



**HAL**  
open science

# Étude de la sensibilité à la fissuration de géopolymères

Sounean Heng

► **To cite this version:**

Sounean Heng. Étude de la sensibilité à la fissuration de géopolymères. Matériaux. INSA de Rennes; Institut de technologie du Cambodge (Phnom Penh ; 1964-..), 2022. Français. NNT : 2022ISAR0036 . tel-04530549

**HAL Id: tel-04530549**

**<https://theses.hal.science/tel-04530549>**

Submitted on 3 Apr 2024

**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.

# THESE DE DOCTORAT DE

L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES  
APPLIQUEES RENNES  
CO-TUTELLE AVEC  
INSTITUT DE TECHNOLOGIE DU CAMBODGE

ECOLE DOCTORALE N° 602  
*Sciences pour l'Ingénieur*  
Spécialité : *Génie Civil*

Par

**Sounean HENG**

## **Etude de la sensibilité à la fissuration de géopolymères**

Thèse présentée et soutenue à INSA de Rennes, le 13/12/2022  
Unité de recherche : Laboratoire Génie Civil et Génie Mécanique (LGCGM)  
Thèse N° : 22ISAR 39/D22-39

### **Rapporteurs avant soutenance :**

Matin CYR                      Professeur des Universités, Université de Toulouse III  
George WARDEH              Maître de Conférences - HDR, IUT de Cergy-Pontoise

### **Composition du Jury :**

Président :	Farid BENBOUDJEMA	Professeur des Universités, Université de Paris Saclay
Examineurs :	Matin CYR	Professeur des Universités, Université de Toulouse III
	George WARDEH	Maître de Conférences - HDR, IUT de Cergy-Pontoise
Dir. de thèse :	Aveline DARQUENNES	Professeure des Universités, INSA Rennes
Co-dir. de thèse :	Virak HAN	Enseignant-chercheur, ITC
Enc. de thèse :	Kinda HANNAWI	Maître de conférences, INSA Rennes

### **Invitée :**

Valérie MAILLOT              Ingénieur en matériaux, ANDRA

## Remerciements

Ma thèse de doctorat est une thèse en cotutelle entre l'Institut National des Sciences Appliquées Rennes (INSA Rennes) et l'Institut de Technologie du Cambodge (ITC).

Je voudrais remercier tout d'abord à mes encadrants : Pr. Aveline DARQUENNES, Dr. Virak HAN et Dr. Kinda HANNAWI pour leur excellente direction, leur attention, leur patience, leur gentillesse, leur disponibilité, leurs nombreux conseils et pour avoir partagé ses impressionnantes connaissances dans le domaine du Génie Civil.

Que soient également remercié Pr. Farid BENBOUDJEMA et Pr. William PRINCE, membres de mon comité de suivi (CSI) de ma thèse, qui m'ont donné beaucoup de conseils pour améliorer les travaux de ma thèse. D'ailleurs, la partie de ma thèse portant sur les simulations analytiques a été réalisée avec l'aide de Pr. Farid BENBOUDJEMA qui m'a expliqué beaucoup de choses concernant les étapes de calcul sur Matlab et sur excell.

Je voudrais également exprimer mes sincères remerciements à M. Jean-Luc METAYER (le plus gentil technicien avec moi au laboratoire), M. Christian GARAND, M. Jean-Yves BROSSAULT, M. Raphaël LEON, M. Patrick WEBER, M. David CVETKOVIC, M. Franck PAVOINE, Julien THIRARD-BLONDEL pour m'avoir aidé pendant mes expérimentations.

Un grand merci ensuite à ma famille et mes amis, notamment à mes amis en France comme Lynita SAROU, Rithymarady HORM, Yeakleang MUY, Davin SANG, Sokvisal MOM, Piseth HENG, Try MENG, Theany TO, Sophy CHHANG et Thaileng OENG, qui m'ont directement ou indirectement aidé et écouté. De plus, merci à mes collègues du LGCGM, surtout à Lina AMMAR, Thomas BODIAN, Dalal BADREDDINE, Lei LI, Josue YOKOPI, Runqi HAO, qui ont travaillé avec les mêmes encadrants que moi.

Mes remerciements s'adressent également à l'ambassade de France au Cambodge, à l'Andra, à Campus France et à l'ITC pour avoir financé ma thèse de doctorat.

Je tiens donc à leur exprimer ma profonde gratitude, à eux, comme à tous ceux qui à leur manière n'ont jamais ménagé leurs efforts pour m'aider à réaliser ce travail de recherche.

## Résumé

Les travaux de recherche présentés dans la présente thèse de doctorat s'inscrivent dans le PIA DECIMAL - *DEscription phénoménologique de la Corrosion et son Impact sur la durabilité d'enrobés de déchets MAGnésiens dans des Liants hydrauliques*. Ce projet porté par le Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives (CEA-Saclay) porte principalement sur le stockage des déchets nucléaires, en particulier des gaines des assemblages de combustibles de la filière UNGG (Uranium Naturel Graphite Gaz) en alliage de magnésium dans des matrices de géopolymère. Il a comme objectif principal de mieux comprendre le comportement de ces matrices en conditions de stockage, en particulier les phénomènes intervenant à l'interface entre les déchets de magnésium et le géopolymère. Dans le présent travail, nous nous focalisons sur l'étude de la sensibilité à la fissuration du géopolymère suite à la restriction de ses déformations par les déchets.

Dans cette étude, l'ensemble des propriétés affectant la sensibilité à la fissuration d'un géopolymère à base de métakaolin (cinétique de géopolymérisation, propriétés thermiques, résistances mécaniques, déformation endogène et fluage propre) ont été étudiées dans le cadre d'une importante campagne expérimentale. Des simulations analytiques ont permis de coupler ces résultats afin d'évaluer le risque de fissuration via l'évolution d'un Indice de Sensibilité à la Fissuration (ISF). Pour valider notre méthodologie expérimentale/numérique et mieux appréhender le comportement du géopolymère, ainsi que l'effet de l'inhibiteur de corrosion NaF, la campagne expérimentale a été élargie à un mortier à base de ciment Portland ayant le même volume de pâte et un géopolymère sans inhibiteur de corrosion.

En comparaison au mortier à base de ciment Portland, le mortier de géopolymère avec NaF présente un plus faible dégagement de chaleur lié aux réactions chimiques de géopolymérisation et un module de Young statique plus faible. L'évolution de leur retrait endogène est assez similaire, tandis que le fluage propre du géopolymère est nettement plus important. Ce comportement du géopolymère est positif pour limiter l'amplitude des contraintes de traction se développant au sein du matériau lorsque ses déformations différées sont restreintes. Cependant, sa résistance en traction est plus faible. Pour évaluer correctement la sensibilité à la fissuration des mortiers en couplant ces différentes propriétés, l'évolution de l'ISF a été prédite à l'aide d'un modèle analytique. Sur base de ces simulations analytiques, il apparaît qu'en condition endogène, le géopolymère ne présente pas de risque de fissuration. Ce résultat a été confirmé expérimentalement via des essais de retrait restreint de type essai à l'anneau. Cependant, le risque de fissuration doit être pris en considération lorsque les déformations thermiques sont considérées. Néanmoins, la prise en compte des déchets dans le modèle analytique de l'ISF a permis de mettre en avant l'apport bénéfique de ces inclusions suite à leurs caractéristiques thermiques. En effet, aucune fissuration n'est prédite pour le colis de géopolymère incluant des déchets MgZr.

Enfin, les effets de NaF dans le géopolymère ont été déterminés en étudiant sur le comportement du géopolymère sans NaF. Le produit de NaF ralentit la cinétique de géopolymérisation au très jeune âge. D'ailleurs, il diminue le volume et la taille des pores. Cela peut être dû à la présence des produits de cristallisation du NaF dans les pores du géopolymère. Par contre, le NaF n'influence pas les propriétés thermiques et les propriétés mécaniques. Les résultats de simulation analytique montrent que l'ISF du géopolymère sans NaF est plus important que celui avec NaF. Ceci peut être lié à l'évolution de retrait endogène légèrement plus important pour la composition sans NaF.

Mots-clés : Fluage propre, Fissuration, Géopolymère, Inhibiteur de corrosion, Métakaolin, Retrait endogène, Retrait restreint.

## Abstract

The research work presented in this Ph.D. thesis is a part of the PIA DECIMAL (*Phenomenological DEscription Corrosion And Its Impact On The Durability Of Encapsulated MAgnesium Wastes In Hydraulic Binders*). This project is led by the French alternative energies and atomic energy commission (CEA-Saclay) which focuses on the storage of nuclear waste in geopolymer matrices, in particular the MgZr alloys fuel cladding used in uranium natural graphite gas reactors (UNGG). The main objective of this project is to better understand the behavior of these matrices in disposal conditions, especially the phenomena occurring at the magnesium waste and the geopolymer interface. Therefore, the study of the cracking sensitivity of geopolymer due to the restriction of its deformations by the waste is conducted in this research.

A large experimental campaign is carried out to study all properties affecting the cracking sensitivity of a metakaolin-based geopolymer such as geopolymerization kinetics, thermal properties, mechanical strengths, autogenous shrinkage, and basic creep. Then, a numerical simulation is used to evaluate the cracking risk via the evolution of a cracking sensitivity index: ISF. In parallel, a Portland cement-based mortar with a similar paste volume and a geopolymer without NaF are also studied in order to validate our experimental/numerical methodology and to better understand the geopolymer behavior as well as the effect of the corrosion inhibitor NaF.

The experimental results indicate that, compared to the Portland cement-based mortar, the geopolymer mortar with NaF presents a lower geopolymerization heat release and a lower static Young's modulus. The evolution of their autogenous shrinkage is quite similar, while the basic creep of the geopolymer is significantly higher. This behavior is positive to limit the magnitude of tensile stresses that develop in the geopolymer when its delayed deformations are restrained. However, its tensile strength is lower. Based on numerical simulations, it appears that the geopolymer does not present any risk of cracking under autogenous conditions. This result is confirmed experimentally via a ring test. However, the cracking risk must be taken into account when thermal deformations are involved. Nevertheless, the integration of the waste in the numerical model of the ISF allows us to emphasize the beneficial contribution of these inclusions due to their thermal characteristics. Indeed, no cracking is predicted for the geopolymer including MgZr waste.

Finally, the effects of NaF, determined by studying the behavior of a geopolymer without NaF, can slow down the geopolymerization kinetics at a very early age. Moreover, it decreases the volume and the size of the pores. This may be explained by the presence of NaF crystallization products in the geopolymer pores. On the other hand, NaF does not affect the thermal and mechanical properties of geopolymer. The numerical simulation results show that the ISF of geopolymer without NaF is more significant than that with NaF.

**Keywords:** Basic creep, Cracking, Geopolymer, Corrosion inhibitor, Metakaolin, Autogenous shrinkage, Restrained shrinkage.

# សេចក្តីសង្ខេប

ការងារស្រាវជ្រាវដែលបានបង្ហាញនៅក្នុងនិក្ខេបបទនេះ គឺជាផ្នែកមួយនៃគម្រោង PIA DECIMAL-*Phenomenological Description Corrosion And Its Impact On The Durability Of Encapsulated Magnesium Wastes In Hydraulic Binders*។ គម្រោងនេះដឹកនាំដោយ CEA-Saclay ផ្តោតសំខាន់ទៅលើការផ្ទុកកាកសំណល់នុយក្លេអ៊ែរប្រភេទ Mg-Zr របស់អាកាសចរ UNGG (ឧស្ស័នធម្មជាតិ អ៊ុយរ៉ាញ៉ូម ក្រាហ្វិត) ក្នុងបាយអរ geopolymer ។

គោលបំណងចម្បងនៃគម្រោងនេះគឺដើម្បីយល់កាន់តែច្បាស់អំពីលក្ខណៈរបស់បាយអរប្រភេទនេះនៅក្នុងលក្ខខណ្ឌស្តុកទុកកាកសំណល់នុយក្លេអ៊ែរ ជាពិសេសបាតុភូតដែលកើតឡើងនៅផ្ទៃរវាងកាកសំណល់ម៉ាញ៉េស្យូម និងបាយអរ geopolymer ។ បច្ចុប្បន្ន ការងារយើងផ្តោតទៅលើការសិក្សាអំពីភាពងាយប្រេះនៃ geopolymer នៅពេលដែលការខូចទ្រង់ទ្រាយរបស់វាត្រូវបានរារាំងដោយកាកសំណល់ម៉ាញ៉េស្យូម។

នៅក្នុងការសិក្សានេះ លក្ខណៈទាំងអស់ដែលមានផលប៉ះពាល់ដល់ភាពងាយប្រេះនៃ geopolymer ដែលមានមូលដ្ឋានលើ Metakaolin ដូចជា ល្បឿននៃប្រតិកម្ម geopolymerization លក្ខណៈកម្ដៅ ភាពធន់មេកានិច autogenous shrinkage និង basic creep ត្រូវបានរកដោយផ្អែកលើការពិសោធន៍។ បន្ទាប់មកលទ្ធផលពិសោធត្រូវបានរួមបញ្ចូលគ្នាដោយពឹងផ្អែកលើ numerical simulation តាមរយៈការវិវត្តន៍នៃសន្ទស្សន៍ស្នាមប្រេះ (ISF)។ ដើម្បីយល់កាន់តែច្បាស់អំពីលក្ខណៈរបស់ geopolymer និងឥទ្ធិពលរបស់ផលិតផលរារាំងនឹងការច្រែស NaF យុទ្ធនាការពិសោធន៍ ត្រូវបានសិក្សាបន្ថែមទៅលើបាយអរដែលមានមូលដ្ឋានលើស៊ីម៉ង់ត៍ Portland ដែលមានមាឌកំបោរដូចគ្នានឹង geopolymer និង geopolymer ដោយគ្មានសារធាតុរារាំងការច្រែស ។

បើប្រៀបធៀបទៅនឹងបាយអរស៊ីម៉ង់ត៍ Portland បាយអរ geopolymer ដែលមានដាក់ NaF មានការបញ្ចេញកំដៅពីប្រតិកម្ម Geopolymerization និង static Young's modulus ទាបជាង។ ការវិវត្តន៍នៃ autogenous shrinkage របស់វាគឺស្រដៀងគ្នាទៅនឹងបាយអរស៊ីម៉ង់ត៍ Portland ដែរ ខណៈពេលដែលការវិវត្តន៍នៃ basic creep របស់ geopolymer គឺខ្ពស់ជាងយ៉ាងខ្លាំង។ លក្ខណៈរបស់ Geopolymer ទាំងអស់នេះគឺផលវិជ្ជមានដើម្បីទប់ស្កាត់ភាពក្នុងត្រាំងពីកម្លាំងទាញដែលកំពុងវិវត្តនៅក្នុងបាយអរ ខណៈពេលដែលការខូចទ្រង់ទ្រាយរបស់វាត្រូវបានបង្កើន។ ប៉ុន្តែភាពធន់នឹងកម្លាំងទាញរបស់ geopolymer គឺទាបជាងបាយអរស៊ីម៉ង់ត៍ Portland ។ ដើម្បីប៉ាន់ស្មានឱ្យត្រឹមត្រូវពីភាពងាយប្រេះរបស់បាយអរ ការវិវត្តរបស់ ISF ត្រូវបានព្យាករណ៍ដោយពឹងផ្អែកលើ numerical simulation ។ លទ្ធផលនៃ numerical simulation បង្ហាញថានៅក្នុងលក្ខខណ្ឌ autogenous, geopolymer មិនមានស្នាមប្រេះលេចចេញឡើយ។

ហើយលទ្ធផលនេះបានស្របជាមួយលទ្ធផលពិសោធន៍តាមរយៈការធ្វើ ring test។ ប៉ុន្តែការវិវត្តរបស់ ISF ត្រូវតែបញ្ចូលជាមួយការខូចទ្រង់ទ្រាយតាមរយៈកម្ដៅផងដែរ។ មិនត្រឹមតែប៉ុណ្ណោះ យើងក៏បានដាក់បញ្ចូលនូវ លក្ខណៈរបស់កាកសំណល់ម៉ាញ៉េស្យូមនៅក្នុង numerical simulation របស់ ISF ហើយវាមានការរួមចំណែកដ៏មានអត្ថប្រយោជន៍តាមលក្ខណៈកម្ដៅរបស់វា។ ជាការពិតណាស់ គ្មានការប្រេះណាសង្កេតឃើញលើ geopolymer នៅពេលដាក់បញ្ចូលកាកសំណល់ម៉ាញ៉េស្យូមនោះទេ។ ជាចុងក្រោយ ផលប៉ះពាល់នៃ NaF នៅក្នុង Geopolymer ត្រូវបានកំណត់ដោយការសិក្សាអំពីលក្ខណៈរបស់ Geopolymer គ្មានដាក់សារធាតុ NaF ។ ផលិតផល NaF អាចពន្លឺតល្បឿននៃប្រតិកម្ម Geopolymerization នៅវ័យក្មេង។ លើសពីនេះទៅទៀត វាអាចកាត់បន្ថយបរិមាណ និងទំហំនៃរន្ធស្ពោត។ នេះអាចបណ្តាលមកពីវត្តមានរបស់ផលិតផល NaF ជាគ្រីស្តាល់នៅក្នុងរន្ធស្ពោតរបស់ geopolymer ។ ម្យ៉ាងវិញទៀត NaF ហាក់ដូចជាមិនមានឥទ្ធិពលលើលក្ខណៈកម្ដៅ និងមេកានិចរបស់ geopolymer ទេ។

ពាក្យគន្លឹះ ÷ Basic creep, ស្នាមប្រេះ, Geopolymer, ទប់ស្កាត់ភាពច្រែស, Metakaolin, Autogenous shrinkage, Restrained shrinkage.



## Table des matières

Remerciements.....	i
Résumé.....	i
Abstract.....	i
<b>សេចក្តីសង្ខេប.....</b>	<b>v</b>
Table des matières.....	vii
Liste des figures.....	xiii
Liste des tableaux.....	xxii
Chapitre I : Introduction générale.....	1
I. Contexte et Problématique.....	1
II. Objectif et méthodologie.....	2
III. Structure de la thèse.....	2
IV. Matériaux et condition de cure.....	3
Chapitre II : Avancement des réactions chimiques.....	6
I. Introduction.....	6
II. Synthèse bibliographique.....	6
II.1 Définition d'un géopolymère.....	6
II.2 Matériaux constitutifs.....	6
II.3 Réactions de géopolymérisation.....	9
II.4 Structure d'un géopolymère.....	11
II.5 Cinétique de géopolymérisation.....	11
II.5.1 Influence de la nature et de la concentration de l'activateur alcalin.....	12
II.5.2 Influence de rapport Si/Al.....	13
II.5.3 Influence de la teneur en eau.....	13
II.5.4 Influence de la température de cure.....	13
II.6 Résumé.....	13
III. Méthodes expérimentales.....	14
III.1 Calorimétrie.....	14
III.1.1 Calorimètre isotherme.....	14
III.1.1 Calorimètre semi-adiabatique.....	15
III.2 Temps de prise.....	16
III.2.1 Méthode normative.....	16
III.2.2 Mesures ultrasons.....	17
III.3 Dissolution sélective.....	18

III.4 Analyse thermique (ATG/DTG) .....	18
IV. Résultats.....	19
IV.1 Avancement des réactions chimiques à court terme.....	19
IV.1.1 Essai de calorimètre isotherme .....	19
IV.1.1 Temps de prise.....	22
IV.2 La cinétique des réactions chimiques à moyen terme .....	26
IV.3 La cinétique des réactions chimiques à long terme .....	29
IV.3.1 Analyse thermogravimétrique .....	29
IV.3.2 Dissolution sélective.....	33
V. Synthèse et conclusions .....	34
Chapitre III : Porosité et Propriétés mécaniques.....	36
I. Introduction .....	36
II. Synthèse bibliographique .....	36
II.1 Microstructure du géopolymère à base de métakaolin.....	36
II.2 Porosité du géopolymère.....	37
II.2.1 Porosimétrie par intrusion de mercure .....	37
II.2.2 L'adsorption aux gaz.....	38
II.2.3 Porosimétrie à eau .....	39
II.2.4 Comparaison des méthodes.....	40
II.2.5 Paramètre influençant le volume poreux et la taille des pores.....	42
A. Influence du type de cation alcalin .....	42
B. Influence de la teneur en eau .....	42
C. Influence de la température de la cure .....	43
II.3 Propriétés mécaniques des géopolymères .....	44
II.3.1 Influence de la source d'aluminosilicate.....	44
II.3.2 Influence de la solution d'activation alcaline.....	44
II.3.3 Influence de rapport Si /Al .....	47
II.3.4 Influence de la teneur en eau.....	47
II.3.5 Influence du rapport Na <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	48
II.3.6 Influence en teneur en sable .....	48
II.3.7 Influence de la température et des conditions de cure .....	49
II.4 Résumé.....	51
III. Méthodes expérimentales.....	51
III.1 Porosité accessible à l'eau .....	52
III.1 Perméabilité au gaz.....	53

III.2 Adsorption-désorption d'azote sur poudre.....	55
III.3 Résistance à la flexion-compression.....	58
III.4 Module de Young .....	59
IV. Modélisation numérique des propriétés mécaniques.....	60
V. Résultats.....	62
V.1 Porosité.....	62
V.1.1 Porosité totale.....	62
V.1.2 Perméabilité intrinsèque.....	63
V.1.3 Mésoporosité.....	64
V.2 Propriétés mécaniques.....	65
V.2.1 Résistances en flexion et en compression .....	65
V.2.1 Module de Young.....	66
V.2.2 Modélisation numérique .....	68
VI. Synthèse et conclusions .....	69
Chapitre IV : Retrait endogène et fluage propre.....	70
I. Introduction .....	70
II. Synthèse bibliographique .....	70
II.1 Retrait endogène.....	70
II.1.1 Déformation chimique.....	70
II.1.2 Retrait auto-dessiccation .....	73
II.2 Fluage propre.....	80
II.3 Résumé .....	87
III. Méthodes expérimentales.....	87
III.1 Retrait endogène .....	87
III.2 Suivi d'humidité relative interne .....	88
III.3 Retrait total.....	88
III.4 Fluage propre .....	89
IV. Modélisation du retrait endogène et du fluage propre .....	90
IV.1 Evolution du retrait endogène.....	90
IV.2 Evolution du fluage propre .....	91
V. Résultats.....	93
V.1 Retrait endogène .....	93
V.2 Suivi d'humidité relative interne.....	95
V.3 Retrait dessiccation .....	96
V.4 Échanges hydriques.....	99

V.5 Fluage propre .....	102
V.6 Modélisation numérique .....	107
V.6.1 Evolution du retrait endogène .....	107
V.6.2 Evolution du fluage propre .....	107
VI. Synthèse et conclusion.....	110
Chapitre V : Propriétés thermiques.....	111
I. Introduction .....	111
II. Synthèse bibliographique .....	111
II.1 Propriétés thermophysiques du géopolymère .....	111
II.2 L'influence de type de cation alcalin .....	111
II.3 L'influence de rapport Si/Al .....	113
II.4 L'influence de l'humidité relative .....	113
II.5 L'influence de la température .....	114
II.6 Energie d'activation apparente.....	115
II.7 Coefficient de dilatation .....	116
II.8 Résumé .....	117
III. Méthodes expérimentales.....	117
III.1 Essai Hot Disk.....	117
III.2 Energie d'activation apparente .....	119
III.2.1 Méthode superposition.....	120
❖ Par voie thermique.....	120
❖ Par voie mécanique.....	121
III.2.2 Fabrication et conservation des éprouvettes .....	121
III.3 La détermination du coefficient de dilatation .....	122
IV. Modélisation de la chaleur cumulée .....	124
V. Résultats .....	125
V.1 Conductivité thermique, diffusivité thermique et capacité calorifique.....	125
V.2 Chaleur cumulée modifiée .....	128
V.2.1 Modélisation numérique de la chaleur cumulée .....	131
V.3 Energie d'activation apparente.....	133
V.3.1 Méthode superposition par voie thermique.....	133
V.3.2 Méthode superposition par voie mécanique.....	136
V.3.3 Comparaison des résultats de calorimètre semi-adiabatique et calorimètre isotherme.....	138
V.4 Coefficient de dilatation.....	139

VI. Synthèse et conclusion.....	141
Chapitre VI : Etude de la sensibilité à la fissuration.....	142
I. Introduction .....	142
II. Synthèse bibliographique .....	142
II.1 Essai à la plaque .....	142
II.2 Essai longitudinal .....	143
II.2.1 Essai qualitatif .....	143
II.2.2 Essai passif .....	143
II.2.3 Essai actif .....	144
II.3 Essai à l’anneau .....	146
II.4 Résumé.....	147
III. Indice de sensibilité à la fissuration .....	148
III.1 Impact du retrait endogène sur l’ISF .....	151
III.2 Impact du fluage sur l’ISF .....	151
III.3 Impact du comportement thermique sur l’ISF .....	152
III.4 Impact du déchet sur l’ISF .....	153
III.4.1 Comportement thermoélastique avec retrait endogène.....	153
III.4.2 Comportement thermo-viscoélastique .....	155
IV. Étude expérimentale de la sensibilité à la fissuration .....	156
IV.1.1 Méthode expérimentale .....	156
IV.1.2 Résultats expérimentaux .....	158
V. Synthèse et conclusion .....	160
Chapitre VII : Conclusions et Perspectives .....	162
I. Conclusions générales .....	162
II. Perspectives.....	164
II.1 Comportement à court terme.....	164
II.2 Comportement à long terme.....	164
Références bibliographiques .....	165
ANNEXE 1 : Fiches techniques des matériaux étudiés.....	179
ANNEXE 2 : Temps de prise via essai de vicasonic .....	181
ANNEXE 3 : Effet de la vitesse de chargement pour l’essai de flexion .....	183
ANNEXE 4 : Retrait et Fluage de dessiccation .....	184
ANNEXE 5 : Fluage propre.....	192
ANNEXE 6 : Modèle de Fluage propre (Développé par F. Benboudjema) .....	196
ANNEXE 7 : Conductivité thermique et diffusivité thermique.....	200

ANNEXE 8 : Détermination de l'énergie d'activation apparente .....	201
ANNEXE 9 : Modèle de retrait restreint (Développé par F. Benboudjema).....	206
ANNEXE 10 : Modèle rhéologique avec déchets .....	208
ANNEXE 11 : La fraction surfacique du déchet dans le colis de géopolymère.....	212

## Liste des figures

Figure 1 : Synthèse de la méthodologie proposée pour évaluer la sensibilité à la fissuration du géopolymère.....	2
Figure 2 : Courbes granulométriques des liants (A) et des sables (B).....	5
Figure 3 : Microstructure d'une cendre volante observée au microscope électronique à balayage (De Weerd 2011) .....	7
Figure 4 : Microstructure d'un métakolin observée au microscope électronique à balayage (Stevenson et Sagoe-Crentsil 2005).....	8
Figure 5 : La viscosité de la solution de silicate de sodium avec différents rapports $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (J. L. Provis 2009).....	9
Figure 6: Modèle conceptuel pour la géopolymérisation (P. Duxson et al. 2007) .....	10
Figure 7: Structure d'un Na-géopolymère (Rowles et al. 2007).....	11
Figure 8 : Degré d'avancement de la polymérisation d'un géopolymère à base de métakaolin avec ses concentrations de NaOH variant de 6 M à 12 M à 25 °C .....	12
Figure 9 : Influence du rapport Si/Al sur l'évolution du taux de consommation du métakaolin en fonction du temps pour des géopolymères avec $\text{Na}/\text{Al} = 1$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 15$ à $T = 40^\circ\text{C}$	13
Figure 10 : Calorimètre isotherme (I-CAL 2000HPC).....	14
Figure 11 : Calorimètre semi-adiabatique (NF EN 196-9) .....	15
Figure 12 : Appareil Vicat .....	17
Figure 13 : Appareil Vikasonic.....	17
Figure 14 : Appareil METTLER TOLEDO.....	19
Figure 15 : Evolution du flux de chaleur des réactions d'hydratation/de géopolymérisation du MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF obtenu par calorimétrie isotherme à 20 °C	20
Figure 16 : Chaleur cumulée dégagée par les réactions d'hydratation/de géopolymérisation après l'initialisation au 1 <sup>er</sup> pic du flux de chaleur pour MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF .....	20
Figure 17 : L'extrapolation des courbes de chaleur cumulée en fonction de 1/temps du MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF sur base des essais de calorimétrie isotherme .....	21
Figure 18 : Degré d'avancement de la réaction d'hydratation/de géopolymérisation de MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-avec-NaF via des essais de calorimètre isotherme ....	21
Figure 19 : Les courbes expérimentales de vitesse de propagation et les courbes obtenues avec le modèle multi-logistic : MCEMI (A), MGEO-avec-NaF (B) et MGEO-sans-NaF (C). .....	24
Figure 20 : Mécanismes d'hydratation d'un ciment Portland (Samson 2006) .....	25
Figure 21 : Indication du début et de la fin de prise obtenus par les mesures ultrasons sur les courbes de flux de chaleur pour MCEMI .....	25
Figure 22 : Evolution de la température du MGEO-avec-NaF lors de deux essais de calorimètre semi-adiabatique .....	26

