la progression de l'acide sulfurique. Le L/S égal à 0,5 semble être un bon paramètre de formulation, puisque la porosité est plus faible que pour un L/S égal à 0,75 ; et le fait que tout le précurseur n'ait pas totalement réagi, engendre la formation plus importante d'obstacles dans la microstructure du matériau ralentissant ainsi la progression de l'acide sulfurique mais également de n'importe quel fluide en général. De plus, la porosité des géopolymères synthétisés avec du silicate de sodium semble être plus connectée que celle des géopolymères réalisés avec du silicate de potassium. Les contraintes générées par la cristallisation du gypse sur la microstructure sont moins importantes et la destruction de l'éprouvette est évitée.

V.5 Essais de résistance à la chaleur

Afin d'obtenir quelques données préliminaires sur le comportement potentiel des mortiers en conditions d'incendie, une étude de leur comportement lorsque qu'ils sont exposés à des températures plus ou moins élevées est présentée dans cette partie. Pour chaque température, trois éprouvettes cubiques (40×40×40 mm) ont été exposées pendant 3h à différentes températures, 100 (T1), 200 (T2), 400 (T4), 600 (T6) et 800°C (T8). La rampe de température appliquée est égal à 5°C/min et le refroidissement au bout des trois heures d'exposition a été réalisé par inertie (naturellement dans le four). La Figure V-21 montre les résistances en compression des différentes formules de mortiers après leur exposition tandis que la Figure V-22 présente leur perte de masse moyenne.

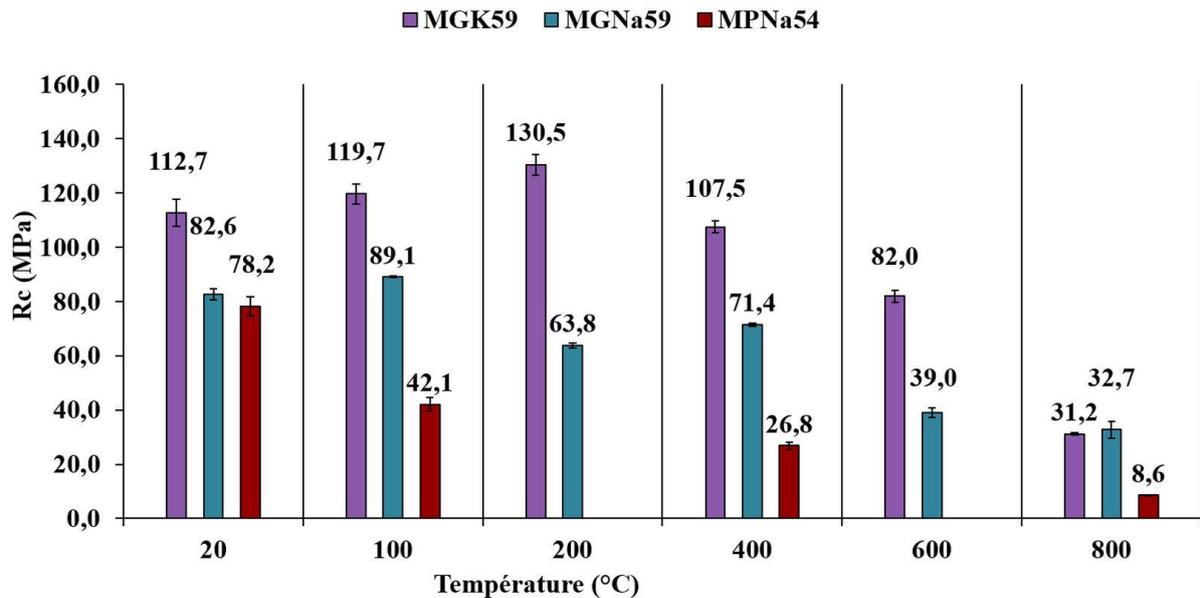


Figure V-21: Résistance en compression des mortiers de géopolymère en fonction de leur température d'exposition.

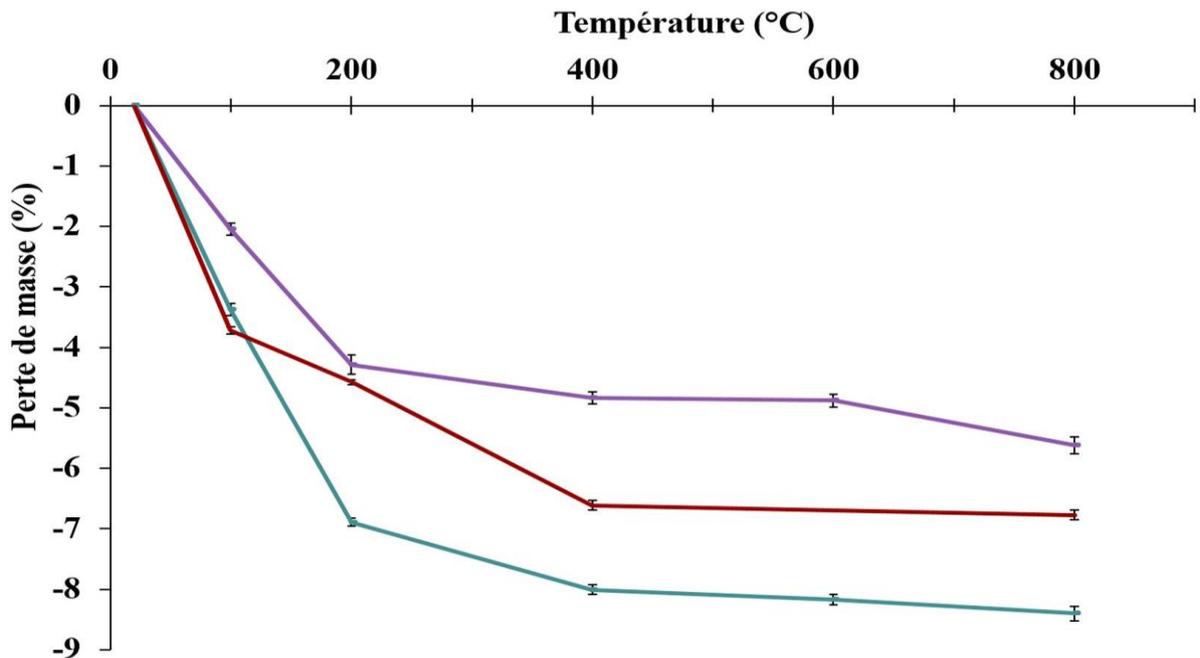


Figure V-22: Perte de masse moyenne des éprouvettes de mortiers de géopolymères en fonction de leur température d'exposition.

En préambule, il est nécessaire de constater l'augmentation de la Rc à 20°C pour M2GK59 (+13%) lorsque le test est réalisé sur des cubes 40×40×40 mm n'ayant pas subi de test de flexion au préalable. Ce constat ne peut être transposé à M2GNa59 puisque la Rc n'augmente que de 0,24%. La Rc à 20°C pour M2PNa54 n'a pas été mesurée sur des éprouvettes 40×40×40 mm à cause de la faible quantité de précurseur fabriqué. La Rc présentée dans la Figure V-21 est donc celle des essais mécaniques, réalisés à 28 jours, après l'essai en flexion 3 points (Figure V-4).

V.5.1 Mortier M2GK59

Concernant l'évolution des propriétés mécaniques de M2GK59 en fonction de la température d'exposition, la Figure V-21 montre une amélioration la résistance en compression à 100°C puis 200°C, respectivement + 6% et +9%. Cette augmentation de la Rc s'accompagne d'une perte de masse linéaire, attribuée au départ d'eaux physiquement liée dans les pores et d'eau chimiquement liée à la matrice géopolymérique du matériau appelée aussi « eau zéolitique » [143]. Ces départs d'eau n'endommagent pas la microstructure du matériau (Figure V-22).

Les diffractogrammes présentés sur la Figure V-23 montrent un affinement du pic initialement diffus de l'illite/muscovite à $10^\circ 2\theta$ lorsque la température d'exposition augmente. L'aspect diffus de ce pic peut être expliqué par une hétérogénéité certaine de l'état de cristallisation de l'I/M à cause de sa réaction plus ou moins importante au contact de la solution K59 (PRP). À 200°C, il semblerait que l'intensité du pic de la microcline à $32^\circ 2\theta$ augmente.

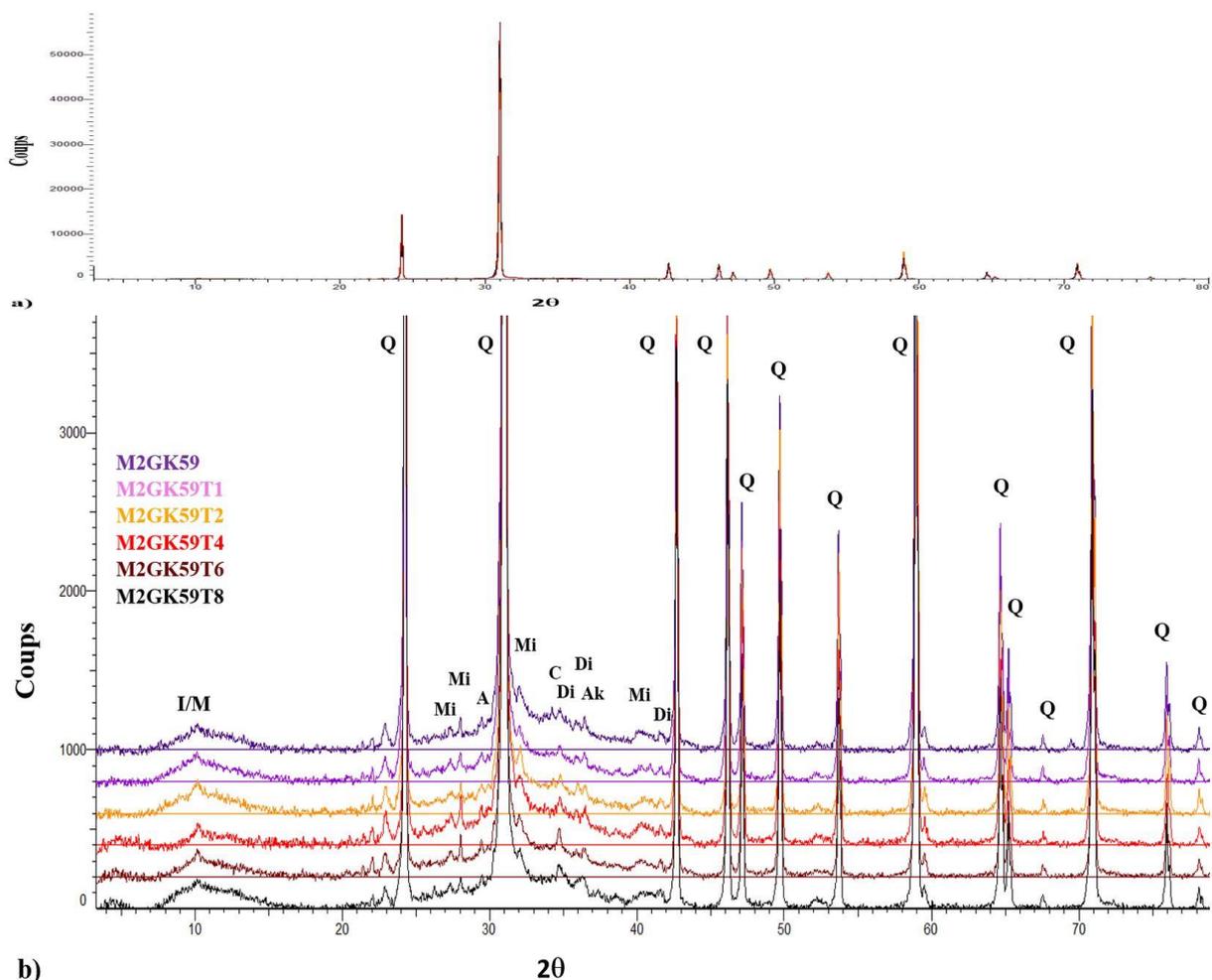


Figure V-23: Diffractogrammes de M2GK59TX où X correspond à la température d'exposition. a) Échelle 1:1 du diffractogramme et b) zoom du diffractogramme sur la bosse amorphe. A : anatase ; Ak : akermanite ; C : calcite ; Di : diopside ; Mi : microcline et Q : quartz.

Les spectres d'absorbance de la Figure V-24, normalisés sur l'intensité de la bande à 1083 cm^{-1} correspondant à la vibration de la liaison $\nu\text{-Si-O-Si}$ du quartz, évoluent nettement avec la température.

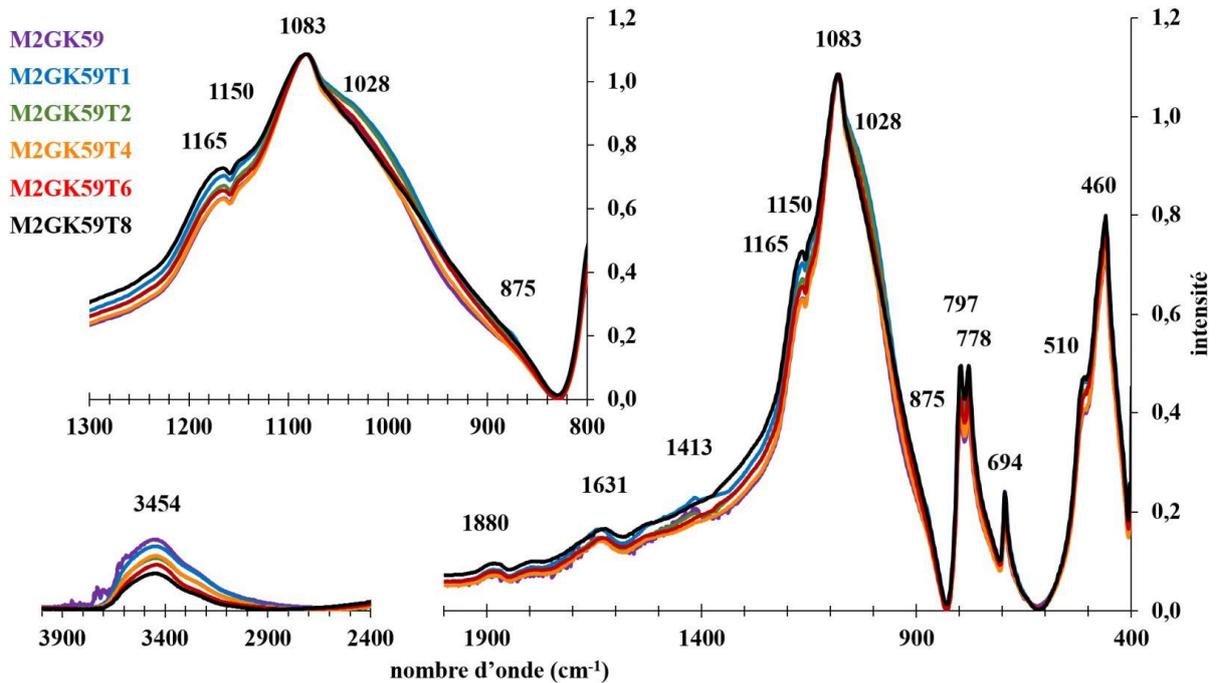


Figure V-24: Spectres d'absorbance infrarouge de M2GK59TX où X correspond à la température d'exposition.

En effet, l'intensité de la bande à 3454 cm^{-1} , attribuée à la vibration de la liaison $\nu\text{-OH}$ diminue en fonction de la température conformément aux mesures de perte de masse répertoriées sur la Figure V-22, liées probablement au départ d'eau de la structure. L'intensité de la bande à 1028 cm^{-1} reliée à la vibration de la liaison $\nu\text{-Si-O-T}$ ($T = \text{Si}$ ou Al) augmente à 100°C puis diminue légèrement à 200°C ; en tout cas l'épaule est clairement plus prononcée que sur le spectre de M2GK59, ce qui laisse penser à une polycondensation résiduelle et une présence plus importante de phase géopolymérisée à l'issue de l'exposition à ces températures.

L'analyse thermogravimétrique montre une perte de masse totale PM_{TOT} logiquement moins importante puisqu'une partie de l'eau présente dans les pores a été évacuée (Figure V-25).

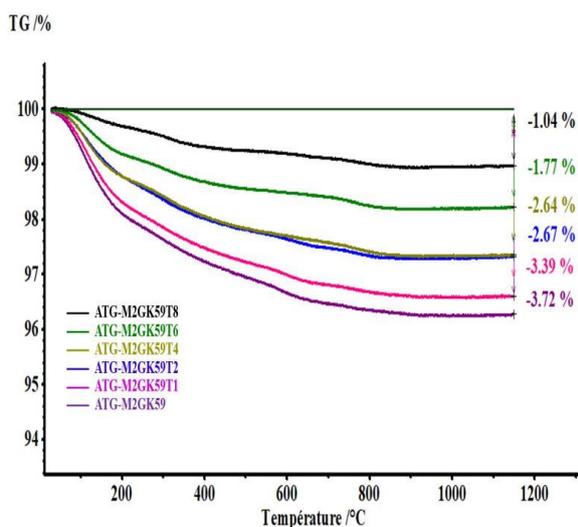


Figure V-25: Analyses thermogravimétriques (ATG) de M2GK59TX où X correspond à la température d'exposition.

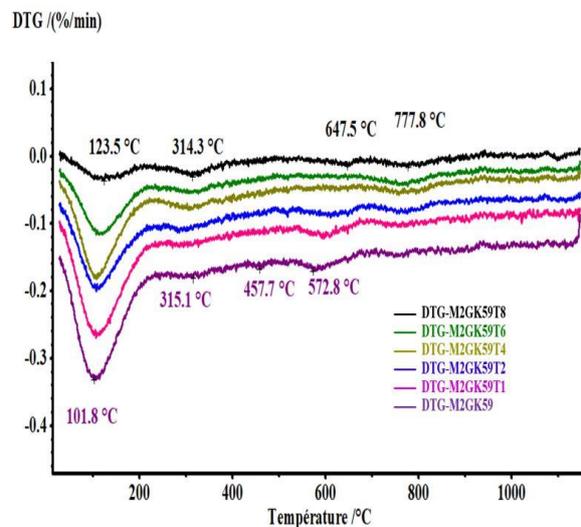


Figure V-26: Dérivée des courbes d'analyses thermogravimétriques (DTG) de M2GK59TX où X correspond à la température d'exposition.

Le **Erreur ! Référence non valide pour un signet.** répertoriant les pertes de masse (PM) en fonction de la température montre une diminution de la PM de 20 à 100°C pour M2GK59T1 et M2GK59T2. C'est également le cas sur les plages [100-200°C], [200-500°C] et [500-700°C]. Il n'y a pas de changement flagrant sur les plages [700-950°C] et [950-1150°C]. Les courbes DTG de la Figure V-26 illustrent à quelles températures ont lieu les différentes pertes de masse. Jusqu'à 200°C, les PM à 101,8°C, 315,1°C et 572,8°C sont toujours visibles. L'augmentation de la Rc pourrait être liée à la polycondensation résiduelle qui engendrerait une densification de la microstructure du géopolymère via la création de « gel » accompagnée d'une réduction probable de la taille moyenne des pores dans le matériau.

Tableau V-4: Perte de masse enregistrée en analyse thermique de M2GK59TX ou X correspond à la température d'exposition du mortier de géopolymère.

PM(%)	[20-100°C]	[100-200°C]	[200-500°C]	[500-700°C]	[700-950°C]	[950-1150°C]
MGK59	-0,68	-1,19	-1,16	-0,48	-0,21	+0,02
MGK59T1	-0,57	-1,11	-1,07	-0,43	-0,22	+0,02
MGK59T2	-0,39	-0,82	-0,96	-0,34	-0,18	+0,03
MGK59T4	-0,40	-0,82	-0,94	-0,26	-0,23	+0,01
MGK59T6	-0,22	-0,60	-0,62	-0,16	-0,20	+0,02
MGK59T8	-0,07	-0,24	-0,45	-0,14	-0,16	+0,03

D'après plusieurs auteurs, la déshydroxylation du réseau géopolymérique (départ des groupement OH lié au gel) intervient au-delà de 300°C [87], [93], [97], [143]. Bien que les PM soient relativement faibles, il semblerait que la présence de la perte de masse localisée aux alentours de 573,8°C sur la Figure V-26 soit une preuve du bon état du réseau géopolymérique du matériau puisque la Rc augmente. Ainsi, lorsque cette dernière disparaît, à 400°C la structure s'endommage (chute de Rc). D'après notre hypothèse, la PM située entre 500 et 700°C serait due à la déshydroxylation des phases non ou partiellement géopolymérisées, soit les PRP. En effet, lorsqu'il n'y a plus de matière « réservoir » (PRP) pouvant encore être géopolymérisée, soit à 400°C, la déshydroxylation du réseau géopolymérique s'amorce. La Figure V-25 montre que les PM_{TOT} sont équivalentes après exposition à 200 et 400°C, même si les PM ne sont pas dues aux mêmes températures. La perte de masse localisée à 572,8°C disparaît à 400°C tandis que la PM à 315,1°C est toujours présente (Figure V-26). Par ailleurs, le **Erreur ! Référence non valide pour un signet.** montre que les PM sont les mêmes sur toutes les plages de température hormis entre 500 et 700°C. Normalement, puisque les éprouvettes de M2GK59T4 ont déjà été exposées à 400°C, toutes les PM mesurées par l'analyse thermogravimétrique auraient dû diminuer. Comme ce n'est pas le cas, de l'eau supplémentaire devant s'évacuer en ATG a probablement été générée lors de l'exposition entre 200°C et 400°C.