Figure 23 : Evolution de la température (A) et de la chaleur cumulée (B) du MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF en condition semi-adiabatique à 20 °C .....	27
Figure 24 : L'extrapolation de la courbe chaleur cumulée en fonction de 1/temps du MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF via essai de calorimétrie semi-adiabatique.....	27
Figure 25 : L'évolution du degré d'avancement de la réaction de MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF via essai de calorimètre semi-adiabatique .....	28
Figure 26 : Les courbes de perte de masse (en ligne continue) et leur dérivée (en pointillé) pour MCEMI (A), MGEO-avec-NaF (B) et MGEO-sans-NaF (C) à l'âge de 7, 28, 90 jours et 1 an.....	30
Figure 27 : La comparaison des pertes de masse de MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF à (A) 7 jours et (B) 1 an .....	33
Figure 28 : Produits de géopolymérisation de MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF à 3, 7, 28, 90 jours et 1 an par la méthode de dissolution sélective.....	34
Figure 29 : (a) Résistance à la compression et module de Young statique ; (b) microstructure de géopolymères à base de métakaolin pour un rapport Si/Al variant de 1,15 à 2,15 et un rapport Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> = 2 (Duxson et al. 2005) .....	37
Figure 30 : Volume de pore cumulé (A) et Distribution de pores (B) pour des pâtes de géopolymère à base de métakaolin âgées de 1, 3, 7 et 28 jours via intrusion de mercure.....	38
Figure 31 : Classification des isothermes d'adsorption-désorption de gaz selon l'IUPAC tiré de (Benavent 2016) .....	39
Figure 32 : Evolution de la porosité totale à l'eau du CEMI en fonction de la température et la technique de séchage.....	40
Figure 33: La distribution de la taille des pores, la surface spécifique et le volume poreux des géopolymères-Cs (G-Cs), géopolymère-K (G-K) et géopolymère-Na (G-Na) (Steins 2014).42	42
Figure 34 : Microstructure de géopolymère contenant différentes quantités d'eau : H <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O = 12 (a), 14 (b) et 16 (c) (Stevenson et Sagoe-Crentsil 2005) .....	43
Figure 35 : Distribution en taille de pores pour les géopolymères à base de métakaolins sous trois types de cure : RT (Température ambiante), Therma (90 °C pendant 5 jours) et Moist (52 °C pendant 14 jours). (Metroke et al. 2010) .....	43
Figure 36 : Résultat de résistance en compression (a) et de résistance en flexion (b) de géopolymères à base de métakaolin après 7 jours de cure à l'air - Dimensions des échantillons : 6 x 7 x 30 mm pour les essais en flexion et $\phi$ 13 x 26 mm pour les essais en compression (Wang et al., 2005) .....	45
Figure 37 : La résistance en compression à 28 jours de géopolymères à base de 50% de métakaolin et 50 % de quartz avec des rapports H <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O égaux à 11 (a) et 13 (b) - dimension des échantillons : cube de 50 mm – cure : film plastique et conservation à 20 °C (Arellano-Aguilar et al., 2014).....	48
Figure 38 : Evolution de la résistance en compression et en flexion à 28 jours en fonction de la teneur en sable de quartz - dimension des échantillons : 4 x 4 x 16 cm - cure : film plastique et conservation à température ambiante à laboratoire (20°C) (Steinerova 2011) ....	49
Figure 39 : La résistance en compression et en flexion à 1, 3, 7 et 28 jours de géopolymère à base de métakaolin - dimension des échantillons : 4 x 4 x 16 cm - cure : 10 et 20 °C jusqu'au	



jour d'essai, ainsi qu'à 40, 60 et 80 °C pendant 4 h après le malaxage suivi par une cure à température ambiante (20 °C) et une humidité relative de $45 \pm 5\%$ . (Rovnaník 2010) .....	49
Figure 40 : La résistance en compression à 21 jours d'un géopolymère à base de métakaolin - dimension des échantillons : 4 x 4 x 16 cm – cures : sous l'eau, atmosphère humide (95% R.H.) et atmosphère sèche (50% R.H.) (Pouhet 2015) .....	50
Figure 41 : Fissuration de surface de géopolymère à base de métakaolin en condition de cure sous atmosphère sèche (20 °C et HR = 50 %) (Pouhet 2015) .....	50
Figure 42 : Procédure pour mesurer la porosité à l'eau .....	52
Figure 43 : Dispositif pour essai de perméabilité au gaz .....	53
Figure 44 : Calcul de la perméabilité intrinsèque via approche de Klinkenberg (Klinkenberg 1941) .....	54
Figure 45 : Essai d'adsorption-désorption d'azote via la machine Gemini VII 2390 .....	55
Figure 46 : Equation de BET portée en graphique .....	56
Figure 47 : Sorption d'eau dans un pore cylindrique de rayon $r_p$ selon la théorie BJH tiré de (Boher 2012) .....	58
Figure 48 : Essai de flexion 3 points (A) et Essai de compression (B) .....	59
Figure 49: Mesure le module de Young statique (A), Capteur d'ondes ultrasonores de compression placés sur une éprouvette (B) .....	59
Figure 50 : La fissuration en peau de MGEO-avec-NaF après le séchage à 105 °C .....	63
Figure 51 : Courbes d'isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A) et courbes de distributions porales (B) pour MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF à 28 jours. ..	64
Figure 52 : Résistance en flexion (A) et résistance en compression avec courbes du modèle numérique (B) pour les trois mortiers étudiés en fonction de l'âge.....	65
Figure 53 : Résistance en traction du MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF en fonction de l'âge .....	66
Figure 54 : Module de Young statique avec courbes du modèle numérique (A) et module de Young dynamique (B) pour les trois mortiers étudiés en fonction de l'âge .....	67
Figure 55 : Les différentes phases de développement du retrait endogène d'un matériau cimentaire (Benboudjema et Darquennes 2015).....	71
Figure 56 : La déformation chimique de la pâte de géopolymère (A) et de ciment classique (B) (Li et al. 2019).....	72
Figure 57 : Modèle conceptuel de la géopolymérisation et des déformations chimiques correspondantes (Li et al. 2019).....	72
Figure 58 : Représentation schématique de la dépression capillaire (Benboudjema et Darquennes 2015) .....	73
Figure 59 : Evolution des déformations endogènes mesurées après le démoulage à 24 h conservée à $20 \pm 1$ °C (Alrifai et al. 2013) .....	75
Figure 60 : Déformation endogène (gonflement : négatif (-) & retrait : positif (+)) de mortiers de géopolymère avec 100% de métakaolin (M0), 90% de métakaolin et 10% de cendres	

volantes (M10), 80% de métakaolin et 20% de cendres volantes (M20), 70% de métakaolin et 30% de cendres volantes (M30) (Yang et al. 2017).....	77
Figure 61 : Retrait endogène de pâtes de géopolymère à base de MK-1 (A) et MK-2 (B) activées avec une solution d'activation d'un rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 0, 0,33, 0,66$ , avec la convention de signe suivante : négatif (-) pour la contraction et positif (+) pour le gonflement de la matrice (Li et al. 2017).....	78
Figure 62 : Retrait endogène de la pâte du laitier alcali-activé avec et sans métakaolin, conservé à 20 °C (Li et al. 2019) .....	79
Figure 63 : Déformation du béton sous chargement constant en condition endogène (Guénot-Delahale, 1997 tiré de Briffaut 2010) .....	80
Figure 64 : Mécanismes pilotant le fluage propre à court terme (a) et à long terme (b) d'après Ulm et al., 1999 tiré de (Amira 2014).....	80
Figure 65 : L'effet d'un échelon de chargement sur la déformation totale différée (Baron et Ollivier 1992).....	82
Figure 66 : L'influence de l'âge du chargement sur les déformations de fluage propre en compression (Briffaut 2010) .....	83
Figure 67 : Evolution de la fonction de fluage à différentes températures, pour un béton âgé de 2 mois, soumis à une contrainte constante de 10 MPa (Shkoukani, 1993 tiré de Atrushi 2003). .....	83
Figure 68 : Taux de complaisance du fluage propres des trois mélanges (Lee et al. 2018) ....	85
Figure 69 : Le module de fluage de contact (C) en fonction de la profondeur de contact ( $h_c$ ) des cinq mélanges (S. Chen et al. 2019) .....	86
Figure 70 : Microstructure des mélanges :1 (a), 2 (b), 3 (c), 4 (d) et 5 (e) (S. Chen et al. 2019). .....	86
Figure 71 : Rétractomètre pour la mesure du retrait endogène (A) et total (B).....	88
Figure 72: Thermo-hygromètre et l'éprouvette testée .....	88
Figure 73 : Eprouvtes testées pour le suivi de la déformation avec la localisation des plots représentés par des points oranges sur le schéma (A), et le mode de conservation des éprouvettes (B).....	89
Figure 74 : Déformètre à bille pour mesurer les déformations (A) ; Eprouvte testée munie de plots (B); Bâti de fluage (C) .....	90
Figure 75 : Modèle de Burger.....	91
Figure 76 : Courbes expérimentales et courbes du modèle numérique pour le retrait endogène mesuré à partir de 1 jour .....	93
Figure 77 : Evolution des pertes de masse du MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF .....	94
Figure 78 : l'évolution de retrait endogène du MCEMI avec le sable 0/2 et MCEMI avec le sable 0,315/1,6 mesuré à partir de 1 jour .....	94
Figure 79 : Evolution de l'humidité relative interne et de la déformation de retrait endogène du MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF en fonction du temps.....	95

Figure 80 : Courbe d'humidité relative interne en fonction du retrait endgonène du MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF.....	96
Figure 81 : Evolution du retrait total (A) et des pertes de masse (B) au cours du temps de MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF pour une mise en dessiccation à 15 jours. .	97
Figure 82 : Evolution du retrait de dessiccation en fonction de la perte de masse du MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF pour une mise en dessiccation à 15 jours.....	98
Figure 83 : Evolution de la déformation du retrait total et de la perte de masse du MGEO-avec-NaF à court terme (A) et à long terme (B) pour un séchage débutant à 28 jours.....	100
Figure 84 : Evolution de l'humidité relative (HR) dans le dessiccateur - le temps 0 correspond au temps juste avant la mise en place de l'éprouvette dans le dessiccateur .....	101
Figure 85 : Evolution du retrait de dessiccation moyenné en fonction de la perte de masse du MGEO-avec-NaF pour une mise en séchage à 28 jours pour l'éprouvette de 20x17x7 cm (A)- Comparaison des cinétiques de séchage en fonction de la taille des échantillons (20x17x7 cm et 4x4x16 cm) pour MGEO-avec-NaF avec un séchage démarrant à 28 jours (B).....	101
Figure 86 : Comparaison la déformation total à (A) 5 jours, (B) 28 jours du MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF.....	103
Figure 87 : Comparaison la déformation total à 1 an du MCEMI et MGEO-avec-NaF .....	104
Figure 88 : Comparaison des fluages spécifique à 5 jours (A), 28 jours (B) pour MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF et (C) pour MCEMI et MGEO-avec-NaF.....	105
Figure 89 : Evolution du fluage spécifique (expérimentation – modélisation) pour MCEMI avec une mise en charge à 8, 28, 90 jours et 1 an (A), MGEO avec une mise en charge à 5, 28 et 1 an (B), et MGEO-sans-NaF avec une mise en charge à 5 et 28 jours (C) .....	109
Figure 90 : Evolution des propriétés thermiques : conductivité thermique (a), diffusivité thermique (b) et chaleur spécifique (c) de géopolymères (Na , NaK, et K) à base de métakaolin en fonction du rapport Si/Al variant de 1.15-2.15, mesurées à 40 °C et 100% de H.R. (Duxson et al. 2006). .....	112
Figure 91 : Conductivité thermique (a) et chaleur spécifique (b) des géopolymères Na, NaK et K en fonction du rapport Si/Al variant de 1,15 à 2,15 mesurées à 40°C et 50% H.R. (symbole plein) et après rééquilibrage à 100% R.H. (symbole vide) (Duxson et al. 2006). .....	113
Figure 92 : La densité des Na-géopolymères soumis à différents environnements (As-cured = cure à 100% H.R.) (Duxson et al. 2006). .....	114
Figure 93 : Conductivité thermique d'un Na-géopolymère pour différents rapports Si/Al = 1,15 ; 1,40 ; 1,65 ; 1,9 et 2,15 à différentes températures (Duxson et al. 2006). .....	114
Figure 94 : Dispositif de mesure « Hot Disk » .....	117
Figure 95 : La droite représentant l'augmentation de la température en fonction de $D(\tau)$ .	119
Figure 96 : La consigne de la température imposée dans l'enceinte climatique .....	122
Figure 97 : Essai pour la mesure du coefficient de dilatation.....	123
Figure 98 : Trois cas d'étude sur l'impact de la zone de contact avec la sonde et de la géométrie des éprouvettes.....	125
Figure 99 : Eprouvettes testées provenant de la partie centrale des corps d'épreuve cylindriques : MCEMI (A) et MGEO-avec-NaF (B).....	126

Figure 100 : Eprouvettes testées provenant des extrémités des corps d'épreuve cylindriques : MCEMI (A) et MGEO-avec-NaF (B).....	126
Figure 101 : Eprouvettes testées provenant d'une éprouvette prismatique : MCEMI (A) et MGEO-avec-NaF (B).....	126
Figure 102 : Conductivité thermique (A) et diffusivité thermique (B) de MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF obtenus pour les éprouvettes prismatiques.....	127
Figure 103 : Capacité calorifique de MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF en fonction d'âge .....	128
Figure 104 : Comparaison de l'évolution de la chaleur cumulée calculée avec la valeur de capacité calorifique théorique (pointillé) et de la capacité calorifique mesurée à 28 jours (trait continu) pour MCEMI et MGEO-avec-NaF (A) et MGEO-sans-NaF(B).....	129
Figure 105 : Extrapolation des courbes de chaleur cumulée en fonction de 1/temps pour MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF .....	130
Figure 106 : Comparaison de l'évolution du degré d'avancement des réactions chimiques déterminée par la chaleur cumulée calculée avec la valeur de capacité calorifique théorique (pointillé) et de la capacité calorifique mesurée à 28 jours (trait continu) pour MCEMI et MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF.....	130
Figure 107 : Les courbes de chaleur cumulée obtenues avec le modèle JCI (trait pointillé) et expérimentale (trait continu) pour MCEMI (A) et MGEO-avec-NaF (B) .....	131
Figure 108 : Les courbes de chaleur cumulée obtenues avec le modèle de Danish (trait pointillé) et expérimentale (trait continu) pour MCEMI (A) et MGEO-avec-NaF (B).....	132
Figure 109 : Les courbes du modèle numérique de la chaleur cumulée via le modèle de multi-logistic pour MCEMI (A), MGEO-avec-NaF (B) et MGEO-sans-NaF (C).....	132
Figure 110 : Evolution de la température en condition semi-adiabatique à 10, 20 et 30 °C pour MCEMI (A) et MGEO-avec-NaF (B) .....	134
Figure 111 : Evolution de la chaleur cumulée obtenue à trois températures initiales (10 °C, 20 °C et 30 °C) en fonction de temps équivalent pour MCEMI avec $E_a = 43,76$ kJ/mol (A) et pour MGEO-avec-NaF avec $E_a = 77,43$ kJ/mol (B) .....	136
Figure 112 : Evolution de la résistance en compression à trois températures des cures (10 °C, 20 °C et 30 °C) pour MCEMI (A) et MGEO-avec-NaF (B). .....	137
Figure 113 : Comparaison des évolutions de chaleur cumulée obtenue par calorimètre isotherme et calorimètre semi-adiabatique à 20°C en fonction du temps équivalent pour MCEMI (A) et MGEO-avec-NaF (B).....	138
Figure 114 : Comparaison des évolutions de chaleur cumulée obtenue par calorimètre isotherme et calorimètre semi-adiabatique à 20°C en fonction du temps équivalent pour MGEO-avec-NaF avec la valeur $E_a$ trouvée par voie mécanique .....	139
Figure 115 : Evolution de la température de MCEMI (A), MGEO-avec-NaF (B) et MGEO-sans-NaF (C) Tableau 43 : Coefficient de dilatation du MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF .....	140
Figure 116 : Essai à la plaque (Bentur et Kovler 2003).....	142
Figure 117 : Schéma de l'essai longitudinal qualitatif selon (ASTM International 2006)....	143
Figure 118 : Essai longitudinal qualitatif développé par Banthia et al. (1993) .....	143

Figure 119 : Schéma de l'essai longitudinal passif proposé par RILEM tiré de (Bentur et Kovler 2003) .....	144
Figure 120 : Principe de l'essai en condition restreinte réalisé à l'aide de la machine TSTM (Michaud 2006).....	145
Figure 121 : Schéma et disposition d'un système TSTM (D. H. Nguyen et al. 2019).....	145
Figure 122 : Essai à l'anneau (Bentur et Kovler 2003) .....	146
Figure 123 : Deux conditions aux limites pour l'essai de l'anneau : séchage des faces supérieure et inférieure de l'anneau (a) et séchage de la face latérale externe de l'anneau (b) (Hossain et Weiss 2006) .....	147
Figure 124 : Evolution de l'ISF dû à la restriction du retrait endogène pour MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF avec et sans prise en compte du fluage .....	151
Figure 125 : L'ISF en prenant en compte le comportement thermique de MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF en fonction de l'âge .....	152
Figure 126 : L'ISF lié au comportement thermique avec la prise en compte des déchets avec/sans effet de fluage pour MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF en fonction de l'âge.....	155
Figure 127 : Schéma de l'anneau en acier et en mortier.....	156
Figure 128 : Essai à l'anneau couvert d'un film en PVC avec la solution saline, ainsi que les deux éprouvettes cylindriques ( $\phi 5 \times 10$ cm) pour vérifier la perte de masse .....	157
Figure 129 : Les évolutions de la déformation moyenne mesurée par les trois jauges en fonction du temps pour MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF.....	158
Figure 130 : Les évolutions de la contrainte en traction en fonction du temps pour MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF.....	159
Figure 131 : Les évolutions du degré de restriction en fonction du temps pour MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF.....	160
Figure 132 : La dérivée second de la courbe de vitesse de propagation pour MCEMI (A) et MGEO-avec-NaF (B).....	181
Figure 133 : La dérivée second de la courbe de vitesse de propagation pour MGEO-sans-NaF .....	182
Figure 134 : Indication du début et de la fin de prise obtenus par les mesures ultrasons sur les courbes de flux de chaleur pour MGEO-avec-NaF (A) et MGEO-sans-NaF (B) .....	182
Figure 135 : Effet de l'échelle de la vitesse de chargement (0,05 kN/s et 0,01 mm/s) sur la résistance en flexion 3 points pour MGEO (A) et MCEMI (B) .....	183
Figure 136 : Pression de disjonction selon Soroka, 1979 tiré de (Lura, Jensen, et van Breugel 2003) .....	184
Figure 137 : Les pertes de masse (A) et les retraits de dessiccation (B) en fonction du temps de mortiers de géopolymère à base de métakolin avec 0-20% de la poudre de verre recyclé (M-MK0G-A = 100% de métakaolin ; MK5G-A = 5% de la poudre de verre recyclé ; MK10G-A = 10% de la poudre de verre recyclé et MK20G-A = 20% de la poudre de verre recyclé) et l'évolution des retraits de dessiccation en fonction de la perte de masse (C) (Si et al. 2020) .....	186

Figure 138 : Effet d'un chargement de compression sur un béton en dessiccation par Pon, 1998 tiré de (Baron et Ollivier 1992).....	187
Figure 139 : Illustration de l'effet Pickett pour des petites éprouvettes chargées à 2 jours à $\sigma = 0,5f_{c,2}$ (Staquet 2004) .....	188
Figure 140 : Fluage spécifique d'un béton géopolymère à base de cendres volantes (Wallah 2010) .....	189
Figure 141 : Evolution du retrait total (A) et de la perte de masse (B) au cours du temps de MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF pour une mise en dessiccation à 28 jours.....	190
Figure 142 : Evolution du retrait total au cours du temps de MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF, pour une mise en dessiccation à 28 jours.....	191
Figure 143 : La déformation totale, déformation de fluage et déformation de retrait du MCEMI à 8 jours (A) et à 28 jours (B).....	192
Figure 144 : La déformation totale, déformation de fluage et déformation de retrait du MCEMI à 90 jours (A) et à 1 an (B).....	193
Figure 145 : La déformation totale, déformation de fluage et déformation de retrait du MGEO-avec-NaF à 5 jours (A) ; à 28 jours (B) et à 1 an (C).....	194
Figure 146 : La déformation totale, déformation de fluage et déformation de retrait du MGEO-sans-NaF à 5 jours (A) et à 28 jours (B).....	195
Figure 147 : Modèle de Kelvin-Voigt.....	196
Figure 148 : Modèle de Maxwell.....	198
Figure 149 : Modèle de Burger.....	199
Figure 150 : Evolution de la chaleur cumulée de MGEO-avec-NaF à trois température (10 °C, 20 °C et 30 °C) en fonction de temps équivalent pour $E_a = 87,33$ kJ/mol trouvée sur l'intervalle 10-20 °C .....	201
Figure 151 : Evolution de la chaleur cumulée de MGEO-avec-NaF à trois température (10 °C, 20 °C et 30 °C) en fonction de temps équivalent pour $E_a = 55,88$ kJ/mol trouvée sur l'intervalle 10-20 °C .....	201
Figure 152 : Evolution de la chaleur cumulée de MCEMI à trois température (10 °C, 20 °C et 30 °C) en fonction de temps équivalent pour $E_a = 45,84$ kJ/mol trouvée sur l'intervalle 10-20 °C .....	202
Figure 153 : Evolution de la chaleur cumulée de MCEMI à trois température (10 °C, 20 °C et 30 °C) en fonction de temps équivalent pour $E_a = 40,63$ kJ/mol trouvée sur l'intervalle 20-30 °C .....	202
Figure 154 : Evolution de la chaleur cumulée de MGEO-avec-NaF à trois température (10 °C, 20 °C et 30 °C) en fonction de temps équivalent pour $E_a = 135,84$ kJ/mol trouvée sur l'intervalle 10-20 °C .....	203
Figure 155 : Evolution de la chaleur cumulée de MGEO-avec-NaF à trois température (10 °C, 20 °C et 30 °C) en fonction de temps équivalent pour $E_a = 119,52$ kJ/mol trouvée sur l'intervalle 10-30 °C .....	203
Figure 156 : Evolution de la chaleur cumulée de MGEO-avec-NaF à trois température (10 °C, 20 °C et 30 °C) en fonction de temps équivalent pour $E_a = 103,36$ kJ/mol trouvée sur l'intervalle 10-20 °C .....	204

Figure 157 : Evolution de la résistance en compression de MCEMI à trois température (10 °C, 20 °C et 30 °C) en fonction de temps équivalent pour  $E_a = 41,51$  kJ/mol trouvée sur l'intervalle 10-20 °C .....204

Figure 158 : Evolution de la résistance en compression de MCEMI à trois température (10 °C, 20 °C et 30 °C) en fonction de temps équivalent pour  $E_a = 43,17$  kJ/mol trouvée sur l'intervalle 10-30 °C .....205

Figure 159 : Evolution de la chaleur cumulée de MCEMI à trois température (10 °C, 20 °C et 30 °C) en fonction de temps équivalent pour  $E_a = 38,36$  kJ/mol trouvée sur l'intervalle 20-30 °C .....205

Figure 160 : Restreinte totale d'un élément .....206

Figure 161 : Les quantités de déchet MgZr inclus dans le géopolymère (Muzeau et al. 2018) .....212

## Liste des tableaux

Tableau 1 : Composition chimique du métakaolin (Agical-M 1000) et du ciment Portland.....	3
Tableau 2 : Composition et rapports massiques correspondent la formulation du MGEO-avec-NaF.....	4
Tableau 3 : Caractéristique à l'état frais de MGEO-avec-NaF et MCEMI .....	5
Tableau 4 : Les valeurs utilisée pour obtenir la valeur capacité théorique du MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF.....	16
Tableau 5 : Les temps de début et de fin de prise du MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF via les essais Vicat (NF EN 480-2) et vicasonic.....	22
Tableau 6 : Rapports massiques de la formulation de la pâte de géopolymère à base de métakaolin étudié par Mo et al. (2014) et du MGEO-avec-NaF .....	22
Tableau 7 : Récapitulatif des paramètres de modélisation de la vitesse de propagation via le modèle de multi-logistic pour MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF.....	24
Tableau 8 : La teneur en eau chimiquement liée du MCEMI (A), MGEO-avec-NaF (B) et MGEO-sans-NaF (C) à 7, 28, 90 jours et 1 an.....	32
Tableau 9 : La formulation de géopolymères (Nguyen 2018).....	40
Tableau 10 : La comparaison des techniques de caractérisation du structure poreuse .....	41
Tableau 11 : Résistance en compression de pâtes et mortiers de géopolymères après 50 jours de cure – dimensions des échantillons : 30 x 30 x 30 mm – Cure : conservation à température $T = 24 \pm 2$ °C pendant 24 h et puis dans un film en polyéthylène pendant 50 jours (Yang et al. 2017) .....	44
Tableau 12 : Résistance en compression de pâtes de géopolymère après 6 jours de cure à température ambiante – dimensions des échantillons : $\phi 25$ x 50 mm (F. Zhang et al. 2017)..	45
Tableau 13 : Caractéristiques principales des mortiers de géopolymère à base de métakaolin (Rocha et al., 2018).....	46
Tableau 14 : Résistance en compression, en traction et module d'élasticité à 28 jours - dimensions des échantillons : $\phi 50$ x 100 mm – cure : conservation à température ambiante pendant 24 h et puis sous un film en plastique à 25 °C pendant 28 jours (Rocha et al., 2018)	46
Tableau 15 : Résultat de résistances en compression et en flexion de géopolymères à 7 et 28 jours - dimension des échantillons : 4 x 4 x 16 cm - cure : conservation à 40 °C pendant 6 h, puis à température ambiante pendant 18 h et après démoulage à 24h, conservation dans à 20 °C et 95% de H.R. (X. Chen et al., 2018) .....	47
Tableau 16 : Résultats de la masse volumique apparente et la porosité à l'eau à 28 jours pour MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF et à 90 jours pour MCEMI et MGEO-avec-NaF.....	62
Tableau 17 : Perméabilité intrinsèque à l'état réel ( $K_{int-réel}$ ) et à l'état sec avec le coefficient de Klinkenberg après séchage à 40°C ( $K_{int-sec-40} - \beta_{sec-40}$ ) et à 105°C ( $K_{int-sec-105} - \beta_{sec-105}$ ) à 28 jours et à 90 jours.....	63
Tableau 18 : Surface spécifique ( $S_{BET}$ ), volume des pores et diamètre moyen des pores à 28 jours.....	65



Tableau 19 : Le rapport des modules de Young dynamique et statique pour MGEO-avec-NaF et MCEMI en fonction de l'âge .....	68
Tableau 20 : Paramètres de modélisation pour prédire l'évolution du module de Young statique, la résistance en flexion et en compression du MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF .....	68
Tableau 21 : Les proportions de la pâte du géopolymère à base de métakaolin (Li et al. 2019) .....	71
Tableau 22 : Composition chimique de deux types de métakaolin étudiées par Li et al. ( 2017) .....	77
Tableau 23 : Les proportions de mélange de la pâte du laitier alcali-activé avec et sans métakaolin (Li et al. 2019).....	79
Tableau 24 : Influence de différents paramètres sur la déformation du fluage propre tiré de (Baron et Ollivier 1992 ; Atrushi 2003).....	81
Tableau 25 : Les proportions des géopolymères testés (Lee et al. 2018) .....	84
Tableau 26 : Les formulations des pâtes du géopolymère étudiées par Chen et al., (S. Chen et al. 2019) .....	85
Tableau 27 : Les trois pentes des différentes parties calculées à partir des courbes de retrait de dessiccation en fonction de la perte de masse du MCEMI (4x4x16 cm), MGEO-avec-NaF (4x4x16 cm et 20x17x7 cm) et MGEO-sans-NaF (4x4x16 cm).....	99
Tableau 28 : Synthèse des résultats de fluage pour MCEMI avec une mise en charge à 8, 28 et 90 jours, pour MGEO-avec-NaF avec une mise en charge à 5, 7, 28 jours et 1 an et pour MGEO-sans-NaF avec une mise en charge à 5 et 28 jours avec un chargement à 20% de la résistance à l'âge mise en charge .....	106
Tableau 29 : Récapitulatif des paramètres de modélisation de l'évolution du retrait endogène du MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF .....	107
Tableau 30 : Récapitulatif des paramètres de modélisation pour simuler l'évolution de fluage propre du MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF.....	108
Tableau 31 : Valeurs de $E_a$ tirées de la littérature pour différents géopolymères .....	115
Tableau 32 : La composition chimique du liant (Juhart et al. 2020) .....	116
Tableau 33 : La formulation du mortier de géopolymère (Juhart et al. 2020).....	116
Tableau 34 : Coefficient de dilatation thermique à différentes plages de température (Juhart et al. 2020) .....	116
Tableau 35 : Paramètres optimisés pour la réalisation des essais de type Hot Disk pour MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF .....	125
Tableau 36 : Capacité calorifique théorique et mesurée expérimentalement à 28 jours pour MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF .....	129
Tableau 37 : Paramètres du modèle de JCI et de Danish pour MCEMI et MGEO-avec-NaF .....	131
Tableau 38 : Paramètres du modèle multi-logistic pour MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF .....	133

Tableau 39 : Température maximale atteinte avec le temps correspondant pour MCEMI et MGEO-avec-NaF.....	134
Tableau 40 : Valeurs de $Q_{(\infty)}$ par méthode d'extrapolation pour les trois températures de cure .....	134
Tableau 41 : L'énergie d'activation $E_a$ de MCEMI et MGEO-avec-NaF déterminée par la méthode de superposition via des essais de calorimétrie semi-adiabatique et des essais mécaniques.....	135
Tableau 42 : Paramètres de calage pour les évolutions de résistance en compression à 10 et 30°C pour MCEMI et MGEO-avec-NaF.....	137
Figure 115 : Evolution de la température de MCEMI (A), MGEO-avec-NaF (B) et MGEO-sans-NaF (C) Tableau 43 : Coefficient de dilatation du MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF .....	140
Tableau 44 : Premier tableau récapitulatif des paramètres utilisés dans le modèle analytique pour MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF.....	149
Tableau 45 : Second tableau récapitulatif des paramètres utilisés dans le modèle analytique pour MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF.....	150
Tableau 46 : Propriétés du magnésium (Luo et al. 2021).....	153
Tableau 47 : Les proportions des mélanges de béton de géopolymère à base de cendres volantes (Wallah 2010).....	188
Tableau 48 : Les éprouvettes et les charges appliquées pour l'essai de fluage (Wallah 2010) .....	189
Tableau 49 : Synthèse des valeurs de conductivité et diffusivité thermique moyennes avec les écart-types moyens pour les trois cas d'étude pour MCEMI.....	200
Tableau 50 : Synthèse des valeurs de conductivité et diffusivité thermique moyennes avec les écart-types moyens pour les 3 cas d'étude pour MGEO-avec-NaF.....	200

# Chapitre I : Introduction générale

## I. Contexte et Problématique

Cette thèse de doctorat porte sur l'étude de la sensibilité à la fissuration de géopolymères. Le géopolymère est un liant sans ciment permettant de réduire les émissions de CO<sub>2</sub> de 50 à 80 % par rapport au ciment Portland (P. Duxson et al. 2007; J. L. Provis et Deventer 2009; McLellan et al. 2011). Il s'agit d'un matériau aluminosilicaté caractérisé par une faible teneur en calcium activé par une solution alcaline. Plusieurs des travaux de recherches (Davidovits 1991; Palomo et al., 1999 tiré de Benavent 2016; Duxson et al. 2007) ont montré que les géopolymères ont de bonnes propriétés mécaniques, notamment une résistance à la compression, une résistance à la flexion et une ténacité élevée. De plus, les géopolymères résistent également à différents environnements agressifs, tels que les attaques sulfatiques (Palomo et al., 1999 tiré de Benavent 2016), les attaques acides (Bakharev 2005) et la résistance au feu (Ana Fernández-Jiménez et al. 2008).

Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire s'inscrivent dans le cadre du projet DECIMAL - « DEscription phénoménologique de la Corrosion et son Impact sur la durabilité d'enrobés de déchets MAGnésiens dans des Liants hydrauliques » (AAP Andra soutenu par le programme d'Investissements d'Avenir). Ce projet est porté par le Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives (CEA-Saclay) et se fait en partenariat avec l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM), l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris – Chimie, Orano et l'Institut National des Sciences Appliquées de Rennes (INSA Rennes). Ce projet porte principalement sur le stockage des déchets nucléaires, en particulier des gaines des assemblages de combustibles de la filière UNGG (Uranium Naturel Graphite Gaz) en alliage de magnésium dans des matrices de géopolymère. Il a comme objectif de mieux comprendre le comportement de ces matrices en conditions de stockage, en particulier les phénomènes intervenant à l'interface entre les déchets de magnésium et le géopolymère. Généralement les déchets magnésiens peuvent réagir avec le milieu environnant (air humide, solution, couplage galvanique, etc.). Par conséquent, leur réactivité avec l'eau implique que le métal peut se corroder en entraînant simultanément un dégagement de dihydrogène. Un géopolymère avec un inhibiteur de corrosion a été proposé et formulé par le CEA selon la formulation suivante :  $1\text{Na}_2\text{O}-3,96\text{SiO}_2-1\text{Al}_2\text{O}_3-12,5\text{H}_2\text{O} + 1,25\text{M}$  de NaF. Ce géopolymère contient moins d'eau que la matrice à base de ciment Portland utilisée par la Grande-Bretagne pour le conditionnement des déchets en MgAl dit Magnox (Rooses et al. 2013; Lebouil et al. 2014; Cronin et Collier 2012). De plus, les mesures effectuées sur des échantillons et des colis prototypes, inactifs ou contenant des gaines radioactives (Hoch et al. 2010) ont montré un très faible dégagement d'hydrogène (0,2 L/colis.an). Il présente également une excellente tenue en température (jusqu'à 500°C) ainsi qu'à la radiolyse (microstructure conservée jusqu'à 10 MGy), une absence de lixiviation du magnésium par des eaux cimentaires -seuls les ions Na<sup>+</sup> sont lixiviés (Hoch et al. 2010). Dans cette matrice de géopolymère, la corrosion des déchets magnésiens serait donc plus lente, mais la question de l'intégrité du colis suite au risque de fissuration de la matrice se pose, d'une part, au jeune âge vu que ses déformations différées sont restreintes par les déchets, et d'autre part à long terme au regard de la formation de produits de corrosion expansifs générant des contraintes internes dans la matrice d'enrobage.

## II. Objectif et méthodologie

Dans cette thèse de doctorat, nous nous focaliserons sur l'étude de la sensibilité à la fissuration du géopolymère suite à la restriction de ses déformations différées par les déchets. Pour atteindre cet objectif, l'ensemble des propriétés du matériau qui affectent sa sensibilité à la fissuration ont été étudiées dans le cadre d'une large campagne expérimentale. Des simulations numériques ont ensuite été utilisées pour coupler ces propriétés afin d'évaluer la sensibilité à la fissuration. La méthodologie est présentée à la Figure 1. Pour mieux appréhender le comportement du géopolymère et l'effet de l'inhibiteur de corrosion, la campagne expérimentale a été élargie à un mortier à base de ciment Portland ayant le même volume de pâte et un géopolymère sans inhibiteur.

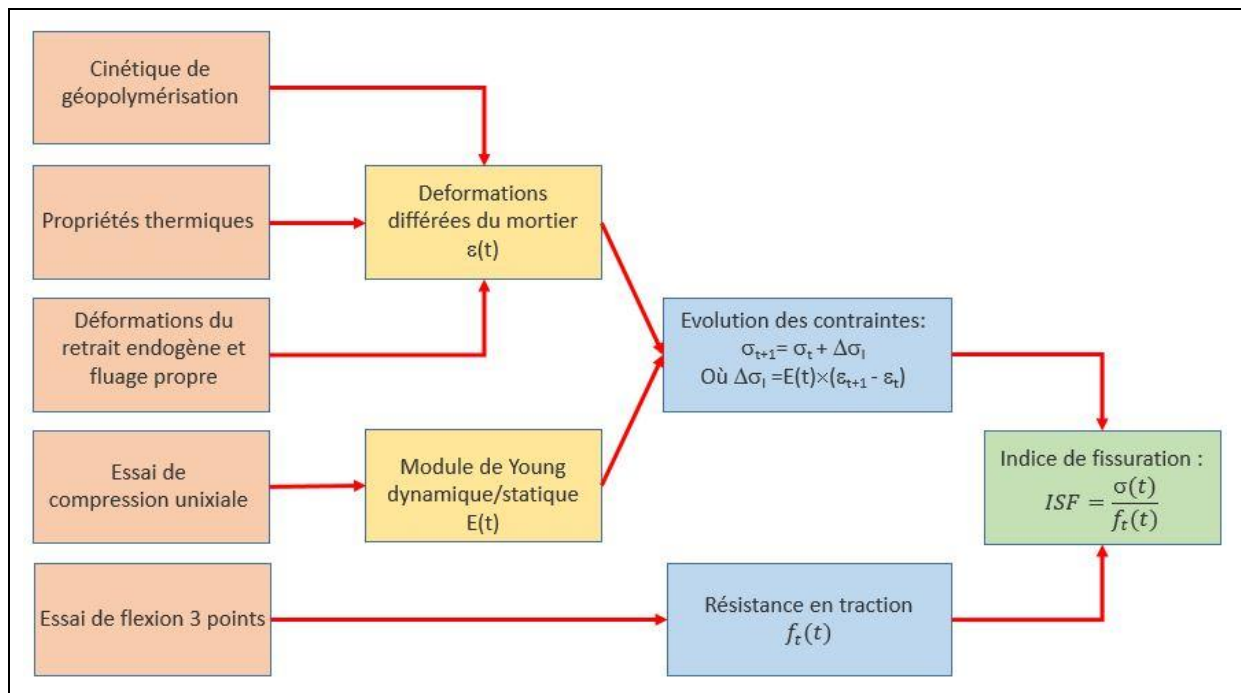


Figure 1 : Synthèse de la méthodologie proposée pour évaluer la sensibilité à la fissuration du géopolymère

## III. Structure de la thèse

La méthodologie générale pour atteindre cet objectif a été présentée à la Figure 1. Ce mémoire de doctorat est organisé en cinq chapitres. Chacun de ces chapitres débute par une synthèse bibliographique. Ensuite, les méthodes d'expérimentales utilisées sont présentées, ainsi que les résultats expérimentaux et la modélisation numérique associée. Leur contenu est brièvement décrit ci-dessous :

1. Le **Chapitre II** consiste en une étude sur la cinétique d'hydratation et de géopolymérisation des mortiers étudiés. Les essais mis en œuvre dans cette étude sont : les essais de calorimétries semi-adiabatique et isotherme, la mesure du temps de prise via une approche normative (essai Vicat) et des mesures ultrasons, de dissolution sélective, ainsi que des analyses thermiques (ATG/DTG).
2. Le **Chapitre III** présente la caractérisation des porosités et propriétés mécaniques. Dans cette étude, les campagnes expérimentales sont : la porosité accessible à l'eau, la perméabilité au gaz, l'adsorption-désorption à l'azote, les essais de résistance

mécanique (résistances en flexion et compression) et de modules de Young statique et dynamique.

3. Le **Chapitre IV** porte sur la caractérisation des déformations en condition endogène : retrait endogène et fluage propre en compression. Afin de mieux comprendre les mécanismes pilotant la déformation de retrait endogène du géopolymère, l'évolution de son humidité relative interne a été également mesurée.
4. Le **Chapitre V** étudie les propriétés thermiques du géopolymère telles que : la conduction thermique, la diffusivité thermique, la capacité thermique, l'énergie d'activation apparente et le coefficient de dilatation. Ces paramètres sont déterminés pour décrire l'évolution de la déformation thermique.
5. Le **Chapitre VI** couple l'ensemble de ces paramètres déterminés expérimentalement et caractérisant le comportement des matériaux afin d'évaluer leur sensibilité à la fissuration à l'aide d'un modèle numérique développé sur Matlab. En complément à ces simulations numériques, un essai de retrait restreint à l'anneau a également été réalisé afin de vérifier avec les résultats des simulations numériques.

L'étude expérimentale portant sur les propriétés du géopolymère a été effectuée au Laboratoire de Génie Civil et Génie Mécanique (LGCGM) à l'INSA Rennes. Les simulations numériques ont été réalisées à l'aide du modèle numérique développé par le Pr. F. Benboudjema de l'ENS Paris-Saclay.

L'étude est réalisée en condition endogène, c'est-à-dire sans échange d'humidité avec le milieu extérieur, afin de s'approcher des conditions réelles observées dans les fûts de stockage étanches et en acier inoxydable.

## IV. Matériaux et condition de cure

Les propriétés de trois mortiers sont étudiées dans ce travail de recherche : deux mortiers de géopolymère à base de métakaolin avec et sans inhibiteur de corrosion, et un mortier à base de ciment Portland. Dans la suite du document, ils seront nommés respectivement : MGEO-avec-NaF, MGEO-sans-NaF et MCEMI. Les constituants et les compositions sont décrits dans la suite du paragraphe.

Pour le géopolymère, la source aluminosilicatée utilisée est un métakaolin (Agical-M 1000) commercialisé par la société « IMERYS » (ANNEXE 1) avec une surface spécifique de 17 m<sup>2</sup>/g et une masse spécifique de 2,4 g/m<sup>3</sup>. La composition chimique du métakaolin est donnée au Tableau 1. La distribution granulométrique de la poudre de métakaolin (Figure 2(A)) a été mesurée par granulométrie laser CILAS par voies humide/sèche (intervalle de mesure : 0,04-2500 µm).

Tableau 1 : Composition chimique du métakaolin (Agical-M 1000) et du ciment Portland

Matériau	Chimique						
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>3</sub>	CaO + MgO	SO <sub>3</sub>
Métakaolin	55 %	40 %	0,8 %	1,4 %	1,5 %	0,3 %	-
Ciment Portland	20,8%	5,4 %	0,5 %	2,2 %	-	67 %	3,4 %

La formulation du géopolymère ( $1\text{Na}_2\text{O}-3,96\text{SiO}_2-1\text{Al}_2\text{O}_3-12,5\text{H}_2\text{O} + 1,25\text{M}$  de NaF) proposée par le CEA est donnée au Tableau 2. Le métakaolin est activé à l'aide d'une solution de silicate de sodium ( $\text{SiO}_2 = 27,5\%$  masse de la solution de silice +  $\text{Na}_2\text{O} = 8,3\%$  masse de la solution de silice +  $\text{H}_2\text{O} = 64,2\%$  masse de la solution de silice,  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,42$ ) et d'hydroxyde de sodium (4.81 M - pureté de  $> 98\%$ ). Afin d'assurer une bonne fluidité (Tableau 3), un rapport liquide/liant de 0,508 est assuré à l'aide d'une eau ultra-pure (conductivité =  $25,43 \mu\text{s}/\text{cm}$  à  $20^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 7,66$ ). Du fluorure de sodium (1,25 M) est ajouté comme inhibiteur de corrosion dans le mortier MGEO-avec-NaF. La solution doit être préparée un jour avant la gâchée, selon la procédure suivante :

- (1) Refroidissement de la solution de silice avec des glaçons durant 5 à 10 minutes, et maintien d'une agitation à l'aide d'un agitateur magnétique ou mécanique en fonction de la quantité de la solution ;
- (2) Ajout de l'eau ultra-pure, puis de l'hydroxyde de sodium et d'un couvercle ;
- (3) Après dilution de l'hydroxyde de sodium, agitation de la solution pendant 2 ou 3 heures pour assurer une bonne homogénéité ;
- (4) Ajout d'un inhibiteur de NaF deux ou trois heures avant la fabrication du mortier de géopolymère.

Le sable utilisé est un sable siliceux 0,315/1,6 de chez Fulchiron (Figure 2 (B)).

Tableau 2 : Composition et rapports massiques correspondent la formulation du MGEO-avec-NaF

$\text{SiO}_2/ \text{Al}_2\text{O}$	3,96
$\text{Na}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}$	1
$\text{H}_2\text{O}/ \text{Na}_2\text{O}$	12,5
$\text{H}_2\text{O}/ \text{SiO}_2$	3,15
$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0,25
Sable/liant	1,2
Eau/liant	0,508

Afin de valider la méthodologie adoptée et mieux appréhender le comportement du géopolymère, un mortier de référence à base de ciment Portland de Saint-Pierre-La-Cour. (CEM I-52,5 N) et nommé MCEMI est employé dans cette étude. La surface spécifique du ciment est égale à  $1,35 \text{ m}^2/\text{g}$  et sa composition chimique est donnée au Tableau 1. La distribution granulométrique du ciment a été mesurée par granulométrie laser CILAS (Figure 2(A)). La courbe granulométrique de la Figure 2(A) montre que le métakolin contient un peu plus d'éléments fins que le ciment- leurs D50% sont respectivement de  $8,5 \mu\text{m}$  et  $10,4 \mu\text{m}$ . MCEMI est formulé avec de l'eau de robinet (conductivité =  $558,9 \mu\text{s}/\text{cm}$  à  $25^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} = 8,06$ ) et un sable normalisé 0/2 (Figure 2(B)). Cette formulation présente le même volume de pâte et le même rapport Eau/Liant que le mortier MGEO-avec-NaF. Les caractéristiques des deux mortiers à l'état frais sont présentées dans le Tableau 3.

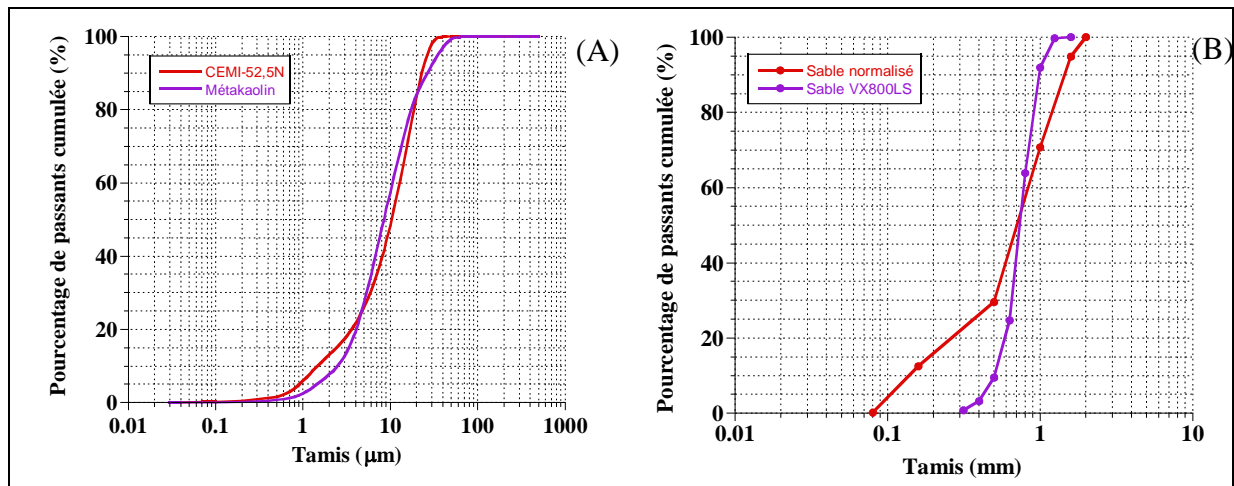


Figure 2 : Courbes granulométriques des liants (A) et des sables (B)

Tableau 3 : Caractéristique à l'état frais de MGEO-avec-NaF et MCEMI

Mortier	MGEO-avec-NaF	Ecart-type	MCEMI	Ecart-type
Air occlus (%)	3,4	0,7	2,2	0,1
Affaissement (cm)	14,3	0,1	12,5	0,95

Après le malaxage, le mortier est mis en place dans les moules et conservé en salle humide (Humidité Relative (H.R.) > 95 % - Température  $T = 20 \pm 2$  °C). Les moules sont couverts d'un film plastique pour limiter les échanges hydriques. Ensuite, les échantillons sont démoulés après 24 h, soumis à une cure en condition endogène et conservés à  $20 \pm 1$  °C jusqu'à la réalisation des essais. Pour assurer une cure en condition endogène, les éprouvettes sont protégées de la dessiccation par une combinaison de films alimentaires et de papiers d'aluminium adhésifs pour les essais mécaniques et une double couche de papiers d'aluminium adhésifs pour les essais de retrait et de fluage. L'obtention de condition endogène et son maintien sont vérifiés par un suivi régulier de la masse des éprouvettes.

## Chapitre II : Avancement des réactions chimiques

### I. Introduction

Ce chapitre sera consacré à l'étude de la cinétique de géopolymérisation du géopolymère étudié. La cinétique de géopolymérisation est l'un des paramètres qui affectent la sensibilité à la fissuration du géopolymère, car elle influence la porosité, les propriétés mécaniques et les déformations différées. Dans un premier temps, une synthèse bibliographique sera présentée, portant sur la définition d'un géopolymère et de ses matériaux constitutifs, le mécanisme de géopolymérisation, sa structure et la cinétique de la géopolymérisation des géopolymères à base de métakaolin. Ensuite, les méthodes expérimentales mises en œuvre pour caractériser l'avancement des réactions chimiques seront présentés, ainsi que et les résultats correspondants.

### II. Synthèse bibliographique

#### II.1 Définition d'un géopolymère

Les géopolymères ou les Polymères Inorganiques Aluminosilicatés (PIA) sont des matériaux synthétisés à partir d'aluminosilicates à faible teneur en calcium tels que les cendres volantes de classe F et le métakaolin (J. L. Provis et Deventer 2009). Ces matériaux sont activés à l'aide d'une solution alcaline : hydroxyde de sodium/potassium et/ou silicate de sodium/potassium.

La formule empirique générale des géopolymères est donnée par l'équation (1) :



Avec

- M : Le cation monovalent tel que sodium (Na), potassium (K) et césium (Cs)
- n : Le degré de polycondensation
- z : Le rapport Si/Al (généralement compris entre 1 et 3)
- w : Le nombre de molécules d'eau liée

La formulation des géopolymères est définie par ses rapports molaires : Si/Al, SiO<sub>2</sub>/M<sub>2</sub>O et H<sub>2</sub>O/M<sub>2</sub>O. Quand ils sont activés par une solution à base de silicate de sodium ou de potassium, ils sont appelés Na-Géopolymères et K-Géopolymères respectivement.

#### II.2 Matériaux constitutifs

Pour obtenir un géopolymère ayant les propriétés désirées, les rapports Si/Al, Si/M et eau/solide doivent être contrôlés. Ainsi, il est important de caractériser la source aluminosilicatée pour déterminer sa réactivité et estimer la quantité de silicates et d'aluminates ayant réagis. De plus, le mélange peut être optimisé en réglant le type et la quantité d'activateur ajouté.

##### A. Source aluminosilicatée

Trois types de source aluminosilicatée sont disponibles pour concevoir des géopolymères :

- Sous-produits industriels : cendres volantes de classe F, laitier de haut fourneau à faible teneur en calcium (Komnitsas et Zaharaki., 2007 tiré de J. L. Provis et Deventer 2009) ;



- Source aluminosilicatée naturelle : roches volcaniques et argiles non activées thermiquement (Mackenzie, 2000 tiré de J. L. Provis et Deventer 2009) ;
- Source aluminosilicatée activé : Métakaolin (De Weerd 2011).

Dans les paragraphes suivants, les caractéristiques principales des cendres volantes et des métakaolins seront détaillées, vu que la majorité des recherches ont été effectuées avec ce type de matériau.

### A.1 Cendres volantes

Les cendres volantes sont des particules non-combustibles entraînées par les fumées lors de la combustion du charbon pulvérisé dans les chaudières des centrales thermiques. Ce dernier est chauffé jusqu'à 1600 ° C (De Weerd 2011). Leur morphologie est sphérique (Figure 3) et le diamètre moyen compris entre 7- 12 µm (Luke, 2002 tiré de De Weerd 2011).

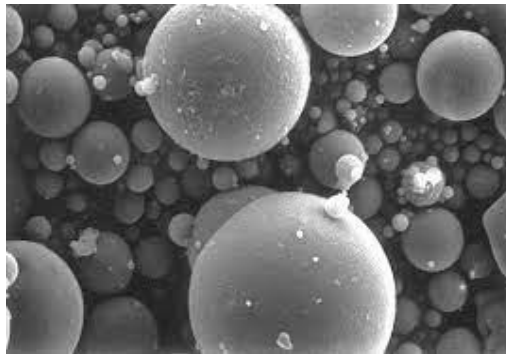


Figure 3 : Microstructure d'une cendre volante observée au microscope électronique à balayage (De Weerd 2011)

Les cendres volantes sont des matières premières intéressantes pour les géopolymères, tant du point de vue économique qu'environnemental. Néanmoins, il peut présenter une très grande hétérogénéité car il contient en général des impuretés en grande quantité et a donc une composition très variable d'un lot à l'autre, ce qui rend son étude difficile (J. Provis et al. 2009).

### A.2 Métakaolin

Le métakaolin ( $2\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ ) est un produit issu de la calcination d'une argile, la kaolinite ( $2\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) à des températures comprises entre 500 °C et 800 °C (Joseph Davidovits et Davidovics 1988 et Elimbi et al. 2011). Cette calcination induit une déshydroxylation (perte d'eau issue de la structure cristalline) de la kaolinite, menant à la transformation d'un produit cristallisé (peu réactif) en un produit amorphe et réactif.

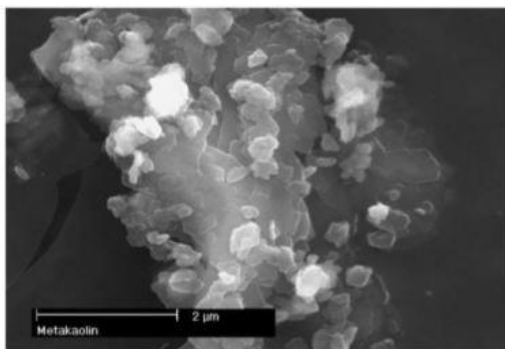


Figure 4 : Microstructure d'un métakaolin observée au microscope électronique à balayage (Stevenson et Sagoe-Cretnsil 2005)

Le métakaolin pur a souvent été utilisé comme matériau de référence pour étudier la réaction chimique du géopolymère. L'inconvénient du métakaolin est sa surface spécifique très élevée et la forme irrégulière de ses particules (Figure 4) entraînant une forte demande en eau et une sensibilité accrue aux échanges hydriques et donc à la fissuration liée au retrait de séchage (J. L. Provis et al. 2009)

### B. Activation alcaline

Outre une source d'aluminosilicatée, il faut également une activation alcaline pour produire un géopolymère. Les activations alcalines les plus couramment utilisées sont la solution d'hydroxydes alcalins et la solution de silicates alcalins. Elles seront détaillées ci-dessous.

#### B.1 La solution d'hydroxydes alcalins

Les solutions d'hydroxydes alcalins comme activateurs sont les hydroxydes de lithium (LiOH), de sodium (NaOH), de potassium (KOH), de rubidium (RbOH) et de caesium (CsOH) (J. L. Provis 2009). Dans la grande majorité des études, il s'agit de NaOH et KOH car elles sont largement disponibles. L'hydroxyde de sodium est moins cher que l'hydroxyde de potassium. Néanmoins, la solution de NaOH présente des inconvénients comparés à celle de KOH. Premièrement, la solubilité du NaOH dépend de la température (418 g/L à 0 °C et 1000g/L à 25 °C), donc le NaOH peut précipiter à faibles températures, alors que la solubilité de KOH varie en fonction de la température (Pickering 1893). Par exemple, sa solubilité est égale 970 g/L à 0 °C et 1210 g/L à 25 °C. Deuxièmement, la solution de NaOH est plus visqueuse que celle de KOH pour une même concentration entraînant une réduction des propriétés rhéologiques à l'état frais. Ces deux solutions engendrent la formation de structures cristallines de type zéolithe, et plus rapidement pour la solution à base de NaOH (Fernández-Jiménez et Palomo 2005; Criado et al. 2007).

Il est noté que ce type d'activation présente des inconvénients : risque de corrosion et dégagement de chaleur important. Par exemple la température d'une solution de 10M de NaOH peut monter jusqu'à 90 °C (De Weerd 2011). Par conséquent, l'activation via des silicates alcalins pourrait être préférable.

#### B.2 La solution de silicates alcalins

Les solutions de silicates alcalins consistent en un mélange de  $\text{Na}_2\text{O}$  ou  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Si}_2\text{O}$  et d'eau. Le pH de cette solution est d'environ 11 et 12 (De Weerd 2011).

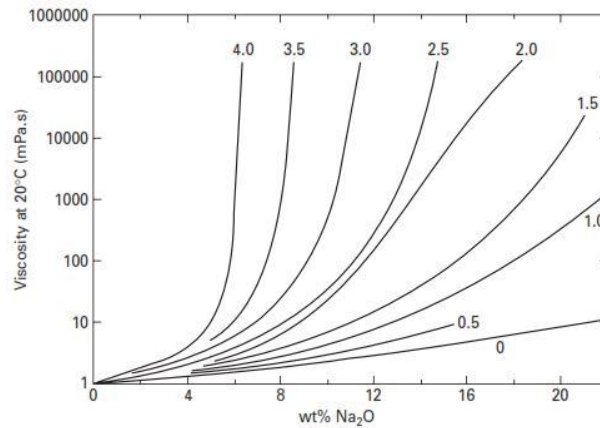


Figure 5 : La viscosité de la solution de silicate de sodium avec différents rapports  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  (J. L. Provis 2009)

D'après Provis (J. L. Provis 2009), la viscosité de la solution de silicates alcalins augmente avec le rapport Si/Na de la solution (Figure 5). De plus, moins de phases zéolithiques sont présentes lorsque des activations à base de silicates alcalins sont utilisées en comparaison à une activation à base d'hydroxydes alcalins. La teneur en zéolithe formée tend à diminuer avec l'augmentation du rapport  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  de l'activateur d'alcalin (Criado et al. 2007).

### II.3 Réactions de géopolymérisation

Les réactions chimiques pilotant la formation de géopolymères sont complexes et pas encore totalement comprises. Elles dépendent de plusieurs facteurs : la température et le temps de cure, la nature de la source aluminosilicatée, la concentration de la solution d'activation alcaline, le type du cation alcalin et le rapport liquide/solide.

Les principaux mécanismes pilotant la formation des géopolymères se caractérisant par une structure 3D sont les mécanismes de dissolution/polycondensation des aluminosilicates en solution. Cette suite de réactions s'appelle la géopolymérisation (Dimas, Giannopoulou, et Panias 2009).

D'après le modèle de Gluhhovsky (Gluhhovsky, 1959 tiré de Duxson et al. 2007), le processus se fait en trois étapes : (1) destruction-coagulation, (2) coagulation-condensation, (3) condensation-cristallisation. D'autres auteurs (Fernandez-Jiménez et al., 2005 ; J.L. Provis et al., 2005 et Van Deventer et al., 2006 tirés de Duxson et al. 2007) ont modifié et fait évoluer la théorie de Gluhhovsky en proposant quatre grandes étapes pour expliquer la géopolymérisation comme schématisées à la Figure 6 et décrites ci-après.

#### • Étape 1 - Dissolution/hydrolyse :

La dissolution de la source aluminosilicatée par la solution alcaline (consommation partielle d'eau) (Steins et al. 2012) produit une solution de monomères de silicates et d'aluminates ( $\text{Si-OH}$  et  $\text{Al-OH}$ ). Au cours du processus de dissolution, la concentration en  $\text{OH}^-$  dans la solution alcaline est responsable de la rupture des liaisons  $\text{Si-O-Si}$  et  $\text{Si-O-Al}$  dans la source d'aluminosilicatée. Ce processus s'appelle « hydrolyse alcaline » (De Weerd 2011).

#### • Étape 2 - La restructuration (formation d'oligomères) :

Un mélange complexe de silicates, d'aluminates et d'aluminosilicates se forme lors de cette étape. Les monomères s'attachent à d'autres monomères pour former des dimères, trimères jusqu'à la formation d'oligomères.

• **Étape 3 - Gélification :**

La dissolution des aluminosilicates amorphes est rapide à pH élevé, ce qui crée rapidement une solution d'aluminosilicates sursaturée. Il en résulte la formation d'un gel de type oligomère se condensant et formant un réseau. Le premier type de gel formé (gel 1 sur la Figure 6) est riche en aluminium. Ceci peut être dû à une concentration en aluminium plus élevée dans la solution pendant les premières heures, car les liaisons Al-O sont plus faibles que les liaisons Si-O de la source d'aluminosilicatée (Weng et Sagoe-Cretnsil 2007). Avec l'avancement de la réaction, les liaisons Si-O restant de la source initiale sont mises en solution, augmentant la concentration en silicium dans la phase de gel (gel 2 dans la Figure 6). Le réseau ainsi formé est un gel polymérique amorphe. Dans cette étape, l'eau qui a été consommée lors de la dissolution est libérée partiellement et réside dans les pores du gel (P. Duxson et al. 2007 ; Steins et al. 2012).

• **Étape 4 - Réorganisation et durcissement :**

Après la gélification, le système continue à se réarranger et à se réorganiser. Comme la connectivité du gel augmente (polymérisation), cela aboutit à la formation d'aluminosilicates tridimensionnels nommés géopolymères.

La géopolymérisation est donc une réaction de dissolution/polycondensation des aluminosilicates en solution.

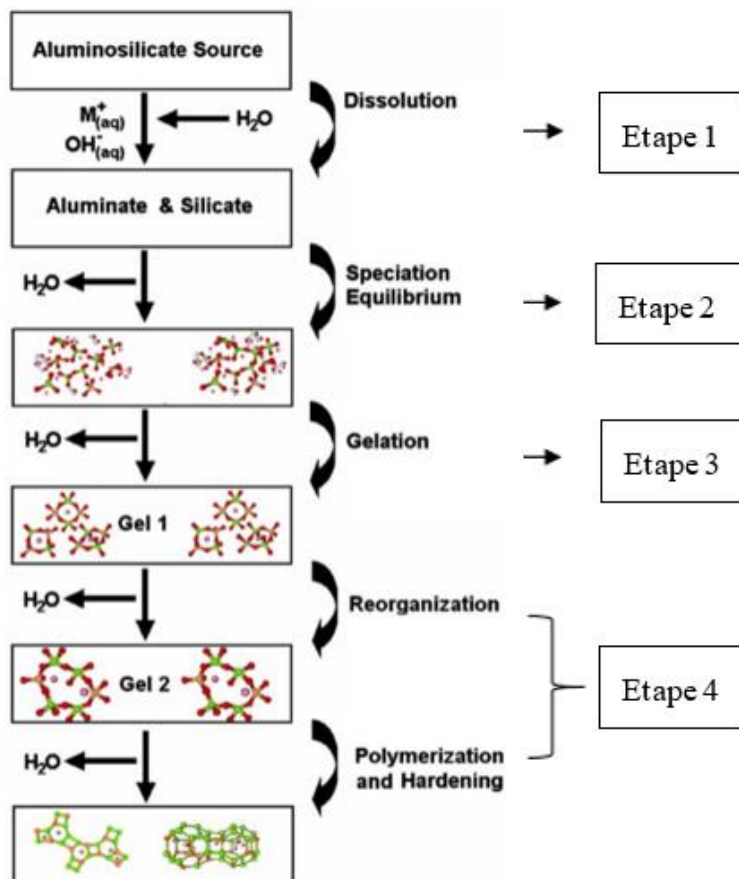


Figure 6: Modèle conceptuel pour la géopolymérisation (P. Duxson et al. 2007)

## II.4 Structure d'un géopolymère

Après la phase de géopolymérisation et de durcissement, le matériau présente sa structure finale. Le géopolymère est constitué d'un réseau tridimensionnel de tétraèdres  $\text{AlO}_4^-$  et  $\text{SiO}_4^-$  liés entre eux par des ponts d'oxygène. En général, les géopolymères sont des structures principalement amorphes qui sont difficiles à caractériser (J. Davidovits 1991), pouvant contenir des phases semicristallines ou polycristallines (Van Jaarsveld et Van Deventer 1999; Weng et Sagoe-Crentsil 2007). Le modèle de structure des géopolymères proposé par Rowles et al. (Rowles et al. 2007) à partir d'une étude RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) est présenté à la Figure 7. Dans ce modèle, le sodium est présenté sous une forme hydratée dans les cavités du géopolymère, mais également sous une forme moins hydratée comme compensateur de charge s'intégrant dans le réseau aluminosilicaté tridimensionnelle. Il peut intervenir en tant que formateur ou modificateur du réseau polymérique.

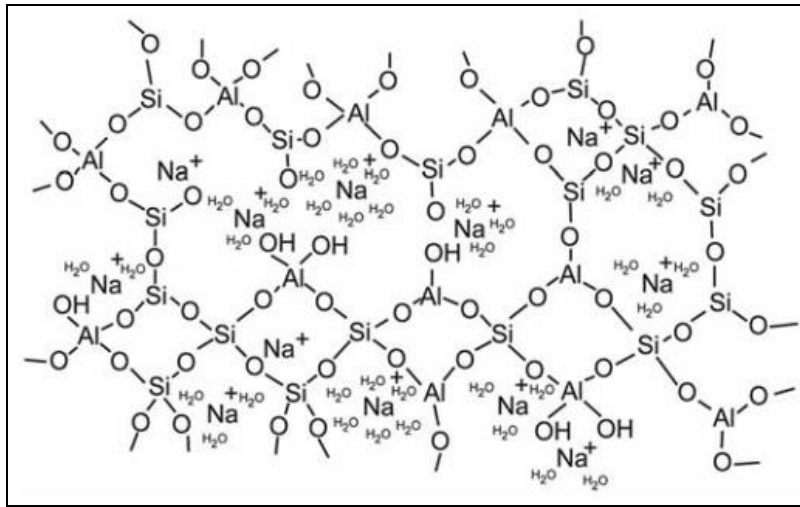


Figure 7: Structure d'un Na-géopolymère (Rowles et al. 2007)

## II.5 Cinétique de géopolymérisation

L'étude de la cinétique de la géopolymérisation nécessite l'utilisation de techniques analytiques capables de mesurer le degré d'augmentation des gels géopolymériques. Les principales techniques permettant de suivre la cinétique de formation du géopolymère sont : la calorimétrie isotherme (Granizo, Blanco-Varela, et Palomo 2000; Alonso et Palomo 2001), la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) (Peter Duxson et al. 2005; Bourlon 2010), la spectroscopie infrarouge (Rees et al., 2007 tiré de White et al. 2011); la rhéologie (Palomo et al. 2005), l'analyse de la fonction de distribution de paires aux rayons X (PDF) (White et al. 2011), la diffusion des rayons X en énergie (EDXRD) (John L. Provis et van Deventer 2007) et la modélisation empirique des réactions (J.L. Provis et al. 2005). D'après ces différentes études, les paramètres influençant la cinétique de géopolymérisation sont : la nature de la source aluminosilicatée et de l'activateur alcalin, le rapport Si/Al de l'alumino-silicate, la teneur en eau et la température de la cure. Les effets de ces différents paramètres sur la cinétique de géopolymérisation sont détaillés ci-après, en particulier pour les géopolymères à base de métakaolin.