Le diffractogramme de M2GK59T4 (Figure V-23) montre de nouveau un affinement du pic d'I/M à $10^\circ 2\theta$ et une augmentation de l'intensité des pics de microcline sous-entendant une augmentation du taux de cristallinité du matériau.

Les spectres infrarouge de M2GK59T4 valide cette hypothèse puisque l'intensité de la bande à 1028 cm^{-1} de la liaison $\nu\text{-Si-O-T}$ ($T = \text{Si}$ ou Al) diminue, le réseau géopolymérique semble avoir été « désaluminé » [87]. L'intensité de la bande à 3454 cm^{-1} montre que la quantité de groupements hydroxyles dans le matériau est la même à 200 et 400°C, conformément aux PM présentées dans le **Erreur ! Référence non valide pour un signet.** S'il y a déshydroxylation du réseau à 400°C, la structure du matériau se fragilise. De plus, le départ de l'eau engendre probablement une microfissuration de la structure pouvant alors expliquer la diminution de la Rc de 17,6%.

À 600°C, la chute de la Rc atteint 23,7% alors que la PM des éprouvettes est équivalente à celle des éprouvettes exposées à 400°C. La chute de Rc s'explique alors par la différence de comportement thermique entre la pâte et les grains de sable. En effet, à 575°C le quartz change de phase ($\alpha \rightarrow \beta$) engendrant une variation volumique des grains d'environ 0,8%. Une expansion des grains de quartz a

lieu tandis que la pâte se contracte à cause de sa déshydroxylation et de la réduction de la taille des liaisons T-O-T (T = Si ou Al). Le seul changement visible sur le diffractogramme de M2GK59T6 (Figure V-23) concerne l'élargissement du pic d'I/M à $10^{\circ}2\theta$, qui pourrait indiquer une déshydroxylation de l'illite/muscovite cristalline restante. La bande relative à la liaison v-OH à 3454 cm^{-1} diminue encore à cause du départ d'eau et même si l'intensité de l'épaulement à 1028 cm^{-1} ne semble pas évoluer, ce dernier semble tout de même moins prononcé qu'à 400°C (Figure V-24). Les Figure V-25 et Figure V-26 montrent que les PM diminuent à nouveau sur chaque plage de température.

Les mêmes constats peuvent être réalisés sur les éprouvettes exposées à 800°C sauf que les effets sont plus marqués. Effectivement, la Rc chute de 62% quand on chauffe à 800°C . Cette chute s'accompagne d'une augmentation de la PM moyenne des éprouvettes de 15% sur la Figure V-22 et de l'apparition de macrofissures visibles sur la totalité de la surface des éprouvettes cubiques (Figure V-27).

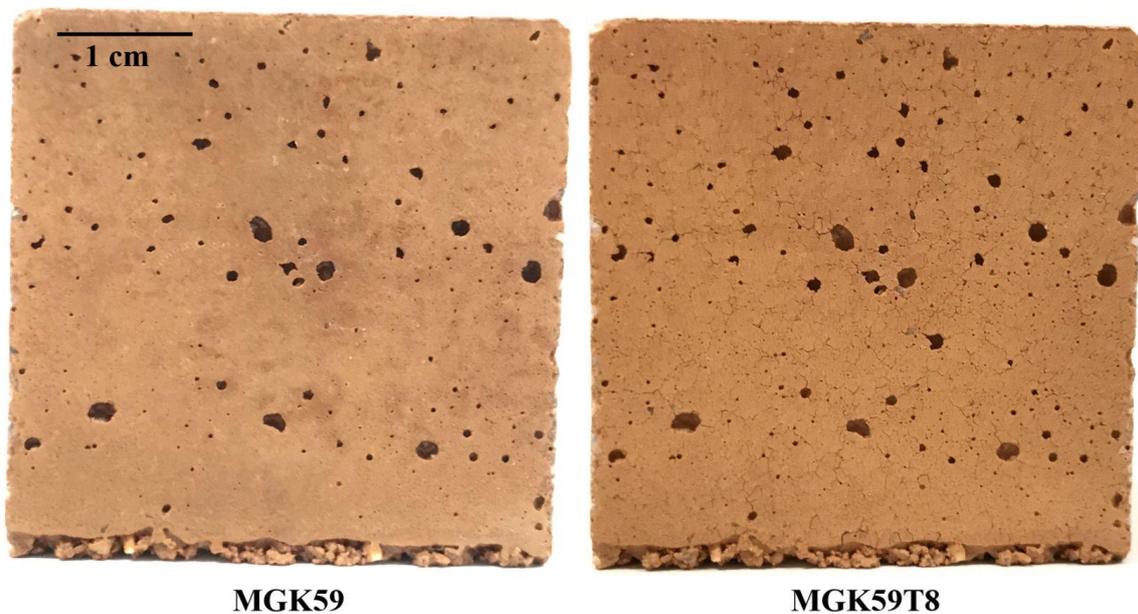


Figure V-27: Photos d'une éprouvette de M2GK59 avant et après 3h d'exposition à 800°C .

Le diffractogramme de M2GK59T8 semble révéler un matériau mieux cristallisé, avec notamment une augmentation de l'intensité des pics de diopside, notamment celui à $35^{\circ}2\theta$. Une augmentation de l'intensité du halo diffus autour du pic d'I/M à $10^{\circ}2\theta$ peut être observée sur la Figure V-23, démontrant un changement de structure débuté à 600°C . Une déshydroxylation résiduelle de l'illite/muscovite encore cristalline à l'issue du procédé d'activation peut être imaginée. Le spectre de M2GK59T8 ressemble encore d'avantage à celui du quartz avec une diminution de la bande à 3454 cm^{-1} et de l'épaulement à 1028 cm^{-1} tandis que les intensités des bandes à 797, 778, 694, 510 et 460 cm^{-1} relatives au quartz atteignent leurs maximums. La Rc après exposition à 800°C est tout de même égale à 31,4 MPa, le matériau reste donc résistant mécaniquement et bien que très fissuré en surface, les éprouvettes n'ont pas éclaté.

V.5.2 Mortier M2GNa59

Le comportement des éprouvettes de M2GNa59, lorsqu'elles sont exposées à différentes températures, est relativement différent de celui observé pour les éprouvettes de M2GK59. Effectivement, si un renforcement de 7,9% de la Rc peut être observé sur la Figure V-21 lorsque l'éprouvette est exposée à 100°C , l'évolution des propriétés mécaniques change par la suite. Après une exposition à 200°C , la Rc chute de 28,4% pour augmenter de 11,9% après une exposition à 400°C . À partir de 600°C l'évolution

de la Rc est plus habituelle avec une diminution de la Rc de 45,4% puis de 19,3% entre 600 et 800°C pour atteindre une Rc similaire à celle de MGK59, 32,7 MPa.

Les pertes de masses moyennes des éprouvettes de M2GNa59 présentées sur la Figure V-22 suivent la même tendance que celles de M2GK59 à ceci près que les valeurs sont plus élevées pour M2GNa59 compte tenu du L/S supérieur (0,75) impliquant une porosité plus importante du matériau et une plus grande quantité d'eau à évaporer. Une perte de masse de 6,89% est mesurée après 200°C d'exposition. À 400°C la pente s'adoucit, la PM augmente de 16,3% puis se stabilise jusqu'à 600°C (+2%). Le passage de 600 à 800°C est différent de celui observé pour M2GK59 à cause de l'apparition tardive de macrofissures sur MGK59 à 800°C alors qu'elles sont présentes dès l'exposition à 200°C pour M2GNa59 comme le montrent les photos de la Figure V-28. La quantité d'eau évacuable et la porosité plus importante affectent la microstructure et entraîne l'apparition de fissures dans M2GNa59 à une température d'exposition bien inférieure. L'apparition de ces fissures explique probablement la diminution importante de la Rc dès 200°C.

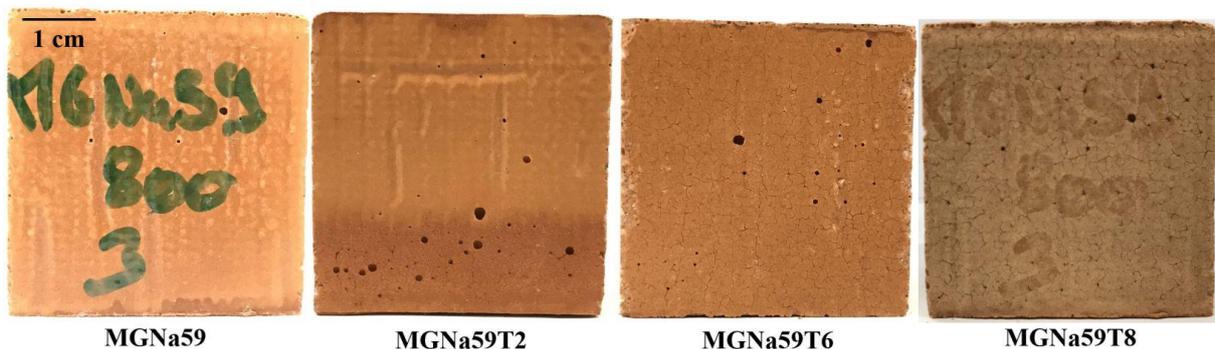


Figure V-28: Photos d'éprouvettes de M2GNa59 après différentes températures d'exposition. MGNa59TX où X correspond à la température d'exposition (par ex T8 : exposition à 800°C).

Les diffractogrammes de la Figure V-29 montrent plus de changement que sur ceux de M2GK59.

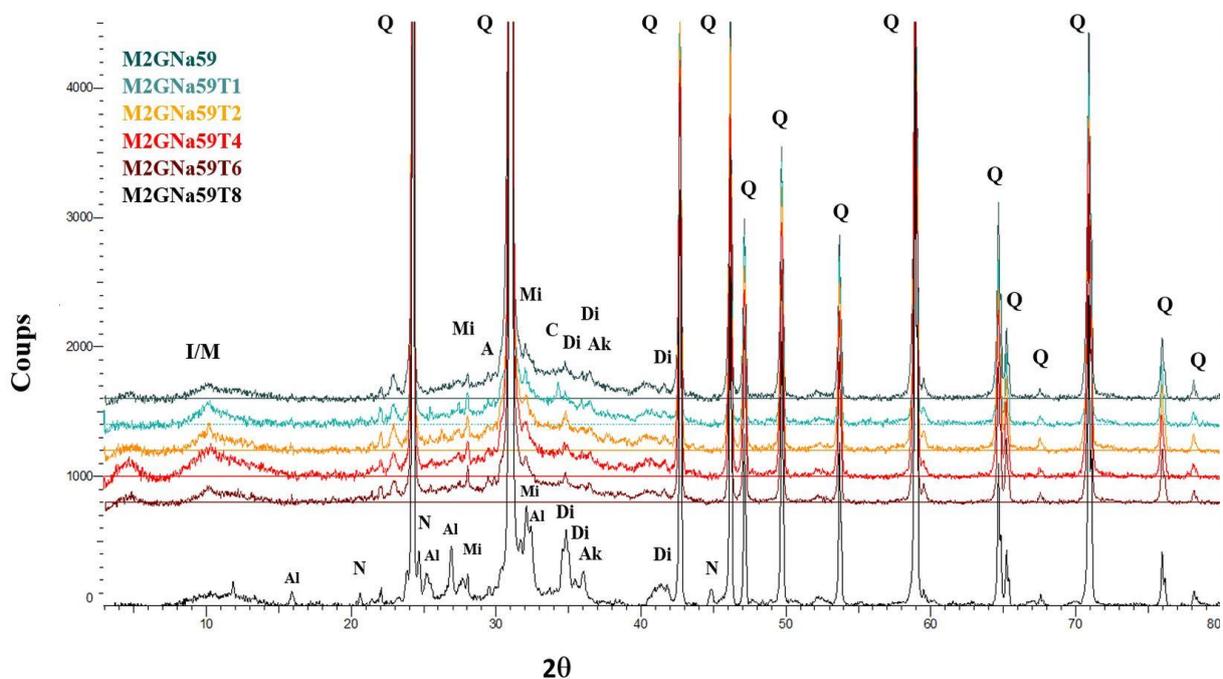


Figure V-29: Diffractogrammes de M2GNa59TX où X correspond à la température d'exposition. A : anatase ; Ak : akermanite ; Al : albite ; C : calcite ; Di : diopside ; Mi : microcline ; N : néphéline et Q : quartz.

Le pic d'I/M à $10^{\circ}2\theta$ s'affine jusqu'à 200°C puis l'intensité du halo diffus semble atteindre un maximum à 400°C . La polycondensation résiduelle aurait hypothétiquement pu transformer l'I/M encore cristalline en phase plus amorphe suite à sa réaction, ce qui expliquerait éventuellement la présence plus importante de ce halo diffus. La potentielle formation de matrice géopolymérique entre 200°C et 400°C permettrait d'expliquer l'augmentation de la Rc entre 200 et 400°C d'exposition. L'intensité de ce halo diminue après une exposition à 600°C puis 800°C . Plusieurs phases cristallisent après une exposition à 800°C . En effet l'intensité des pics de diopside augmente (pics à $35,2$, $35,5$ et $42,2^{\circ}2\theta$), tout comme celui de l'akermanite à $36,5^{\circ}2\theta$. L'albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) dont les pics sont visibles à $32,5$, $26,2$ et $15,8^{\circ}2\theta$, cristallise également. C'est également le cas de la néphéline ($\text{Na}_3\text{KAl}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$) détectée suite à l'apparition des pics à $20,5$, $24,7$ et $44,5^{\circ}2\theta$. Plusieurs études menées sur des géopolymères à base de cendres volantes et de métakaolin à hautes températures, ont montré la décomposition du réseau pendant l'exposition aux hautes températures (jusqu'à 1000°C), ce qui libère Na, K, Si et Al qui cristallisent ensuite en phases zéolitiques ou en feldspaths alcalins comme la néphéline (NaAlSiO_4), la leucite (KAlSi_2O_6) et la kaliophilite ($\text{KAl}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$) [88], [91], [97]. Par ailleurs les géopolymères synthétisés à partir d'une solution alcaline à base de sodium semblent cristalliser plus facilement que ceux fabriqués avec du potassium, notamment à cause du coefficient de diffusion supérieur pour Na [88].

L'évolution des spectres d'absorbance en fonction de la température d'exposition peut clairement être observée sur la Figure V-30.

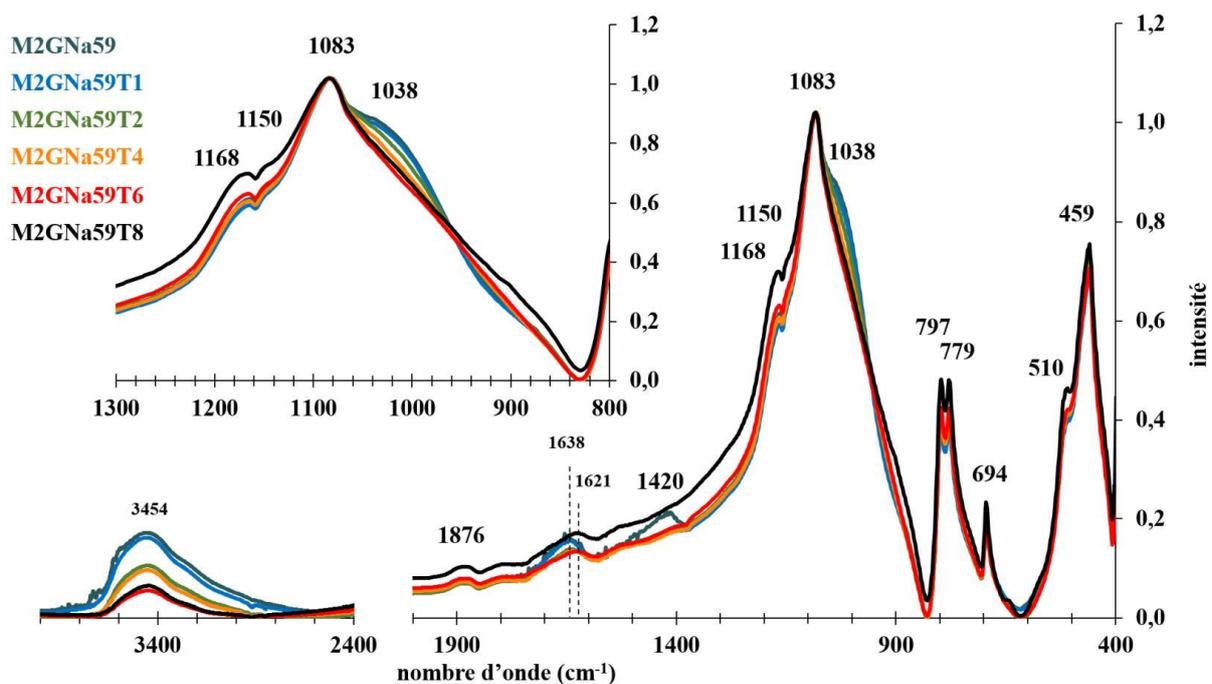


Figure V-30: Spectres d'absorbance infrarouge de M2GNa59TX où X correspond à la température d'exposition.

L'intensité de la bande à 3454 cm^{-1} liée à la vibration de $\nu\text{-OH}$ diminue à mesure que la température d'exposition augmente prouvant le départ des groupements OH sous forme de molécules d'eau. La bande attribuée au réseau géopolymérique est positionnée à 1038 cm^{-1} cette fois, dans les plus hauts nombres d'onde. Le L/S étant plus élevé dans M2GNa59, il est probable que la quantité de particules ayant réagi soit supérieure, il y aurait donc plus d'aluminium dans le réseau géopolymérique entraînant le déplacement de la bande attribuée à $\nu\text{-Si-O-T}$ ($T = \text{Si}$ ou Al) de 1028 cm^{-1} dans M2GK59 à 1038 cm^{-1} pour M2GNa59. Par ailleurs, l'intensité de cette bande d'absorption diminue nettement avec l'augmentation de la température d'exposition prouvant que le réseau géopolymérique se fragilise sans doute à cause de sa déshydroxylation et de sa désalumination. Trois couples d'éprouvettes peuvent être formés en fonction de l'intensité de la bande à 3454 cm^{-1} et donc de la quantité de groupement OH

présents dans le matériau, c'est-à-dire M2GK59/M2GK59T1, M2GK59T2/M2GK59T4 et M2GK59T6/M2GK59T8. Le fait que les membres de chaque couple possèdent une résistance à la compression relativement proche doit être remarqué.

Les PM_{TOT} exposées sur la Figure V-31 diminuent en fonction de la température d'exposition. Les courbes ATG de M2GNa59/M2GNa59T1 sont très proches, tout comme celles de M2GNa59T6/M2GNa59T8. La Figure V-32 présentant les dérivées des courbes ATG montre des localisations de perte de masse similaires pour M2GNa59 et M2GNa59T1, c'est-à-dire à 106°C, 284,3°C et 570°C ainsi que pour M2GNa59T6 et M2GNa59T8 à 89°C et 327,5°C. Les principaux changements interviennent donc lors des passages entre 100°C et 200°C puis entre 200 et 400°C. En effet la PM localisée à 570°C disparaît tandis qu'une nouvelle PM apparaît à 438,9°C à partir de 200°C. Cette nouvelle PM semble s'atténuer sur la courbe DTG de M2GNa59T4.

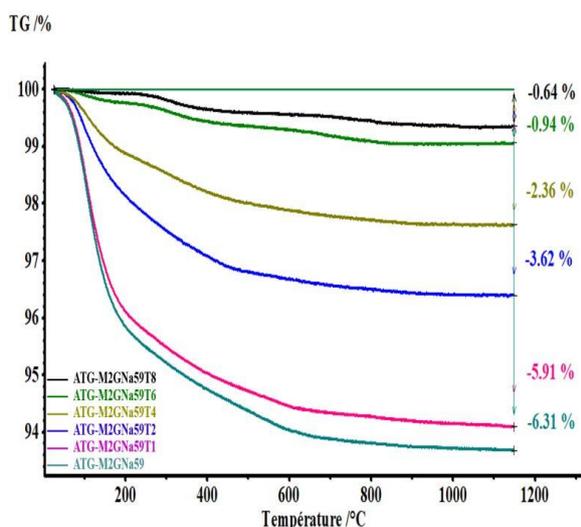


Figure V-31: Analyses thermogravimétriques (ATG) de M2GNa59TX où X correspond à la température d'exposition.

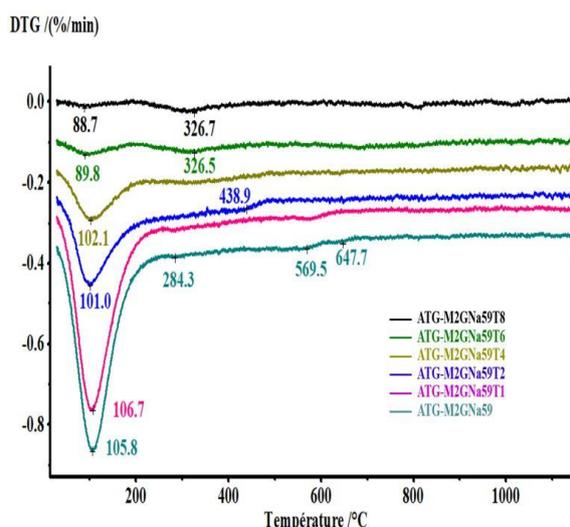


Figure V-32: Dérivée des courbes d'analyses thermogravimétriques (DTG) de M2GNa59TX où X correspond à la température d'exposition.