### II.5.1 Influence de la nature et de la concentration de l'activateur alcalin

Dans les gels géopolymériques, le tétraèdre d'alumine ( $\text{AlO}_4^{5-}$ ) peut se substituer au tétraèdre de silicate ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ) dans la structure. Cependant, lorsqu'il est lié à quatre tétraèdres voisins, le tétraèdre aluminate possède une charge négative. Ainsi, il est associé à un cation alcalin pour satisfaire la neutralité électronique. Ces ions alcalins augmentent le pH de la solution et permettent une concentration d' $\text{OH}^-$  plus élevée.

Aupoil (2019) a étudié l'influence du type d'alcalins (potassium et sodium) sur la cinétique géopolymérisation à base de métakaolin via un essai de calorimètre isotherme. Il a montré que la nature du cation alcalin a une influence sur la vitesse de dissolution mais pas sur le taux de dissolution du métakaolin. La cinétique de formation est plus rapide avec le sodium (Na).

La concentration en activateur alcalin joue un rôle essentiel dans les réactions de géopolymérisation. Zhang et al. (Zhang et al. 2012) ont étudié l'influence de la concentration d'hydroxyde de sodium [6M-12M] pour un géopolymère à base de métakaolin ( $\text{Al/Si} = 1$  et  $\text{Na/Al} = [0,74 - 1,47]$ ). Les résultats sont présentés à la Figure 8. Lorsque la concentration en NaOH augmente, le degré de géopolymérisation final croît. La dissolution du métakaolin pour le géopolymère synthétisé à partir d'une solution d'hydroxyde est rapide en raison d'une valeur de pH élevée.

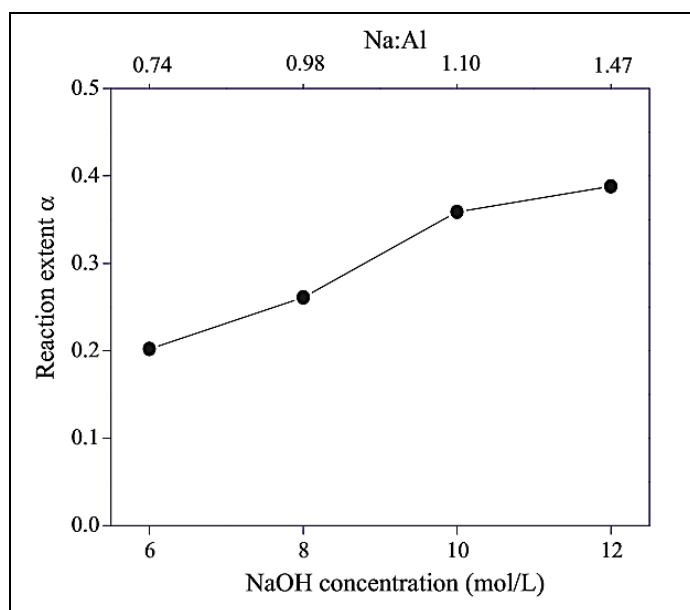


Figure 8 : Degré d'avancement de la polymérisation d'un géopolymère à base de métakaolin avec ses concentrations de NaOH variant de 6 M à 12 M à 25 °C

Néanmoins, le mécanisme et la cinétique de géopolymérisation sont très sensibles à la concentration en silicate. La solution d'activation à base de silicates alcalins contient de la silice amorphe et possède une valeur de pH plus faible, ce qui conduit à un ralentissement de la réaction. L'ajout d'espèces siliceuses dans la solution d'activation inhibe la formation de phases cristallisées dans le géopolymère au cours du temps (White et al. 2011).

### II.5.2 Influence de rapport Si/Al

Les liaisons Si-O-Si et Si-O-Al sont produites par la distribution des tétraèdres des silicates et des aluminates, tandis que les liaisons Al-O-Al ne se forment pas car elles sont énergiquement défavorables. Bourlon (2010) a observé l'influence du rapport Si/Al sur la cinétique de dissolution du métakaolin. Quatre formulations ont été étudiées avec un rapport Si/Al égal à 1,9 ; 2 ; 2,2 et 2,5 ( $\text{Na}/\text{Al} = 1$  et  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 15$ ). Il a suivi l'évolution des taux de consommation du métakaolin en cours de la géopolymérisation à partir de la spéciation des aluminiums de coordination IV par RMN MAS  $^{27}\text{Al}$ . Il est noté que plus le rapport Si/Al est élevé, plus la proportion de métakaolin restante est importante (Figure 9). Le rapport Si/Al influence aussi la cinétique de dissolution du métakaolin, plus il est élevé plus la cinétique est lente.

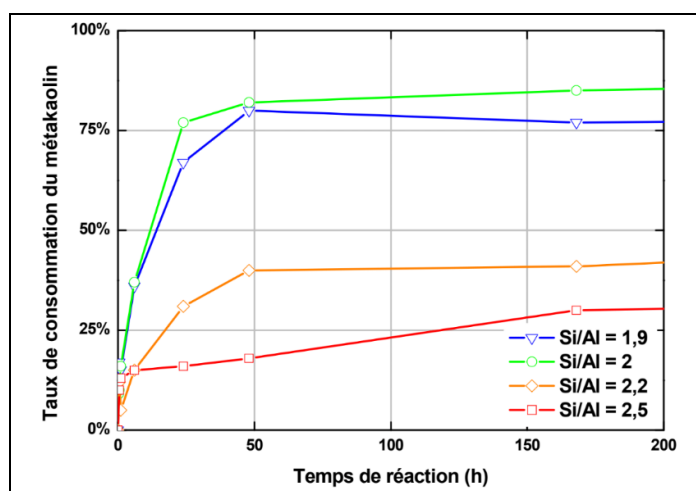


Figure 9 : Influence du rapport Si/Al sur l'évolution du taux de consommation du métakaolin en fonction du temps pour des géopolymères avec  $\text{Na}/\text{Al} = 1$  et  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 15$  à  $T = 40^\circ\text{C}$

### II.5.3 Influence de la teneur en eau

L'eau est un milieu réactionnel pour le processus de géopolymérisation. De plus, la quantité d'eau doit être suffisante pour assurer une bonne ouvrabilité au mélange. D'après Bourlon (2010), une augmentation du rapport  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  peut accélérer la dissolution du métakaolin mais ralentit la structuration du géopolymère. En effet, un excès d'eau peut entraîner une diminution des réactions entre les oligomères et ainsi ralentir la géopolymérisation (Barbosa et al. 2000).

### II.5.4 Influence de la température de cure

Selon Bourlon (2010), l'influence de la température a un impact important sur la cinétique de géopolymérisation, mais pas sur le taux de consommation du métakaolin. Plus la température est élevée, plus la cinétique de géopolymérisation est rapide.

## II.6 Résumé

Le géopolymère est un matériau formulé à partir d'une source aluminosilicatée amorphe à faible teneur en calcium. Il est activé par une solution alcaline. Le processus de géopolymérisation présente quatre grandes étapes : (1) Dissolution/hydrolyse de la source aluminosilicatée et formation de monomère en solution, (2) Restructuration et formation d'oligomères, (3) Gélification/Polycondensation des oligomères et (4) Réorganisation générant une densification du réseau solide et la formation du réseau poreux. La structure du

géopolymère est principalement amorphe, mais il peut contenir des phases zéolithiques cristallines. Les paramètres de formulation du géopolymère (sources aluminosilicatées et activateurs) affectent la cinétique de géopolymérisation. Les principales sources aluminosilicatées utilisées pour synthétiser le géopolymère sont les cendres volantes et le métakaolin. Pour les géopolymères à base de métakaolin – objet du présent travail de recherche, la cinétique de géopolymérisation accélère avec l'augmentation de la concentration d'hydroxyde alcalin en solution, permettant une formation plus rapide du réseau 3D de géopolymères. L'ajout d'espèces siliceuses dans la solution d'activation peut inhiber ou ralentir la formation de phases cristallines contenues dans le géopolymère au cours du temps. En outre, l'augmentation du rapport Si/Al ralentit la dissolution de la source aluminosilicatée et diminue son taux de consommation. Un excès d'eau peut également entraîner un ralentissement des réactions de géopolymérisation. Outre l'influence de la formulation du géopolymère, la température de cure affecte aussi la cinétique de formation du géopolymère. Plus la température est élevée, plus la cinétique de géopolymérisation est rapide. Néanmoins, aucune étude porte sur l'effet d'inhibiteur comme le fluorure de sodium (NaF) sur la formation de géopolymère à base de métakaolin. Dans la suite du chapitre, nous allons caractériser l'avancement des réactions de géopolymérisation/d'hydratation des mortiers par différentes techniques expérimentales pour avoir des informations sur cet avancement à différentes échéances (court, moyen et long terme). L'effet du fluorure de sodium sur la cinétique de géopolymérisation sera également étudié.

### III. Méthodes expérimentales

#### III.1 Calorimétrie

##### III.1.1 Calorimètre isotherme

L'essai du calorimètre isotherme permet de mesurer le flux de chaleur généré par un liant lors de son hydratation dans un environnement maintenu à température constante à 20 °C dans la présente étude. Cet essai a été réalisé à l'aide du calorimètre I-CAL 2000 HPC (Figure 10) qui est un calorimètre isotherme à 2 voies suivant les normes [ASTM C1679](#) et [ASTM C1702](#). Le volume de l'éprouvette testée est de 59 cm<sup>3</sup> et la référence est constituée d'éléments métalliques de même volume. Dans notre étude, la durée d'un essai est de 4 jours.

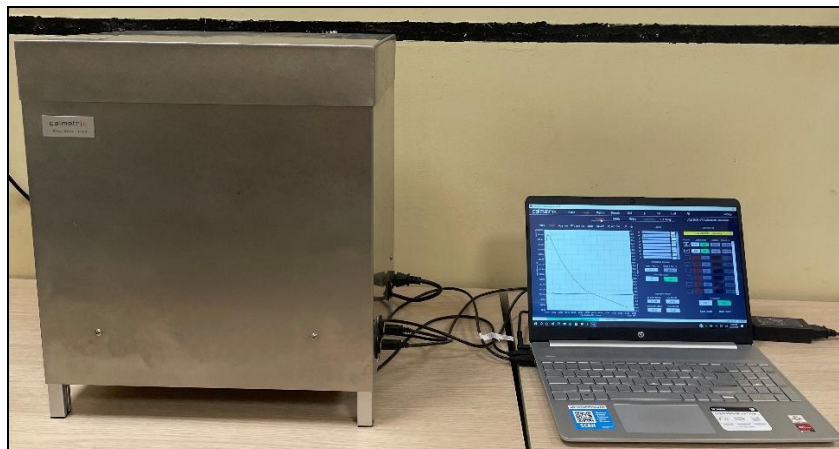


Figure 10 : Calorimètre isotherme (I-CAL 2000HPC).



### III.1.1 Calorimètre semi-adiabatique

L'essai de calorimètre semi-adiabatique, méthode dite de Langavant (NF EN 196-9), permet de déterminer leur chaleur d'hydratation cumulée des liants hydrauliques. Le principe de l'essai consiste à introduire le récipient contenant le mortier dès la fin de la gâchée dans le calorimètre et de suivre l'évolution de sa température à l'aide d'une sonde thermométrique à résistance de platine (Figure 11). L'évolution de la température est mesurée et comparée à celle d'une éprouvette de référence (mortier mature) placée également dans un calorimètre similaire, dit de référence. Les éprouvettes testées sont des éprouvettes cylindriques de 8,5 cm de diamètre et de 11,5 cm de hauteur. Les mesures sont réalisées dans une salle régulée à  $20 \pm 1$  °C. La durée des essais est de 14 jours.

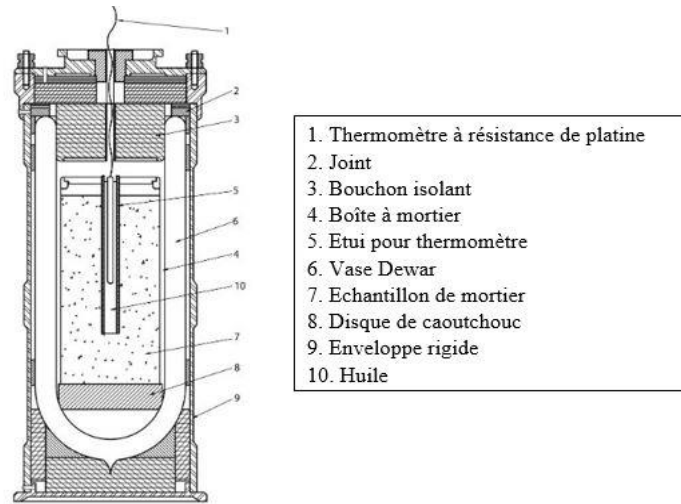


Figure 11 : Calorimètre semi-adiabatique (NF EN 196-9)

La chaleur cumulée d'hydratation  $Q$  (Joule par grammes de liant) à l'instant  $t$  est calculée avec l'équation (2) :

$$Q(t) = \frac{C_{tot}}{m_{liant}} \theta_i + \frac{1}{m_{liant}} \sum_{i=1}^{i=n} \bar{\alpha}_i \times \bar{\theta}_i \times \Delta t_i \quad (2)$$

$$C_{tot} = C_{liant} m_{liant} + 0,8m_{sable} + 3,8m_{liquide} + 0,5m_{boîte} + \mu \quad (3)$$

$$\bar{\alpha}_i = 62,9 + 0,065\bar{\theta}_i \quad (4)$$

$$\bar{\theta}_i = \frac{\theta_i + \theta_{(i-1)}}{2} \quad (5)$$

$$C_p = \frac{C_{tot}}{V} \quad (6)$$

$$C_{tot} = C_{liant} m_{liant} + 0,8m_{sable} + 3,8m_{liquide} \quad (7)$$

Avec :

$C_{tot}$  : Capacité thermique massique totale du calorimètre (J/°C)

$\mu$  : Capacité thermique du calorimètre vide, coefficient obtenu par étalonnage du calorimètre (J/°C)

$C_{liant}$  : Capacité calorifique massique du liant (J/g°C), où le liant peut être le ciment ou le métakaolin avec la partie solide de la solution d'activation

$\bar{\alpha}_i$  : Coefficients obtenus par étalonnage du calorimètre (J/h/°C)

$\bar{\theta}_i$  : Différence de température entre le calorimètre d'essai et le calorimètre de référence, entre les instants  $t_{i-1}$  et  $t_i$  (°C)

V : le volume total de mortier (m<sup>3</sup>)

Les valeurs de ces différents paramètres sont données au tableau 4 et la valeur de capacité calorifique théorique  $C_{P\_théorique}$  est déterminée à l'aide de l'équation (6) avec les valeurs données au Tableau 4.

Tableau 4 : Les valeurs utilisées pour obtenir la valeur capacité théorique du MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF

Mortier	MCEMI	MGEO-avec-NaF	MGEO-sans-NaF
$C_{liant}$ (J/g/°C)	0,8 (NF EN 196-9)	1,006 (Michot et al. 2008)	
$C_{liquide}$ (J/g/°C)	3,8 (NF EN 196-9)		
$C_{sable}$ (J/g/°C)	0,8 (NF EN 196-9)		
$C_{boite}$ (J/g/°C)	0,5 (NF EN 196-9)		
$m_{liant}$ (g)	516,3	487,4	463,5
$m_{liquide}$ (g)	262,5	247,8	242,1
$m_{sable}$ (g)	584,7	584,4	564,6
$m_{boite}$ (g)	142,9	143,8	141,9
$\mu$ (J/°C)	673		
$C_{P\_théorique}$ (J/°C)	2622,65	2644,28	2583,13

### III.2 Temps de prise

Le temps de prise des mortiers a été déterminé via une méthode normative à l'aide de l'appareil Vicat et via une mesure d'ultrasons à l'aide de l'un appareil vikasonic. Ces deux méthodes sont détaillées ci-après.

#### III.2.1 Méthode normative

Pour déterminer les temps de début et de fin de prise, un appareil Vicat (NF EN 480-2) (Figure 12) a été utilisé. Il s'agit d'enfoncer une aiguille dans le mortier sous un poids de  $1000 \pm 2$  grammes. Le temps mesuré entre le moment du contact eau-liant et le moment où



### III.3 Dissolution sélective

La méthode de dissolution sélective a été adoptée pour déterminer le degré de réaction du métakaolin en se basant sur le travail de A. Fernández-Jiménez et al. (2006), ayant développé une méthode pour déterminer le degré de réaction des cendres volantes dans les géopolymères à base de cendres volantes. Au cours de cette procédure, les produits de géopolymérisation (y compris les zéolites) sont dissous sauf les cendres volantes anhydres. Selon Benedetto et al. (tiré de Garcia-Diaz 1995), le métakaolin n'est également pas dissous par l'acide chlorhydrique utilisé dans cette méthode.

Avant l'essai, les géopolymères sont broyés en poudre à un diamètre (D) inférieur à 63 µm et conservés sous vide dans un dessiccateur pendant 24 heures. Ensuite, 1 gramme de poudre est mélangé avec 200 mL de HCl (1:20) à température ambiante pendant 3 heures. Après 3 heures d'agitation, les suspensions sont filtrées avec un papier sans cendres (D du passant = 8 µm et combustion totale du papier à la température (T) de 1000 °C) et placées dans des récipients pesés au préalable. Puis, les échantillons sont séchés dans un four à 105 °C pendant 1 jour, puis calcinés à la température de 1000 °C. Les échantillons sont alors refroidis à température ambiante et pesés à nouveau. Le degré de réaction du métakaolin ( $\alpha$ ) est obtenu avec l'équation (8) :

$$\alpha = 100\% - \%IR \quad (8)$$

$$\%IR = \frac{m_{IR}}{m} \times 100\% \quad (9)$$

Avec

$\%IR$  : Le pourcentage de résidu insoluble de poudre calciné à T = 1000 °C (%)

$m_{IR}$  : La masse de poudre après calcination à T = 1000 °C (g)

$m$  : La masse initiale de poudre (g)

Etant donnée la présence d'un résidu lors de la réalisation de l'essai de dissolution sur une poudre de métakaolin anhydre, les équations (8) et (9) ont été modifiées comme indiqué dans les équations (10) et (11) :

$$\alpha^* = 100\% - \%IR^* \quad (10)$$

$$\%IR^* = \frac{m_{IR}}{m} \times 100\% - \%m_{mk,anhydre} \quad (11)$$

Avec

$\alpha^*$  : Le degré de réaction du métakaolin corrigé (%)

$\%IR^*$  : Le pourcentage de résidu insoluble de poudre calcinée à T = 1000 °C corrigé (%)

$\%m_{mk,anhydre}$  : Le pourcentage de résidu du métakaolin anhydre (%)

Pour chaque échéance d'essais, la procédure a été répétée trois fois.

### III.4 Analyse thermique (ATG/DTG)

L'Analyse ThermoGravimétrique (ATG) des mortiers a été effectuée à l'aide d'un appareil METTLE TOLEDO (Figure 14). Les échantillons sont testés à différents âges : 7, 14, 28, 90

jours et 1 an. Avant essai, les éprouvettes (4 cm de diamètre × 6 cm de hauteur) sont séchées dans un four à 105 °C pendant 24 heures avant l'essai. Après prélèvement de matière en leur cœur (pour éviter les zones carbonatées), ils sont broyés en poudre ( $D < 80 \mu\text{m}$ ). La quantité de matière testée est comprise entre 33 et 55 mg. Les mesures ont été réalisées entre 25 °C et 1000 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min. Notons qu'un palier à 105 °C est réalisé pendant 20 minutes pour limiter la présence d'eau libre lors de la montée en température.



Figure 14 : Appareil METTLER TOLEDO

## IV. Résultats

Dans cette partie, l'avancement des réactions chimiques des trois mortiers étudiés est caractérisé à court, moyen et long terme à l'aide des différentes techniques expérimentales présentées en amont.

### IV.1 Avancement des réactions chimiques à court terme

La cinétique d'hydratation/de géopolymérisation des premiers jours ( $< 3$  jours) est étudiée via des mesures de calorimétrie isotherme et de temps de prise. Leurs résultats sont présentés ci-après.

#### IV.1.1 Essai de calorimétrie isotherme

Les suivis de flux de chaleur et les résultats de chaleur cumulée via un essai de calorimétrie isotherme pour les trois compositions étudiées sont montrés aux Figure 15 et Figure 16 respectivement. Le flux de chaleur du MCEMI présente trois pics : un premier pic à environ 10,5 min (pic instantané), un deuxième à environ 10 heures 40 min et un troisième à 14 heures 30 min. Cette observation est similaire à celle faite par Stephant qui a étudié l'hydratation d'une pâte de ciment Portland (CEMI I 52,5 N) (Stephant 2015). Selon Hewlett et Liska (2019), le 1<sup>er</sup> pic du flux chaleur est due à l'hydratation précoce du  $\text{C}_3\text{S}$  et  $\text{C}_3\text{A}$ , le 2<sup>ème</sup> pic est du à la formation de C-S-H et de portlandite ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) et le 3<sup>ème</sup> pic à la formation de l'ettringite (AFt). MGEO-avec-NaF ne présente que deux pics de flux de chaleur : un premier pic à environ 10 min et un deuxième à environ 30 heures. Ce dernier est très faible par rapport à celui du MCEMI (Figure 15). Selon la littérature (Idrissi 2016), le deuxième pic peut être lié à la phase de polycondensation du géopolymère. A la Figure 16, on constate après quelques heures que MGEO-avec-NaF émet une plus faible de chaleur cumulée par rapport à celle du MCEMI. Elle vaut respectivement 190 J/g et 290 J/g à 48 h. De plus, sa cinétique est plus lente que celle du MCEMI. Ainsi, le géopolymère étudié est un

matériau dont les réactions chimiques sont moins exothermiques que celles observées pour un mortier formulé à base d'un ciment classique. Ces observations sont également valables pour MGEO-sans-NaF dont les courbes de flux de chaleur (Figure 15) et de chaleur cumulée (Figure 16) sont quasi-similaires à celles du MGEO-avec-NaF. Cela signifie que la présence de NaF a peu d'influence sur la chaleur cumulée du géopolymère à court terme.

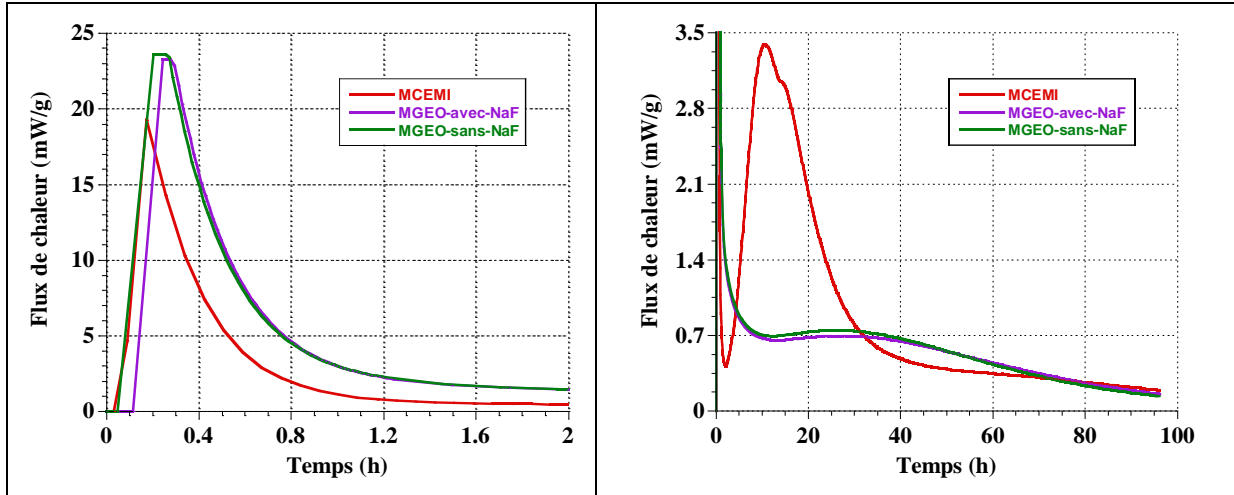


Figure 15 : Evolution du flux de chaleur des réactions d'hydratation/de géopolymérisation du MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF obtenu par calorimétrie isotherme à 20 °C

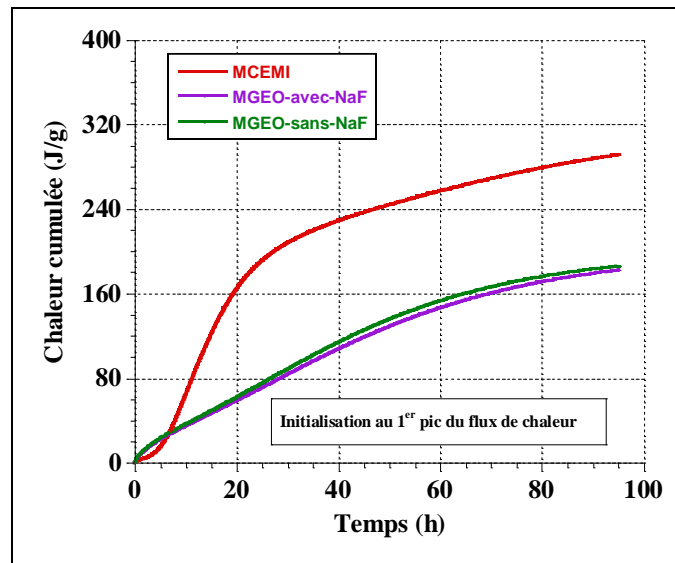


Figure 16 : Chaleur cumulée dégagée par les réactions d'hydratation/de géopolymérisation après l'initialisation au 1<sup>er</sup> pic du flux de chaleur pour MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF

A partir de ces résultats, un avancement de la réaction d'hydratation/de la géopolymérisation est calculée à l'aide de l'équation (12) :

$$\xi(t) = \frac{Q(t)}{Q_\infty} \quad (12)$$

Avec

$Q(t)$  : La chaleur cumulée à l'instant  $t$  (J/g)

$Q_\infty$  : La chaleur cumulée à l'infini déterminée par extrapolation de la courbe chaleur cumulée en fonction de  $1/\text{temps}$  comme montré à la Figure 17.

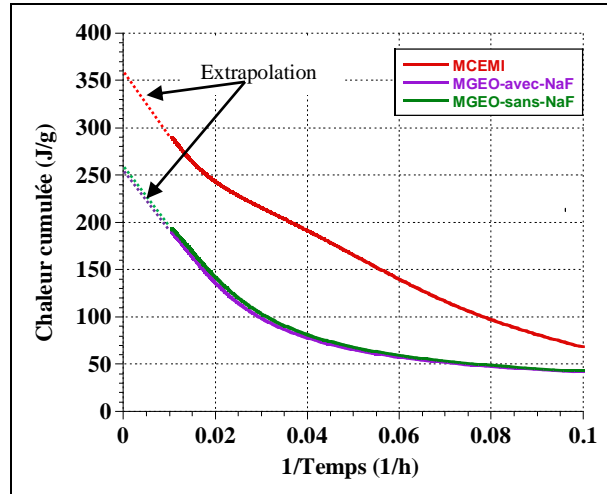


Figure 17 : L'extrapolation des courbes de chaleur cumulée en fonction de  $1/\text{temps}$  du MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF sur base des essais de calorimétrie isotherme. Sur base de la Figure 17, les chaleurs cumulées à l'infini du MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF valent respectivement 360 J/g, 255 J/g et 260 J/g. A l'aide de l'équation (12), le degré d'avancement de la réaction d'hydratation/de géopolymérisation de MGEO-avec-NaF, MGEO-sans-NaF et MCEMI est déterminé et illustré à la Figure 18. Au cours des cinq premières heures, on observe que l'avancement de la réaction du MGEO-avec-NaF évolue plus rapidement que celui du MCEMI. Ensuite, son évolution ralentit et est plus faible que celui du MCEMI. Elle vaut respectivement 0,52 et 0,67 à 48 h. D'ailleurs, l'avancement de la réaction du MGEO-sans-NaF présente la même tendance que celui de MGEO-avec-NaF. Ainsi à court terme, NaF n'a pas l'influence sur l'avancement des réactions du géopolymère.

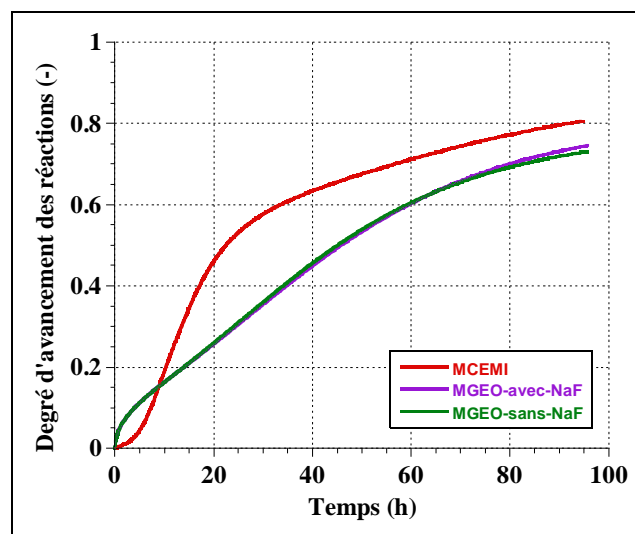


Figure 18 : Degré d'avancement de la réaction d'hydratation/de géopolymérisation de MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-avec-NaF via des essais de calorimètre isotherme

### IV.1.1 Temps de prise

Les temps de début et de fin de prise du MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF déterminé à l'aide de l'appareil Vicat sont reportés dans le Tableau 5. Les temps de début de prise et fin de prise du MCEMI sont respectivement 4 h 31 min et 7 h 56 min. Pour MGEO-avec-NaF, ils valent 23 h 50 min et 29 h 01 min. Le temps de prise de MGEO-avec-NaF est plus lent que celui du MCEMI. Ces résultats sont en accord avec la courbe de degré d'hydratation dans le §IV.1.1 (Figure 18).

Tableau 5 : Les temps de début et de fin de prise du MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF via les essais Vicat (NF EN 480-2) et vicasonic

Méthode	Début de prise				Fin de prise			
	Vicat		Vicasonic		Vicat		Vicasonic	
	Temps	$\xi(-)$	Temps	$\xi(-)$	Temps	$\xi(-)$	Temps	$\xi(-)$
MCEMI	4 h 31 ± 2 min	0,034	4 h	0,028	7 h 56 ± 20 min	0,109	9 h	0,155
MGEO-avec-NaF	23 h 50 ± 20 min	0,294	23 h	0,288	29 h 01 ± 20 min	0,345	30 h	0,355
MGEO-sans-NaF	21 h 26	0,273	19 h	0,248	24 h 22	0,303	23 h	0,289

Tableau 6 : Rapports massiques de la formulation de la pâte de géopolymère à base de métakaolin étudié par Mo et al. (2014) et du MGEO-avec-NaF

	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Géopolymère étudié par Mo et al. (2014)	3,3	0,9	9,5
MGEO-avec-NaF	3,96	1	12,5

Nous allons comparer ces résultats à ceux de (Mo et al. 2014). Ces auteurs ont étudié le temps de prise de la pâte de géopolymère à base de métakaolin via l'essai Vicat selon la norme ASTM C 191-01. Ce géopolymère a été activé par une solution à base de silicate de sodium et d'hydroxyde de sodium - sans inhibiteur de corrosion - avec des rapports massiques comme donnés dans le Tableau 6. Ils ont trouvé que le temps de début de prise est de 953 min (= 15 h 52), et le temps de fin de prise de 1336 min (= 22 h 15). Ces temps de prise sont plus courts que ceux du MGEO-avec-NaF. Notons que les rapports massiques du géopolymère étudié dans la présente étude (Tableau 6) sont plus élevés que ceux de la pâte de géopolymère étudiée par Mo et al. (2014). Or, l'accroissement de ces rapports peut ralentir la cinétique de géopolymérisation comme montré par Bourlon (2010). Pour MGEO-sans-NaF, les temps de début et de fin de prise valent respectivement environ 21 h 26 min et 24 h 22 min (Tableau



5). Il apparaît que la prise de MGEO-avec-NaF est plus longue que celle de MGEO-sans-NaF. Ainsi, l'inhibiteur de NaF ralentit la cinétique de géopolymérisation au très jeune âge. Par contre, cet effet n'est pas observé avec les courbes de flux de chaleur (Figure 15) en calorimétrie isotherme, ce qui montre que les deux compositions (MGEO-avec/sans-NaF) présentent un comportement quasi-similaire. Cela peut être lié à la différence entre les deux méthodes, la calorimétrie isotherme étant basée sur la chaleur dégagée par les réactions chimiques et l'essai Vicat étant un essai mécanique basé sur la vitesse de parcours d'une onde ultrason.