Le Tableau V-5 permet d'observer que sur les quatre premières plages de température, la diminution des PM est systématique lorsque la température d'exposition augmente excepté sur la plage [500-700°C] à 200°C et 400°C d'exposition.

Tableau V-5: Perte de masse enregistrée en analyse thermique de M2GNa59TX où X correspond à la température d'exposition du mortier de géopolymère.

	[20-100°C]	[100-200°C]	[200-500°C]	[500-700°C]	[700-950°C]	[950-1150°C]
MGNa59	-1,52	-2,63	-1,47	-0,50	-0,15	-0,05
MGNa59T1	-1,41	-2,48	-1,39	-0,39	-0,16	-0,08
MGNa59T2	-0,67	-1,20	-1,33	-0,24	-0,14	-0,03
MGNa59T4	-0,39	-0,72	-0,87	-0,23	-0,13	-0,02
MGNa59T6	-0,10	-0,14	-0,40	-0,17	-0,13	+0,01
MGNa59T8	-0,03	-0,04	-0,33	-0,08	-0,15	-0,02

Les PM sont alors similaires, égales à -0,24% et -0,23% respectivement. La Figure V-32 permet de penser que le « réservoir » de matériau pouvant encore être géopolymérisé par polycondensation disparaît à 200°C (PM à 570°C). Tout le matériau « réservoir » aurait donc été géopolymérisé comme peut l'attester la faible différence de PM sur la plage [200-500°C] entre M2GNa59T1 et M2GNa59T2, respectivement -1,39% et -1,33%. En effet, on attribue cette plage à la déshydroxylation du réseau géopolymérique. La quantité de matériaux « réservoir » plus faible s'explique par le L/S plus élevé permettant une meilleure dissolution des matériaux réactifs, il y a donc probablement moins de NRP et de PRP que dans M2GK59. La quantité de matériaux « réservoir » disparaît alors pour des températures

moins élevées. À 400°C cette quantité doit être la même puisque la PM de M2GNa59T4 entre 500 et 700°C est similaire à celle de M2GNa59T2, -0,23%. En revanche, la déshydroxylation du réseau géopolymérique semble avoir démarré puisque la PM entre 200 et 500°C diminue de nouveau. Cependant des études complémentaires comme la porosimétrie par intrusion de mercure ou l'observation MEB doivent être réalisées pour le prouver.

V.5.3 Mortier M2PNa54

Les valeurs de Rc en fonction de la température d'exposition pour M2PNa54, exposées sur la Figure V-21 sont nettement inférieures à celle de M2GK59 et M2GNa59 : cependant, elles doivent être nuancées au regard des hétérogénéités de compacité engendrées par la mise en œuvre difficile et la présence de pores macroscopiques (vides d'air) dont le diamètre atteint parfois plusieurs millimètres comme l'illustre la Figure V-33. Ces pores concentrés au sommet des éprouvettes fragilisent la structure et d'autant plus lorsque la température d'exposition augmente. Ainsi, la diminution flagrante de Rc y compris à 100°C n'est probablement pas représentative de la capacité de la matrice géopolymérique à résister aux hautes températures.

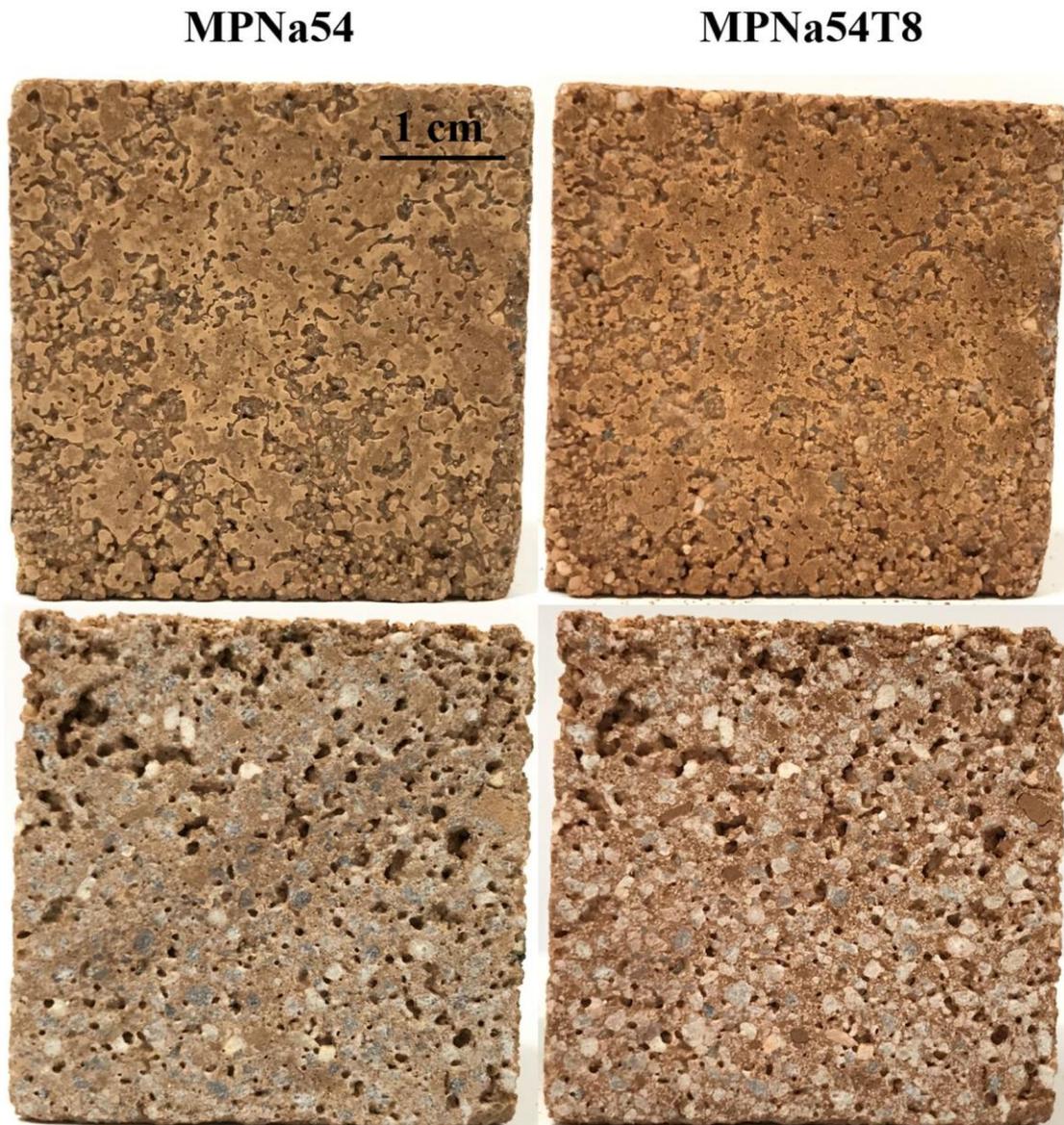


Figure V-33: Photos d'une éprouvette de M2PNa54 avant et après exposition à 800°C. Les deux photos du bas représentent une coupe transversale des deux éprouvettes du haut.

La Figure V-22 présente des valeurs de pertes de masse de M2PNa54 intermédiaires, entre celles de M2GK59 et M2GNa59. Sa PM à 100°C est pratiquement égale à celle de M2GNa59 alors que le L/S de M2PNa54 est inférieur (0,5) et devrait plutôt s'approcher de celle de M2GK59, ce qui peut être une preuve que les vides d'air facilitent le départ de l'eau de l'éprouvette. À 400°C, la perte de masse augmente d'environ 78% puis se stabilise à 800°C (+3%), pour atteindre une PM de 6,77%. Il est difficile d'observer l'apparition des fissures en surface à cause de la rugosité de celle-ci. Il semblerait qu'elles n'apparaissent clairement qu'à 800°C (Figure V-33). Par ailleurs, la coupe transversale montrant l'intérieur de l'éprouvette permet d'observer le retrait thermique des plages de pâtes dans le mortier (voir Figure V-33).

Les diffractogrammes de la Figure V-34 montrent que l'intensité maximale du halo diffus autour du pic d'I/M à 10°2θ est de nouveau atteinte lors de l'exposition à 400°C. Après une exposition à 800°C, la microcline, le diopside et l'akermanite semblent nettement plus présents. Ni l'albite, ni la néphéline ne cristallisent. La quantité et le type de solution semblent donc influencer la cristallisation de ces phases à haute température.

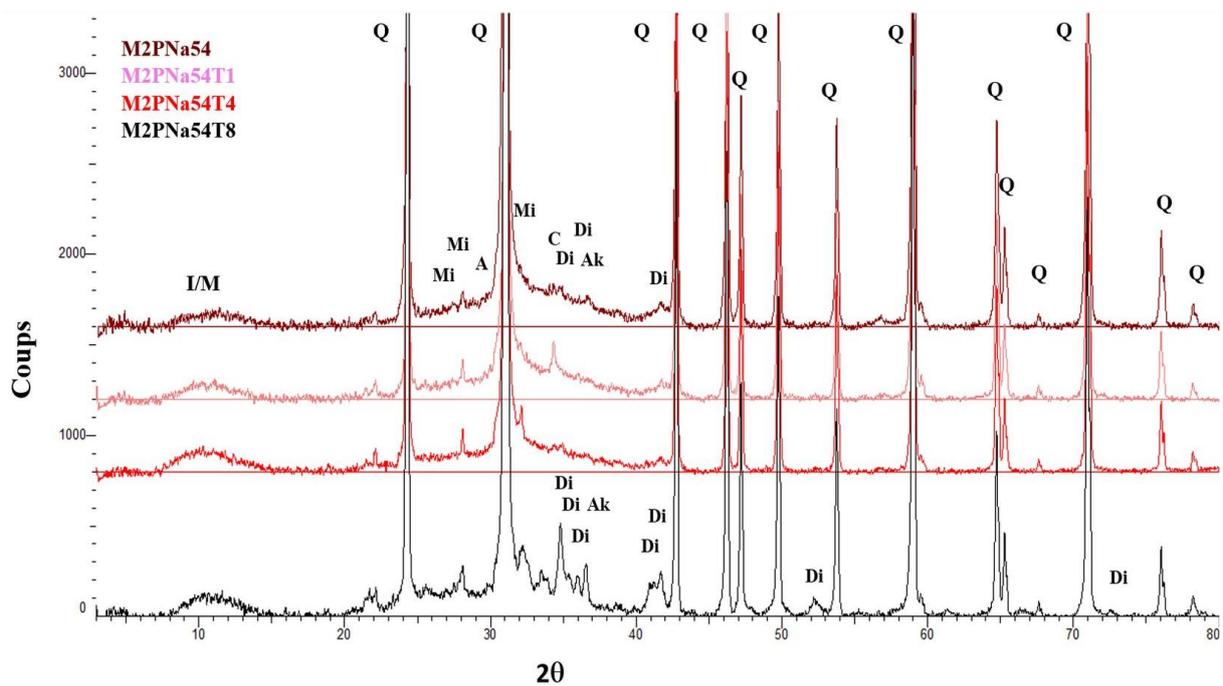


Figure V-34: Diffractogrammes de M2PNa54TX où X correspond à la température d'exposition (ex T8 : 800°C). A : anatase ; Ak : akermanite ; C : calcite ; Di : diopside ; Mi : microcline et Q : quartz.

La Figure V-35 permet d'observer la nette diminution de l'intensité des bandes d'absorption à 3450 et 1030 cm⁻¹ en fonction de la température d'exposition. La diminution de l'intensité de ces bandes prouve la déshydroxylation et la dépolymérisation du réseau géopolymérique des matériaux à mesure que la température d'exposition augmente.

Les tendances observées sur la Figure V-36 présentant les courbes d'ATG est comparable à celle de M2GNa59 à ceci près que les PM de M2PNa54 et M2PNa54T1 sont moins importantes puisqu'il y a moins d'eau à évacuer. Les courbes DTG exposées sur la Figure V-37 montrent la disparition de la PM à 565,8°C après 100°C, probablement à 200°C. Le

Tableau V-6 permet d'observer la diminution des PM sur toutes les plages de température inférieures à 700°C, en fonction de la température d'exposition des éprouvettes.

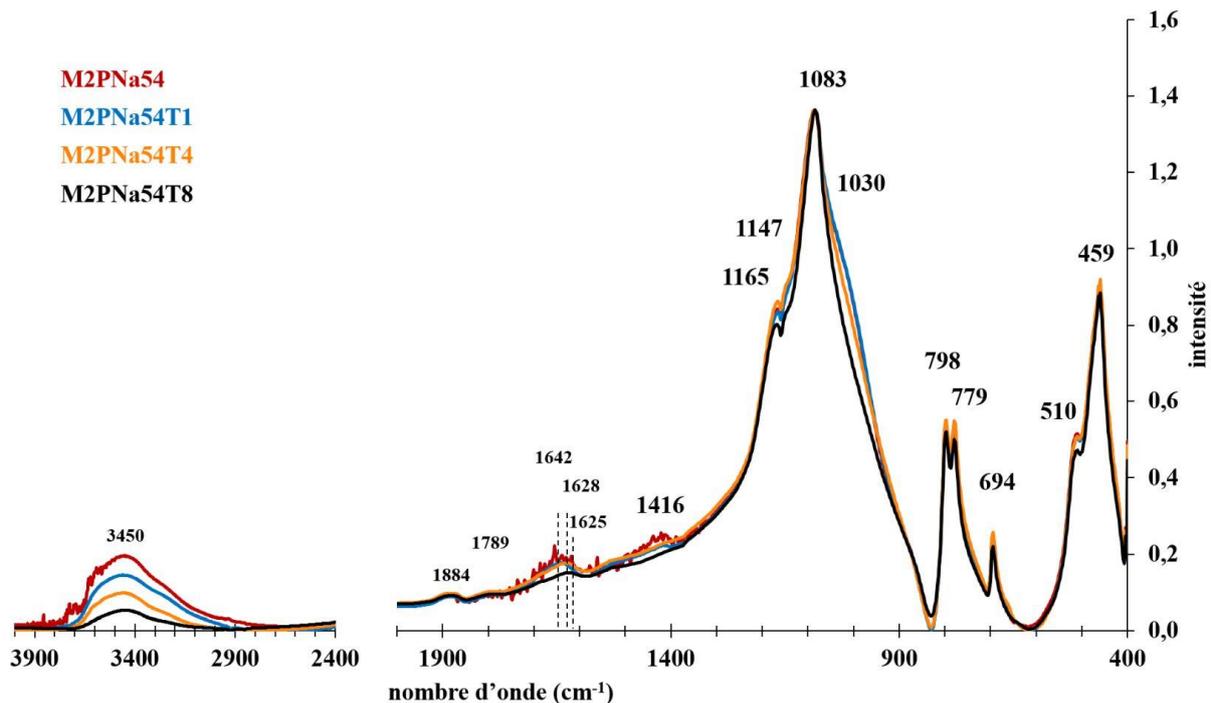


Figure V-35: Spectres d'absorbance infrarouge de M2PNa54TX où X correspond à la température d'exposition (ex T8 : 800°C).

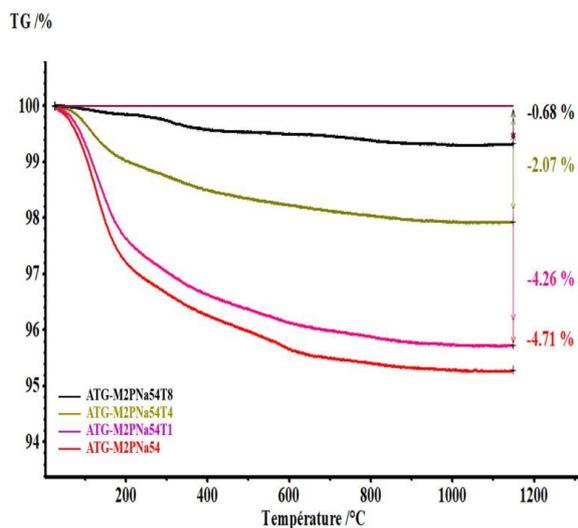


Figure V-36: Analyses thermogravimétriques (ATG) de M2PNa54TX où X correspond à la température d'exposition (ex T8 : 800°C)..

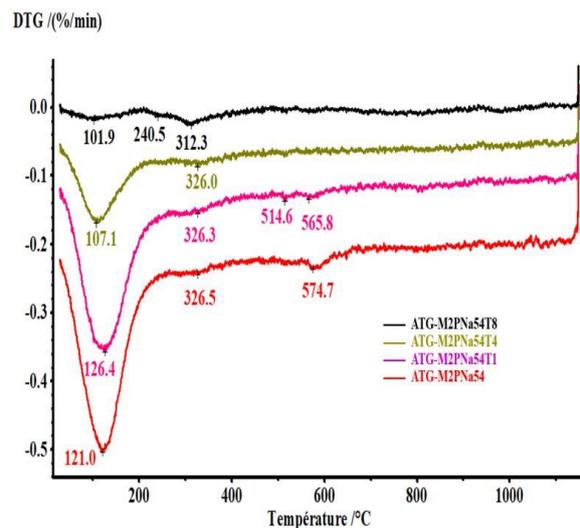


Figure V-37: Dérivée des courbes d'analyses thermogravimétriques (DTG) de M2PNa54TX où X correspond à la température d'exposition (ex T8 : 800°C)..

Tableau V-6: Perte de masse enregistrée en analyse thermique de MPNa54TX où X correspond à la température d'exposition du mortier de géopolymère.

PM (%)	[20-100°C]	[100-200°C]	[200-500°C]	[500-700°C]	[700-950°C]	[950-1150°C]
MPNa54	-0,86	-1,92	-1,23	-0,48	-0,19	-0,02
MPNa54T1	-0,65	-1,71	-1,25	-0,39	-0,23	-0,03
MPNa54T4	-0,31	-0,67	-0,67	-0,23	-0,17	-0,02
MPNa54T8	-0,06	-0,10	-0,31	-0,07	-0,13	-0,01

V.6 Essais en condition d'incendie

Une collaboration a été mise en place au cours de cette thèse entre le laboratoire FM2D et le groupe industriel Fichet, expert en sécurité, afin de développer un type de matériau hybride possédant des propriétés de résistance à l'effraction et de résistance en condition d'incendie. L'objectif final de la collaboration étant la fabrication de plusieurs dalles (40×500×500 mm) sur la base d'une des formules étudiées dans cette thèse. Les dalles directement coulées dans une structure en acier seront ensuite incluses dans un mur afin de mener un essai au feu selon un protocole normalisé reproduisant les conditions réelles d'un incendie (exposition aux flammes et température). Les essais préliminaires ayant permis de choisir la formule utilisée pour la fabrication des dalles sont présentés dans une première sous-partie. La fabrication des dalles nécessitant la production d'une centaine de kilogrammes de précurseur activé, il a fallu réaliser une étude de faisabilité semi-industrielle concernant l'adaptation du protocole d'activation de l'argile verte étudié dans le chapitre III permettant notamment la fabrication d'AV850G7,7. Cette étude est présentée dans la seconde sous-partie. Enfin, les conditions de mise en œuvre des dalles sont rapportées dans la dernière partie de ce chapitre.

V.6.1 *Essais préliminaires*

Des essais de conductivité thermique ont été réalisés sur les éprouvettes de mortier et de pâtes des géopolymères étudiés dans le chapitre V selon le protocole utilisant l'analyseur Hot Disk décrit dans le Chapitre II. L'objectif est d'anticiper le comportement thermique de ces matériaux lorsque la température augmente. Les valeurs de conductivités thermiques exposées dans le Tableau V-7 sont globalement très élevées en comparaison de ce qui est mesuré en général sur des bétons ordinaires ou même des géopolymères à base de métakaolin dont les valeurs sont concentrées entre 0,55 et 0,65 W/m.K en fonction des ratios Si/Al et Al/Na [86].

Tableau V-7: Résultats des essais de conductivité thermique des géopolymères avec l'analyseur Hot Disk.

	Conductivité thermique (W/m.K)	Diffusivité thermique (mm²/s)	Chaleur spécifique (J/kg.K)	Densité (kg/m³)
M2GNa59	5,196	1,239	2037	2058
M2PNa54	5,077	1,586	1506	2126
M2GK59	5,504	1,559	1602	2204
P2GK59	2,046	0,3788	3115	1734
Béton, 1-4 sec	0,753	0,498	657	2300
Brique d'argile calcinée	1,30	0,895	732	1980
Quartz	6,49	3,25	753	2650

Les mortiers de géopolymère possèdent une conductivité thermique supérieure à 5 W/m.K tandis que celle de la seule pâte testée est environ égale à 2,0 W/m.K. On constate l'impact important du sable sur cette valeur. En effet, la conductivité thermique du quartz pur est égale 6,5 W/m.K. Si l'on compare les valeurs des mortiers de géopolymère, la conductivité thermique la plus faible est obtenue pour M2PNa54 suivi de celle de M2GNa59. Le fait que M2PNa54 ait la conductivité thermique la plus faible, peut être lié à la quantité de vide d'air plus important des éprouvettes. La conductivité thermique devrait logiquement dépendre de la porosité du matériau, plus cette dernière est élevée et plus la conductivité thermique devrait être faible. La conductivité thermique élevée de P2GK59 peut être attribuée à la quantité d'impuretés importante dans le précurseur comme le quartz (27wt%), les feldspaths (3wt%) ou l'hématite (2wt%) qui doivent augmenter significativement la valeur de cette dernière.

Ces essais montrent que du point de vue de la conductivité thermique il faudrait privilégier l'utilisation d'une pâte pure (P2GK59) cependant les essais de porosité à l'eau ont démontrés que le retrait thermique était si important que l'éprouvette était totalement détruite suite à une exposition à 105°C, après saturation complète. Compte tenu des résultats obtenus lors des essais de résistance à hautes températures, M2GK59 a été choisi pour la réalisation des essais *Tin test* présentés sur la Figure V-38, notamment grâce au renforcement de la Rc jusqu'à 200°C.

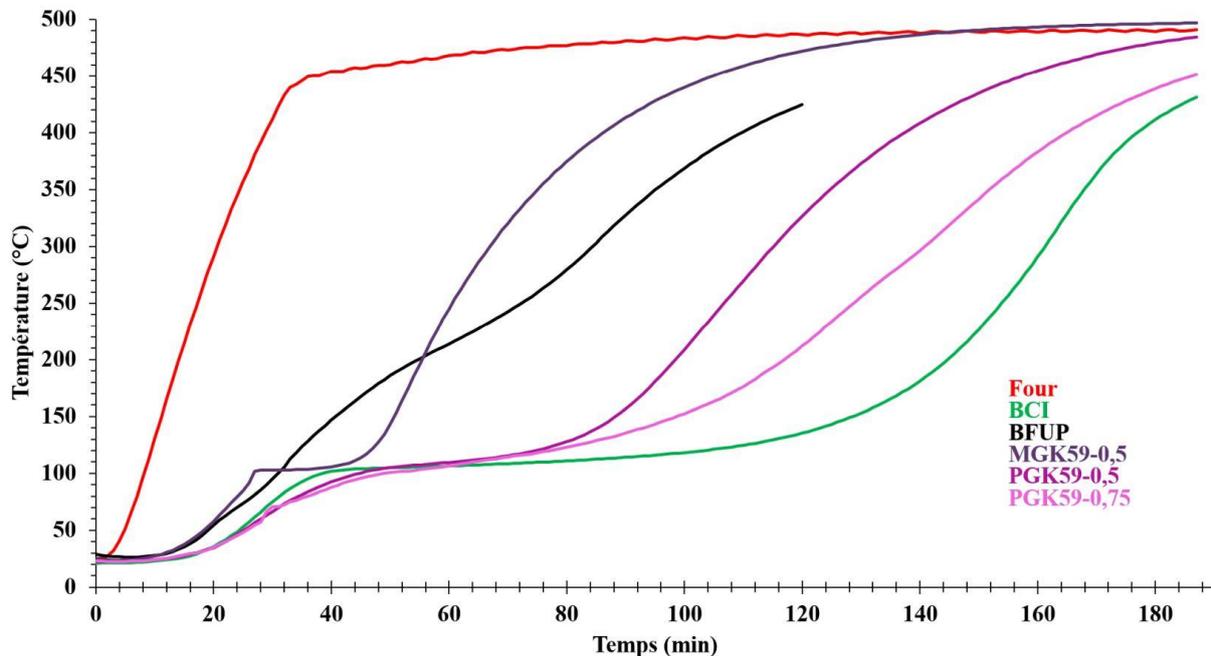


Figure V-38: Essai Tin Test (®Groupe Fichet) sur différents matériaux.

L'essai *Tin test* permet de mesurer la température au sein du matériau grâce à un thermocouple disposé au cœur de l'éprouvette et de la comparer à la température consigne du four. L'idéal est d'observer une courbe de température du matériau qui ne rattrape jamais la courbe de température du four, comme peut le montrer la courbe verte d'un béton cellulaire ignifuge (BCI). Malheureusement ce type de matériau possède une Rc très faible à cause de sa porosité très importante, et s'ils ont un comportement remarquable en condition d'incendie, ils ne sont pas viables vis-à-vis de l'effraction. À l'inverse, la courbe noire appartient à un BFUP (Béton Fibré Ultra-hautes Performances) peu poreux, donc très dense, qui résiste très bien à l'effraction mais qui éclate dès que la température dans le matériau dépasse les 400°C, au bout de 120 minutes. En effet la faible connectivité des pores, peu nombreux empêche l'évacuation de l'eau, ce qui conduit à l'éclatement de l'éprouvette suite à la montée en pression de la vapeur d'eau dans les pores.

La courbe de température de M2GK59, représentée en violet foncé sur la Figure V-38 montre un comportement intéressant. En effet, un palier est observable à 100°C, il semblerait que l'évacuation de l'eau de la microstructure retarde la montée en température au sein de l'éprouvette d'environ 24 minutes cependant une fois que toute l'eau est évacuée ($L/S = 0,5$) la température monte rapidement à cause de la conductivité importante du matériau (5,504W/m.K).

Lorsque le test est réalisé sur pâte, la disparition du sable rend le comportement du matériau bien plus intéressant. P2GK59-0,5 possède également un L/S égal à 0,5 ; en revanche le temps de sortie de l'eau est bien plus important, probablement parce que dans les pâtes de géopolymère, les essais de porosimétrie par intrusion de mercure ont montré que la distribution porale est monomodale avec diamètre moyen de taille de pore inférieure à 10 nm tandis que celle du mortier est bimodale avec l'une des populations de pores centrée autour de 100 nm facilitant probablement le départ d'eau. De plus la quantité de pâte étant très faible dans les mortiers, la déshydroxylation totale du réseau géopolymérique

retarde moins efficacement la montée en température que dans une éprouvette de pâte pure. L'éprouvette la plus efficace vis-à-vis du retard de la montée en température est celle de P2GK59-0,75 possédant un L/S, une porosité et une quantité d'eau potentiellement évacuée plus élevée. Il est nécessaire de préciser que les éprouvettes ayant subi ce test ont été curées à température ambiante pendant 28 jours et qu'elles n'ont pas éclaté dans le moule en acier dans lequel elles ont été coulées pour l'essai.

Plusieurs voies d'optimisation peuvent être envisagées afin d'améliorer les résultats observés sur la Figure V-38. Diminuer le ratio Sable/Précurseur (S/P) pourrait ralentir l'augmentation de la température une fois l'eau des pores évacuée, d'autant plus que la quantité de pâte déshydroxylable serait plus importante. Augmenter le L/S retarde également clairement l'augmentation de la température, il faut en revanche s'attendre à une diminution des performances mécaniques. Compte tenu des essais réalisés et de la dimension des plaques à fabriquer, deux formules de bases ont été retenues pour la formulation des dalles (40×500×500 mm) destinées aux essais en conditions d'incendie : il s'agit de P2GK59-0,75 et M2GK59-0,75 avec un ratio S/P non pas égal à 3,0 mais réduit à 1,0.

V.6.2 *Adaptation et optimisation du procédé d'activation à l'échelle semi-industrielle*

Les essais d'adaptation du procédé d'amorphisation de l'argile verte à l'échelle semi industrielle ont été réalisés avec la collaboration de l'entreprise CTP (Centre Terre et Pierre – Tournai Belgique) disposant d'un parc complet de machines permettant le traitement de matière minérale, et du groupe Fichet avec lequel les essais au feu seront menés sur les géopolymères. L'objectif de cette étude est d'amorphiser 150 kg d'argile verte par calcination en four rotatif suivi d'un broyage.

V.6.2.1 *Pelletisation de l'argile verte initiale*

Étant donnée la finesse importante de la matière et afin de prévenir des pertes importantes lors de l'étape de calcination via le flux d'air (lié à la vitesse des gaz dans la virole), l'argile verte a dû être mise sous forme de granulés à l'aide d'un mélangeur intensif de type Eirich. Les essais de faisabilité ont été réalisés dans un premier temps sur un dispositif de laboratoire (Figure V-39 (a)).



Figure V-39: Mélangeurs Eirich utilisés pour la pelletisation ; a) unité de laboratoire et b) unité pilote.

Les proportions matière sèche/eau de mélange ajoutée, la vitesse de rotation (bol + agitateur) ainsi que le temps de séjour dans le mélangeur ont été optimisés lors de ces essais préliminaires. Les conditions opératoires finales, développées sur le mélangeur de laboratoire et appliquées lors de la production sur le mélangeur pilote sont données dans le Tableau V-8.

Tableau V-8: Conditions opératoires de la pelletisation.

Paramètres	Mélange	Pelletisation
Rapport matière sèche/eau de mélange	3,33	3,33
Vitesse de rotation bol (tour/min)	42	42
Vitesse de rotation agitateur (tour /min)	2000 (même sens)	1000 à 298 (sens opposé)
Durée (min)	5	30

La production a été réalisée sur un mélangeur intensif à l'échelle pilote, également de type Eirich, par batch de 25 kg (Figure V-39 (b)). Les pellets produits ont ensuite été séchés en étuve ventilée à la température de 105°C pendant 24 heures. La perte d'humidité en sortie d'étuve atteint 23,1% en moyenne.

Suite au séchage, les pellets ont été tamisés sur une tamiseuse à cadre de type ALC, aux mailles 16 et 2 mm. La limite haute de 16 mm correspond à une dimension de particules pour laquelle il n'y aura pas d'obstruction possible du système d'alimentation du four rotatif. Tandis que la limite inférieure de 2 mm a été sélectionnée afin de limiter les pertes potentiellement liées à l'envol de particules fines par le flux d'air chaud qui transite dans le four. Le bilan massique de ce tamisage est présenté dans le Tableau V-9.

Tableau V-9: Bilan massique du tamisage pré-calcination.

Dimension (mm)	Masse (kg)	Masse (%)
>16	4,6	2,3
[16 – 2]	176,4	89,7
<2	15,6	7,9
Total	196,6	100

V.6.2.2 Calcination

- Essais d'orientation – unité de laboratoire

Une vingtaine de kilos ont été échantillonnés afin de réaliser les premiers essais d'orientation de calcination sur une unité de calcination de laboratoire (Figure V-40). L'objectif à atteindre concerne l'obtention d'une température de flamme engendrant une température de sortie des gaz du four de l'ordre de 700 à 750°C, ceci afin d'obtenir une température au cœur du four d'environ 900°C. À cette température, la déshydroxylation des phases argileuses de type illite/muscovite et montmorillonite doit être achevée, à condition que le temps de séjour dans le four à la bonne température soit suffisant. Ce temps de séjour est régulé par la pente de la virole et la vitesse de rotation de celle-ci. Dans le cas présent, le temps de séjour à atteindre est de l'ordre d'une heure. Les essais ont été réalisés sur l'unité de cuisson de laboratoire (présentée sur la Figure V-40), dont la position du brûleur est adaptable et positionnée à 40 cm de la sortie du four afin d'éviter le refoulement de la matière dans le four à cause du flux d'air généré par la sortie des gaz. Les caractéristiques principales de cette unité sont données dans le Tableau V-10.



Figure V-40: Four rotatif de laboratoire utilisé pour les essais d'orientation n°2 à 4 et la calcination des 150 kg d'argile verte.

Tableau V-10: Caractéristiques de l'unité de cuisson utilisée pour la calcination de l'argile verte.

Paramètre	Valeur
Diamètre extérieur (mm)	330
Diamètre intérieur (mm)	210
Longueur utile (mm)	2100
Revêtement intérieur	Réfractaire silico-alumineux
Pente ajustable (%)	0 à 4
Vitesse de rotation (tour/min)	0 à 1,5
Puissance du brûleur (kW)	0,55
Alimentation en gaz	Gaz de ville

L'ajustement des paramètres opératoires, lors des essais d'orientation, a été réalisé à partir des analyses minéralogiques obtenues par diffraction des rayons X (DRX). Les paramètres opératoires des essais d'orientation sont donnés dans le Tableau V-11. L'essai n°1 ayant été réalisé sur un type de four non adapté, les paramètres de cet essai ne sont pas présentés dans cette thèse. L'objectif de l'étape de calcination étant l'amorphisation des espèces argileuses, montmorillonite et illite/muscovite, représentées par les deux premiers pics visibles sur la courbe DRX de la matière de départ, en noir sur la Figure V-41. Les essais réalisés sur l'unité de laboratoire semblent probants puisque les pics des espèces argileuses ont quasiment, voire totalement disparu pour les essais d'orientations 2 à 4. Une attention particulière doit être accordée à l'intensité des pics de microcline et de diopside. En effet si l'intensité de ces pics croît, la cristallisation de diopside débute et le taux de phase amorphe diminue.

Tableau V-11: Paramètres opératoires des essais d'orientation.

Essai	2	3	4
Température de flamme (°C)	1032	1084	1037
Température de sortie (°C)	738	736	752
Température gaz (cheminée) (°C)	66	67	69
Température extérieure (°C)	22	24	24
Pression des gaz (mbar)	500	500	500
Pression air (bar)	2	2	2
Vitesse de rotation (Hz)	10	10	10
Pente (°)	2	2	2
Fréquence alimentateur vibrant (Hz)	4,25	4,25	6,5
Débit matière alimentée (kg/h)*	6,8	3,4	7,5
Temps de séjour (min)**	40	50	50

* Mesuré en sortie de l'alimentateur vibrant

** Mesuré à l'aide d'anneaux traceurs thermosensibles « ring »

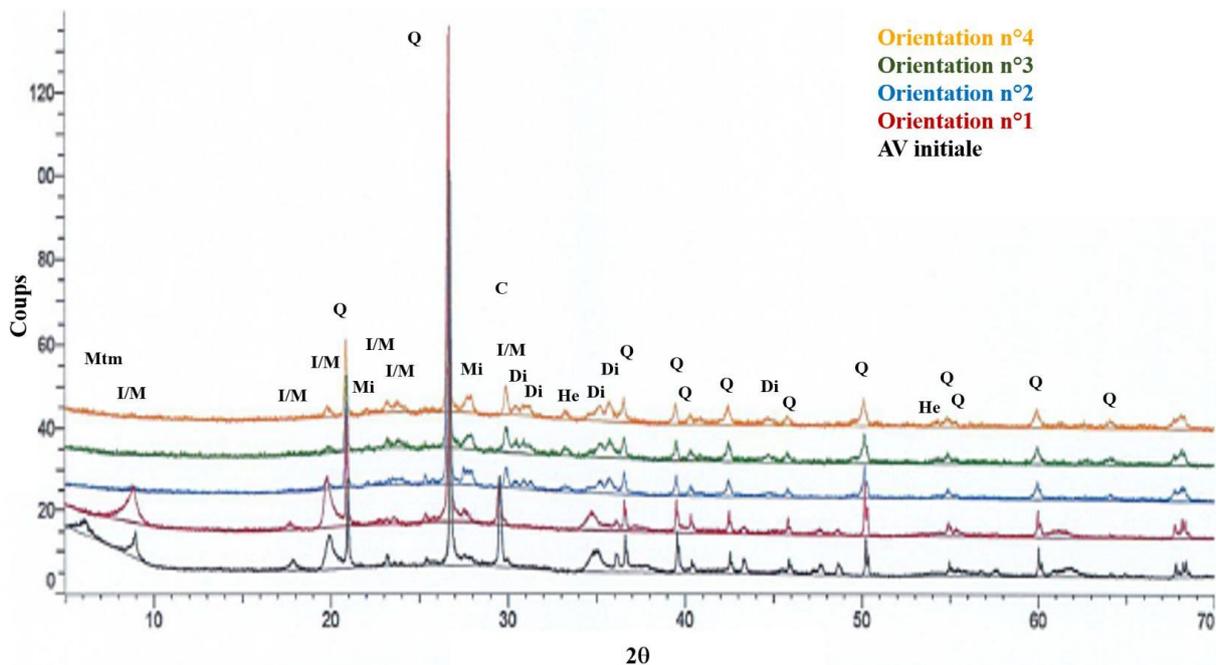


Figure V-41: Diffractogrammes d'AV à l'issue des différents essais d'orientation. Les analyses DRX ont été réalisées avec un appareil disposant d'une anode de cuivre et non au cobalt comme pour les diffractogrammes présentés précédemment. C : calcite ; Di : diopside ; He : hématite ; I/M : illite/muscovite ; Mi : microcline ; Mtm : montmorillonite et Q : quartz.

- Production – unité de laboratoire

Les paramètres de l'essai d'orientation n°4 ont été appliqués pour la production des 150 kg d'argile verte calcinée. Un problème lié au design de la cane d'alimentation a été remarqué. En effet, une accumulation de matière faiblement calcinée a été remarquée au niveau de l'entrée de matière. Il s'est avéré que la longueur de la cane était insuffisante pour pouvoir amener la matière suffisamment loin dans le four et éviter le reflux d'une partie de l'échantillon à cause du débit d'air chaud créé. Au final environ 45 à 50% de la matière se retrouvait refoulée en tête de virole. Cette matière a systématiquement été récupérée et réalimentée dans le four. Les débits matières indiqués dans le Tableau V-11 doivent donc être divisés par 2 afin de se rapprocher des valeurs passant réellement au travers du four. Pour ces matières réalimentées, le temps de séjour a été légèrement diminué (augmentation de la vitesse de rotation de la virole de 10 à 15 Hz) sans impact sur la qualité de calcination. Le temps de séjour, d'environ 50 minutes pour la matière fraîche, a été réduit à environ 40 minutes pour cette recirculation.

V.6.2.3 Broyage

Dans un troisième temps, les matières calcinées ont été homogénéisées et échantillonnées en lot de 25 kg avant d'être broyées à l'aide d'un broyeur à boulets de type KHD (Figure V-42) dont le revêtement interne est en caoutchouc, ce dernier pouvant accueillir des boulets en alumine. Les conditions opératoires, appliquées pour chacun des lots sont présentés dans le Tableau V-12.

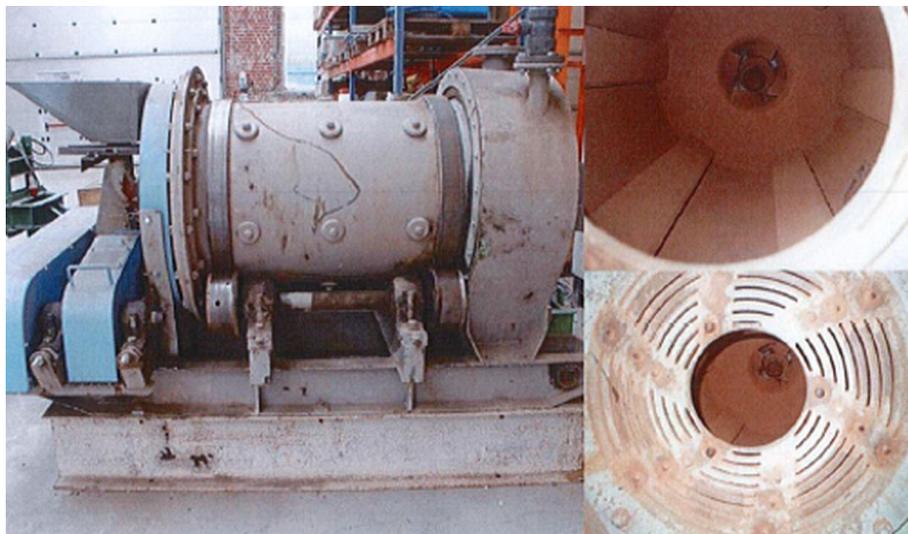


Figure V-42: Broyeur à boulet de type KHD.

Tableau V-12: Conditions opératoires des essais de broyage sur l'AV calcinée.

Paramètres	Valeur
Ratio massique boulets/matière	8
Charge de boulets en alumine	100 kg (Ø30 mm) + 100 kg (Ø12 mm)
Durée de broyage (heures)	4
Taux de remplissage du broyeur (%)	60

À l'issue de ce procédé d'activation, un échantillon représentatif du lot d'argile verte activé à prélever est analysé en diffraction des rayons X. L'identification et la quantification des différentes phases présentes dans l'échantillon noté 2AVXG8 sont présentées respectivement sur les Figure V-43 et Figure V-44. Le X du nom de l'échantillon correspond à la température de calcination qui est pour le moment inconnue. En effet, les seules données connues sont la température de la flamme ($\approx 1040^{\circ}\text{C}$) et la température en sortie de four ($\approx 750^{\circ}\text{C}$). L'analyse de l'échantillon en DRX permet de préciser un peu plus la température atteinte au cœur du four.

En effet, la Figure V-43 montre que, malgré la disparition totale du pic d'I/M à $10^{\circ}2\theta$ et par conséquent l'amorphisation quasi-totale des phases argileuses, de nombreux pics sont apparus, notamment à $25,5^{\circ}2\theta$, $32,5^{\circ}2\theta$ à cause de la cristallisation de feldspath (microcline). L'augmentation des pics à $34,8^{\circ}2\theta$, $35,5^{\circ}2\theta$, $41^{\circ}2\theta$ et $41,7^{\circ}2\theta$ prouve la cristallisation de diopside et l'augmentation de la cristallinité de l'échantillon. De tous les échantillons précédemment analysés en DRX, celui possédant le diffractogramme le plus proche de celui de 2AVXG8 est celui de 1AV950, à ceci près que les pics des feldspaths et du diopside sont plus intenses dans le diffractogramme de 2AVXG8. Il semblerait donc que la température de calcination des pellets au cœur du four dépasse les 950°C et probablement même les 1000°C . La plage de température permettant d'amorphiser un maximum d'illite/muscovite sans recristallisation a été largement dépassée.