Étant donné la durée de l'essai de prise sur le MGEO, certains paramètres d'essai peuvent affecter la mesure : température de conservation, limitation du séchage de la surface supérieur par l'ajout d'eau, par exemple. Ainsi, une mesure de suivi de la prise par mesures ultrasons (Figure 13) a été mise en œuvre. Cette technique permet de maintenir des conditions de conservation proche des conditions endogènes. Dans cette méthode, le temps de début et de fin de prise correspondent aux points d'inflexion de courbe de vitesse de propagation comme proposé par Robeyst et al (2009).

Afin de déterminer les points d'inflexion, l'évolution de vitesse de propagation a été simulée à l'aide du modèle multi-logistic proposé par Robeyst et al (2009) dont la relation est donnée à l'équation (13).

$$V = \sum \frac{V_i}{1 + \exp\left(\frac{t - t_i}{dt}\right)} + C \quad (13)$$

Avec

$$i = 1 ; 2 ; 3$$

$V_i$ ,  $t_i$ ,  $dt_i$  et  $C$  sont des paramètres du modèle qu'on détermine en appliquant la méthode des moindres carrés à l'aide d'un solveur de feuille de calcul.

Pour les mortiers étudiés, 10 paramètres sont calés sur les résultats expérimentaux afin de minimiser les écarts entre les courbes du modèle et les courbes expérimentales via la méthode des moindres carrés. Les paramètres sont donnés au Tableau 7 et les courbes du modèle à la Figure 19.

Pour MCEMI, le début et la fin de prise sont égales à environ 4 h et 9 h. Pour MGEO-avec-NaF, le début et la fin de prise valent environ 23 h et 30 h respectivement. On a noté que la courbe expérimentale de la vitesse de propagation obtenue via l'essai vicasonic est un peu fluctuante durant 20 premières heures. Durant cette période, le géopolymère est dans un état fluide/plastique avec des bulles d'air, ce qui rend plus difficile la propagation des ondes ultrasonores (Trtnik 2014). Il en résulte un écart moyen plus important entre les courbes expérimentale et simulée pour les géopolymères (Tableau 7). Pour cette raison, la détermination du temps de prise du géopolymère peut être légèrement affectée. Les temps de début et de fin de prise du MGEO-sans-NaF valent respectivement environ 19 h et 23 h (Tableau 5). Il y a donc un décalage de deux heures et d'une heure avec les résultats de la mesure Vicat.

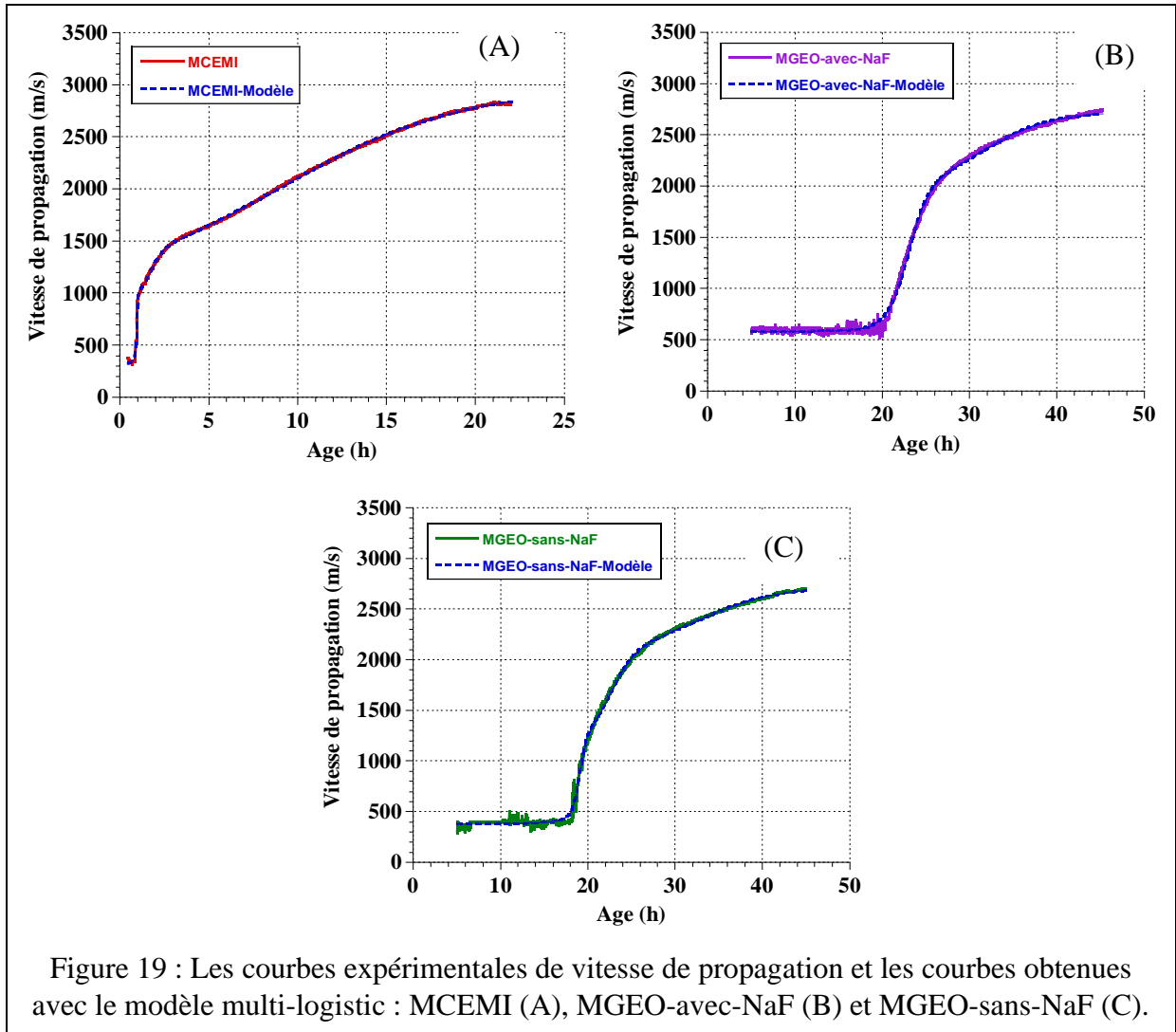


Figure 19 : Les courbes expérimentales de vitesse de propagation et les courbes obtenues avec le modèle multi-logistic : MCEMI (A), MGEO-avec-NaF (B) et MGEO-sans-NaF (C).

Tableau 7 : Récapitulatif des paramètres de modélisation de la vitesse de propagation via le modèle de multi-logistic pour MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF

Modèle de multi-logistic	MCEMI	MGEO-avec-NaF	MGEO-sans-NaF
V1	1946,2	731,5	672,2
V2	621,6	216,5	754,5
V3	415,5	1409	923,2
t1	9	31,7	32,7
t2	1	1,5	19,1
t3	1,7	23	22,5
dt1	5,1	3,7	4,6
dt2	0	0,2	0,4
dt3	0,4	1,2	1,5
C	0	364	377,7
Ecart-moyen entre les courbes expérimentale et simulée (J/g)	5,38	16,76	12,64

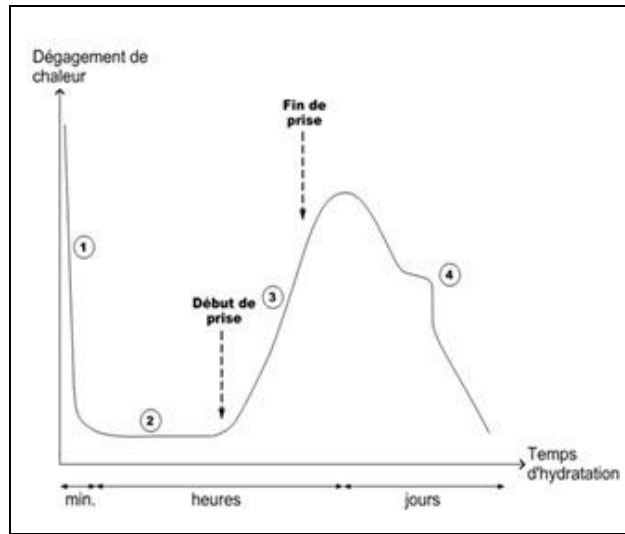


Figure 20 : Mécanismes d'hydratation d'un ciment Portland (Samson 2006)

Les résultats du MCEMI ont également été comparés à ceux obtenus par calorimétrie isotherme. Sur la Figure 21, le début et la fin de prise via vicasonic sont positionnés sur les courbes de flux de chaleur. On constate que les temps de début et fin de prise pour MCEMI sont en accord avec les périodes indiqués dans la littérature. Selon Samson (2006), le temps de début de prise est situé à la fin de la période dormante quand la solution interstitielle est saturée en ions et présente un pH élevé (Figure 20). Alors que le temps de fin de prise se trouve dans la fin de la période d'accélération se caractérisant par une augmentation du flux de chaleur. Cette comparaison a également été faite sur les compositions de géopolymère (Figure 134 à l'ANNEXE 2). Comme l'allure des flux de chaleur ne présente pas un second pic de chaleur important (Figure 15), il est difficile d'avoir une correspondance entre les temps de début et fin de prise des MGEOS et les périodes indiqués précédemment pour le flux de chaleur des matériaux cimentaires.

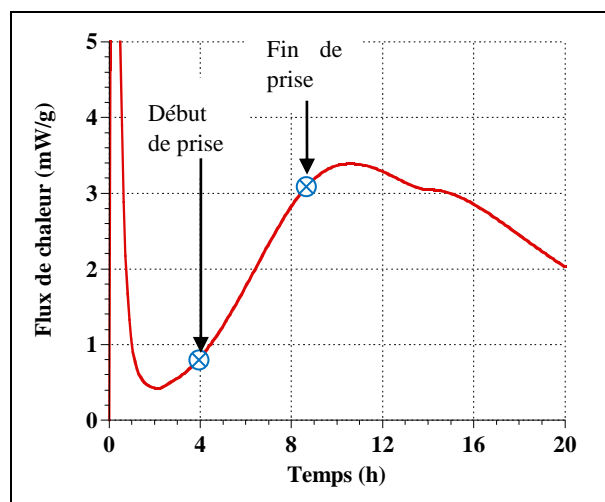


Figure 21 : Indication du début et de la fin de prise obtenus par les mesures ultrasons sur les courbes de flux de chaleur pour MCEMI

Les résultats obtenus par les deux techniques de mesure (vicat & vicasonic) nous montrent clairement que la prise des mortiers de géopolymère est nettement plus lente que pour un mortier à base de ciment Portland et que l'ajout d'un inhibiteur de corrosion de type NaF accroît encore cet écart.

## IV.2 La cinétique des réactions chimiques à moyen terme

Pour caractériser la cinétique des réactions chimiques à moyen terme (1<sup>ère</sup> semaine), des essais de calorimètre semi-adiabatique ont été réalisés. La Figure 22 montre l'évolution de la température du MGEO-avec-NaF pour deux essais de calorimétrie semi-adiabatique dont la température initiale est respectivement égale à 20,5 °C et 22,8 °C pour le premier essai et le deuxième essai. La température maximale lors du premier essai est égale 53 °C à 17 h et lors du deuxième essai, elle est égale à 55 °C à 14 h 30. L'écart de 2 °C observé est principalement dû à la température initiale. On observe donc une bonne répétabilité de l'évolution de la température.

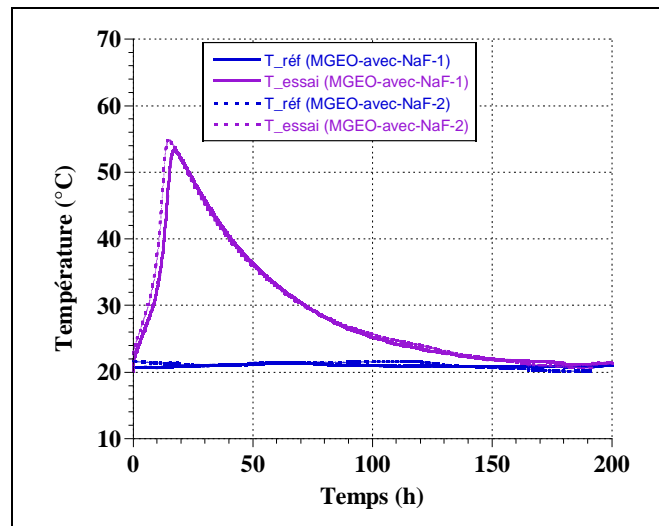


Figure 22 : Evolution de la température du MGEO-avec-NaF lors de deux essais de calorimètre semi-adiabatique

L'évolution de la température moyenne du MGEO-avec-NaF est comparée à celle du MCEMI à la Figure 23 (A). On observe que la température maximale du MCEMI (71,3 °C) est nettement plus élevée que celle du MGEO-avec-NaF (53,6 °C). La géopolymérisation présente une réaction exothermique plus faible que l'hydratation du ciment comme cela a déjà été constaté au cours des 3<sup>iers</sup> jours en condition isotherme (§IV.1.1). Sur base de ces résultats et de l'équation (2), l'évolution de la chaleur cumulée est déterminée et représentée à la Figure 23 (B). Sa valeur finale est nettement supérieure pour MCEMI (375,89 J/g) en comparaison celle obtenue pour MGEO-avec-NaF (215,26 J/g). Sa cinétique est également plus lente ce qui est conforme avec les résultats de calorimètre isotherme (§IV.1.1). Cependant, MGEO-avec-NaF atteint rapidement sa valeur maximale c-à-d à 25 heures. Sur base des résultats de calorimétrie, il apparaît que les mortiers de géopolymère semble moins problématique en cas de restriction du retrait thermique au jeune âge.

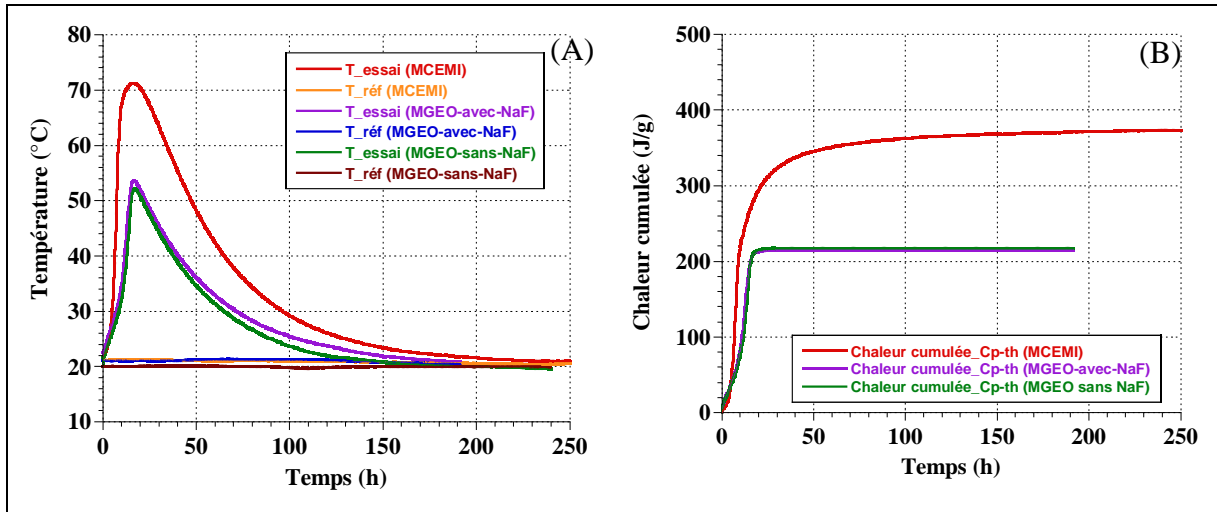


Figure 23 : Evolution de la température (A) et de la chaleur cumulée (B) du MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF en condition semi-adiabatique à 20 °C

De plus, l'évolution de la température et la chaleur du MGEO-sans-NaF sont également présentés dans la Figure 23. On constate que la température maximale du MGEO-avec-NaF vaut 53,6 °C (Figure 23 (A)), ce qui est 1 °C plus élevée que celle du MGEO-sans-NaF. Cet écart est principalement dû à l'écart entre les températures initiales :  $T_{\text{initiale, MGEO-avec-NaF}} = 21,65 \text{ °C}$  et  $T_{\text{initiale, MGEO-sans-NaF}} = 20,8 \text{ °C}$ . Ainsi, les évolutions de la température du MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF sont similaires. D'ailleurs, la courbe de chaleur cumulée représentée à la Figure 23 (B) est similaire pour les deux géopolymères étudiés comme cela a été observé en condition isotherme (Figure 16). Notons que le calcul de la chaleur cumulée nécessite de connaître la valeur de capacité calorifique. Le calcul dont le résultat est donné à la Figure 23 (B) se base sur les valeurs théoriques de  $C_p$  calculées à l'aide de l'équation (3) et les valeurs du Tableau 4. Ce calcul sera ultérieurement affiné grâce à la détermination expérimentale des propriétés thermiques de ces matériaux (Chapitre V) vu que ces résultats expérimentaux seront utilisés pour simuler l'effet du comportement thermique sur la sensibilité à la fissuration des mortiers (Chapitre VI).

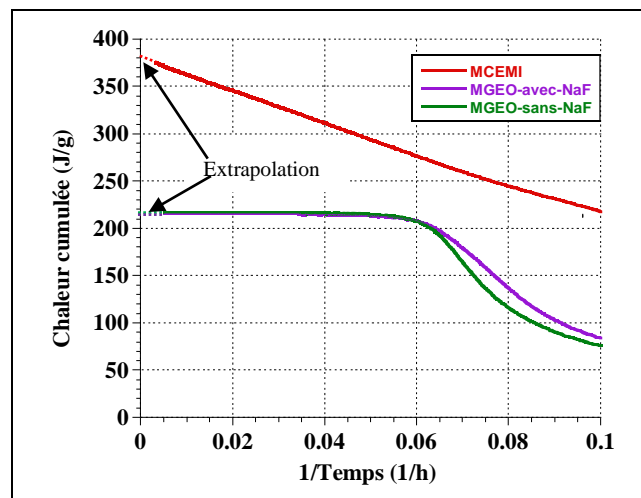


Figure 24 : L'extrapolation de la courbe chaleur cumulée en fonction de 1/temps du MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF via essai de calorimétrie semi-adiabatique

La chaleur cumulée à l'infinie ( $Q_{\infty}$ ) du MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF a à nouveau été déterminée par extrapolation de la courbe chaleur cumulée en fonction de  $1/\text{temps}$  (Figure 24). Elle est égale à 385 J/g pour MCEMI, tandis que pour MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF, elle vaut respectivement 215 J/g et 217 J/g. On note que ces valeurs sont différentes de celles obtenues en condition isotherme. Pour MCEMI, la chaleur cumulée à l'infinie ( $Q_{\infty}$ ) obtenue dans cette partie est plus importante que celle obtenue en condition isotherme ( $Q_{\infty} = 360$  J/g, §IV.1.1). Cette différence peut être liée au fait que la chaleur cumulée en condition isotherme est calculé après initialisation du flux de chaleur à son 1<sup>er</sup> pic, ce qui peut légèrement diminuer la valeur de chaleur cumulée à l'infinie. Par contre, les chaleurs cumulées à l'infinie de MGEO obtenues via essai calorimètre semi-adiabatique sont inférieures à celles obtenues en condition isotherme ( $Q_{\infty, \text{MGEO-avec-NaF}} = 255$  J/g et  $Q_{\infty, \text{MGEO-sans-NaF}} = 260$  J/g §IV.1.1 ). Cela peut s'expliquer par l'allure des courbes de chaleur cumulée en fonction de  $1/\text{temps}$  (Figure 17) qui ne présentent pas de plateau en condition isotherme comme cela est le cas en condition semi-adiabatique (Figure 24), ce qui peut générer une surestimation de la valeur de la chaleur cumulée à l'infinie. Sur base de ces valeurs, un degré d'avancement de la réaction d'hydratation/de géopolymérisation est calculé à l'aide de l'équation (12) et présenté à la Figure 25. On constate que le degré d'avancement des réactions des géopolymères atteint rapidement sa valeur maximale c-à-d à 25 heures. Or, la microstructure du matériau continue d'évoluer au-delà. Il en est de même pour le mortier à base de ciment Portland au-delà de 7 jours. Notons que la variation de température n'évolue plus après de 7 jours (Figure 23), donc cette technique ne permet pas de déterminer la géopolymérisation/l'hydratation au-delà de 7 jours. Au vu des limites temporelles des essais de calorimétrie pour suivre l'avancement des réactions chimiques au-delà de plusieurs jours, des mesures complémentaires ont été réalisées à l'aide de mesures ATG au jeune âge et à long terme (§IV.3.1).

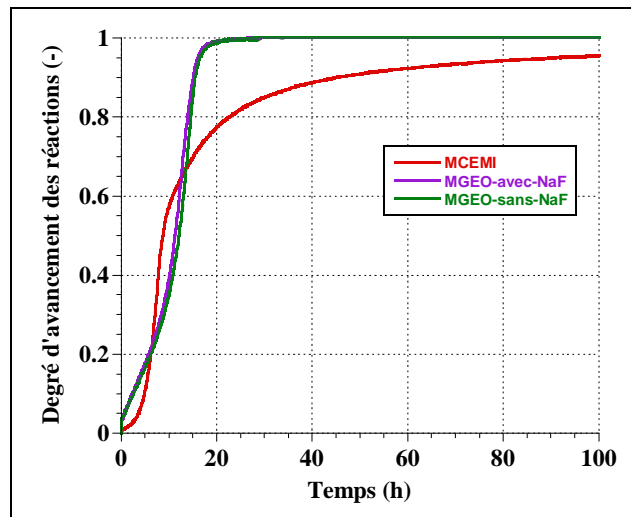


Figure 25 : L'évolution du degré d'avancement de la réaction de MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF via essai de calorimètre semi-adiabatique

### IV.3 La cinétique des réactions chimiques à long terme

La cinétique des réactions chimiques à long terme ( $\geq 3$  jours) est étudiée via des mesures d'analyse thermogravimétrique et de dissolution sélective. Leurs résultats sont présentés ci-après.

#### IV.3.1 Analyse thermogravimétrique

L'Analyse ThermoGravimétrique (ATG) nous permet de suivre l'évolution de la teneur en eau chimiquement liée, dont l'eau hydroxylique contenue dans les nanopores du gel. Pour les matériaux cimentaires, ce paramètre peut être utilisé pour déterminer le degré d'avancement de la réaction d'hydratation (Gutteridge et Dalziel 1990). Lors de la formation du géopolymère, l'eau est consommée pendant la dissolution de la source d'aluminosilicate et puis, est partiellement libérée et réside en partie dans les pores du gel (Duxson et al. 2007 ; Steins et al. 2012).

Les courbes de perte de masse et leur dérivée (DTG) sont présentées à la Figure 26 pour MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF à 7, 28, 90 jours et 1 an. Les courbes ont été initialisées à 105°C.

Chaque courbe DTG du MCEMI (Figure 26 (A)) présente quatre pics :

- les deux premiers pics situés entre [105 °C – 415 °C] correspondent majoritairement à la déshydratation de C-S-H
- un troisième pic correspondant à la dissolution de la portlandite ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) dans l'intervalle [415 °C – 540 °C] ;
- un quatrième pic entre [605 °C – 715 °C] représentant la décarbonatation du carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) (Olivier 2016).

Alors que les courbes DTG du MGEO-avec-NaF au-delà de la température 105 °C (Figure 26 (B)) ne présentent qu'un seul pic endothermique à une température comprise entre 105 °C et 300 °C qui correspond à la perte de masse de l'eau libre dans les pores (Duxson et al. 2007). Notons que la perte de masse dans cet intervalle est presque égale à 80 % -par rapport de la perte de masse totale- pour tous les âges testés ce qui est en accord avec les résultats trouvés dans la littérature (Duxson et al. 2007; Künzel et al. 2012; S. Park et Pour-Ghaz 2018). Les courbes DTG du MGEO présentent donc deux phases : évaporation de l'eau libre des pores à une température inférieure à 300 °C et libération de l'eau par condensation/polymérisation à une température supérieure à 300 °C (Duxson et al. 2006). Généralement, le départ de l'eau chimiquement liée se produit sur une plage de température comprise entre 105 °C et 1000 °C (Mounanga 2003), en déduisant la perte de masse liée à la décarbonatation (entre 605 et 715 °C). Par contre, l'eau chimiquement liée pour le géopolymère est calculée à partir de la température  $T = 300$  °C, étant donné que la déshydroxylation du gel du géopolymère nécessite des températures plus élevées (Duxson et al. 2006).

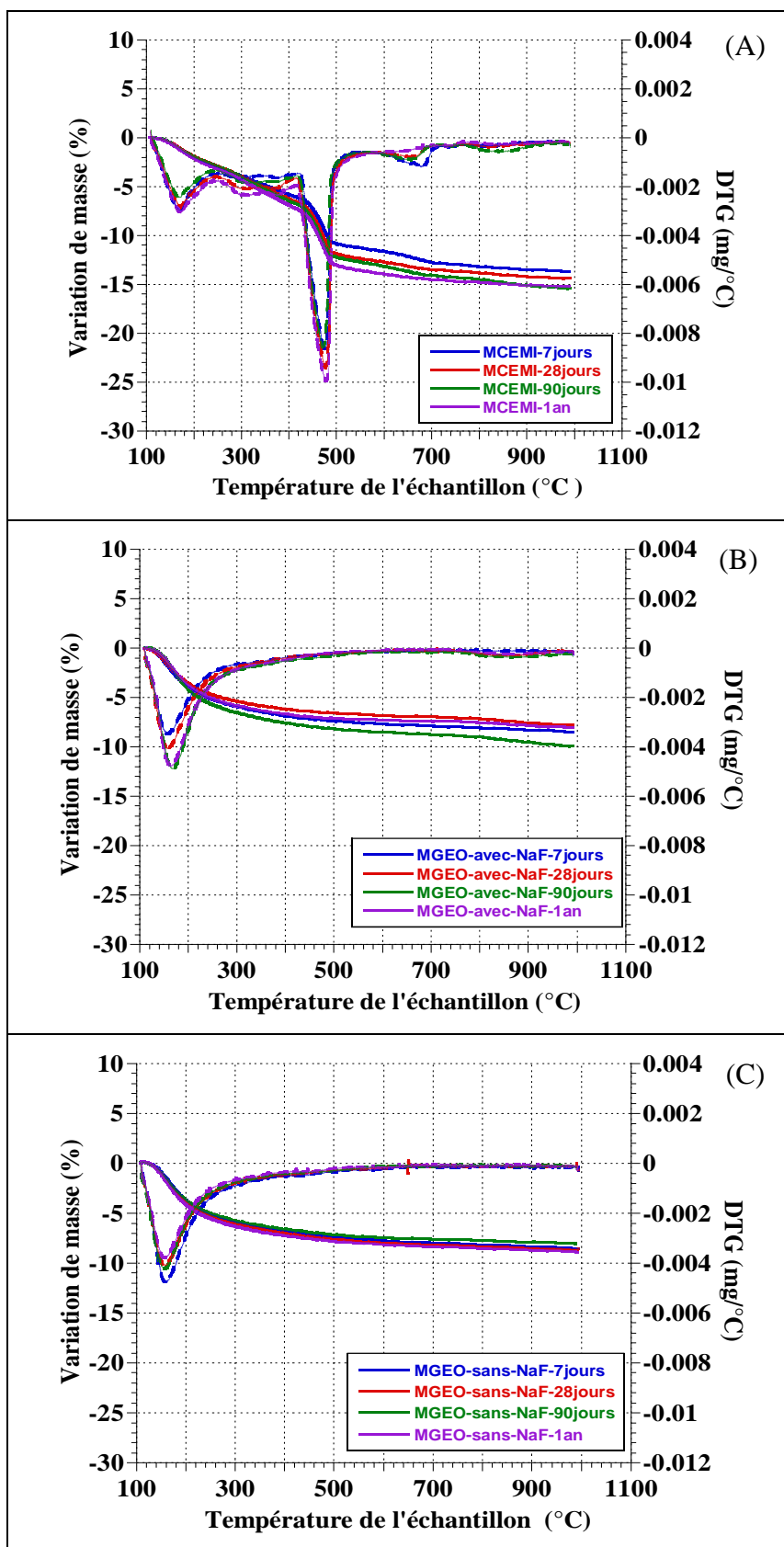


Figure 26 : Les courbes de perte de masse (en ligne continue) et leur dérivée (en pointillé) pour MCEMI (A), MGEO-avec-NaF (B) et MGEO-sans-NaF (C) à l'âge de 7, 28, 90 jours et 1 an



La teneur en eau chimiquement liée ( $\% w_{el}$ ) pour MCEMI et MGEO est calculée respectivement à l'aide des équations (14) et (15) :

$$\% w_{el,MCEMI}(t) = \frac{|\Delta m_{105^{\circ}C-1000^{\circ}C}| - |\Delta m_{605^{\circ}C-715^{\circ}C}|}{m_c} \times 100 \quad (14)$$

$$\% w_{el,MGEO}(t) = \frac{|\Delta m_{300^{\circ}C-1000^{\circ}C}|}{m_c} \times 100 \quad (15)$$

$$m_c = \frac{m_{éch}}{1 + E/L} \quad (16)$$

Avec

$\Delta m_{105^{\circ}C-1000^{\circ}C}$  : La perte de masse de MCEMI entre 105 et 1000 °C (mg)

$\Delta m_{605^{\circ}C-715^{\circ}C}$  : La perte de masse de MCEMI entre 605 et 715 °C (mg)

$\Delta m_{300^{\circ}C-1000^{\circ}C}$  : La perte de masse de MGEO entre 300 et 1000 °C (mg)

$m_c$  : La masse initiale de liant anhydre (mg) -Notons qu'il est possible qu'il y ait encore du sable dans l'échantillon même s'il a été tamisé

$m_{éch}$  : La masse initiale d'échantillon (MCEMI ou MGEO) (mg)

E/L : Le rapport massique de l'eau sur le liant égal à 0,508

A l'aide des équations (14) et (15), la teneur en eau chimiquement liée du MCEMI et MGEO-avec-NaF a été déterminée à 7, 28, 90 jours et 1 an. Les résultats sont donnés aux Tableau 8 (A) et (B), ainsi que celle pour MGEO-sans-NaF au Tableau 8 (C).

On observe que la teneur en eau chimiquement liée du MCEMI (Tableau 8 (A)) augmente au cours du temps suite à l'hydratation du ciment Portland pour atteindre une valeur de 51,1% à 1 an. Pour MGEO-avec-NaF, la teneur en eau chimiquement liée est nettement plus faible (8,2% à 1 an) et varie peu au cours du temps. On observe une légère diminution en fonction de l'âge, sauf à 90 jours. Cela est probablement le résultat d'une plus grande quantité d'eau incorporée dans le matériau sous forme d'eau physiquement liée dans les phases zéolitiques au jeune âge (Duxson et al. 2006).

Tableau 8 : La teneur en eau chimiquement liée du MCEMI (A), MGEO-avec-NaF (B) et MGEO-sans-NaF (C) à 7, 28, 90 jours et 1 an

Ages testés	(A) MCEMI				
	$m_{éch}$ (mg)	$\Delta m_{105^{\circ}C-1000^{\circ}C}$ (%)	$\Delta m_{605^{\circ}C-715^{\circ}C}$ (%)	$m_c$ (mg)	$\% w_{el,MCEMI}(t)$ (%)
7 J	50,66	13,7	1,3	33,60	36,9
28 J	52,19 ± 0,02	14,4 ± 0,1	0,9 ± 0,01	34,61 ± 0,01	38,98 ± 0,33
90 J	44,18	15,6	1,1	29,3	49,49
1 an	41,20	15,3	0,7	27,32	53,44

Ages testés	(B) MGEO-avec-NaF					
	$m_{éch}$ (mg)	$\Delta m_{105^{\circ}C-1000^{\circ}C}$ (%)	$\Delta m_{300^{\circ}C-1000^{\circ}C}$ (%)	$\Delta m_{605^{\circ}C-715^{\circ}C}$ (%)	$m_c$ (mg)	$\% w_{el,MGEO-avec-NaF}(t)$ (%)
7 J	31,4 ± 2,4	8,5 ± 0,2	2,7 ± 0,3	0,2 ± 0,01	20,8 ± 1,6	13 ± 2,6
28 J	40,6 ± 1,3	7,8 ± 0,04	2,6 ± 0,04	0,2 ± 0,03	26,9 ± 0,9	9,5 ± 0,46
90 J	38,2 ± 2,7	9,9 ± 0,3	3,6 ± 0,4	0,3 ± 0,1	25,4 ± 1,8	14 ± 2,5
1 an	43 ± 0,4	8 ± 0,1	2,3 ± 0,02	0,1 ± 0,1	28,5 ± 0,2	8,2 ± 0,01

Ages testés	(C) MGEO-sans-NaF					
	$m_{éch}$ (mg)	$\Delta m_{105^{\circ}C-1000^{\circ}C}$ (%)	$\Delta m_{300^{\circ}C-1000^{\circ}C}$ (%)	$\Delta m_{605^{\circ}C-715^{\circ}C}$ (%)	$m_c$ (mg)	$\% w_{el,MGEO-sans-NaF}(t)$ (%)
7 J	41,8 ± 2,9	8,5 ± 0,4	2,8 ± 0,3	0,2 ± 0,04	27,7 ± 1,9	10,1 ± 1,8
28 J	35,6	9,3	2,8	0,3	23,6	10
90 J	38	8	2,4	0,19	25,20	9,6
1 an	30,9 ± 0,7	8,6 ± 0,4	2,6 ± 0,2	0,2 ± 0,03	20,5 ± 0,1	12,7 ± 1

Le MGEO-sans-NaF présente des courbes ayant la même allure que celles du MGEO-avec-NaF (Figure 26 (B) et (C)). Une comparaison de la perte de masse (par rapport de la perte de masse totale ( $\Delta m / m$ )) des deux compositions à 7 jours et 1 an est également présentée à la Figure 27. On constate que les deux compositions présentent le même taux de déshydratation à court terme (7 jours) et à long terme (1an). De plus, leur teneur en eau chimiquement liée (Tableau 8 (B) et (C)) est assez proche. Il en ressort que le NaF n'a pas un impact significatif sur la cinétique de géopolymérisation.

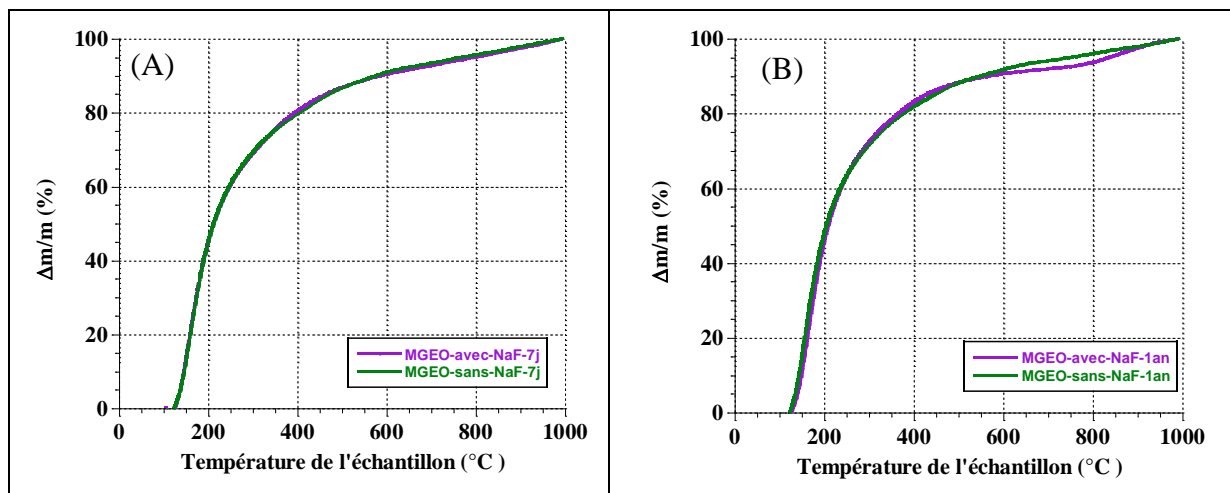


Figure 27 : La comparaison des pertes de masse de MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF à (A) 7 jours et (B) 1 an

Notons que les pertes de masse entre 105 °C- 1000 °C du MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF (Tableau 8 (B) et (C)) sont moins importantes que celles du MCEMI pour tous les âges. Il en résulte que le MGEO présente une excellente stabilité thermique par rapport au mortier à base de ciments classique qui a confirmé avec la littérature (J. L. Provis et Deventer 2009).

Concernant la formation du gel de géopolymère à base de métakaolin, l'eau joue donc principalement un rôle de milieu réactionnel. Cela signifie que le géopolymère à base de métakolin n'est pas hydraté (S. Park et Pour-Ghaz 2018). Ainsi, la détermination le degré de géopolymérisation du MGEO ne peut pas être quantifié avec cette méthode. Une autre technique expérimentale a donc été mise en œuvre. Il s'agit de la dissolution sélective.

#### IV.3.2 Dissolution sélective

Etant donné que l'essai d'ATG, technique utilisée classiquement pour déterminer le degré d'avancement de la réaction d'hydratation à long terme pour les matériaux cimentaires, ne permet pas de quantifier le degré de géopolymérisation du MGEO, la méthode de dissolution sélective a été mise en œuvre. Cette méthode nous permet de quantifier le degré de géopolymérisation via la dissolution des produits issus des réactions de géopolymérisation par de l'acide HCl (A. Fernández-Jiménez et al. 2006). Les résultats donnant le pourcentage de produits de géopolymérisation sont présentés à la Figure 28. Notons que ces résultats sont corrigés afin de prendre en compte l'erreur liée à une dissolution partielle du métakolin anhydre comme indiqué à l'équation (10).

La Figure 28 montre que la teneur en produits augmente au-delà de 7 jours. Le taux de produits formés vaut 60,5% à 90 jours pour MGEO-avec-NaF, et reste quasi similaire à 1 an (62%). Cette évolution est quasi similaire pour les deux compositions de géopolymère ce qui confirme les observations faites sur base de la teneur en eau chimiquement liée au §IV.3.1. Ainsi le NaF n'a pas une influence significative sur la cinétique de géopolymérisation à long terme.

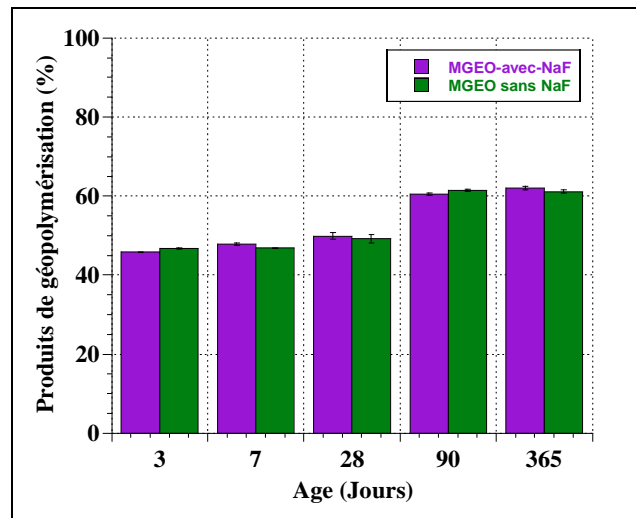


Figure 28 : Produits de géopolymérisation de MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF à 3, 7, 28, 90 jours et 1 an par la méthode de dissolution sélective.

## V. Synthèse et conclusions

Plusieurs techniques expérimentales ont été mises en œuvre pour suivre l'avancement des réactions chimiques du géopolymère à base de métakaolin et celle d'un mortier classique. Sur base de ces résultats, il apparaît que :

### *-A court terme :*

Selon les résultats de calorimétrie isotherme, on trouve que les mortiers à base de géopolymère présentent un faible de dégagement de chaleur par rapport à un mortier à base de ciment classique. Le temps de prise de nos mortiers étudiés est déterminé à l'aide de l'essai Vicat et Vicasonic. Notons que ces deux techniques ont leurs bénéfices et leurs limites. L'essai Vicat est un essai simple et facile à mettre en œuvre, mais certains paramètres de l'essai (température de conservation, limitation du séchage à la surface supérieure par l'ajout d'eau) peuvent affecter la mesure, en particulier pour les géopolymères dont la durée de prise est significative. L'essai avec le vicasonic a permis d'améliorer la maîtrise des conditions aux limites (condition endogène, p. ex.) et une comparaison a été faite entre les valeurs de début et fin de prise, et le flux de chaleur en condition isotherme. Cependant, ces deux techniques ont montré que le temps de début et fin de prise de géopolymères sont plus lents que ceux du mortier à base de ciment classique. De plus, la présence du produit inhibiteur NaF dans le géopolymère n'influence pas sa chaleur cumulée, mais elle peut légèrement ralentir la cinétique du géopolymère car le temps de prise de géopolymère contenant le produit NaF (MGEO-avec-NaF) est plus lent que celui sans NaF.

### *-A moyen terme :*

Le comportement des matériaux a été suivi au cours des 7ers jours par calorimétrie semi-adiabatique, les chaleurs cumulées des géopolymères sont nettement plus faibles que celles de ciment classique, ce qui est en accord avec les résultats de calorimétrie isotherme. Cela signifie que les géopolymères semblent moins problématiques en cas de restriction du retrait thermique au jeune âge. L'avancement des réactions chimiques du géopolymère à moyen terme évolue rapidement et atteint une valeur maximale très rapidement c-à-d à 25 heures. Ceci montre la limite de la technique pour caractériser la cinétique de géopolymérisation vu que les performances mécaniques continuent d'augmenter bien au-delà de 25 heures comme

il en sera discuté au chapitre II. Sur base de ces résultats de calorimétrie semi-adiabatique, la présence de NaF n'influence pas de manière significative l'avancement des réactions chimiques du géopolymère à moyen terme.

### *-A long terme :*

L'avancement des réactions chimiques du géopolymère à long terme a été analysé à l'aide de l'analyse thermogravimétrique - une méthode bien adaptée pour le matériau cimentaire - et la dissolution sélective. La détermination de l'avancement des réactions chimiques à long terme via la teneur en eau chimiquement liée n'est pas assez sensible pour suivre la cinétique de géopolymérisation vu les mécanismes pilotant ses réactions chimiques. La méthode de dissolution sélective nous permet de mieux quantifier le degré de géopolymérisation. Ainsi, l'avancement des réactions chimiques du géopolymère évolue lentement entre 3 et 28 jours, puis elle accélère entre 28 et 90 jours et reste quasi-constante jusqu'à 1 an. Ces résultats ont également montré que l'ajout de NaF n'a pas un effet significatif sur l'avancement des réactions chimiques entre 3 jours et 1 an. Bien sûr, cette technique peut présenter certains biais : dissolution de produits anhydres, p.ex. Notons que d'autres techniques expérimentales telles que la résonance magnétique nucléaire (RMN) ([Peter Duxson et al. 2005](#); [Bourlon 2010](#)), la spectroscopie infrarouge ([Rees et al., 2007 tiré de White et al. 2011](#)); la rhéologie ([Palomo et al. 2005](#)), l'analyse de la fonction de distribution de paires aux rayons X (PDF) ([White et al. 2011](#)), la diffusion des rayons X en énergie (EDXRD) ([John L. Provis et van Deventer 2007](#)) peuvent également être mises en œuvre pour suivre la cinétique des réactions de polymérisation.

## Chapitre III : Porosité et Propriétés mécaniques

### I. Introduction

La porosité et les propriétés mécaniques des géopolymères sont des paramètres importants à étudier, car ils ont un impact significatif sur leur durabilité globale. De plus, ces deux paramètres doivent être pris en compte lors de l'étude de la sensibilité à la fissuration, car ils affectent directement la capacité du matériau à résister à la fissuration. Les trois principales propriétés mécaniques étudiées expérimentalement sont la résistance en compression, la résistance en traction et le module de Young. Généralement, ces propriétés sont fortement affectées par les caractéristiques de la porosité du matériau. Ces différents sont donc investigués dans ce chapitre.

### II. Synthèse bibliographique

Les résultats de la littérature sur la microstructure, la porosité et les propriétés mécaniques des géopolymères à base de métakaolin sont présentés dans cette partie.

#### II.1 Microstructure du géopolymère à base de métakaolin

La microstructure des pâtes de géopolymère à base de métakaolin a été étudiée par plusieurs auteurs (Kriven et Bell 2004; Schmücker et MacKenzie 2005; Duxson et al. 2005 ; Rocha et al. 2018) afin de mieux comprendre la relation entre leurs propriétés mécaniques et leur composition. Certaines de ces études (Duxson et al. 2005; Rocha et al. 2018) donnent également des informations sur le réseau poral, paramètre jouant un rôle très important pour la durabilité du matériau.

Duxson et al. (2005) ont étudié l'influence du rapport Si/Al sur la microstructure de géopolymères à base de métakaolin. Ils ont observé que la microstructure devient plus compacte quand le rapport Si/Al augmente sauf pour une valeur de 2,15 (Figure 29b). Cette observation est confirmée par les résultats de module de Young et de résistance en compression. Ces paramètres augmentent également avec le rapport Si/Al et donc avec une microstructure plus homogène (Figure 29 (a)).

Récemment, l'influence du type d'ions alcalins ( $K^+$  ;  $Na^+$ ) sur la microstructure du géopolymère à base de métakaolin a été étudiée par Rocha et al. (2018). Ils ont montré que le géopolymère fabriqué à l'aide d'une solution contenant les ions de sodium (activateurs : silicate de sodium ( $Na_2SiO_3$ ) + hydroxyde de sodium (NaOH), et silicate de sodium + hydroxyde de potassium (KOH)) présente une morphologie plus hétérogène, poreuse et parfois de la microfissuration par rapport à une activation à base d'une solution riche en potassium. Ceci est dû à une activation plus rapide en présence de  $Na^+$  générant une résistance mécanique plus élevée au court terme, mais un développement plus lent à long terme. En revanche, les géopolymères fabriqués avec la solution à base de potassium présentent une bonne homogénéité de leur microstructure avec peu de pores (Rocha et al. 2018).

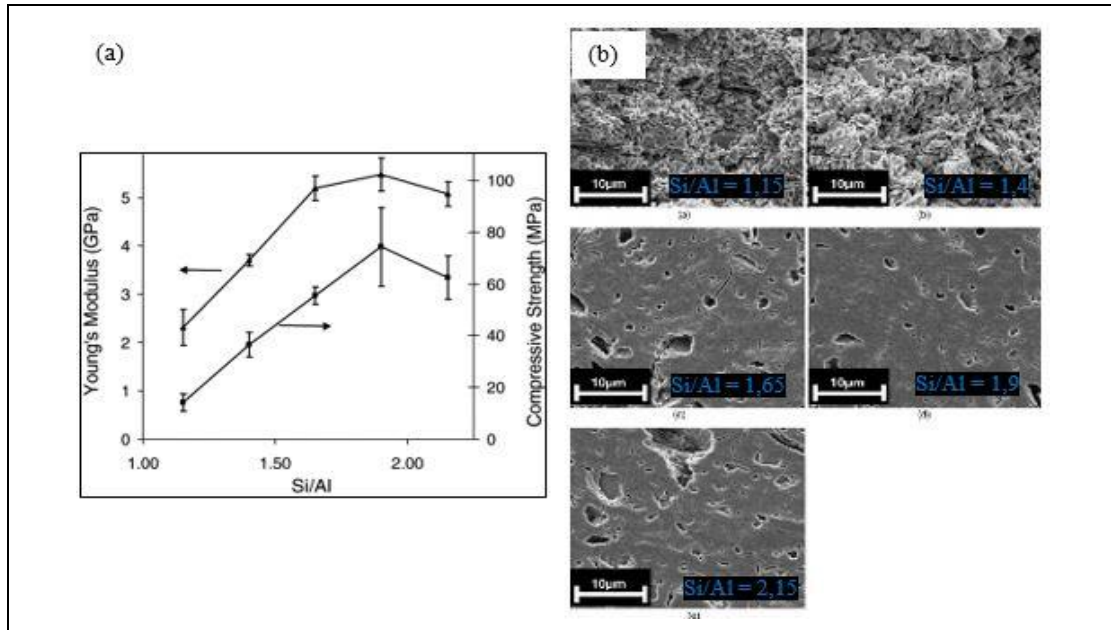


Figure 29 : (a) Résistance à la compression et module de Young statique ; (b) microstructure de géopolymères à base de métakaolin pour un rapport Si/Al variant de 1,15 à 2,15 et un rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 2$  (Duxson et al. 2005)

## II.2 Porosité du géopolymère

Les techniques les plus utilisées pour caractériser le réseau poreux des géopolymères sont : l'adsorption aux gaz (Steins 2014; Benavent 2016), la porosimétrie par intrusion de mercure (Duxson et al. 2005; Benavent 2016), la porosimétrie à l'eau (Benavent 2016; Q.-H. Nguyen 2018), la Microscopie électronique à balayage (MEB) et la Microscopie électronique en transmission (MET) (Benavent 2016). Certains de ces résultats seront présentés ci-après.

### II.2.1 Porosimétrie par intrusion de mercure

La porosimétrie par intrusion de mercure est une méthode qui consiste à faire pénétrer le mercure dans les pores du matériau sous pression croissante. Elle permet de caractériser le volume poreux et la distribution de la taille des pores à partir de 4 nm (pression = 400 MPa) jusqu'à environ 800  $\mu\text{m}$  (sous vide). Afin de permettre une meilleure imprégnation du mercure, les éprouvettes doivent sécher au préalable. Pour tous ces matériaux fragiles, il est recommandé d'employer des méthodes de séchage aussi douces que possible (température modérée, séchage sous vide) (Jean-François 2007). Les techniques de séchage proposées dans la littérature sont : le procédé de lyophilisation à l'azote liquide (Benavent 2016) et le séchage sous vide à température ambiante (20 °C) (Rovnaník, 2010). Ces techniques permettent de minimiser les effets du séchage sur la structure poreuse par rapport à un séchage en étuve. Concernant la taille des pores, la technique de cet essai suppose que la porosité est totalement ouverte, et la forme des pores cylindriques, ce qui pose un problème vu que la forme des pores n'est pas régulière. Il a également l'effet de bouteille d'encre qui peut limiter la caractérisation des matériaux avec plusieurs familles de pores, car le diamètre d'accès est plus petit. Le résultat final donne alors qu'une seule famille de pores, car la porosité la plus grande est invisible (Benavent 2016).

Malgré ces incertitudes liées à la mesure, plusieurs auteurs (Jämstorp et al., 2011; Boher et al., 2014; Benavent 2016) ont utilisé la porosimétrie par intrusion de mercure pour des pâtes

de géopolymère à base de métakaolin activé via une solution de silicate de sodium et d'hydroxyde de sodium. Ils ont montré l'existence d'une seule famille de pores principale dont le diamètre d'accès est compris entre 10 et 100 nm. Rovnaník (2010) a étudié l'évolution de la taille des pores de pâtes de géopolymère à base de métakaolin au cours de temps (1, 3, 7 et 28 jours) via cette méthode. Selon les résultats présentés à la Figure 30, la taille de la famille de pore principale (Figure 30B) et le seuil de porosité (Figure 30A) diminuent entre 1 et 3 jours car la géopolymérisation se poursuit pendant cette période. Par contre, ces deux paramètres n'évoluent plus entre 3 et 28 jours. Ceci induit que le matériau a atteint sa structure finale (Rovnaník, 2010). Cependant, d'autres auteurs (Steins 2014) ont montré que le volume de pores d'une pâte de géopolymère à base de métakaolin mesuré par la technique d'adsorption-désorption d'azote diminue progressivement au cours des 6 premiers mois en condition de cure à température ambiante (20 °C). Les résultats obtenus avec cette technique sont présentés au §II.2.2.

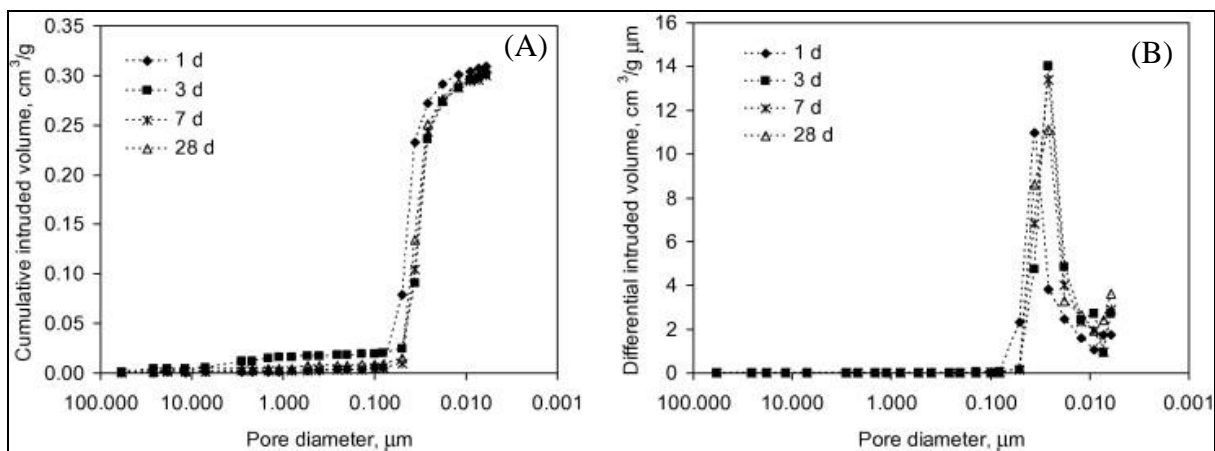


Figure 30 : Volume de pore cumulé (A) et Distribution de pores (B) pour des pâtes de géopolymère à base de métakaolin âgées de 1, 3, 7 et 28 jours via intrusion de mercure

## II.2.2 L'adsorption aux gaz

L'essai d'adsorption au gaz est un essai qui donne une information sur l'isothermes d'adsorption/désorption, la surface spécifique ( $S_{BET}$ ), la distribution en taille de pore des mésopores et le volume total des pores accessible au gaz. Cet essai nécessite un séchage d'échantillon au préalable. Le séchage se fait majoritairement avec la technique de lyophilisation (Galle 2001; Steins 2014; Benavent 2016). Ensuite, l'éprouvette subit un dégazage sous vide à la température de 105 °C afin de limiter la présence d'eau libre et d'impuretés de la surface du matériau. Compte tenu des températures employées pendant la phase de dégazage, la microstructure des matériaux peut être endommagée, notamment en cas de déshydratation d'espèces chimiques présentes -ce qui est le cas des matériaux cimentaires (Ollivier et Vichot, 2008, tiré de Boher et al. 2014).

En fonction du type de matériau, différentes isothermes d'adsorption-désorption au gaz peuvent être obtenues. Le classement proposé par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) (Rouquerol et al. 1994) sera utilisé pour discriminer les catégories de taille de pores :

- o micropores : taille de diamètre des micropores < 2 nm
- o mésopores : 2 nm < taille de diamètre des mésopores < 50 nm –Il s'agit de la limite en taille de diamètre de pores qui peut être caractérisée par l'adsorption de gaz
- o macropores : taille de diamètre des macropores > 50 nm



Six types d'isothermes d'adsorption-désorption sont proposés comme illustré à la Figure 31. Melar et al. (2015) ont quantifié expérimentalement l'isotherme d'adsorption-désorption à l'azote d'une pâte de Na-géopolymère à base métakaolin ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,6$ ,  $\text{Na}/\text{Al} = 1$  et  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 12$ ). Selon leurs résultats, le géopolymère présente une isotherme de type IV qui correspond à une mésoporosité quasi-monodale.

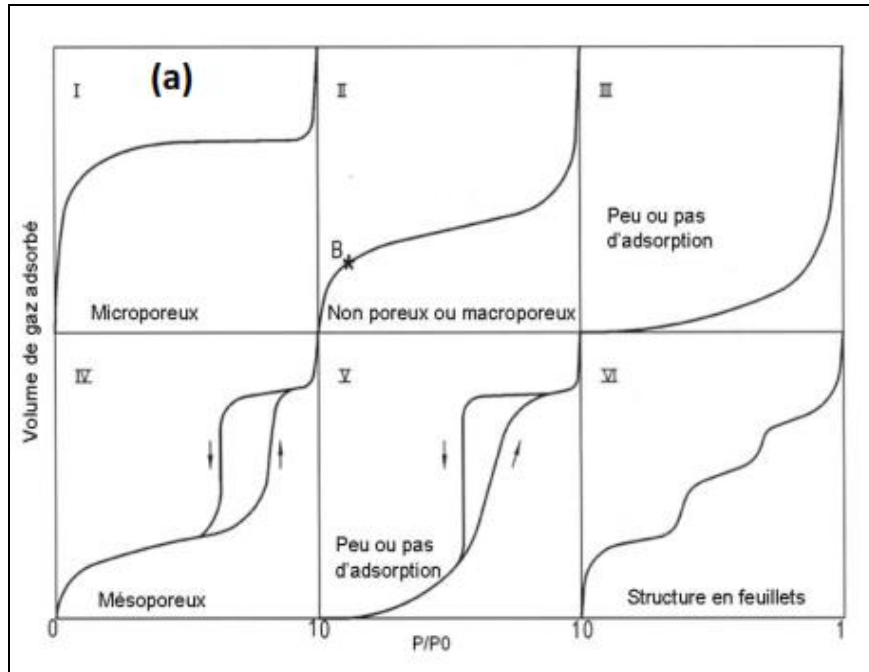


Figure 31 : Classification des isothermes d'adsorption-désorption de gaz selon l'IUPAC tiré de (Benavent 2016)

Une étude sur l'influence de la formulation de la pâte de géopolymère sur son réseau poreux a été réalisée par Benavent (2016) via un essai d'adsorption-désorption d'azote. Il a trouvé que l'utilisation de potassium, en tant que cation compensateur de charge à la place du sodium, augmente le volume poreux et la surface spécifique. En plus de la taille, le volume des pores et la surface spécifique du géopolymère augmentent quand le rapport  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  augmente. Au-delà d'une certaine quantité d'eau, le géopolymère obtenu devient macroporeux d'après la classification de l'IUPAC, avec une taille de pore moyenne supérieure à 50 nm. Enfin, le rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  a une influence sur le volume poreux et la taille moyenne des pores. Ils diminuent légèrement quand  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  augmente.

### II.2.3 Porosimétrie à eau

La porosimétrie à l'eau est une méthode simple qui permet d'estimer le volume poreux total accessible à l'eau, c'est-à-dire pour des tailles de pores allant de 0,5 nm à 2 mm (Galle, 2001). Selon cette méthode, le volume poreux total d'échantillon a été estimé en mesurant la quantité totale d'eau retirée des échantillons saturés d'eau après chaque procédure de séchage jusqu'à ce que la perte de masse soit stable. Avec cette méthode, le volume poreux dépend de la température de séchage et donc du mode préparatoire des échantillons comme indiqué à la Figure 32 (Galle, 2001).

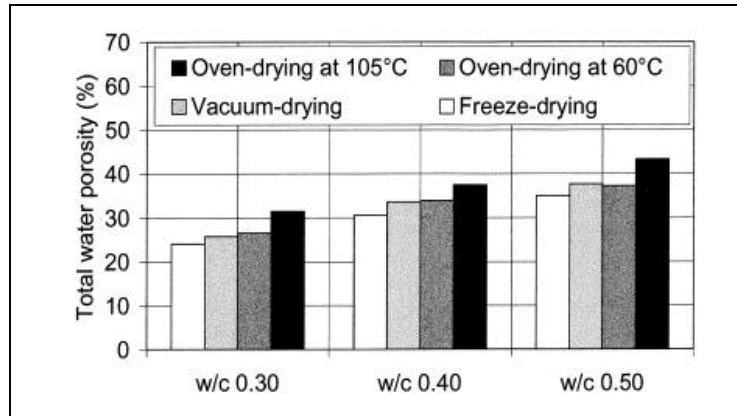


Figure 32 : Evolution de la porosité totale à l’eau du CEMI en fonction de la température et la technique de séchage.

Benavent (2016) a étudié le volume poreux de Na-géopolymère et K-géopolymère à base de métakaolin avec un rapport  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  variant entre 3,6 et 4 et un rapport  $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O}$  variant entre 9 et 14 où  $\text{M} = \text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$  via cette technique avec une température de séchage à 80 °C. Il a trouvé un volume poreux important compris entre 39% et 50%. De plus, il a également montré que, lorsque la teneur en eau de la pâte augmente, la porosité augmente comme dans le cas des mesures à l’adsorption au gaz. Avec cette technique, il a observé que le volume poreux des K-géopolymères est supérieur de 3 ou 4 % à celle des Na-géopolymères pour des rapports molaires  $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O}$  et  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  identiques. Pareillement, Nguyen (2018) a utilisé cette méthode (température séchage 105 °C) pour déterminer le volume poreux de géopolymères dont les formulations sont indiquées dans le Tableau 9. Les volumes poreux obtenus pour Na-géopolymère et pour K-géopolymère sont respectivement égaux à 55,5 % et 56,8 %.

Tableau 9 : La formulation de géopolymères (Nguyen 2018)

	$\text{M}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O}$
GeoK	1	3,8	12
GeoNa	1	3,4	12

### II.2.4 Comparaison des méthodes

Le Tableau 10 montre une comparaison entre les différentes méthodes indiquant comment la préparation des échantillons et les conditions d’essai peuvent affecter ces résultats. Sur la base des résultats présentés dans le Tableau 10, les techniques de porosimétrie à l’eau et d’adsorption/désorption d’azote ont été utilisées pour caractériser la porosité de nos mortiers étudiés par la suite dans ce chapitre, au vu de leurs points bénéfiques et aussi de la disponibilité d’appareils dans notre laboratoire.

Tableau 10 : La comparaison des techniques de caractérisation du structure poreuse

Techniques	Porosimétrie par intrusion de mercure	Adsorption-désorption d'azote	Porosimétrie à l'eau
Principe d'essai	Mesure par pénétration de mercure dans les pores du matériau sous pression croissante	Mesure basée sur le phénomène d'adsorption de gaz à la surface des solides.	Mesure reposée sur l'exploitation de pesées d'un échantillon de matériau poreux à différents états hydriques
Préparation d'échantillons	Nécessite un séchage préalable de l'échantillon <u>Mode de séchage</u> : - lyophilisation à l'azote liquide - sous vide à 20 °C	Nécessite un séchage préalable de l'échantillon <u>Mode de séchage</u> : - lyophilisation et dégazage sous vide à 105 °C	Saturation de l'échantillon à l'eau et séchage jusqu'à masse constante <u>Mode de séchage</u> : - étuve ventilée à 40 ; 60 ; 80 ou 105 °C
Information obtenue	- Volume de pores ouvert - Distribution de la taille des pores	- Isotherme d'adsorption/désorption - Surface spécifique - Distribution en taille des mésopores - Volume total des pores accessible au gaz.	- Porosité totale accessible à l'eau - Densité apparente
Domaine porale	4 nm – 800 µm	2 nm – 50 nm	0,5 nm – 2 mm
Points bénéfiques	Volume poreux à l'échelle méso ou macroscopique	- Méthode largement utilisée - Surface spécifique déterminée via la méthode BET non basée sur l'hypothèse de la forme des pores	- Méthode simple - Bonne répétabilité des résultats
Limitation	- Dangersité du Hg - Méthode destructive - Forme des pores supposée cylindrique - Effet 'bouteille d'encre'	- Volume poreux sur l'échelle mésoscopique - Préparation d'échantillon - Hypothèse sur la morphologie des pores pour le calcul de la distribution en taille de pore	Volume poreux dépend de la température de séchage

## II.2.5 Paramètre influençant le volume poreux et la taille des pores

La formulation des géopolymères (type de cation alcalin, rapport Si/Al et teneur en eau) et les conditions de cure affectent le volume poreux et la distribution de la taille des pores des géopolymères. Certains résultats obtenus sur des géopolymères à base de métakaolin sont présentés ci-après.