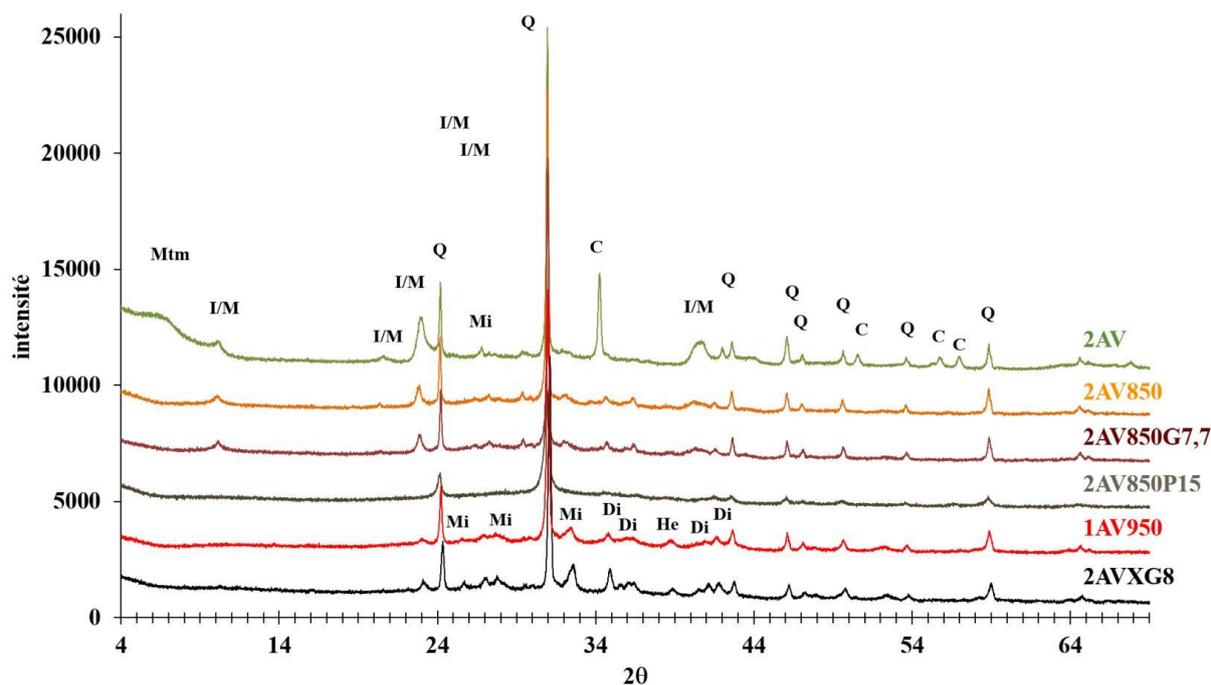


Figure V-43: Comparaison de divers diffractogrammes d'argile verte suite à différents procédés d'activation. 2AVXG8 correspond à l'échantillon d'AV ayant subi le procédé d'activation semi-industriel. C : calcite ; Di : diopside ; He : hématite ; I/M : illite/muscovite ; Mi : microcline ; Mtm : montmorillonite et Q : quartz.

Cette hypothèse est confirmée par la quantification réalisée sur 2AVXG8 présentée dans la Figure V-44. Le taux de phase amorphe de l'échantillon n'est que de 34% alors que le taux d'I/M encore cristallin est relativement faible (10%). La cristallisation de feldspaths et de diopside semble être confirmée par les quantités calculées par le modèle atteignant respectivement 14wt% et 12wt%.

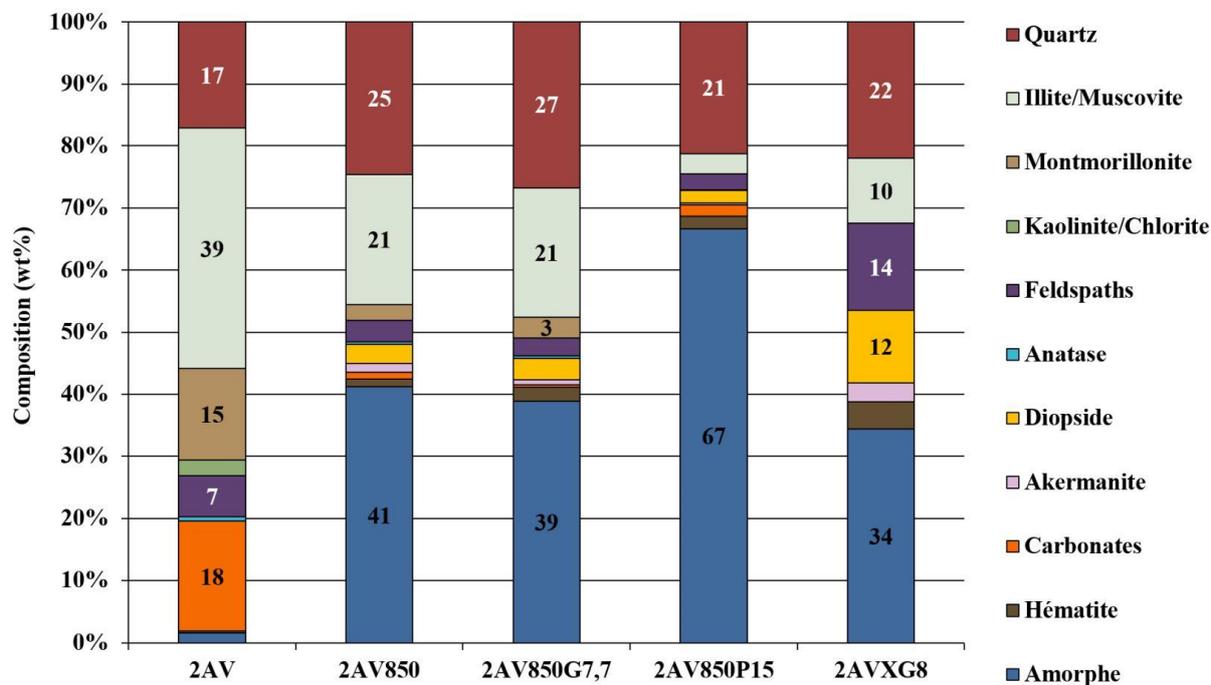


Figure V-44: Quantification selon la méthode CDC d'argiles verte suite à divers procédés d'activation. 2AVXG8 correspond à l'échantillon d'argile verte ayant subi le procédé d'activation à l'échelle semi-industriel.

Suite à l'analyse de ces premiers essais à l'échelle semi-industrielle, il semblerait que la température au cœur du four soit au moins égale à celle de la flamme compte tenu des quantités de feldspaths et de diopside cristallisées. De plus, la pelletisation de l'AV permet une calcination homogène et rapide de cette dernière. Les axes d'amélioration du procédé d'activation concernent donc dans un premier temps, la diminution de la température de calcination aux alentours de 800°C pour atteindre hypothétiquement 850 à 900°C au cœur du four. Le temps de séjour pourrait être réduit dans un second temps dans une logique d'optimisation des coûts en produisant une quantité plus importante dans un délai plus court.

V.6.3 Conception et fabrication des dalles (40×500×500 mm)

Quatre formulations ont été réalisées pour la réalisation des dalles. Chaque formulation remplit deux dalles, l'une sera testée en véritable condition incendie tandis que la seconde subira un test d'effraction. Les détails des formulations, dimensionnées pour fabriquer 20 litres de géopolymère, sont donnés dans le Tableau V-13 ci-dessous.

Tableau V-13: Détails des paramètres des formulations des différentes dalles (40×500×500 mm) et leur protocole de malaxage.

	PGK59	MGK59	MFGK59	MFTGK59
m 2AVXG8 (kg)	25,50	25,50	25,50	25,50
m K59 (kg)	19,11	19,11	19,11	19,11
m sable (kg)	-	25,50	25,50	25,50
L/S	0,75	0,75	0,75	0,75
S/P	-	1,0	1,0	1,0
Fibres métalliques	-	-	2,52	2,52
Treillis	-	-	-	x
Malaxage pâte pure (min)	3	3	3	3
Raclage du malaxeur	x	x	x	x
Ajout du sable (min)	-	1	1	1
Ajout des fibres (min)	-	-	1	1

Le malaxeur utilisé pour toutes les formulations est présenté sur la Figure V-45 (a) et chaque mélange est préparé selon les indications du Tableau V-13. La première formulation est une pâte pure réalisée avec un L/S égal à 0,75, expliquant le recouvrement total de la plaque servant à mesurer l'étalement sur la Figure V-46 (a). La pâte est coulée dans la structure en acier recouverte d'un couvercle comme l'illustre la Figure V-45 (c). Le couvercle sera soudé lorsque le matériau aura durci. La cure étant réalisée à température ambiante et le L/S étant élevé, le durcissement peut prendre plusieurs semaines. Les propriétés mécaniques et thermiques ciblées du matériau devraient être atteinte aux alentours des 90 jours.

Pour la seconde formulation (MGK59), du sable a été ajouté dans une proportion sable/précurseur égale à 1,0 pour limiter l'augmentation de la température dans le matériau à cause de la conductivité thermique élevée des grains de sable lorsque la température extérieure augmente. L'étalement du mélange est un peu plus consistant que la pâte pure mais recouvre quand même toute la plaque. La formulation MFGK59 a été réalisée selon le même protocole que celle de MGK59 sauf que des fibres métalliques ont été ajoutées après le sable, dans une proportion de 126 kg/m³. La dernière formule MFTGK59 est fabriquée selon le protocole précédent mais coulée dans une structure dans laquelle un treillis en acier a été soudé comme le montre la Figure V-45 (b). Ajouter des fibres dans cette proportion ne change pas les propriétés rhéologiques du mélange (Figure V-46 (c)).



Figure V-45: a) Malaxeur utilisé pour réaliser la formulation ; b) moules (40x500x500mm) en acier contenant le treillis et photo du moule en acier rempli avec PGK59.

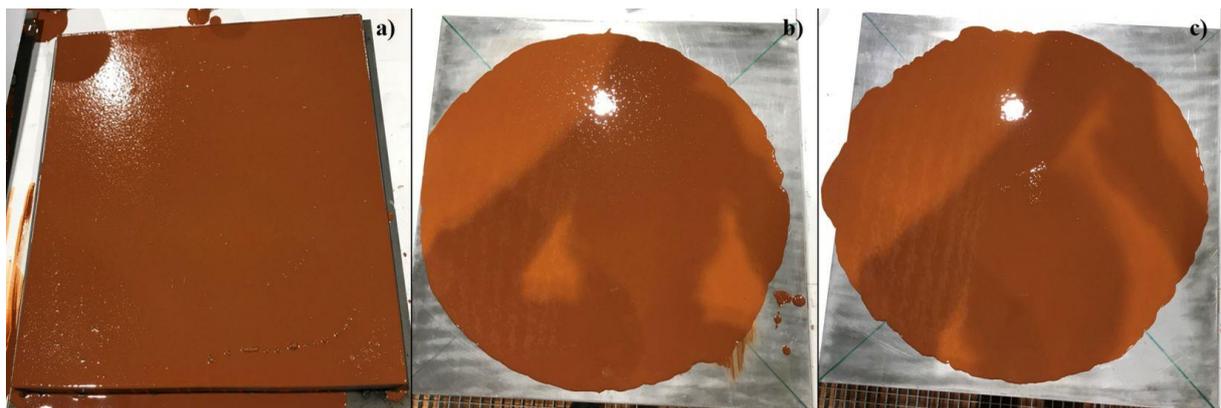


Figure V-46: Essai d'étalement au mini cône d'Abrams pour les différentes formules; a) PGK59; b) MGK59 et c) MFGK59.

Le durcissement des plaques à température ambiante est très long, les plaques ne sont toujours pas prises au bout d'une semaine. Ce phénomène a déjà été observé pour des formulations curées à température ambiante dont le durcissement a duré plusieurs semaines. Il est toutefois nécessaire de s'attendre à une ségrégation importante des matières solides du mélange (sable et fibre) compte tenu de la fluidité du mélange et du durcissement très lent. Les essais au feu n'ont pas pu être réalisés dans le cadre de cette

thèse à cause de la crise sanitaire ayant retardé les essais. La réalisation de ces essais au feu ainsi que celle des essais de résistance à l'effraction seront donc ajoutées aux perspectives de la thèse.

V.7 Bilan

Le Tableau V-14, ci-après résume toutes les propriétés mesurées sur les trois mortiers étudiés dans ce chapitre. La propriété commune de ces trois mortiers géopolymériques est la très haute résistance mécanique qui classerait ces matériaux parmi les bétons de très hautes performances d'après la norme NF EN 206-1 classant la résistance des bétons ordinaires. On soulignera également la bonne résistance en flexion de ces matériaux, supérieure à 10 MPa.

M2PNa54 semble être le matériau le plus adapté à une utilisation en condition acide, compte tenu de sa faible perte de masse (3,5%) après 120j d'immersion dans H₂SO₄ (15%). Pour comparaison un mortier d'OPC (Ordinary Portland Cement) affiche une perte de masse de 5,1% après seulement 42 jours d'immersion dans une solution d'H₂SO₄ (5%) donc moins concentrée que celle que nous avons utilisée dans cette thèse [102]. Comparativement aux performances en conditions acide d'autres géopolymères M2PNa54 doit être bien classé. En effet, Bakharev [101] mesure des pertes de masse à 150 jours s'élevant à 1,96%, 2,56% et 12,43% pour des géopolymères synthétisés à base de cendres volantes immergés dans H₂SO₄ (5%) en fonction du type de solution utilisée (voir chapitre I).

Les performances de M2GNa59 sont donc également très bonnes en condition acide. Cependant sa désalcalinisation est totale à 56j alors que le front de désalcalinisation de M2PNa54 atteint 56,6% à 120 jours. Par ailleurs, sa porosité totale supérieure (18%) et sa perméabilité plus importante rend M2GNa59 plus sensible à la pénétration et à la diffusion des agents agressifs que M2PNa54.

Si la très faible porosité (12,8%) et perméabilité ($k_{A-0,2MPa-105^{\circ}C} = 2,4 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$) rend M2GK59 inadapté à une utilisation en condition acide (PM 100% à 56 j) à cause de la cristallisation du gypse qui détruit sa microstructure, il semblerait qu'une utilisation en condition d'incendie puisse être envisagée. Même si sa $R_{c800^{\circ}C}$ est du même ordre que celle de M2GNa59 (31,2 MPa), sa $PM_{800^{\circ}C}$ est la plus faible 5,62% et une amélioration de la R_c est observée jusqu'à 200°C atteignant alors 130,5 MPa. Par ailleurs, cette matrice semble moins sensible à l'écaillage puisque pour une rampe de température identique (5°C/min) les fissures n'apparaissent en surface qu'à partir de 800°C sur M2GK59.

De plus M2GK59 possède le coût de fabrication et l'impact environnemental les plus faibles des mortiers étudiés dans ce chapitre. En effet, son faible L/S (0,5) le rend moins cher que M2GNa59 (L/S = 0,75) et diminue son impact environnemental. Il est également moins coûteux énergétiquement que M2PNa54 puisque son précurseur n'est pas activé mécano-chimiquement au broyeur giratoire et sa mise en place est facilitée par la faible viscosité de K59.

Tableau V-14: Synthèse des performances des mortiers de géopolymère étudiés.

		M2PNa54	M2GK59	M2GNa59
Préparation du précurseur		Difficile (Planétaire) 67% amorphe	Facile (Giratoire) 39% amorphe	Facile (Giratoire) 39% amorphe
Mise en œuvre		Extrêmement difficile (L/S=0,5) Affaissement nul	Difficile (L/S =0,5) Affaissement nul	Aucun problème (L/S = 0,75)
Performances mécaniques	Rc _{28j} (MPa)	78,2	99,8	85,9
	Rf _{28j} (MPa)	10,5	11,6	11,3
Indicateurs de durabilité	Porosité accessible à l'eau (%)	13,8	12,8	18,1
	k _{A-0,2MPa-105°C} (10 ⁻¹⁸ m ²)	46	2,4	1030
Densité (kg/m3)		2126	2204	2058
Conductivité thermique (W/m.K)		5,08	5,50	5,20
Exposition haute température	T° Rc _{max} (°C)	20°C	200°C (+14,5)	100°C (+14)
	PM à 800°C (%)	-6,77	-5,62	-8,40
	Rc800°C (MPa)	8,6	31,2	32,7
	Cristallisation	Diopside	-	Néphéline Albite Diopside
	T° fissuration externe (°C)	800	800	200
Attaque acide (15% H₂SO₄)	Front de désalcalinisation (%)	56,6% à 120j	100% à 28j	100% à 56j
	PM _{finale} (%)	3,5 à 120j	100% à 56j	3,9 à 120j
	Rc _{finale} (MPa)	36,7 à 120j	-	32,4 à 120j
	Cristallisation	Gypse	Gypse	Gypse
	Aspect final	Matification et fissuration en surface	Destruction totale à 56j	Matification et fissuration en surface

Conclusion générale

Le premier objectif de ces travaux de thèse concernait le développement d'un procédé d'activation d'un précurseur illitique permettant une augmentation significative de sa réactivité. En effet, la structure TOT des argiles de type illite (ou muscovite) rend inefficace l'activation thermique seule. Pour altérer significativement la structure des matériaux illitiques, il est nécessaire d'ajouter une étape d'activation mécano-chimique par broyage planétaire (broyage à forte énergie). Cette étape consistait à broyer à sec le précurseur à très haute intensité avec des billes afin d'amorphiser ce dernier c'est-à-dire de désorganiser son réseau cristallographique au niveau atomique. La méthode de quantification des phases minérales par analyse Rietveld à partir des diffractogrammes des rayons X notée CDC (calcul du degré de cristallinité) a permis tout au long de ces travaux de quantifier le taux de phase amorphe dans le précurseur en fonction du procédé d'activation. Cet outil nous a permis de caractériser la réactivité des précurseurs. Il en résulte que la calcination à 850°C pendant 2h de l'argile verte notée 1AV a permis d'obtenir le taux de phase amorphe le plus élevé lors de l'activation thermique. Il restait cependant près de 32% d'illite/muscovite (I/M) cristalline jugée non réactive ou peu réactive lors de la géopolymérisation, qui vise une dissolution maximale du précurseur au contact de la solution alcaline activante. C'est pourquoi une étape d'activation mécano-chimique par broyage planétaire a été ajoutée à l'activation thermique afin de maximiser le taux d'amorphe. L'étude paramétrique appliquée à l'étape d'activation mécano-chimique a permis de fixer de manière optimum le temps de broyage planétaire à 240 min avec un ratio massique bille:poudre (B:P) à 7,7. Ces paramètres permettent d'obtenir un taux de phase amorphe de l'ordre de 62% pour un taux d'illite/muscovite résiduel de 5%. Après un tel traitement, la spectroscopie infrarouge a montré une désorganisation totale de la structure TOT des feuillettes avec notamment une disparition de la bande d'absorption de la liaison Si-O-Al (429 cm^{-1}) et une désorganisation de l'environnement chimique du silicium (diminution de l'intensité et élargissement de la bande à 1040 cm^{-1}). Les observations MEB ont montré par ailleurs une diminution de la taille des grains de la poudre constituant le précurseur jusqu'à 2h d'activation mécano-chimique, suivie d'une ré-agglomération des particules pour une durée plus longue de broyage. L'augmentation du ratio B:P pour un temps d'activation mécano-chimique de 240 min n'engendre pas une augmentation significative du taux de phase amorphe (qui passe de 62 à 66%) cependant la taille des agglomérats de particules du précurseurs semble augmenter légèrement selon les observations au MEB tandis que la taille des cristallites du quartz diminuent (compte tenu des résultats par DRX).

Afin de diminuer l'impact environnemental du procédé d'activation, l'étape d'activation mécano-chimique avec les paramètres précédemment fixés (soit B:P = 7,7 et une durée de broyage de 240 min) a été appliquée au lot d'argile verte illitique 1AV activé thermiquement avec des températures inférieures à 850°C et ce jusqu'à la suppression de cette étape. En l'absence d'activation thermique, les paramètres choisis n'ont pas permis d'amorphiser la totalité de l'illite/muscovite dans le précurseur malgré l'intensité du broyage. On n'atteint qu'un pourcentage d'amorphe de l'ordre de 25%. Cependant, augmenter le ratio B:P et/ou le temps d'activation mécano-chimique (limité dans à 4h dans notre cas) pourrait permettre d'atteindre cet objectif. Avant d'aller plus loin dans cette voie, une étude du point de vue énergétique comparant un broyeur à un four doit valider la pertinence d'un tel processus. En contrepartie, la quantification des phases minérales a montré un taux de phase amorphe équivalent entre les précurseurs 1AV850 et 1AV300P7,7 ce qui démontre l'utilité de l'activation mécano-chimique. Reste là encore à comparer les coûts énergétiques entre une calcination haute température et un broyage de haute intensité couplé à une calcination à basse température.

Le protocole d'activation thermo-mécano-chimique optimisé a été appliqué sur trois matériaux illitiques (IA, AGLT et MB) dont la composition varie de celle de l'argile verte 1AV, notamment la teneur en carbonates et en quartz. Il s'agissait de montrer dans quelle mesure ces phases secondaires impactent le protocole d'activation puis la géopolymérisation. Le protocole appliqué a permis l'amorphisation quasi-complète de l'illite Arvel (avec l'apparition de 80% d'amorphe). La teneur en carbonates affecte

particulièrement le taux de phase amorphe final pouvant être obtenu à l'issue de l'activation thermo-mécanochimique. En effet, plus la teneur en carbonates est importante, plus les quantités de diopside $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ et d'akermanite $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ formées sont importantes suite à l'activation thermique. Ces phases sont particulièrement bien visibles dans le cas de MB850. L'akermanite est ensuite détruite lors de l'activation mécanochimique. Néanmoins, une recarbonatation a été observée à l'issue de cette étape (probable réaction contact du CO_2 de l'air), ce qui contribue à diminuer le taux de phase amorphe final.

L'adaptation de l'activation mécanochimique avec un broyeur planétaire à l'échelle semi-industrielle étant difficile compte tenu des technologies en place à grande échelle, un second procédé d'activation par broyage a été étudié. Suite à la calcination à 850°C du précurseur argileux, ce dernier a été broyé avec un broyeur giratoire. Ce type de broyage est beaucoup moins intensif que l'activation mécanochimique avec un broyeur planétaire et ne permet qu'une micronisation de la taille des grains de la poudre. Ce phénomène se traduit par l'augmentation la surface spécifique du précurseur. Aucune augmentation significative du taux de phase amorphe n'est observée alors suite au broyage giratoire. La structure minéralogique des feuilletts argileux de type TOT du précurseur illitique n'est pas altérée contrairement à ceux du précurseur activé mécanochimiquement lors d'un broyage planétaire. Néanmoins, la micronisation reste un paramètre impactant la réactivité des précurseurs étant donné qu'elle produit un nombre plus important de points d'attaque chimique lors de la dissolution.

La première partie du chapitre IV a révélé un résultat nouveau et important ; la démonstration est faite qu'il est possible de synthétiser des géopolymères illitiques avec de très bonnes résistances mécaniques lorsque le précurseur est activé thermo-mécanochimiquement. L'étude de l'influence du temps d'activation mécanochimique sur la géopolymérisation a montré que lors d'une synthèse avec une solution de silicate de sodium (notée Na54) pour un ratio massique liquide/solide $L/S = 1,0$, la résistance en compression R_c atteint un maximum pour 240 min de broyage (soit 64 MPa après 48h de cure). Cette R_c n'évolue plus ensuite avec le temps de cure ce qui démontre la rapidité à laquelle les performances sont atteintes. La possibilité d'un démoulage rapide est donc permise.

En conclusion de l'étude paramétrique réalisée sur les paramètres de formulation, le ratio massique L/S est le paramètre de formulation impactant le plus les performances mécaniques des géopolymères. Sa variation a permis d'obtenir les résultats les plus marquants de cette thèse. En effet, qu'il s'agisse d'un précurseur réactif (1AV850P7,7-240 avec 66% d'amorphe) ou peu réactif (1AV850G7,7-240 avec 34% d'amorphe), la résistance en compression à 28j augmente lorsque le L/S diminue. La R_{c28j} de AV850P7,7-0,5Na54 atteint 102 MPa. De plus l'évolution de la R_c avec le temps (entre 2 et 28j) augmente lorsque le L/S diminue. L'augmentation de la R_c est encore plus spectaculaire lorsque le précurseur est peu réactif. Une augmentation de la R_c de 222% est observée lorsqu'AV850G7,7 est géopolymérisé avec Na54 avec un L/S diminuant de 0,75 à 0,5 et atteint 65 MPa à 48h. Il est donc tout à fait possible de réaliser un géopolymère illitique avec une haute résistance mécanique lorsque le précurseur n'est pas très réactif et ceci en compensant le manque de réactivité par la diminution de la quantité de solution alcaline ajoutée

La formule permettant d'obtenir la R_c sur pate géopolymérique la plus élevée est AV850P15-0,5Na54, soit 126 MPa à 28j. L'augmentation du ratio massique B:P lors de l'activation mécanochimique a ainsi un impact bénéfique sur la R_c des géopolymères. Il s'agit d'une dépense énergétique plus importante par rapport à une activation mécanochimique avec un nombre réduit de billes mais elle permet une augmentation des performances mécaniques de la pâte de géopolymère durcie. En revanche, l'origine de cette augmentation est difficile à trouver à partir des observations microstructurales sur les poudres broyées notamment le taux d'amorphe qui évolue peu ou pas avec des B:P croissant. L'origine de cette évolution des R_c est abordée dans le paragraphe qui suit et serait liée à la faible capacité des grains de la poudre à se disperser dans la solution alcaline ce qui crée des hétérogénéités (points durs) dans la pâte de géopolymère.

L'impact du type de solution silicatée (industrielle ou fabriquée en laboratoire, avec comme alcalin Na ou K) est différent selon la réactivité du précurseur. En effet, si dans tous les cas l'utilisation d'une solution de silicate de potassium (notée K67) engendre une diminution significative de la porosité totale évaluée par porosimétrie par intrusion de mercure (PIM) vis-à-vis des géopolymères formulés avec une solution de silicate de sodium (notée Na54) pour un L/S similaire, la Rc chute de 14,7% dans le cas d'un géopolymère synthétisé avec un précurseur réactif (PAV850P7,7-0,5K67) tandis qu'elle augmente énormément (+161%) lorsque le précurseur utilisé pour la synthèse est peu réactif (PAV850G3,7-0,5K67).

Dans tous ces cas l'augmentation de la Rc semble dépendre de deux phénomènes :

- *Le premier concerne la diminution de la porosité totale évaluée avec le L/S.* En effet même si la porosité totale mesurée a été largement sous-estimée compte tenu de son évaluation par porosimétrie par intrusion de mercure (PIM), une diminution significative du volume de mercure introduit accompagnée d'une augmentation de la fraction des pores de diamètre inférieur à 10 nm a été observée lorsque la Rc augmente.
- *Le second phénomène concerne la présence de Particules ayant Partiellement Réagi (PRP).* L'hypothèse d'un taux de réaction (dissolution) plus ou moins complet a été avancée à partir des cartographies au MEB utilisant les analyses chimiques élémentaires par EDX. Ces dernières montrent la présence de sodium dans les particules de précurseur qui n'en possède pas initialement, ce qui prouve leur mise en contact avec la solution alcaline sodique (Na54) et leur durcissement suite à une polycondensation localisée. Le volume occupé par ces PRP est plus important à mesure que le L/S diminue. Si ces PRP jouent un rôle mécanique, l'évolution plus importante de la Rc entre 48 heures et 28 jours pour un L/S = 0,5 pourrait également être expliqué. On peut supposer alors une réaction de géopolymérisation différée au niveau des PRP (géopolymérisation lente contrôlée par la diffusion des éléments réactifs à l'intérieur des particules). Dans le cas des précurseurs obtenus avec un B:P croissant, la méthode CDC associée à la DRX n'a pas montré pas d'augmentation du taux de phase amorphe. Cependant la taille des agglomérats au niveau de la poudre augmente ce qui pourrait augmenter par la même la taille des PRP durcies dans le géopolymère. Ces éléments jouant le rôle de point durs (comme l'ajout de sable) pourrait expliquer l'augmentation de la Rc. Par ailleurs, la dissolution plus importante de ces PRP lors de l'utilisation de la solution alcaline K67 plutôt que la solution Na54 expliquerait la chute de Rc à L/S équivalent alors que la porosité totale évaluée (par PIM) diminue de moitié.

L'étude de l'impact de la température de calcination en cas d'activation mécano-chimique sur la géopolymérisation a montré des résultats encourageants. Outre les considérations énergétiques précédemment citées, il est possible d'obtenir des matériaux durcis avec l'argile verte comme précurseur activé mécano-chimiquement mais sans activation thermique. La R_{C48h} atteint alors seulement 14 MPa ce qui peut être suffisant pour certaines applications ne nécessitant pas des performances mécaniques élevée (par exemple des plaques d'isolation thermique). En effet, diminuer la température de calcination semble augmenter la demande en eau du précurseur qui est reliée à la capacité des argiles à adsorber l'eau entre leurs feuillets ou à leur surface, phénomène éliminé par déshydratation irréversible de l'argile à haute température. Cette demande en eau plus élevée limite le L/S pouvant être appliqué sous peine d'engendrer un durcissement précoce (problème d'ouvrabilité et de mise en œuvre). Enfin, comme mentionné précédemment un précurseur activé thermo-mécano-chimiquement avec une température de calcination de 300°C (1AV300P7,7) a montré un taux d'amorphe similaire à 1AV850. Le géopolymère synthétisé a développé une R_{C48h} égale à 45 MPa.

Par ailleurs, la quantité de calcium contenu dans le précurseur (essentiellement sous forme de carbonates) a une influence néfaste sur la géopolymérisation dans les conditions de cure appliquée soit 40°C pendant 24h puis 70°C pendant 24h supplémentaire avant démoulage. En effet, pour un L/S équivalent et une synthèse avec la solution alcaline Na54, la R_{C48h} diminue clairement lorsque le taux

de carbonate initial du précurseur augmente. De plus les observations MEB ont montré que la matrice du géopolymère à base de marne bleue (PMB850P7,7-1,0Na54) est complexe et que le mécanisme de géopolymérisation s'est sans doute produite en parallèle du mécanisme de prise hydraulique par hydratation des grains possédant une teneur importante de calcium. Cependant, on peut aussi imaginer que notre protocole de cure (et notamment le séchage) ne permet pas de mettre en place pleinement les réactions d'hydratation des composés à base de calcium, qui pourraient contribuer à renforcer mécaniquement le géopolymère final.

La dernière partie de ce travail de thèse (chapitre V) porte sur la conception de mortiers de géopolymère et la caractérisation de leur durabilité vis-à-vis des attaques acide et de l'exposition aux hautes températures. Trois formules ont été choisies à partir des résultats obtenus sur les pâtes de géopolymères synthétisées dans le chapitre IV soit M2PNa54 pour ses performances mécaniques élevées, M2GK59 et M2GNa59, pour leurs performances mécaniques mais également pour leur capacité à être produits industriellement et leur faible coût. L'ajout de sable avec un ratio S/P égal à 3,0 engendre une augmentation de la $R_{c_{28j}}$ pour M2GK59 (+16%) et M2GNa59 (+54%). En revanche, la résistance en compression chute pour M2PNa54 (-22%) à cause d'un L/S inadapté pour la formulation de mortier. Le L/S égal à 0,5 est trop bas pour un ratio S/P = 3,0, ce qui engendre la présence de macropores dans M2PNa54 et fragilise la structure des éprouvettes.

Afin d'évaluer les propriétés du réseau poreux des mortiers fabriqués, la porosité accessible à l'eau et la perméabilité au gaz des éprouvettes ont été mesurées en plus de la porosimétrie par intrusion de mercure. Les formules dont le L/S = 0,5 possèdent une faible porosité totale, 12,8% et 13,8% pour M2GK59 et M2PNa54 respectivement. Par ailleurs la très faible perméabilité mesurée pour M2GK59 ($k_{A-0,2MPa-105^{\circ}C} = 2,4 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$) indique que son réseau poreux est très peu connecté. À cause des macropores générés lors du coulage, les valeurs de perméabilité de M2PNa54 sont très variables d'une éprouvette à l'autre, cependant la plus faible valeur de $k_{A-0,2MPa-105^{\circ}C}$ atteint $46 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$ et indique également une faible connectivité des pores et/ou une tortuosité importante du réseau poreux. Concernant M2GNa59 synthétisé avec un L/S égal à 0,75, la porosité totale s'élève à 18% et sa perméabilité est très élevée ($k_{A-0,2MPa-105^{\circ}C} = 1030 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$). M2GNa59 serait donc d'après ces mesures, le mortier le plus sensible à la pénétration et la diffusion d'agents extérieurs potentiellement agressifs tandis que M2GK59 posséderait une matrice géopolymérique plus imperméable.

Cependant, il semblerait que la formulation M2GK59 ne soit pas du tout adaptée à une utilisation en condition (H_2SO_4 15%). En effet, les éprouvettes sont totalement détruites après 56 jours d'immersion. La destruction des éprouvettes avec une desquamation couche par couche peut être expliquée par une pression de cristallisation du gypse trop importante dans les petits pores très peu connectés qui caractérisent M2GK59. Au contraire les mortiers géopolymériques M2GNa59 et M2PNa59 dont la porosité semble plus connectée, résistent très bien en condition acide et ne sont pas détruite par la cristallisation du gypse. Le mortier géopolymérique M2PNa54 semble être le plus adapté pour une application dans un contexte agressif du point de vue chimique. En effet, la désalcalinisation du matériau c'est-à-dire la diminution du pH (phénomène qui progresse avec un front de pénétration de la surface vers le cœur de l'échantillon) atteint 56,6% à 120j dans MPNa54 quand la désalcalinisation de MGN59 est égal à 100%. Les pertes des masses après 120j d'attaque acide atteignent respectivement 3,5 et 3,9% pour MPNa54 et MGN59 et les $R_{c_{120j}}$ correspondent à 36,7 et 32,4 MPa. Sur toutes les matrices, une désaluminisation (perte d'aluminium qui se dissous plus facilement en milieu acide que les matériaux siliceux qui sont sensibles au milieu agressif alcalin) est observée par spectroscopie infrarouge. La diminution de l'intensité de la bande d'absorption de la liaison Si-O-T (T = Si ou Al) en fonction du temps d'immersion en est la preuve.

La formule donnant les performances les plus remarquables lors d'une exposition à haute température est MGK59. En effet, si la $R_{c_{800^{\circ}C}/MGK59}$ (autour de 32 MPa) est du même ordre que celle de MGN59 chauffée à 800°C, la R_c de MGK59 augmente en fonction de la température d'exposition jusqu'à 200°C ($R_{c_{200^{\circ}C}} = 130,5 \text{ MPa}$) avant de diminuer. Ce phénomène est probablement causé par les comportements

thermiques opposés des grains de sable qui gonflent à 573°C (avec la transition $\alpha \rightarrow \beta$ du quartz) et de la matrice géopolymérique qui se contracte. Par ailleurs, compte tenu du L/S faible (0,5), la perte de masse (PM) de MGK59 à 800°C est la plus faible 5,62%.

Les essais au feu qui vont être menés sur les corps d'essai simulant les parois d'un coffre-fort seront considérés comme réussis si la montée en température derrière la paroi exposée aux flammes est retardée de plusieurs heures. Pour cela, le matériau à l'intérieur de la paroi métallique ne doit pas s'écailler, sa conductivité thermique doit être faible et la porosité suffisamment importante pour isoler la paroi non-exposée. Compte tenu de l'application visée, la résistance en compression initiale du mortier géopolymère synthétisé et la résistance en compression résiduelle après l'essai au feu doivent être suffisamment élevées pour obtenir un bon score aux essais d'effractions.

Les valeurs de conductivité thermique des trois mortiers sont très élevées, entre 5,08 et 5,50 W/m.K. Ce comportement est probablement lié aux quantités importantes de quartz dans le précurseur et de sable ajouté, qui augmente la valeur de conductivité thermique du matériau (le quartz contrôle en général la valeur de conductivité thermique des sols). En effet la conductivité d'une des pâtes de référence P2GK59 (sans sable ajouté) soit 2,05 W/m.K, bien qu'elle soit élevée est tout de même 63% plus faible que celle de M2GK59. La valeur élevée de conductivité thermique obtenue sur les pâtes pures est là encore attribuée à la présence significative de phases secondaires comme le quartz mais également les feldspaths ou l'hématite.

L'essai TIN-Test mené exclusivement sur M2GK59, préliminaire aux essais au feu montre que le ratio S:P = 3,0 est trop élevé et ne permet pas de retarder suffisamment l'augmentation de la température dans le matériau à cause de la trop faible quantité de pâte. Utiliser une pâte pure être une option plus judicieuse pour une telle application. De plus, la porosité et la quantité d'eau présente dans le matériau (potentiellement éliminée lors du chauffage) semble être des freins à l'augmentation de la température dans le matériau. C'est pourquoi le L/S choisi pour la formulation des dalles de grande dimensions (soit 4×50×50 cm) à soumettre à l'essai au feu est égal à 0,75 et non pas 0,5 (même si ce ratio permet d'obtenir les Rc optimales). Au final, les essais de formulation de mortier pour une application de type matériau résistant au feu ont montré que l'utilisation de MGK59 est préconisée compte tenu du renforcement de la Rc jusqu'à 200°C.

Pour réaliser les plaques de grande dimension, 150kg de précurseur activé ont été produits. Le protocole d'activation du lot n°2 d'argile verte permettant l'obtention de 2AV850G7,7 avec 39% de phase amorphe a été adapté à l'échelle semi-industrielle qui utilise des équipements pilotes (soit un four rotatif et un broyeur à boulet). À l'issue du protocole d'activation semi-industriel, le taux d'amorphe dans le précurseur soit 34% s'est avéré plus faible qu'avec le protocole de laboratoire. La température du four rotatif étant plus difficile à maîtriser compte tenu de la présence d'un gradient de température, il semble que la température de calcination ait atteint les 1000°C à l'intérieur du four ce qui entraîne bien la déshydroxylation totale de l'illite/muscovite mais également la cristallisation de diopside et de feldspaths ce qui diminue le taux de phase amorphe et donc la réactivité du précurseur.

Ce travail de thèse a démontré la possibilité de fabriquer des géopolymères très performants avec 100% de précurseur illitique : l'activation de ce type de précurseur a été optimisée, et a même permis d'explorer des pistes de réduction des coûts de cette étape essentielle de l'activation du précurseur géopolymérique. Une première étape vers des applications possibles de ce nouveau type de matériau, a été franchie avec le dépôt d'un brevet sur ces géopolymères et la réalisation d'essais en conditions semi-industrielles dont les résultats sont plutôt prometteurs. Regardons maintenant les perspectives à plus ou moins court terme de ce travail aux résultats encourageants.

Perspectives

Ce travail de thèse a apporté un certain nombre de réponse aux questions que l'on se posait initialement cependant plusieurs points restent à éclaircir. Par exemple, les changements structuraux des précurseurs survenant au cours de l'activation mécano-chimique ont été caractérisés principalement par DRX et IRTF, cependant ces méthodes analytiques ne donnent aucune information sur la coordination de l'atome d'aluminium qui est un élément assez incontournable dans bon nombre d'étude portant sur les géopolymères. En effet, si la spectroscopie infrarouge montre la disparition de l' Al^{VI} , nous ne savons pas dans quelle coordinance se trouve Al à l'issue des différents protocoles d'activation. Des premières analyses préliminaires par RMN du ^{29}Si et ^{27}Al ont été réalisées pour éclaircir cette zone d'ombre mais elles ne sont pas présentées dans cette thèse. Les analyses nécessitent d'être complétées et approfondies pour éclaircir ce point important et mieux comprendre l'impact de l'activation mécano-chimique sur l'environnement du silicium et de l'aluminium dans le précurseur activé.

De plus, lors de la synthèse de géopolymère illitique avec un précurseur réactif, l'évolution des Rc avec le ratio B:P, le L/S et le type de solution a été hypothétiquement reliée à la présence et à la taille des particules partiellement réagies (PRP) qui pourraient agir sur la structure comme un renfort mécanique à l'instar des grains de sable possédant une grande dureté. Des mesures de nano-indentation devraient être réalisées afin de mesurer le module d'Young des différentes phases présentes dans les pâtes géopolymériques. Il s'agit en particulier de valider l'idée de point dur ou de durcissement plus ou moins important des agglomérats constitués de particules partiellement réagies et de comparer statistiquement les valeurs de module d'Young obtenues sur la matrice « gel » et les PRP.

Par ailleurs, les performances visés dans cette thèse, ont orienté les formulations afin d'obtenir un taux de phase amorphe maximum sans se soucier de la diminution de l'impact environnemental du procédé d'activation. Des essais préliminaires ont montré qu'il était possible de supprimer l'étape de calcination lorsque le précurseur est activé mécano-chimiquement, et d'obtenir 25% d'amorphe avec 34% d'illite/muscovite cristalline résiduelle. Le temps d'activation mécano-chimique ou le ratio B:P pourraient être augmentés afin de maximiser le taux de phase amorphe dans un précurseur non calciné. Cependant des considérations en termes d'impact environnemental via la consommation d'énergie par les fours ou les broyeurs doivent impérativement accompagner les différentes variantes testées. De plus la géopolymérisation des précurseurs non calciné mériterait d'être étudié plus en profondeur notamment en focalisant les essais sur la réduction du L/S. Cette réduction devrait simultanément diminuer le coût de fabrication et le coût environnemental du géopolymère.

L'activation et la géopolymérisation des précurseurs carbonatés ont montré que l'influence du taux de carbonates initial avait un impact significatif sur les performances mécaniques des géopolymères synthétisés. En effet, s'il y a compétition entre les mécanismes de géopolymérisation et de prise hydraulique à l'origine de la formation d'hydrates cimentaires, il faudrait envisager d'appliquer une cure à température ambiante et non à 40°C et/ou 80°C comme proposé dans cette thèse. En effet ce type de cure favorise l'évaporation de l'eau et empêche l'hydratation de potentielle des phases cimentaires. Dans ce cas l'influence du temps sur la géopolymérisation et l'évolution des propriétés mécaniques des matériaux hybrides géopolymère/CSH doit être étudiée.