### A. Influence du type de cation alcalin

La distribution des tailles des pores est affectée par le type de cation alcalin (Benavent 2016). Stein (2014) a étudié l'influence de l'activateur alcalin à base de sodium (Na), de potassium (K) et de césium (Cs), nommés G-Na, G-K et G-Cs respectivement. Dans cette étude, les géopolymères sont formulés à base de métakaolin ( $H_2O/M_2O = 11,5$  ;  $Si_2O/M_2O = 1,8$  et  $M_2O/Al_2O_3 = 1$ ). Les résultats (Figure 33) montrent que la famille principale de pores des géopolymères G-Cs et G-K est de taille plus petite que celle pour le géopolymère G-Na. Tandis que le volume poreux et la surface spécifique de G-Cs est plus élevée que ceux de G-Na. La taille moyenne des pores diminue quand la taille du cation alcalin augmente : le rayon moyen de Cs (260 pm) est plus grand que ceux de K (220 pm) et Na (180 pm). Au contraire, le volume poreux et la surface spécifique augmente avec la taille du cation alcalin (Duxson et al. 2005).

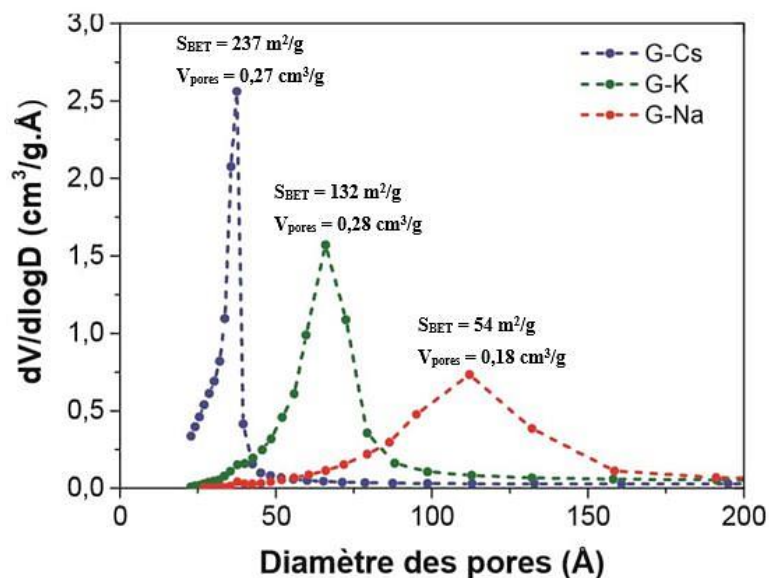


Figure 33: La distribution de la taille des pores, la surface spécifique et le volume poreux des géopolymères-Cs (G-Cs), géopolymère-K (G-K) et géopolymère-Na (G-Na) (Steins 2014)

### B. Influence de la teneur en eau

Le volume poreux augmente quand la teneur en eau augmente (Lizcano et al., tiré de Benavent 2016). Steveson et Sagoe-Crentsil (2005) ont observé la microstructure de géopolymères à base de métakaolin (rapport  $SiO_2/Na_2O = 3$ ) avec différentes quantités d'eau :  $H_2O/Na_2O = 12, 14$  ou  $16$  (Figure 34). Plus la teneur en eau est élevée, plus la porosité apparente est importante. La cinétique de géopolymérisation pourrait être ralentie par l'augmentation de la teneur en eau : augmentation du temps pour la dissolution et la précipitation du polymère inorganique.

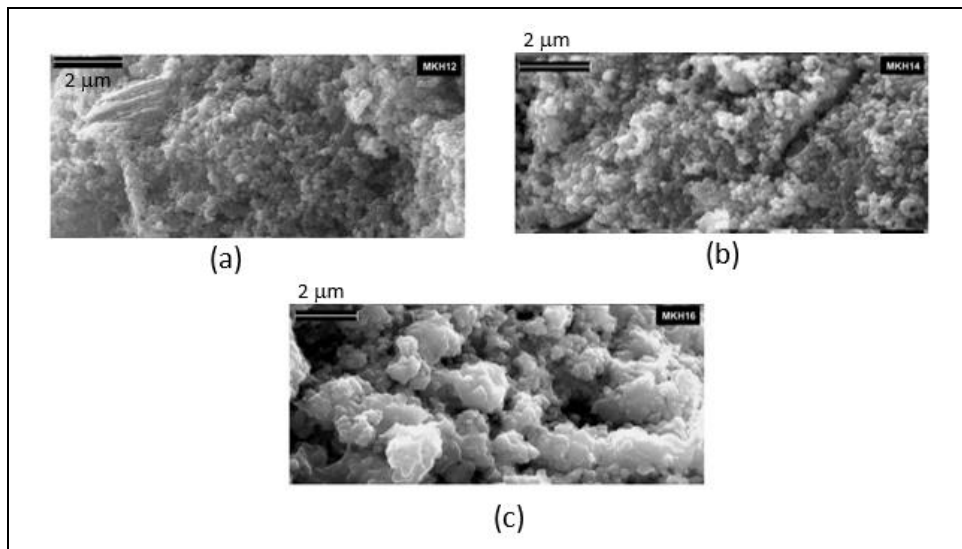


Figure 34 : Microstructure de géopolymère contenant différentes quantités d'eau :  $H_2O/Na_2O = 12$  (a), 14 (b) et 16 (c) (Stevenson et Sagoe-Crentsil 2005)

### C. Influence de la température de la cure

La température de cure a un effet important sur les réactions de géopolymérisation et sur la texturation du matériau. Metroke et al. (2010) ont étudié sur les effets de trois cures différentes : à température ambiante, à 90 °C pendant cinq jours et à 52 °C avec une HR de 85% pendant 14 jours, sur des géopolymères à base de métakaolin ( $SiO_2/Al_2O_3 = 4$  ;  $Na_2O/SiO_2 = 1,75$  et  $H_2O/Na_2O = 11$ ) via la méthode d'adsorption au gaz de nitrogène. Le résultat (Figure 35) montre qu'après une cure à température ambiante (RT), la distribution en taille de pores est monomodale suite à la formation de liaison Si-O-Al à cause de la condensation de silicate- $Al(OH)_4^-$ , alors qu'elle était bimodale après des cures à 52 °C pendant 14 jours (Moist) ou à 90 °C pendant 5 jours (Therma) suite à la formation de liaisons Si-O-Si en raison de la condensation de silicate-silicate.

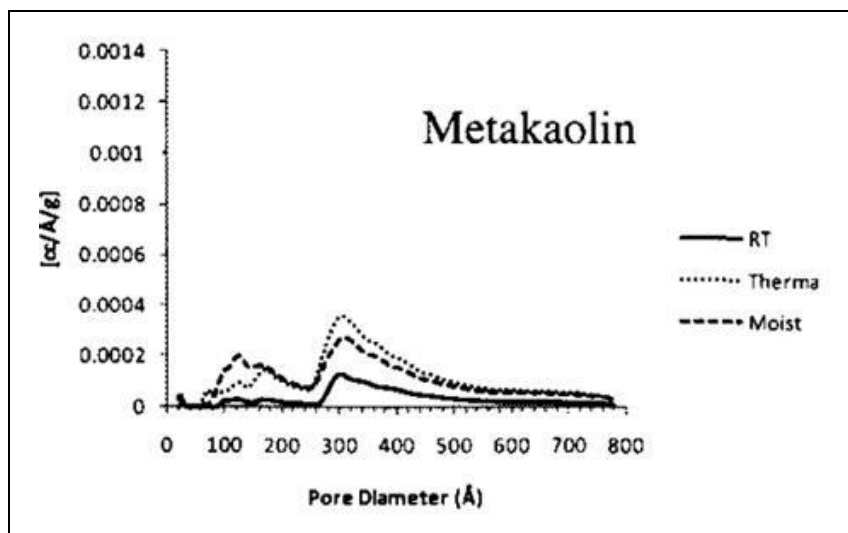


Figure 35 : Distribution en taille de pores pour les géopolymères à base de métakaolins sous trois types de cure : RT (Température ambiante), Therma (90 °C pendant 5 jours) et Moist (52 °C pendant 14 jours). (Metroke et al. 2010)

### II.3 Propriétés mécaniques des géopolymères

Les propriétés mécaniques abordées dans ce paragraphe sont les résistances en compression, en traction et en flexion, ainsi que le module élastique. Pour les géopolymères, le comportement mécanique dépend de plusieurs facteurs : la source d'aluminosilicate utilisée, le type d'activateur, la formulation du géopolymère (ratio de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ ), la teneur en sable pour les mortiers de géopolymère, ainsi que de la température de cure et de la condition de cure.

#### II.3.1 Influence de la source d'aluminosilicate

Les géopolymères sont des matériaux aluminosilicatés obtenus par l'activation alcaline d'une source aluminosilicatée (cendre volante de classe F et métakaolin). Même si notre étude porte principalement sur un géopolymère à base de métakaolin, nous nous intéressons ci-après à l'effet de la présence de cendres volantes de classe F et de leur teneur en substitution au métakaolin (Yang et al. 2017). Cette étude porte sur des pâtes et des mortiers (ayant un rapport liquide/liant = 0,62 et un rapport sable/liant = 1) activés via une solution de silicate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , le module Ms ( $\text{SiO}_3/\text{Na}_2\text{O}$ ) = 2,45) et d'hydroxyde de sodium (NaOH). Les pâtes et les mortiers étudiés contiennent 0, 10, 20 et 30 % de cendres volantes et sont nommés respectivement P0, P10, P20, P30 et S0, S10, S20, S30. Leurs résistances en compression sont données dans le Tableau 11. On observe que la résistance en compression augmente avec la teneur en cendres volantes car la substitution du métakaolin par des cendres volantes conduit à une microstructure plus compacte.

Tableau 11 : Résistance en compression de pâtes et mortiers de géopolymères après 50 jours de cure – dimensions des échantillons : 30 x 30 x 30 mm – Cure : conservation à température  $T = 24 \pm 2^\circ\text{C}$  pendant 24 h et puis dans un film en polyéthylène pendant 50 jours (Yang et al. 2017)

Mélanges	Taux de cendres volantes	Sable/Liant	Résistance en compression (MPa)
P0	0 %	0	$15,2 \pm 1,8$
P10	10 %	0	$15,2 \pm 1,4$
P20	20 %	0	$17,6 \pm 1,5$
P30	30 %	0	$18,7 \pm 1,2$
S0	0 %	1,0	$15,5 \pm 1,4$
S10	10 %	1,0	$16,3 \pm 1,3$
S20	20 %	1,0	$15,8 \pm 1,0$
S30	30 %	1,0	$18,4 \pm 1,0$

#### II.3.2 Influence de la solution d'activation alcaline

La solution d'activation est un facteur essentiel pouvant modifier les propriétés mécaniques du géopolymère. La dissolution de la source aluminosilicatée dépend de la concentration solution alcaline. L'influence de la concentration en hydroxyde d'alcalin sur les résistances mécaniques des géopolymères à base de métakaolin activés via une solution de silicate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , le module Ms ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ) = 3,2) et d'hydroxyde de sodium (NaOH, concentration variant de 4 à 12 mol/L) a été étudiée par Wang et al. (2005). Les échantillons dans le moule sont conservés à température ambiante pendant une heure et puis soumis une température à  $65^\circ\text{C}$  pendant 10 heures dans une étuve pour accélérer la géopolymérisation et

augmenter les résistances mécaniques. La Figure 36 montre l'influence de la concentration en hydroxyde de sodium sur la résistance en compression et sur la résistance en flexion.

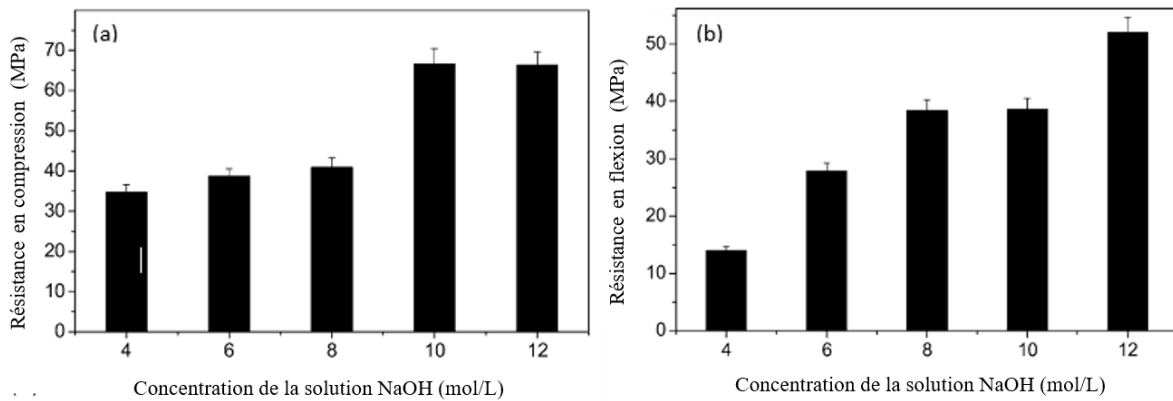


Figure 36 : Résultat de résistance en compression (a) et de résistance en flexion (b) de géopolymères à base de métakaolin après 7 jours de cure à l'air - Dimensions des échantillons : 6 x 7 x 30 mm pour les essais en flexion et  $\phi$  13 x 26 mm pour les essais en compression (Wang et al., 2005)

Les résistances en compression et en flexion des géopolymères augmentent avec la concentration en soude. Plus elle est élevée, plus les particules de métakaolin se dissolvent rapidement et produisent des oligomères qui augmentent les forces de liaison intermoléculaires au sein du géopolymère. Lorsque les concentrations en soude sont faibles, il est probable qu'il n'y ait pas assez de cations pour compenser l'électronégativité de l'aluminium, ce qui rend la géopolymérisation non optimale (Barbosa et al., 2000)

Zhang et al. (2017) ont étudié l'influence de la nature de l'alcalin ( $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$ ) sur la résistance en compression du géopolymère synthétisé à partir de métakaolin ( $\text{Si}/\text{Al} = 1,9$ ). La solution d'activation est constituée dans le premier cas d'une solution à base de silicate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , module Ms ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ) = 3,2) et d'hydroxyde de sodium (12 M. de NaOH), et dans le deuxième cas d'une solution de silicate de potassium ( $\text{K}_2\text{SiO}_3$ , 47-51 % de  $\text{K}_2\text{O}$ ) et d'hydroxyde de potassium (12M. de KOH). Le géopolymère est soumis à une cure à 40 °C pendant deux heures, puis à 60 °C pendant un jour et une conservation à température ambiante pendant six jours. D'après leur résultat (Tableau 12), la résistance en compression du géopolymère activé à partir d'une solution contenant des cations de sodium est supérieure à celle du géopolymère activé à partir d'une solution contenant des cations de potassium. Cela est dû à la faible tendance de dissolution des ions  $\text{K}^+$  pouvant laisser des particules de métakaolin n'ayant pas réagi, ce qui réduit la résistance. De plus, une morphologie continue et monolithique est observée dans le cas du Na-Geo induisant à une résistance plus élevée. Il a été souligné que le  $\text{Na}^+$  favorise la coagulation/précipitation du gel plus efficacement que le  $\text{K}^+$  (Ana Fernández-Jiménez et al. 2013).

Tableau 12 : Résistance en compression de pâtes de géopolymère après 6 jours de cure à température ambiante – dimensions des échantillons :  $\phi$ 25 x 50 mm (F. Zhang et al. 2017)

Concentration de $\text{Na}^+/\text{K}^+$	Résistance en compression (MPa)	
	GeoNa	GeoK
12 M	40,1 ± 3,5	15,4 ± 2,4

Rocha et al. (2018) ont étudié l'effet de plusieurs solutions d'activation sur du mortier de géopolymère à base de métakaolin. Il s'agit de solutions composées de silicates de sodium ou de potassium mélangées avec un hydroxyde de potassium ou de sodium. Les principales caractéristiques des formulations de ces mortiers sont données au Tableau 13. Le sable utilisé est un sable de rivière avec un diamètre maximal  $D_{max}$  de 1,18 mm.

Tableau 13 : Caractéristiques principales des mortiers de géopolymère à base de métakaolin (Rocha et al., 2018)

Mortier de géopolymère	Silicate	Hydroxyde	Rapports molaires			
			SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	M <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O/M <sub>2</sub> O	M <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>
s.Na-h.Na (Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> + NaOH)	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (Ms = 2,6)	NaOH	3,0	0,75	11	0,25
s.Na-h.K (Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> + KOH)	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (Ms = 2,6)	KOH	2,5	0,86	9,6	0,29
s.K-h.K (K <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> + KOH)	K <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (Ms = 1,89)	NaOH	2,5	0,57	14,2	0,23
s.K-h.Na (K <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> + NaOH)	K <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (Ms = 1,89)	KOH	3,0	0,51	12,2	0,21

Tableau 14 : Résistance en compression, en traction et module d'élasticité à 28 jours - dimensions des échantillons :  $\phi 50 \times 100$  mm – cure : conservation à température ambiante pendant 24 h et puis sous un film en plastique à 25 °C pendant 28 jours (Rocha et al., 2018)

Mortier de géopolymère	Résistance en compression (MPa)	Résistance en traction (MPa)	Module élastique (GPa)	Coefficient de Poisson
s.Na-h.Na	85,7 ± 3,4	5,2 ± 0,7	5,78 ± 0,03	0,24
s.Na-h.K	83,9 ± 2,0	4,1 ± 0,3	6,83 ± 0,1	0,17
s.K-h.K	80,4 ± 2,0	4,0 ± 0,3	7,71 ± 0,6	0,13
s.K-h.Na	86,1 ± 2,8	4,9 ± 0,6	6,47 ± 0,3	0,2

Le Tableau 14 montre que les résistances en compression et en traction à 28 jours sont plus élevées pour le géopolymère dont la solution d'activation contient de l'hydroxyde de sodium (s.Na-h.Na ; s.K-h.Na). Le cation de sodium peut accélérer la réaction de géopolymérisation au jeune âge et donne également un faible de volume poreux (Figure 33, §II.2.5-A). Il en résulte une résistance plus élevée. En revanche, le module d'élasticité est plus élevé dans le cas du géopolymère activé avec une solution de silicate de potassium et d'hydroxyde de potassium (s.K-h.K). Ce dernier présente une microstructure plus homogène à cause du fait



que l'évolution de sa microstructure est plus lente comme le confirme son gain de résistance mécanique à long terme (28 jours). Cela est dû à la dissolution progressive de la source aluminosilicatée. Selon Duxson et al. (2005), une augmentation du module d'élasticité résulte également d'une bonne homogénéité de leur microstructure.

### II.3.3 Influence de rapport Si /Al

Chen et al. (2018) ont étudié l'influence de la variation du rapport Si/Al variant de 2 à 4 sur les propriétés mécaniques de mortiers de géopolymère (avec un rapport sable/liant = 3) à base de métakaolin et une solution d'activation à base de silicate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , module Ms ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ) = 3,47) et de soude (NaOH). Les résultats de résistances en flexion-compression sont présentés dans le Tableau 15. Les résistances en compression et en flexion à 28 jours pour un rapport de Si/Al < 3 sont inférieures à celles obtenues pour un rapport de Si/Al supérieur ou égal à 3 (Tableau 15). Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus par Arellano-Aguilar et al. (2014) comme montrés à la Figure 37. Il est probable que des liaisons Si–O–Si, plus fortes que les liaisons Si–O–Al et Al–O–Al, se soient formées en plus grand nombre dans ce dernier cas. Les silicates formés représentent des précurseurs qui rendent la solution d'activation plus réactive et le matériau plus polymérisé. (Xu et Van Deventer 2000).

Tableau 15 : Résultat de résistances en compression et en flexion de géopolymères à 7 et 28 jours - dimension des échantillons : 4 x 4 x 16 cm - cure : conservation à 40 °C pendant 6 h, puis à température ambiante pendant 18 h et après démoulage à 24h, conservation dans à 20 °C et 95% de H.R. (X. Chen et al., 2018)

Si/Al	Résistance en compression (MPa)		Résistance en flexion (MPa)	
	7 jours	28 jours	7 jours	28 jours
2	25,5	35,6	5,0	5,5
2,5	29,8	38,8	5,4	6,0
3	32,5	44,6	5,6	6,2
3,5	30,1	44,3	6,0	7,1
4,5	28,2	42,1	6,2	8,0

### II.3.4 Influence de la teneur en eau

Arellano-Aguilar et al. (2014) ont étudié l'influence de la teneur en eau sur la résistance en compression de mortiers (Sable/Liant = 3) de géopolymère ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = [2,7 ; 3 ; 3,3]$ ,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = [0,7 ; 0,85 ; 3,3]$ ) à base de 50 % de métakaolin et 50 % de quartz en faisant varier la valeur du rapport  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  entre 11 et 13.

D'après la Figure 37, la résistance en compression du géopolymère diminue quand le rapport  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  augmente. Cette observation est en accord avec le travail de Pouhet et al. (2019) qui montre que l'augmentation de la quantité d'eau a diminué la performance mécanique du géopolymère. L'excès d'eau entraîne une augmentation du volume de pores (§II.2.5-B), une diminution de la densité de la matrice et conduit à une perte importante des résistances mécaniques du géopolymère (Barbosa et al., 2000).

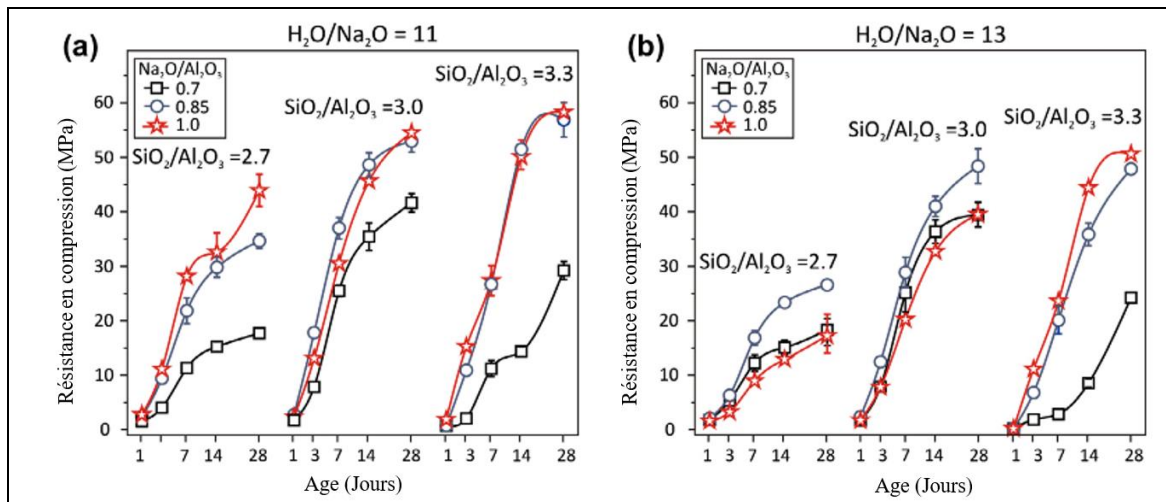


Figure 37 : La résistance en compression à 28 jours de géopolymères à base de 50% de métakaolin et 50 % de quartz avec des rapports H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O égaux à 11 (a) et 13 (b) - dimension des échantillons : cube de 50 mm – cure : film plastique et conservation à 20 °C (Arellano-Aguilar et al., 2014)

### II.3.5 Influence du rapport Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

L'influence du rapport Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur la résistance en compression de mortier à base de géopolymère avec la formulation décrite dans au §II.3.4 a également été présenté à la Figure 37 (a) (Arellano-Aguilar et al., 2014). Le résultat montre que la résistance en compression du géopolymère augmente quand le rapport Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> augmente. La présence de Na<sub>2</sub>O en solution alcaline a provoqué la décomposition du Si et de l'Al des matières premières (dissolution) entraînant la formation d'espèces oligomères de silicate et d'aluminate (hydrolyse). Cependant, pour ces derniers l'augmentation du rapport Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 0,85 à 1, n'a pas amélioré de manière substantielle la résistance en compression du géopolymère.

### II.3.6 Influence en teneur en sable

L'influence de la teneur en sable sur les propriétés mécaniques du géopolymère a été étudiée par Steinerova (2011). Le géopolymère est synthétisé à base de métakaolin avec différentes teneurs en sable de quartz ( $D_{max} = 1$  mm) de 0 à 93 % en masse. Les solutions d'activation utilisées sont du silicate de sodium (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) et de la soude (NaOH) et les rapports de Si/Al, Na/Al, H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O valent respectivement 1,4, 1 et 7,14. Les résistances en compression et en flexion sont montrées à la Figure 38. Elles sont maximales pour une teneur en sable variant entre 75 % et 78 %, ce qui correspond à une microstructure plus homogène. Les faibles résistances obtenues pour de faibles teneurs en sable sont dues à la présence de microfissures liées au retrait d'autodessiccation de la matrice de géopolymère. En revanche, lorsque la teneur en sable est égale ou supérieure à 82 %, les résistances mécaniques chutent suite à la présence de pores de grandes dimensions.

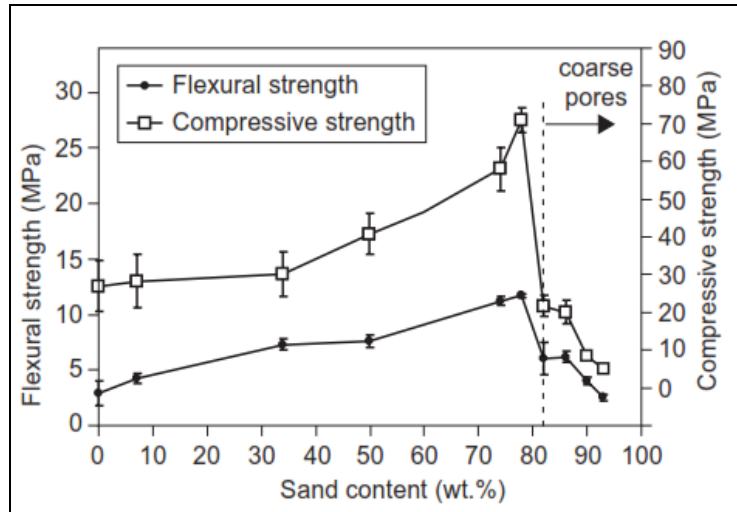


Figure 38 : Evolution de la résistance en compression et en flexion à 28 jours en fonction de la teneur en sable de quartz - dimension des échantillons : 4 x 4 x 16 cm - cure : film plastique et conservation à température ambiante à laboratoire (20°C) (Steineroova 2011)

### II.3.7 Influence de la température et des conditions de cure

Rovnaník (2010) a étudié l'influence de la température de cure sur les mortiers de géopolymères à base de métakaolin. Les solutions d'activation utilisées sont du silicate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , module Ms ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ) = 1,39) avec de la soude ( $\text{NaOH}$ ) et le diamètre maximal de sable utilisé est  $D_{\text{max}} = 2,5$  mm.

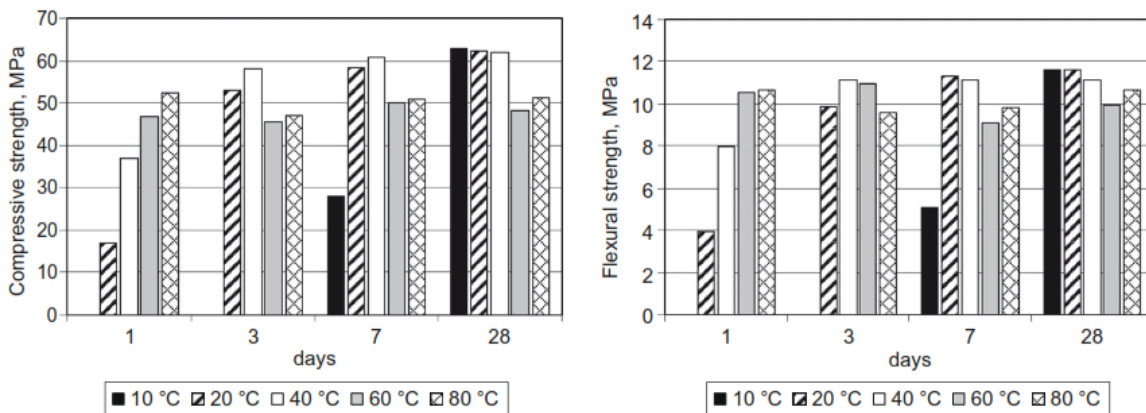


Figure 39 : La résistance en compression et en flexion à 1, 3, 7 et 28 jours de géopolymère à base de métakaolin - dimension des échantillons : 4 x 4 x 16 cm - cure : 10 et 20 °C jusqu'au jour d'essai, ainsi qu'à 40, 60 et 80 °C pendant 4 h après le malaxage suivi par une cure à température ambiante (20 °C) et une humidité relative de  $45 \pm 5\%$ . (Rovnaník 2010)

La Figure 39 montre que les résistances en compression et en flexion sont absentes au premier et troisième jour pour une température de conservation de 10°C. En effet à 10°C, la prise et le durcissement du géopolymère sont fortement retardés. Les résistances en compression et en flexion du mortier de géopolymère soumis à une cure de 60 à 80 °C ont atteint leurs valeurs maximales à 24 heures. A cet âge, elles sont presque 3 fois supérieures aux valeurs observées pour les échantillons soumis à une cure de 20 °C. Cependant, les résistances en compression des géopolymères soumis à une cure de 60 et 80 °C n'évoluent plus au-delà du 1<sup>er</sup> jour. Par contre, la résistance du géopolymère soumis à une cure de faible

température (10 °C) croît lentement et atteint une valeur maximale à 28 jours. Ainsi, une température de cure élevée accélère la réaction de géopolymérisation, ce qui favorise les résistances élevées au jeune âge. Cependant, lorsque le degré de géopolymérisation est approximativement le même à long terme, des températures de cure plus faibles améliorent sa qualité via une porosité plus faible et une ténacité plus élevée.

Outre la température de cure, la condition de cure (humidité relative) est aussi un facteur important influençant les résistances mécaniques du géopolymère. Pouhet (Pouhet 2015) a étudié un géopolymère à base de métakaolin conservé sous 3 conditions de cure : salle sèche (T = 20 °C et HR = 50 %), salle humide (20 °C et HR = 95 %) et sous l'eau. La Figure 40 montre les résultats de la résistance en compression d'un géopolymère à base de métakaolin à 21 jours avec des différences de cure.

Contrairement au ciment, la résistance du géopolymère en condition de cure sous eau est la plus faible, tandis que la plus haute résistance est obtenue avec une cure sous atmosphère humide (20 °C et HR = 95 %). La faible résistance en compression en condition cure sous eau peut être attribuée à la lixiviation des alcalins et des silicates qui n'ont pas encore réagi avec la source aluminosilicaté à 24 heures.