Plus généralement, les géopolymères synthétisés dans cette thèse ont subi une cure à l'étuve ce qui les oriente vers de la préfabrication de pièce. Explorer le réseau poreux et mesurer les propriétés physiques des mêmes formules curées à température ambiante et non à l'étuve est une étape supplémentaire afin d'envisager une élaboration in situ des mortiers ou bétons de géopolymères illitiques.

Enfin, les essais au feu sur les dalles fabriquées à l'échelle 1:1 sont programmés prochainement Il conviendra donc d'analyser les résultats afin de conclure quant aux performances en condition d'incendie des matrices géopolymériques développées et de poursuivre les travaux engagés en ajustant éventuellement les paramètres de formulation. Le but est d'améliorer leurs performances dans de telles

conditions, notamment en utilisant des granulats expansés dont le gonflement est limité lorsque la température augmente ce qui devrait limiter la chute de Rc après une exposition à une température de 600°C.

Références bibliographiques

- [1] Société du Grand Paris, « Schéma de gestion et de valorisation des déblais. » juill. 2017.
- [2] S. Guggenheim, « Definition of Clay and Clay Mineral: Joint Report of the AIPEA Nomenclature and CMS Nomenclature Committees », *Clays and Clay Minerals*, vol. 43, n° 2, p. 255-256, 1995, doi: 10.1346/CCMN.1995.0430213.
- [3] M. F. Brigatti, E. Galan, et B. K. G. Theng, « Chapter 2 Structures and Mineralogy of Clay Minerals », in *Developments in Clay Science*, vol. 1, Elsevier, 2006, p. 19-86.
- [4] V. Stubican et R. Roy, « Proton retention in heated 1:1 clays studied by infrared spectroscopy, weightloss and deuterium uptake. », *Journal of Physical Chemistry*, n° 65, p. 1348-1351, 1961.
- [5] M. C. Gastuche, « Study of Intermediate Stages in the Kaolin→Metakaolin Transformation », *Clay Minerals*, vol. 5, n° 29, p. 227-236, 1963, doi: 10.1180/claymin.1963.005.29.09.
- [6] A. Gualtieri et M. Bellotto, « Modelling the structure of the metastable phases in the reaction sequence kaolinite-mullite by X-ray scattering experiments », *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 25, n° 6, p. 442-452, juin 1998, doi: 10.1007/s002690050134.
- [7] S. Komarneri, C. A. Fyfe, et G. J. Kennedy, « Order-disorder in layer 1:1 type clay minerals by solid state ^{27}Al and ^{29}Si magic-angle-spinning NMR spectroscopy. », *Clay Minerals*, n° 20, p. 327-334.
- [8] D. Massiot, P. Dion, J. F. Alcover, et F. Bergaya, « ^{27}Al and ^{29}Si NMR study of kaolinite thermal decomposition by controlled rate thermal analysis », *Journal of the American Ceramic Society*, n° 78, p. 2940-2944, 1995.
- [9] M. Murat et M. Driouche, « Conductimetric investigations on the dissolution of metakaolinite in dilute hydrofluoric acid. Structural implications », *Clay miner.*, vol. 23, n° 1, p. 55-67, mars 1988, doi: 10.1180/claymin.1988.023.1.06.
- [10] A. Autef *et al.*, « Role of metakaolin dehydroxylation in geopolymer synthesis », *Powder Technology*, vol. 250, p. 33-39, déc. 2013, doi: 10.1016/j.powtec.2013.09.022.
- [11] A. Shvarzman, K. Kovler, G. S. Grader, et G. E. Shter, « The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite », *CCR*, n° 33, p. 405-416, 2003.
- [12] F. Bergaya, P. Dion, J.-F. Alcover, C. Clinard, et D. Tchoubar, « TEM study of kaolinite thermal decomposition by controlled-rate thermal analysis », *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, vol. 31, n° 19, p. 5069-5075, oct. 1996, doi: 10.1007/BF00355907.
- [13] R. Lussier, « A novel clay-based catalytic material? preparation and properties », *Journal of Catalysis*, vol. 129, n° 1, p. 225-237, mai 1991, doi: 10.1016/0021-9517(91)90026-Z.
- [14] V. A. Drits, « An Improved Model for Structural Transformations of Heat-Treated Aluminous Dioctahedral 2:1 Layer Silicates », *Clays and Clay Minerals*, vol. 43, n° 6, p. 718-731, 1995, doi: 10.1346/CCMN.1995.0430608.
- [15] M. C. Ball et H. F. W. Taylor, « The Dehydration of Chrysotile in Air and under Hydrothermal Conditions », *Mineral. mag. j. Mineral. Soc.*, vol. 33, n° 261, p. 467-482, juin 1963, doi: 10.1180/minmag.1963.033.261.04.
- [16] A. F. Gualtieri et S. Ferrari, « Kinetics of illite dehydroxylation », *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 33, n° 7, p. 490-501, oct. 2006, doi: 10.1007/s00269-006-0092-z.
- [17] E. Murad et U. Wagner, « Clays and clay minerals: The firing process », *Clays and clay minerals*, p. 20.
- [18] R. A. Rowland, « Differential Thermal Analysis of Clays and Carbonates* », *Clays and Clay Minerals*, vol. 1, n° 1, p. 151-163, 1952, doi: 10.1346/CCMN.1952.0010118.

- [19]D. Wattanasiriwech et S. Wattanasiriwech, « Fluxing action of illite and microcline in a triaxial porcelain body », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 31, n° 8, p. 1371-1376, juill. 2011, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.01.025.
- [20]G. Cultrone, C. Rodriguez-Navarro, E. Sebastian, O. Cazalla, et M. J. De La Torre, « Carbonate and silicate phase reactions during ceramic firing », *ejm*, vol. 13, n° 3, p. 621-634, mai 2001, doi: 10.1127/0935-1221/2001/0013-0621.
- [21]J. R. Goldsmith, « A “Simplexity Principle” and Its Relation to “Ease” of Crystallization », *The Journal of Geology*, vol. 61, n° 5, p. 439-451, sept. 1953, doi: 10.1086/626111.
- [22]M. Trindade, M. Dias, J. Coroado, et F. Rocha, « Mineralogical transformations of calcareous rich clays with firing: A comparative study between calcite and dolomite rich clays from Algarve, Portugal », *Applied Clay Science*, vol. 42, n° 3-4, p. 345-355, janv. 2009, doi: 10.1016/j.clay.2008.02.008.
- [23]M. S. Tite et Y. Maniatis, « Examination of ancient pottery using the scanning electron microscope », *Nature*, vol. 257, 1975.
- [24]E. R. Segnit et C. A. Anderson, « Scanning electron microscopy of fired illite », *Transactions and Journal of the British Ceramics Society*, 1972.
- [25]G. Suraj, C. S. P. Iyer, S. Rugmini, et M. Lalithambika, « The effect of micronization on kaolinites and their sorption behaviour », *Applied Clay Science*, vol. 12, n° 1-2, p. 111-130, juin 1997, doi: 10.1016/S0169-1317(96)00044-0.
- [26]C. Vizcayno, R. M. de Gutiérrez, R. Castello, E. Rodriguez, et C. E. Guerrero, « Pozzolan obtained by mechanochemical and thermal treatments of kaolin », *Applied Clay Science*, vol. 49, n° 4, p. 405-413, août 2010, doi: 10.1016/j.clay.2009.09.008.
- [27]V. V. Boldyrev, S. V. Pavlov, et E. L. Goldberg, « Interrelation between fine grinding and mechanical activation », p. 5, 1996.
- [28]S. L. A. Hennart, W. J. Wildeboer, P. van Hee, et G. M. H. Meesters, « Identification of the grinding mechanisms and their origin in a stirred ball mill using population balances », *Chemical Engineering Science*, vol. 64, n° 19, p. 4123-4130, oct. 2009, doi: 10.1016/j.ces.2009.06.031.
- [29]I. Tole, K. Habermehl-Cwirzen, et A. Cwirzen, « Mechanochemical activation of natural clay minerals: an alternative to produce sustainable cementitious binders – review », *Miner Petrol*, vol. 113, n° 4, p. 449-462, août 2019, doi: 10.1007/s00710-019-00666-y.
- [30]K. Tkačova, V. Boldyrev, et N. Lyakhov, « Energy dissipation during mechanical treatment of inorganic non-metallic substances. », 1989, vol. 55, p. 778-789.
- [31]A. Z. Juhász et L. Opoczky, *Mechanical activation of minerals by grinding: pulverizing and morphology of particles. 1st edition.*, Ellis Horwood Limited. England, 1990.
- [32]E.G. Avvakumov, M. Senna, et N. Kosova, *Soft mechanochemical synthesis: A basis for new chemical technologies.*, Kluwer Academic Publishers. 2002.
- [33]K. J. D. MacKenzie, S. Komphanchai, et R. Vagana, « Formation of inorganic polymers (geopolymers) from 2:1 layer lattice aluminosilicates », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, n° 1, p. 177-181, janv. 2008, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.06.004.
- [34]P. J. Sanchez-Soto et J. L. Pérez-Rodríguez, « Influence of grinding in pyrophyllite-mullite thermal transformation assessed by ²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR spectroscopies ». *Chem. Mater.*, 1997.
- [35]R. L. Frost, É. Makó, J. Kristóf, E. Horváth, et J. T. Klopogge, « Mechanochemical Treatment of Kaolinite », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 239, n° 2, p. 458-466, juill. 2001, doi: 10.1006/jcis.2001.7591.
- [36]J. Hrachová, P. Komadel, et V. Š. Fajnor, « The effect of mechanical treatment on the structure of montmorillonite », *Materials Letters*, vol. 61, n° 16, p. 3361-3365, juin 2007, doi: 10.1016/j.matlet.2006.11.063.

- [37] H. Yang, W. Yang, Y. Hu, C. Du, et A. Tang, « Effect of Mechanochemical Processing on Illite Particles », *Part. Part. Syst. Charact.*, vol. 22, n° 3, p. 207-211, nov. 2005, doi: 10.1002/ppsc.200500953.
- [38] É. Makó, R. L. Frost, J. Kristóf, et E. Horváth, « The Effect of Quartz Content on the Mechanochemical Activation of Kaolinite », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 244, n° 2, p. 359-364, déc. 2001, doi: 10.1006/jcis.2001.7953.
- [39] S. Ding, L. Zhang, X. Ren, B. Xu, H. Zhang, et F. Ma, « The Characteristics of Mechanical Grinding on Kaolinite Structure and Thermal Behavior », *Energy Procedia*, vol. 16, p. 1237-1240, 2012, doi: 10.1016/j.egypro.2012.01.197.
- [40] N. Vdović, I. Jurina, S. D. Škapin, et I. Sondi, « The surface properties of clay minerals modified by intensive dry milling — revisited », *Applied Clay Science*, vol. 48, n° 4, p. 575-580, mai 2010, doi: 10.1016/j.clay.2010.03.006.
- [41] I. Balczár, T. Korim, A. Kovács, et É. Makó, « Mechanochemical and thermal activation of kaolin for manufacturing geopolymer mortars – Comparative study », *Ceramics International*, vol. 42, n° 14, p. 15367-15375, nov. 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.06.182.
- [42] R. Hamzaoui, F. Muslim, S. Guessasma, A. Bennabi, et J. Guillin, « Structural and thermal behavior of proclay kaolinite using high energy ball milling process », *Powder Technology*, vol. 271, p. 228-237, févr. 2015, doi: 10.1016/j.powtec.2014.11.018.
- [43] K. J. D. MacKenzie, D. R. M. Brew, R. A. Fletcher, et R. Vagana, « Formation of aluminosilicate geopolymers from 1:1 layer-lattice minerals pre-treated by various methods: a comparative study », *J Mater Sci*, vol. 42, n° 12, p. 4667-4674, juin 2007, doi: 10.1007/s10853-006-0173-x.
- [44] A. D'Elia, D. Pinto, G. Eramo, L. C. Giannossa, G. Ventruti, et R. Laviano, « Effects of processing on the mineralogy and solubility of carbonate-rich clays for alkaline activation purpose: mechanical, thermal activation in red/ox atmosphere and their combination », *Applied Clay Science*, vol. 152, p. 9-21, févr. 2018, doi: 10.1016/j.clay.2017.11.036.
- [45] J. Davidovits, « Solid phase synthesis of a mineral blockpolymer by low temperature polycondensation of aluminosilicate polymers: Na-poly(sialate) or Na-PS and characteristics. », présenté à IUPAC Symposium on long-term properties of polymers and polymeric materials, Stockholm, 1976.
- [46] J. Davidovits, « Inorganic polymeric new materials », *Journal of Thermal Analysis*, vol. 37, p. 24, 1991.
- [47] G. Engelhardt, U. Lohse, A. Samoson, M. Mägi, M. Tarmak, et E. Lippmaa, « High resolution ²⁹Si n.m.r. of dealuminated and ultrastable Y-zeolites », *Zeolites*, vol. 2, n° 1, p. 59-62, janv. 1982, doi: 10.1016/S0144-2449(82)80042-0.
- [48] J. G. S. Van Jaarsveld, J. S. J. Van Deventer, et A. Schwartzman, « The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part II. Material and leaching characteristics », *Minerals Engineering*, vol. 12, n° 1, p. 75-91, janv. 1999, doi: 10.1016/S0892-6875(98)00121-6.
- [49] V. F. F. Barbosa, K. J. D. MacKenzie, et C. Thaumaturgo, « Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers », *International Journal of Inorganic Materials*, vol. 2, n° 4, p. 309-317, sept. 2000, doi: 10.1016/S1466-6049(00)00041-6.
- [50] P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey, S. W. Mallicoat, W. M. Kriven, et J. S. J. van Deventer, « Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 269, n° 1-3, p. 47-58, nov. 2005, doi: 10.1016/j.colsurfa.2005.06.060.
- [51] P. Steins, A. Poulesquen, O. Diat, et F. Frizon, « Structural Evolution during Geopolymerization from an Early Age to Consolidated Material », *Langmuir*, vol. 28, n° 22, p. 8502-8510, juin 2012, doi: 10.1021/la300868v.

- [52] M. A. Longhi, E. D. Rodríguez, B. Walkley, Z. Zhang, et A. P. Kirchheim, « Metakaolin-based geopolymers: Relation between formulation, physicochemical properties and efflorescence formation », *Composites Part B: Engineering*, vol. 182, p. 107671, févr. 2020, doi: 10.1016/j.compositesb.2019.107671.
- [53] R. Si, Q. Dai, S. Guo, et J. Wang, « Mechanical property, nanopore structure and drying shrinkage of metakaolin-based geopolymer with waste glass powder », *Journal of Cleaner Production*, vol. 242, p. 118502, janv. 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.118502.
- [54] J. S. J. van Deventer, J. L. Provis, P. Duxson, et G. C. Lukey, « Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 139, n° 3, p. 506-513, janv. 2007, doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.02.044.
- [55] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, et M. Criado, « Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model », *Cement and Concrete Research*, vol. 35, n° 6, p. 1204-1209, juin 2005, doi: 10.1016/j.cemconres.2004.08.021.
- [56] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, et M. Criado, « Activación alcalina de cenizas volantes. Estudio comparativo entre activadores sódicos y potásicos », *Mater. construcc.*, vol. 56, n° 281, p. 51-65, mars 2006, doi: 10.3989/mc.2006.v56.i281.92.
- [57] C. A. Rees, J. L. Provis, G. C. Lukey, et J. S. J. van Deventer, « The mechanism of geopolymer gel formation investigated through seeded nucleation », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 318, n° 1-3, p. 97-105, avr. 2008, doi: 10.1016/j.colsurfa.2007.12.019.
- [58] H. Xu et J. S. J. Van Deventer, « The geopolymerisation of alumino-silicate minerals », *International Journal of Mineral Processing*, vol. 59, n° 3, p. 247-266, juin 2000, doi: 10.1016/S0301-7516(99)00074-5.
- [59] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J. L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo, et J. S. J. van Deventer, « Geopolymer technology: the current state of the art », *J Mater Sci*, vol. 42, n° 9, p. 2917-2933, mai 2007, doi: 10.1007/s10853-006-0637-z.
- [60] H. Xu et J. S. J. van Deventer, « The effect of alkali metals on the formation of geopolymeric gels from alkali-feldspars », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 216, n° 1-3, p. 27-44, avr. 2003, doi: 10.1016/S0927-7757(02)00499-5.
- [61] P. Steins *et al.*, « Effect of aging and alkali activator on the porous structure of a geopolymer », *J Appl Crystallogr*, vol. 47, n° 1, p. 316-324, févr. 2014, doi: 10.1107/S160057671303197X.
- [62] M. Zhang, M. Zhao, G. Zhang, T. El-Korchi, et M. Tao, « A multiscale investigation of reaction kinetics, phase formation, and mechanical properties of metakaolin geopolymers », *Cement and Concrete Composites*, vol. 78, p. 21-32, avr. 2017, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2016.12.010.
- [63] S. Park et M. Pour-Ghaz, « What is the role of water in the geopolymerization of metakaolin? », *Construction and Building Materials*, vol. 182, p. 360-370, sept. 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.06.073.
- [64] A. Palomo, M. W. Grutzeck, et M. T. Blanco, « Alkali-activated fly ashes A cement for the future », *Cement and Concrete Research*, p. 7, 1999.
- [65] T. Bakharev, « Geopolymeric materials prepared using Class F fly ash and elevated temperature curing », *Cement and Concrete Research*, vol. 35, n° 6, p. 1224-1232, juin 2005, doi: 10.1016/j.cemconres.2004.06.031.
- [66] J. G. S. van Jaarsveld, J. S. J. van Deventer, et G. C. Lukey, « The effect of composition and temperature on the properties of fly ash- and kaolinite-based geopolymers », *Chemical Engineering Journal*, vol. 89, n° 1-3, p. 63-73, oct. 2002, doi: 10.1016/S1385-8947(02)00025-6.
- [67] B. Mo, H. Zhu, X. Cui, Y. He, et S. Gong, « Effect of curing temperature on geopolymerization of metakaolin-based geopolymers », *Applied Clay Science*, vol. 99, p. 144-148, sept. 2014, doi: 10.1016/j.clay.2014.06.024.

- [68] D. S. Perera, O. Uchida, E. R. Vance, et K. S. Finnie, « Influence of curing schedule on the integrity of geopolymers », *J Mater Sci*, vol. 42, n° 9, p. 3099-3106, mai 2007, doi: 10.1007/s10853-006-0533-6.
- [69] P. Rovnaník, « Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer », *Construction and Building Materials*, vol. 24, n° 7, p. 1176-1183, juill. 2010, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2009.12.023.
- [70] Y.-K. Cho, S.-W. Yoo, S.-H. Jung, K.-M. Lee, et S.-J. Kwon, « Effect of Na₂O content, SiO₂/Na₂O molar ratio, and curing conditions on the compressive strength of FA-based geopolymer », *Construction and Building Materials*, vol. 145, p. 253-260, août 2017, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.04.004.
- [71] A. Buchwald, M. Hohmann, K. Posern, et E. Brendler, « The suitability of thermally activated illite/smectite clay as raw material for geopolymer binders », *Applied Clay Science*, vol. 46, n° 3, p. 300-304, nov. 2009, doi: 10.1016/j.clay.2009.08.026.
- [72] T. Seiffarth, M. Hohmann, K. Posern, et Ch. Kaps, « Effect of thermal pre-treatment conditions of common clays on the performance of clay-based geopolymeric binders », *Applied Clay Science*, vol. 73, p. 35-41, mars 2013, doi: 10.1016/j.clay.2012.09.010.
- [73] L. Grase, G. Mezinskis, et I. Vitina, « Chemically Treated Submicron Illite Clays for Product with Improved Strength », *AMR*, vol. 1117, p. 152-155, juill. 2015, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1117.152.
- [74] J. Dietel, L. N. Warr, M. Bertmer, A. Steudel, G. H. Grathoff, et K. Emmerich, « The importance of specific surface area in the geopolymerization of heated illitic clay », *Applied Clay Science*, vol. 139, p. 99-107, avr. 2017, doi: 10.1016/j.clay.2017.01.001.
- [75] N. Hu, D. Bernsmeier, G. H. Grathoff, et L. N. Warr, « The influence of alkali activator type, curing temperature and gibbsite on the geopolymerization of an interstratified illite-smectite rich clay from Friedland », *Applied Clay Science*, vol. 135, p. 386-393, janv. 2017, doi: 10.1016/j.clay.2016.10.021.
- [76] A. Gharzouni *et al.*, « The effect of furnace and flash heating on CO_x argillite for the synthesis of alkali-activated binders », *Journal of Cleaner Production*, vol. 156, p. 670-678, juill. 2017, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.04.056.
- [77] C. Dupuy, A. Gharzouni, N. Tecier-Mandoki, X. Bourbon, et S. Rossignol, « Alkali-Activated Materials Based on Callovo-Oxfordian Argillite: Formation, Structure and Mechanical Properties », *J. Ceram. Sci. Technol.*, n° 02, 2018, doi: 10.4416/JCST2017-00086.
- [78] A. Palomo et M. Palacios, « Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilisation of hazardous wastes Part II. Stabilisation of chromium and lead », *Cement and Concrete Research*, p. 7, 2003.
- [79] A. Palomo, « Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilisation of hazardous wastes Part I. Stabilisation of boron », *Cement and Concrete Research*, p. 8, 2003.
- [80] J. Z. Xu, Y. L. Zhou, Q. Chang, et H. Q. Qu, « Study on the factors of affecting the immobilization of heavy metals in fly ash-based geopolymers », *Materials Letters*, p. 3, 2006.
- [81] Y. Luna Galiano, C. Fernández Pereira, et J. Vale, « Stabilization/solidification of a municipal solid waste incineration residue using fly ash-based geopolymers », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 185, n° 1, p. 373-381, janv. 2011, doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.08.127.
- [82] E. R. Vance et D. S. Perera, « Geopolymers for nuclear waste immobilisation », in *Geopolymers*, Elsevier, 2009, p. 401-420.
- [83] J. Bell et M. Gordon, « Use of Geopolymeric Cements as a Refractory Adhesive for Metal and Ceramic Joins », p. 7.
- [84] P. Duxson, G. C. Lukey, et J. S. J. van Deventer, « Thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part 1 – Physical evolution », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 352, n° 52-54, p. 5541-5555, déc. 2006, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2006.09.019.

- [85] H. Rahier, J. Wastiels, M. Biesemans, R. Willem, G. Van Assche, et B. Van Mele, « Reaction mechanism, kinetics and high temperature transformations of geopolymers », *J Mater Sci*, vol. 42, n° 9, p. 2982-2996, mai 2007, doi: 10.1007/s10853-006-0568-8.
- [86] Subaer et A. van Riessen, « Thermo-mechanical and microstructural characterisation of sodium-poly(sialate-siloxo) (Na-PSS) geopolymers », *J Mater Sci*, vol. 42, n° 9, p. 3117-3123, mai 2007, doi: 10.1007/s10853-006-0522-9.
- [87] P. Duxson et G. C. Lukey, « Physical evolution of Na-geopolymer derived from metakaolin up to 1000 °C », *J Mater Sci*, p. 11, 2007.
- [88] P. Duxson, G. C. Lukey, et J. S. J. van Deventer, « The thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part 2 – Phase stability and structural development », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 353, n° 22-23, p. 2186-2200, juill. 2007, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2007.02.050.
- [89] D. L. Y. Kong, J. G. Sanjayan, et K. Sagoe-Crentsil, « Comparative performance of geopolymers made with metakaolin and fly ash after exposure to elevated temperatures », *Cement and Concrete Research*, vol. 37, n° 12, p. 1583-1589, déc. 2007, doi: 10.1016/j.cemconres.2007.08.021.
- [90] D. L. Y. Kong, J. G. Sanjayan, et K. Sagoe-Crentsil, « Factors affecting the performance of metakaolin geopolymers exposed to elevated temperatures », *J Mater Sci*, vol. 43, n° 3, p. 824-831, févr. 2008, doi: 10.1007/s10853-007-2205-6.
- [91] T. Bakharev, « Thermal behaviour of geopolymers prepared using class F fly ash and elevated temperature curing », *Cement and Concrete Research*, vol. 36, n° 6, p. 1134-1147, juin 2006, doi: 10.1016/j.cemconres.2006.03.022.
- [92] D. L. Y. Kong et J. G. Sanjayan, « Damage behavior of geopolymer composites exposed to elevated temperatures », *Cement and Concrete Composites*, vol. 30, n° 10, p. 986-991, nov. 2008, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2008.08.001.
- [93] W. D. A. Rickard, A. van Riessen, et P. Walls, « Thermal Character of Geopolymers Synthesized from Class F Fly Ash Containing High Concentrations of Iron and $\hat{I}\pm$ -Quartz », *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 7, n° 1, p. 81-88, janv. 2010, doi: 10.1111/j.1744-7402.2008.02328.x.
- [94] W. D. A. Rickard, J. Temuujin, et A. van Riessen, « Thermal analysis of geopolymer pastes synthesised from five fly ashes of variable composition », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 358, n° 15, p. 1830-1839, août 2012, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2012.05.032.
- [95] H. Y. Zhang, V. Kodur, S. L. Qi, L. Cao, et B. Wu, « Development of metakaolin-fly ash based geopolymers for fire resistance applications », *Construction and Building Materials*, vol. 55, p. 38-45, mars 2014, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2014.01.040.
- [96] H. Y. Zhang, G. H. Qiu, V. Kodur, et Z. S. Yuan, « Spalling behavior of metakaolin-fly ash based geopolymer concrete under elevated temperature exposure », *Cement and Concrete Composites*, vol. 106, p. 103483, févr. 2020, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2019.103483.
- [97] A. Van Riessen, W. Rickard, et J. Sanjayan, « Thermal properties of geopolymers », in *Geopolymers*, Elsevier, 2009, p. 315-342.
- [98] P. He, D. Jia, T. Lin, M. Wang, et Y. Zhou, « Effects of high-temperature heat treatment on the mechanical properties of unidirectional carbon fiber reinforced geopolymer composites », *Ceramics International*, vol. 36, n° 4, p. 1447-1453, mai 2010, doi: 10.1016/j.ceramint.2010.02.012.
- [99] X.-J. Song, M. Marosszeky, M. Brungs, et Z.-T. Chang, « Response of geopolymer concrete to sulfuric acid attack », *Geopolymer 2005 Proceedings*, p. 157-160, 2005.
- [100] A. Allahverdi et F. Škvára, « Sulfuric acid attack on hardened paste of geopolymer Part 1: Mechanism of corrosion at relatively high concentrations », p. 5, 2005.
- [101] T. Bakharev, « Resistance of geopolymer materials to acid attack », *Cement and Concrete Research*, p. 13, 2005.

- [102] A. Purbasari, T. W. Samadhi, et Y. Bindar, « Sulfuric Acid Resistance of Geopolymer Mortars from Co-combustion Residuals of Bamboo and Kaolin », *AJChE*, vol. 18, p. 9, 2018.
- [103] L. Makki, « Comportement de retrait-gonflement des sols en période de sécheresse », Université Pierre et Marie Curie, 2009.
- [104] F. Muller, « Structural Transformation of 2:1 Dioctahedral Layer Silicates during Dehydroxylation-Rehydroxylation Reactions », *Clays and Clay Minerals*, vol. 48, n° 5, p. 572-585, 2000, doi: 10.1346/CCMN.2000.0480510.
- [105] M. Földvári, *Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice*. Budapest: Geological Inst. of Hungary, 2011.
- [106] S. A. Di Pietro, H. P. Emerson, Y. Katsenovich, N. P. Qafoku, et J. E. Szecsody, « Phyllosilicate mineral dissolution upon alkaline treatment under aerobic and anaerobic conditions », *Applied Clay Science*, vol. 189, p. 105520, mai 2020, doi: 10.1016/j.clay.2020.105520.
- [107] A. Marsh, A. Heath, P. Patureau, M. Evernden, et P. Walker, « Alkali activation behaviour of un-calcined montmorillonite and illite clay minerals », *Applied Clay Science*, vol. 166, p. 250-261, déc. 2018, doi: 10.1016/j.clay.2018.09.011.
- [108] J. Payne, J. Gautron, J. Doudeau, E. Joussein, et S. Rossignol, « Influence of calcium addition on calcined brick clay based geopolymers: A thermal and FTIR spectroscopy study », *Construction and Building Materials*, vol. 152, p. 794-803, oct. 2017, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.07.047.
- [109] T. L. PHAM, « EROSION ET DISPERSION DES SOLS ARGILEUX PAR UN FLUIDE », 2009.
- [110] AFNOR - NF EN 196-1, « Méthodes d'essais des ciments - Partie 1 : détermination des résistances. » 2006.
- [111] AFNOR - NF EN 12350, « Essais pour béton frais - Partie 2 : essai d'affaissement ». 2019.
- [112] P. Gravereau, « Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres », p. 210.
- [113] USGS, « Clay mineral identification flow diagram ». [En ligne]. Disponible sur: <https://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/htmldocs/flow/index.htm>.
- [114] M. A. G. Aranda et L. León-Reina, « Rietveld Quantitative Phase Analysis of OPC Clinkers, Cements and Hydration Products », p. 41, 2012.
- [115] D. L. Bish et J. E. Post, « Quantitative mineralogical analysis using the Rietveld full-pattern fitting method », *American Mineralogist*, vol. 78, p. 932-940, 1993.
- [116] B. H. Toby, « R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? », *Powder Diffr.*, vol. 21, n° 1, p. 4, 2006.
- [117] G. L. Saoût, « Application of the Rietveld method to the analysis of anhydrous cement », *Cement and Concrete Research*, p. 16, 2011.
- [118] AFNOR- NF P18-459, « Béton - Essai pour béton durci - Essai de porosité et de masse volumique ». 2010.
- [119] C. Galle, « Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry A comparative study between oven-, vacuum-, and freeze-drying », *Cement and Concrete Research*, p. 11, 2001.
- [120] V. Picandet, « Influence d'un endommagement mécanique sur la perméabilité et sur la diffusivité hydrique des bétons », 2001.
- [121] A. Ben Fraj, « Transfert dans les bétons non saturés: Influence des laitiers et de l'endommagement mécanique. », Université de Nantes, 2009.
- [122] V. Baroghel-Bouny, « CONCEPTION DES BÉTONS POUR UNE DURÉE DE VIE DONNÉE DES OUVRAGES. Maîtrise de la durabilité vis-à-vis de la corrosion des armatures et de l'alcali-

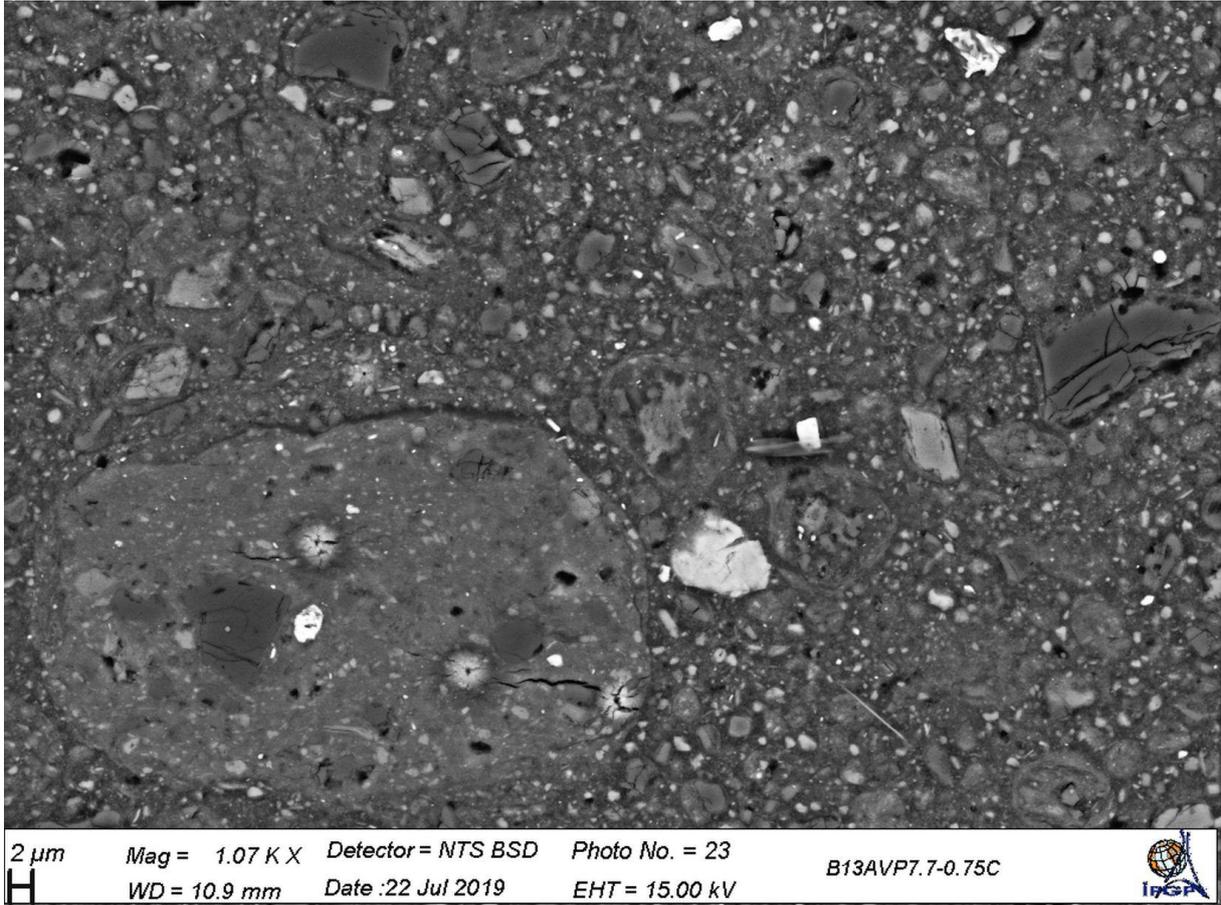
réaction. État de l'art et Guide pour la mise en oeuvre d'une approche performantielle prédictive sur la base d'indicateurs de durabilité. » AFGC, juill. 2004.

- [123] A. Cook et C. Hover, « Mercury porosimetry of cement-based materials and associated correction factors », p. 10, 1993.
- [124] R. A. Cook et K. C. Hover, « Mercury porosimetry of hardened cement pastes », *Cement and Concrete Research*, vol. 29, n° 6, p. 933-943, juin 1999, doi: 10.1016/S0008-8846(99)00083-6.
- [125] Q. Zeng, K. Li, T. Fen-Chong, et P. Dangla, « Analysis of pore structure, contact angle and pore entrapment of blended cement pastes from mercury porosimetry data », *Cement and Concrete Composites*, vol. 34, n° 9, p. 1053-1060, oct. 2012, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2012.06.005.
- [126] S. Diamond, « Mercury porosimetry An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials », *Cement and Concrete Research*, p. 9, 2000.
- [127] F. Ameri, P. Shoaie, S. A. Zareei, et B. Behforouz, « Geopolymers vs. alkali-activated materials (AAMs): A comparative study on durability, microstructure, and resistance to elevated temperatures of lightweight mortars », *Construction and Building Materials*, vol. 222, p. 49-63, oct. 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.06.079.
- [128] F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denoyel, et J. Rouquerol, « Texture des matériaux pulvérulents ou poreux », p. 27, 2003.
- [129] C. Boher, « Étude expérimentale et modélisation de la diffusion gazeuse à travers des milieux poreux partiellement saturés en eau. Application aux Verres Vycor, géopolymères, et pâtes de ciment CEM V. », Université de Toulouse, 2012.
- [130] J. Madejová, « FTIR techniques in clay mineral studies », *Vibrational Spectroscopy*, vol. 31, n° 1, p. 1-10, janv. 2003, doi: 10.1016/S0924-2031(02)00065-6.
- [131] J. Madejová, W. P. Gates, et S. Petit, « IR Spectra of Clay Minerals », in *Developments in Clay Science*, vol. 8, Elsevier, 2017, p. 107-149.
- [132] J. D. Russell et A. R. Fraser, *Clay mineralogy: spectroscopic and chemical determinative methods*, 1st ed. London ; New York: Chapman & Hall, 1994.
- [133] B. Tyagi, C. D. Chudasama, et R. V. Jasra, « Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy », *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 64, n° 2, p. 273-278, mai 2006, doi: 10.1016/j.saa.2005.07.018.
- [134] C. Ferone *et al.*, « Thermally treated clay sediments as geopolymer source material », *Applied Clay Science*, vol. 107, p. 195-204, avr. 2015, doi: 10.1016/j.clay.2015.01.027.
- [135] V. Šontevska, G. Jovanovski, et P. Makreski, « Minerals from Macedonia. Part XIX. Vibrational spectroscopy as identificational tool for some sheet silicate minerals », *Journal of Molecular Structure*, vol. 834-836, p. 318-327, mai 2007, doi: 10.1016/j.molstruc.2006.10.026.
- [136] N. V. Chukanov, *Infrared spectra of mineral species*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014.
- [137] Ch. Bich, J. Ambroise, et J. Péra, « Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of metakaolin », *Applied Clay Science*, vol. 44, n° 3-4, p. 194-200, mai 2009, doi: 10.1016/j.clay.2009.01.014.
- [138] M. E. Ouahabi, L. Daoudi, F. Hatert, et N. Fagel, « Modified Mineral Phases During Clay Ceramic Firing », *Clays Clay Miner.*, vol. 63, n° 5, p. 404-413, oct. 2015, doi: 10.1346/CCMN.2015.0630506.
- [139] B. Luzu, M. Duc, A. Djerbi, et L. Gautron, « High Performance Illitic Clay-Based Geopolymer: Influence of the Mechanochemical Activation Duration on the Strength Development », in *Calcined Clays for Sustainable Concrete*, Singapore, 2020, p. 363-373, doi: 10.1007/978-981-15-2806-4_43.
- [140] S. K. Bhargava, A. Garg, et N. D. Subasinghe, « In situ high-temperature phase transformation studies on pyrite », *Fuel*, vol. 88, n° 6, p. 988-993, juin 2009, doi: 10.1016/j.fuel.2008.12.005.

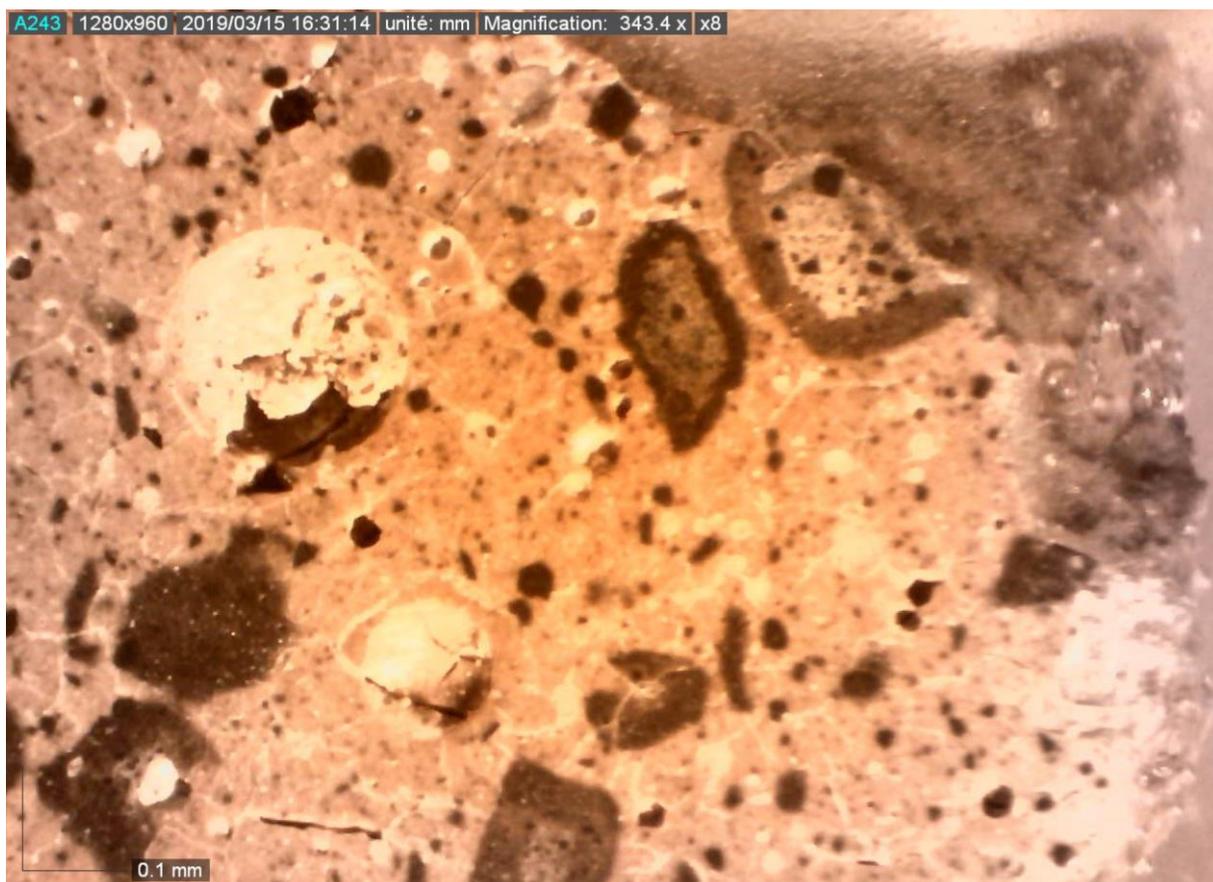
- [141] E. V. Kalinkina, A. M. Kalinkin, W. Forsling, et V. N. Makarov, « Sorption of atmospheric carbon dioxide and structural changes of Ca and Mg silicate minerals during grinding », *International Journal of Mineral Processing*, vol. 61, n° 4, p. 289-299, avr. 2001, doi: 10.1016/S0301-7516(00)00038-7.
- [142] R. G. Milkey, « Infrared spectra of some tectosilicates », *The american mineralogist*, vol. 45, 1960.
- [143] J. Davidovits, *Geopolymer Chemistry & Applications 4th edition*. INSTITUT GÉOPOLYMÈRE, 2015.

Annexes :

Annexe 1: Observation au MEB (BSE) P1AVP7,7-0,75Na54 ($\times 1\ 070$) après analyse EDX.	277
Annexe 2: Observation à la loupe binoculaire de PMB850P7,7-1,0Na54 ($\times 343$).	278



Annexe 1: Observation au MEB (BSE) P1AVP7,7-0,75Na54 ($\times 1\ 070$) après analyse EDX.



Annexe 2: Observation à la loupe binoculaire de PMB850P7,7-1,0Na54 ($\times 343$).