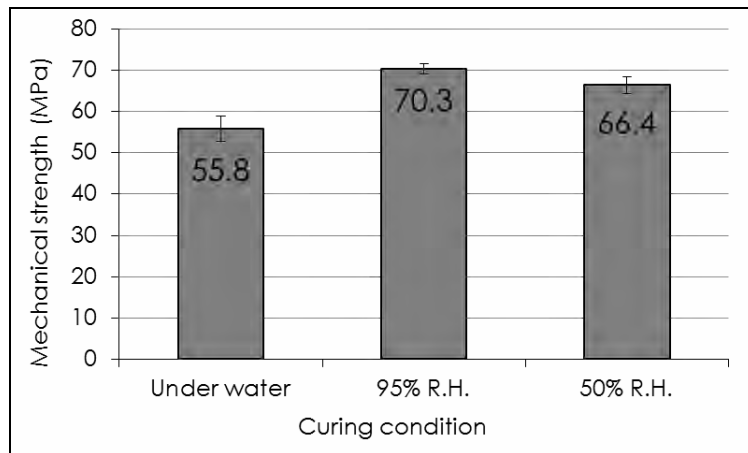


Figure 40 : La résistance en compression à 21 jours d'un géopolymère à base de métakaolin - dimension des échantillons : 4 x 4 x 16 cm – cures : sous l'eau, atmosphère humide (95% R.H.) et atmosphère sèche (50% R.H.) (Pouhet 2015)



Figure 41 : Fissuration de surface de géopolymère à base de métakaolin en condition de cure sous atmosphère sèche (20 °C et HR = 50 %) (Pouhet 2015)

Pour la condition de cure dans l'atmosphère sèche (20 °C et HR = 50 %), une fissuration en surface est apparue suite à la dessiccation du matériau comme la montre la Figure 41. Ainsi, il

en résulte qu'une condition de cure sous atmosphère humide (95%R.H.) est recommandée pendant la première semaine après la fabrication du géopolymère.

### II.4 Résumé

Sur base de l'étude bibliographique présentée ci-dessus, il apparaît que les caractéristiques du réseau poreux, ainsi que les propriétés mécaniques du géopolymère peuvent être modifiées par la variation de paramètres de formulation (source d'aluminosilicate, type cation alcalin, teneur en silicates, teneur en eau) et de paramètres extérieurs (température et teneur en humidité de la cure). Les paramètres affectant la microstructure du géopolymère influencent ses propriétés mécaniques et vice-versa. On sait que la combinaison entre la source d'aluminosilicate du métakaolin et des cendres volantes peut améliorer la résistance mécanique du géopolymère car la substitution du métakaolin par des cendres volantes conduit à une microstructure plus compacte. De plus, les résistances mécaniques du géopolymère à base de métakaolin (noté MK-géopolymère) augmentent avec la concentration d'hydroxyde alcalin (même alcalin). Au jeune âge, les MK-géopolymères synthétisés à partir de cation sodium ( $\text{Na}^+$ ) ont une résistance en compression supérieure à ceux avec des cations potassium ( $\text{K}^+$ ) (pour une même concentration et un même rapport Si/Al), suite à une réaction de géopolymérisation plus rapide. A long terme, leur module d'élasticité est moins important car ils présentent une microstructure moins homogène avec des pores de grande taille. Concernant le rapport Si/Al, les propriétés mécaniques du MK-géopolymère sont améliorées avec l'augmentation du rapport Si/Al, car leur microstructure devient plus compacte. Néanmoins, lorsque la quantité de l'eau augmente, le volume poreux devient plus important, ce qui entraîne une diminution de la résistance mécanique du MK-géopolymère. Enfin, les résistances mécaniques du MK-géopolymère dépendent également de la température de la cure. Lorsqu'on augmente la température de la cure, la cinétique de la géopolymérisation peut accélérer au jeune âge, augmentant ainsi la résistance mécanique du MK-géopolymère au jeune âge. Mais, la résistance mécanique du MK-géopolymère risque de diminuer à long terme, car la structure durcie due à la température de cure élevée est moins dense et moins compacte. À long terme, la résistance mécanique du MK-géopolymère est améliorée avec une température faible de cure car il croît plus lentement et sa qualité est meilleure en terme de faible porosité. Finalement, la cure dans condition atmosphère humide (20 °C HR = 95%) donne une meilleure résistance mécanique au MK-géopolymère.

Au vu de ces différentes études, il apparaît que les paramètres de formulation des géopolymères affectent sérieusement leurs propriétés mécaniques et de transfert. Il est donc nécessaire de bien étudier ces propriétés pour nos mortiers. De plus, l'influence d'inhibiteur de corrosion comme le NaF sur les propriétés mécaniques et de transfert des géopolymères n'a pas été traité dans la littérature à notre connaissance.

## III. Méthodes expérimentales

Dans cette partie, les méthodes expérimentales utilisées pour déterminer les propriétés de transfert (perméabilité au gaz, porosité accessible à l'eau et adsorption/désorption d'azote) de nos mortiers sont présentées, ainsi que celles pour déterminer les propriétés mécaniques (résistance à la flexion-compression et module de Young). Les éprouvettes testées pour les essais mécaniques sont démoulées après 24 heures et conservées en conditions endogènes à  $20 \pm 1$  °C. Les conditions endogènes sont obtenues grâce à une double couche de film plastique et une couche du papier d'aluminium adhésif. Avant chaque essai, les éprouvettes

sont pesées afin de s'assurer de l'absence de séchage parasite. Pour chaque essai, on prend la moyenne des résultats de trois éprouvettes.

### III.1 Porosité accessible à l'eau

On peut connaître le volume de porosité total via un essai de porosité à l'eau. Cet essai est réalisé sur les éprouvettes cylindriques de 4 cm de diamètre et de 6 cm de hauteur. Pour MCEMI et MGEO-avec-NaF, les tests sont effectués à 28 et 90 jours, sauf pour le MGEO-sans-NaF qui n'est testé qu'à 28 jours. La procédure d'essai de la porosité accessible à l'eau est présentée à la Figure 42.

Ces échantillons sont d'abord maintenus sous vide pendant 4 heures, puis saturés dans l'eau sous vide pendant 48 heures. Ils seront ensuite pesés dans l'air ( $M_{air}$ ) et dans l'eau ( $M_{eau}$ ) à l'aide de dispositif de pesée hydrostatique. La masse sèche est déterminée par séchage à 40 °C et à 105 °C jusqu'à masse constante, c'est-à-dire deux pesées espacées de 24 heures ne s'écartent pas de plus 0,05 %.

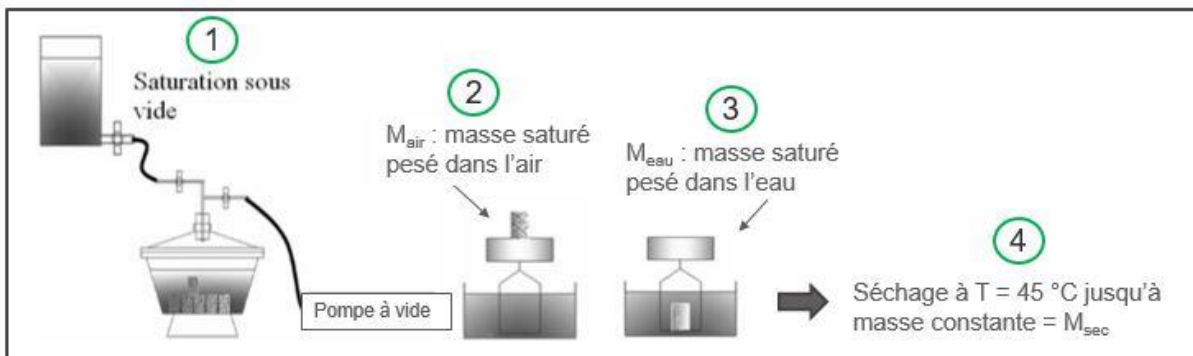


Figure 42 : Procédure pour mesurer la porosité à l'eau

On peut déterminer la masse volumique apparente et la porosité à l'eau selon les formules (17) et (18) respectivement.

$$\rho_{app} = \frac{M_{sec}}{M_{air} - M_{eau}} \rho_{eau} \quad (17)$$

$$\phi = \frac{M_{air} - M_{sec}}{M_{air} - M_{eau}} \rho_{eau} \quad (18)$$

Avec :

$\rho_{app}$  : La masse volumique apparente ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

$\rho_{eau}$  : La masse volumique de l'eau ( $1 \text{ g}/\text{cm}^3$ )

$M_{sec}$  : La masse sèche de l'échantillon (g)

$M_{air}$  : La masse de l'échantillon saturé pesé dans l'air (g)

$M_{eau}$  : La masse de l'échantillon saturé pesé dans l'eau (g)

### III.1 Perméabilité au gaz

L'essai de perméabilité au gaz d'hélium est un essai qui permet d'évaluer la connectivité entre les pores. Le dispositif expérimental utilisé est représenté à la Figure 43. Il comporte une cellule de perméabilité, une bouteille d'hélium où la pression est comprise entre 0 à 10 bars avec une précision de 0,1 bars et plusieurs débitmètres (0-10 mL/min, 0-20 mL/min, 0-50 mL/min et 0-500 mL/min) qui nous permettent de mesurer la quantité de gaz récupérée à la sortie de la cellule de perméabilité. De plus, la pression latérale est comprise entre 0 et 10 bars.

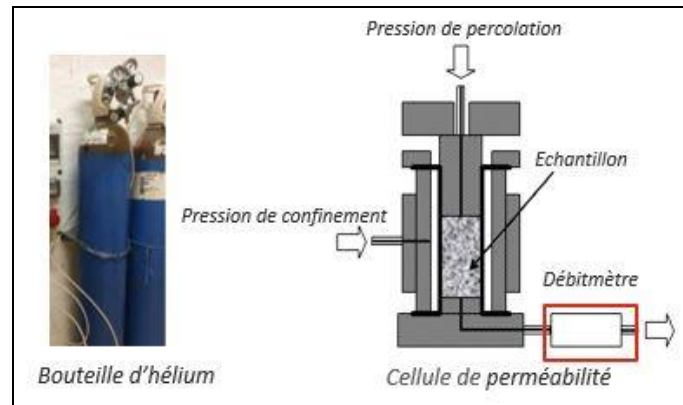


Figure 43 : Dispositif pour essai de perméabilité au gaz

Les éprouvettes testées sont les mêmes éprouvettes qui ont été utilisées pour l'essai de porosité accessible à l'eau. Ces essais sont réalisés avant (à l'état réel) et après séchage. Pour ce dernier, deux cures ont été appliquées successivement sur les mêmes éprouvettes : (1) séchage à 40 °C et (2) séchage à 105 °C. La pression de confinement est fixée à 8 bars et la pression de percolation augmente progressivement à 1, 2, 3, 4 et 5 bars pour MCEMI et à 7, 6, 5, 4 et 3 bars pour MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF. La différence dans l'ordre d'application des pressions utilisées pour les géopolymères est liée au degré de saturation des pores plus importants pour les géopolymères (Chapitre IV, §V.2). A chaque pression de percolation, on mesure le débit traversant l'éprouvette toutes les 15 minutes jusqu'à stabilisation, avec 3 valeurs identiques obtenues. La perméabilité apparente peut être déterminée selon équation (19) :

$$K_a = \frac{2QP_{atm}L\mu}{A(P_i^2 - P_{atm}^2)} \quad (19)$$

Avec :

$K_a$  : La perméabilité apparente (m<sup>2</sup>)

$Q$  : Le débit volumique en sortie de l'échantillon (m<sup>3</sup>/s)

$P_{atm}$  : La pression atmosphérique de sortie (Pa)

$P_i$  : La pression d'entrée appliquée (Pa)

$L$  : L'épaisseur du corps d'éprouvette (m)

$A$  : La section du corps d'éprouvette (m<sup>2</sup>)

$\mu$  : La viscosité dynamique du gaz (Pa.s)

A partir des valeurs de  $K$  correspondant à différentes pressions de percolation, on peut déterminer la perméabilité intrinsèque  $K_{int}$  au gaz du matériau (Figure 44) qui est indépendante de la pression d'entrée selon la méthode de Klinkenberg (Klinkenberg 1941).

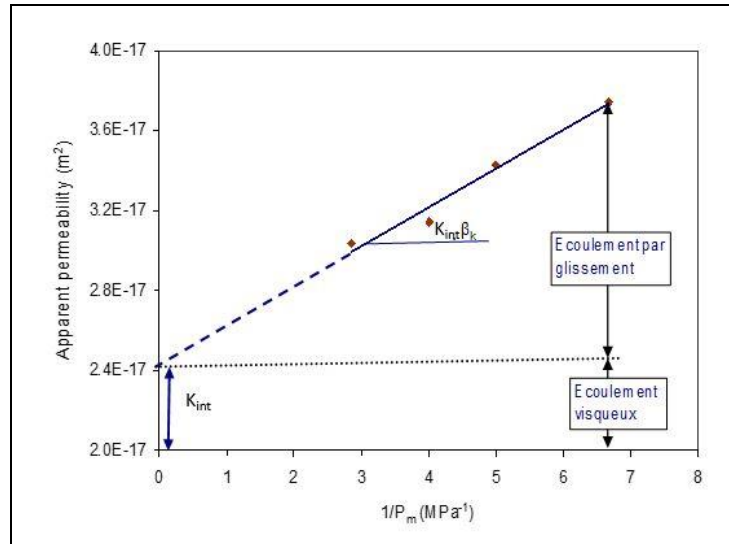


Figure 44 : Calcul de la perméabilité intrinsèque via approche de Klinkenberg (Klinkenberg 1941)

La théorie de Klinkenberg consiste à formuler une relation entre la perméabilité apparente et la perméabilité intrinsèque selon l'équation (20) :

$$K_a = K_{int} \left( 1 + \frac{\beta}{P_m} \right) \quad (20)$$

Avec

$\beta$  : Le coefficient de Klinkenberg (MPa)

$P_m$  : La pression moyenne du gaz (MPa)

Le coefficient de Klinkenberg est une caractéristique intrinsèque du milieu poreux qui traduit l'influence de la morphologie de l'espace poreux sur l'intensité des phénomènes de glissement (Lion et al. 2006). Il peut également être exprimé en fonction de la morphologie de l'espace poreux de la manière suivante (Klinkenberg 1941) :

$$\beta = \frac{4c\bar{\lambda}p_m}{r} \quad (21)$$

Avec

$c$  : La constante proche de 1

$\bar{\lambda}$  : Le libre parcours moyen des molécules de gaz

$r$  : Le rayon moyen des pores

Selon l'équation (21), le coefficient de Klinkenberg ( $\beta$ ) augmente quand le rayon des pores diminue.



Ainsi, la détermination de la perméabilité intrinsèque et du coefficient de Klinkenberg permet de mieux appréhender les modifications du réseau poreux tel que les phénomènes de microfissuration et l'élargissement des pores par l'augmentation de la température lors de l'essai (Lion et al. 2006).

### III.2 Adsorption-désorption d'azote sur poudre

L'adsorption-désorption d'azote est une méthode qui donne des informations sur la surface spécifique, les courbes d'isothermes d'adsorption-désorption, la distribution en taille de pores à l'échelle de mésostructure ( $2 \text{ nm} < \text{diamètre des pores} < 50 \text{ nm}$ ) et le volume total des pores accessibles au gaz sans modification de la texture géométrique de l'échantillon (Rouquerol et al. 1994). La machine Gemini VII 2390 (Figure 45) est utilisée pour l'essai d'adsorption-désorption d'azote dans notre étude. La préparation des échantillons dans cet essai est la même que pour les essais d'ATG. Les éprouvettes cylindriques de 4 cm de diamètre et de 6 cm de hauteur sont séchées dans un four à  $105 \text{ °C}$  pendant 24 heures avant l'essai. Les échantillons testés sont prélevés au cœur des éprouvettes afin d'éviter le phénomène de carbonatation. Ensuite, ils sont broyés en poudre ( $d_{\text{max}} = 80 \text{ }\mu\text{m}$ ), avec une quantité testée variant de 250 mg à 500 mg. Puis, ils sont soumis à un dégazage à  $105 \text{ °C}$  pendant 24 heures. Cet essai a été réalisé sur les éprouvettes âgées de 28 jours.



Figure 45 : Essai d'adsorption-désorption d'azote via la machine Gemini VII 2390

Sur base de cet essai, la surface spécifique et la distribution poreuse sont déterminées via une méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) et méthode BJH (Barrett, Joyner et Halenda), correspondant. Cette machine peut détecter une surface spécifique minimale de  $0,01 \text{ g/m}^2$  et un volume des pores minimal de  $4 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{gt}$ . Les méthodes BET et BJH seront présentées ci-après.

#### A. La méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller)

La méthode BET qui se base sur la théorie de Langmuir est utilisée pour évaluer la surface spécifique (Brunauer et al., 1938). La méthode BET est basée sur le fait que l'adsorption physique est régie par les forces de Van der Waals. Elle considère que le gaz s'adsorbe uniformément dans tout le matériau, couche après couche, jusqu'au remplissage total des pores. Le nombre de couches adsorbées tend vers l'infini quand la pression d'équilibre tend vers la pression de vapeur saturante.

Selon cette hypothèse, l'équation de BET s'exprime par :

$$\frac{1}{V(P_0/P-1)} = \frac{c-1}{V_m c} \left( \frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{V_m c} \quad (22)$$

$$c = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (23)$$

Avec

$V$  : Le volume de gaz adsorbé sur un centimètre carré de la surface de l'adsorbant lorsqu'il est recouvert d'une monocouche complète de gaz adsorbé (cm<sup>3</sup>)

$V_m$  : Le volume de gaz adsorbé lorsque la toute la surface de l'adsorbant est recouverte d'une monocouche complète (cm<sup>3</sup>)

$P$  : La pression d'équilibre (mmHg)

$P_0$  : La pression de saturation (mmHg)

$c$  : La constante de BET (-)

$E_1$  : La chaleur d'adsorption de la première couche (kJ/mol)

$E_L$  : La chaleur de liquéfaction (kJ/mol)

En traçant  $\frac{P/P_0}{V(1-P/P_0)}$  en fonction de  $P/P_0$ , on obtient le graphique de la Figure 46 :

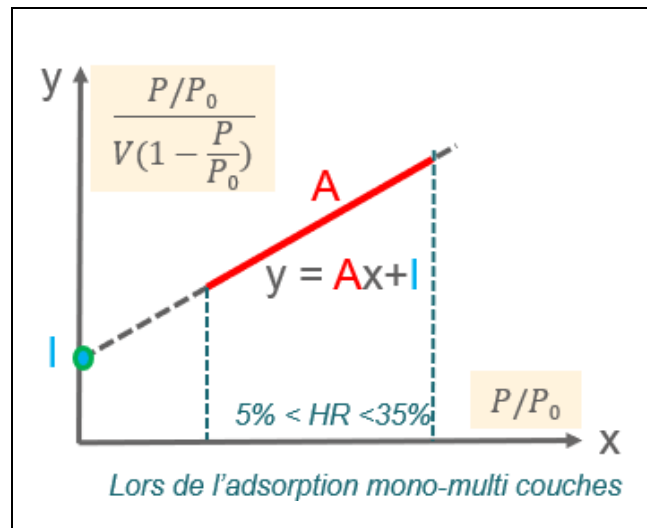


Figure 46 : Equation de BET portée en graphique

La linéarité de ce graphe est respectée au mieux avec un HR interne compris entre 5 et 35 % ce qui correspond aux faibles pressions ( $0,05 < P/P_0 < 0,35$ ).

La pente de cette ligne, noté A, et l'intersection I sur l'axe y, on a :

$$V_m = \frac{1}{A + I} \quad (24)$$

$$c = 1 + \frac{A}{I} \quad (25)$$

Donc, la surface spécifique BET est donnée par :

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot N \cdot s}{V \cdot a} \quad (26)$$

Avec

$N$  : Le nombre d'Avogadro ( $6,023 \times 10^{23}$ )

$a$  : La masse de l'échantillon (g)

$s$  : La section transversale de l'adsorbant ( $0,162 \text{ nm}^2$  pour azote et  $0,114 \text{ nm}^2$  pour la vapeur d'eau)

Notons que le résultat de la surface spécifique est calculé automatiquement par le logiciel de l'appareil.

### B. La méthode BJH (Barrett, Joyner et Halenda)

La méthode BJH (Barrett et al., 1951) est utilisée pour estimer la distribution poreuse d'un échantillon sur l'échelle mésoscopique. Cette méthode repose sur le principe qu'il se produit en même temps une adsorption multimoléculaire de gaz en surface, et un phénomène de condensation capillaire. Les principales hypothèses de cette approche (Boher 2012) sont :

- Les pores du matériau sont supposés cylindriques et indéformables, le réseau est constitué de mésopores indépendants ;
- L'adsorption multimoléculaire se produit sur les parois de mésopores de la même façon que sur une surface plane ;
- La loi de Kelvin-Laplace est supposée applicable dans tous les mésopores ;
- La condensation capillaire se produit dans les pores déjà recouverts d'une couche multimoléculaire ;
- La courbe de désorption est la plus représentative de l'équilibre qui existe entre le diazote restant à l'état gazeux et le diazote condensé par capillarité.

Ainsi, dans le cas d'un pore cylindrique totalement remplie d'eau, le rayon des pores peut être calculé par l'expression suivante :

$$r_p = r_k + t_{\text{adsorbé}} \quad (27)$$

Avec

$r_k$  : Le rayon de l'eau présente par condensation capillaire (Loi de Kelvin-Laplace)

$t_{\text{adsorbé}}$  : L'épaisseur de la couche multimoléculaire

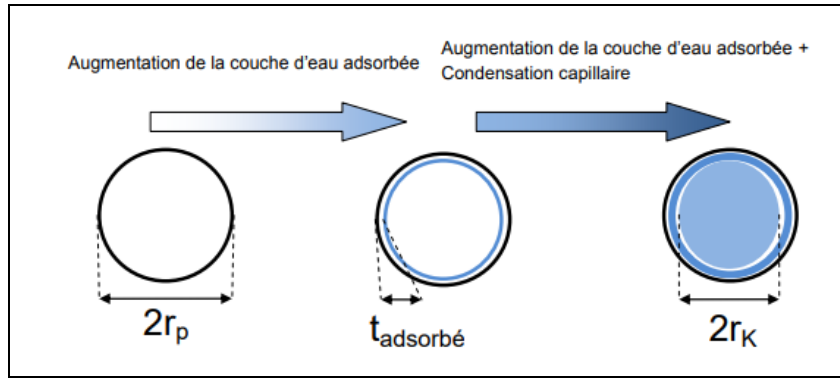


Figure 47 : Sorption d'eau dans un pore cylindrique de rayon  $r_p$  selon la théorie BJH tiré de (Boher 2012)

Selon la loi de Harkins et Jura, l'épaisseur ( $t_{adsorbé}$ ) de la multicouche est définie par l'équation :

$$t_{adsorbé} = \left( \frac{0,1399}{0,034 - \log(P/P_0)} \right)^{0,5} \quad (28)$$

Avec cette loi, elle donne une bonne représentation de  $t$  pour  $P/P_0 < 0,8$ .

Le principe du calcul repose sur les points de la phase de désorption, en partant de la pression relative la plus élevée atteinte. La phase de désorption de gaz nous permet de caractériser au mieux le matériau (Rouquerol et al. 2008 tiré de Boher 2012). Cette approche a été adoptée dans notre étude pour caractériser la distribution porale. Notons que la distribution porale est calculée automatiquement par le logiciel de l'appareil.

### III.3 Résistance à la flexion-compression

La résistance à la flexion 3 points (Figure 48(A)) permet d'évaluer la résistance en traction du matériau, ce qui est nécessaire pour prévoir le risque de fissuration des matériaux étudiés. La résistance en compression (Figure 48(B)) est mesurée après l'essai de flexion. L'essai est réalisé sur des éprouvettes prismatiques de 4 x 4 x 16 cm. Les éprouvettes sont testées à différents âges : 1, 3, 7, 28, 90 jours, puis 6 mois et 1 an pour MCEMI et MGEO-avec-NaF. Pour MGEO-sans-NaF, ils sont testés à 3, 28, 90 jours et 1 an. A chaque échéance, les éprouvettes sont pesées avec une balance dont la précision est égale 0,01 g afin de s'assurer de l'absence de séchage parasite, puis testées. En premier temps, chaque éprouvette est testée en flexion avec une vitesse de chargement de 0,01 mm/s. Le choix de cette vitesse de chargement est lié au faible de résistance en flexion, car la vitesse de chargement de 0,05 kN/s (EN 196-1) donne une grande résistance en flexion du géopolymère (voir ANNEXE 3). Ensuite, les deux demi-éprouvettes résultant de l'essai en flexion sont testées en compression simple avec une vitesse de chargement de 2,4 kN/s qui est conforme avec la norme NF EN 196-1.

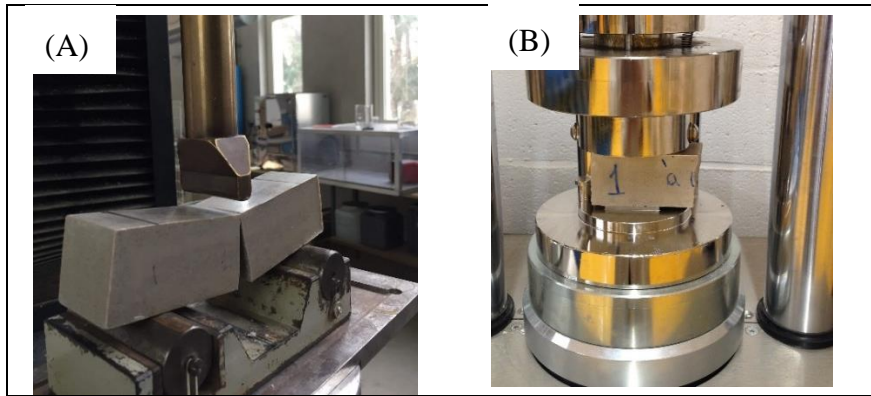


Figure 48 : Essai de flexion 3 points (A) et Essai de compression (B)

### III.4 Module de Young

Le module de Young a été évalué à l'aide de deux méthodes : un essai de compression (module de Young statique) et un essai de propagation d'ondes ultrasons (module de Young dynamique). Les essais de compression et module de Young statique sont réalisés sur des éprouvettes 11 x 22 cm. Les essais sont réalisés à l'aide d'une presse hydraulique d'une capacité de 3000 kN avec une vitesse de charge de 0,5 MPa/s conformément à la norme [NF EN 12390-4](#). Les essais sont réalisés à différents âges (1 pour MCEMI), 2 (pour MGEO-avec-NaF), 3, 7, 14, 28, 90 jours, 6 mois, 1 an pour MCEMI et MGEO-avec-NaF) sur trois éprouvettes rectifiées. Les âges testés pour MGEO-sans-NaF sont 3, 5, 28, 90 jours et 1 an. Les éprouvettes sont pesées avec une balance de 5 g de précision avant chaque essai afin de s'assurer de l'absence de séchage parasite. Une première éprouvette est comprimée jusqu'à la rupture afin de déterminer sa résistance en compression maximale. Ensuite, le module de Young statique est déterminé sur deux éprouvettes munies de trois extensomètres (Figure 49 (A)) afin de suivre les déformations sous charge jusqu'à une valeur de 30% de la résistance. La montée en charge est répétée 4 fois. Les déformations longitudinales données par les trois LVDT (avec la précision de 0,005 mm) sont moyennées sur les trois dernières mises en charge et utilisées pour déterminer le module de Young.

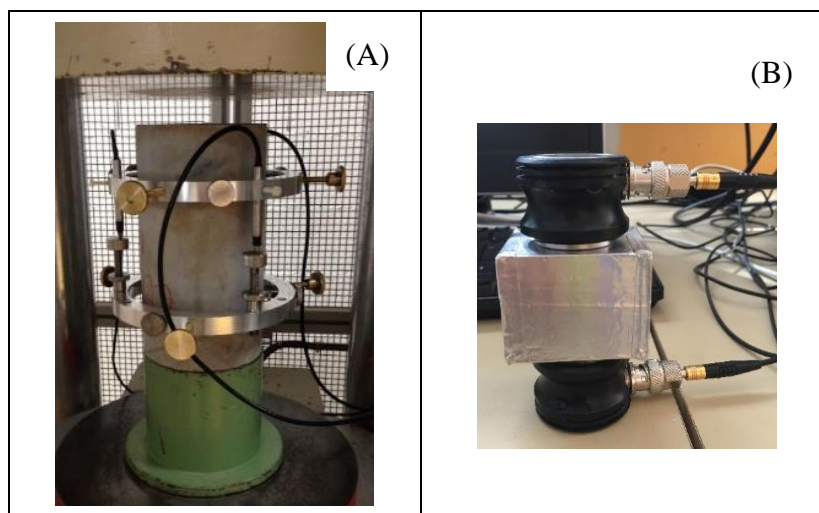


Figure 49: Mesure le module de Young statique (A), Capteur d'ondes ultrasonores de compression placés sur une éprouvette (B)

En parallèle au module de Young statique, le module de Young dynamique a été déterminé à l'aide de mesures ultrasons (Figure 49 (B)). L'intérêt de cette mesure est d'obtenir des mesures de module au très jeune âge, mesures qui ne peuvent être réalisées à l'aide d'essais de compression. Le principe de cette mesure est de déterminer la vitesse de propagation d'une onde de compression dans un matériau donné. Les éprouvettes testées sont des échantillons prismatiques de 4 x 4 x 4,5 cm. Les essais sont réalisés à différents âges sur trois éprouvettes. Pour l'essai, un émetteur et un récepteur d'ondes ultrasonores longitudinales ont été utilisés. La relation utilisée pour déterminer le module de Young dynamique à partir de la vitesse de propagation des ondes ultrasonores est donnée par l'équation (29).

$$E_d = \rho V_p^2 \frac{(1+\nu)(1-2\nu)}{(1-\nu)} \quad (29)$$

$$V_p = \frac{d}{t} \quad (30)$$

Avec

$E_d$  : Le module de Young dynamique du matériau (GPa)

$V_p$  : La vitesse des ondes longitudinales dans le matériau (m/s)

$d$  : L'épaisseur du matériau traversée par l'onde (m)

$t$  : La durée de propagation de l'onde mesurée (s)

$\nu$  : Le coefficient de Poisson matériau (-)

Pour déterminer les valeurs de module de Young dynamique, les valeurs suivantes pour le coefficient de Poisson  $\nu$  ont été choisies : 0,2 pour MCEMI et 0,24 pour MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF (Rocha et al. 2018)

#### IV. Modélisation numérique des propriétés mécaniques

L'objectif de cette partie est de déterminer l'évolution au cours du temps des propriétés mécaniques (résistance en traction, résistance en compression et module de Young statique) sur base des résultats expérimentaux. Notons que la résistance en traction est calculée à partir de la résistance en flexion trois point à l'aide de l'équation (31) tirée de l'EC2.

$$f_f = \max \left\{ \left( 1,6 - \frac{h}{1000} \right) f_t \right\} \quad (31)$$

$$f_t = \frac{f_f}{\left( 1,6 - \frac{h}{1000} \right)} \quad (32)$$

Avec

$f_f$  : La résistance en flexion (MPa)

$h$  : La hauteur d'éprouvette (mm)

Dans cette approche, on utilise les relations numériques présentées ci-après, telles que l'équation (33) proposée par l'EC2 (EC2, 1992).

Les paramètres  $X_\infty$ ,  $\eta_x$  et  $s$  sont des paramètres calés sur les résultats expérimentaux via la méthode des moindres carrés. Le temps de début de prise  $t_0$  a été déterminé expérimentalement (voir Chapitre II, §IV.1.1).

$$X(t_e) = X_\infty \times (\beta_c(t_e(t, T)))^{\eta_x} \quad (33)$$

$$\beta_c(t_e) = \exp \left[ s \left( 1 - \sqrt{\frac{28 - t_0}{(t_e(t, T) - t_0)}} \right) \right] \quad (34)$$

$$t_e(t, T) = \int_0^t \exp \left[ -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T(t)} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] dt \quad (35)$$

Avec

$X$  : L'évolution de la propriété mécanique cherchée, soit  $f_c$  la résistance en compression (MPa),  $f_t$  la résistance en traction (MPa) ou  $E_s$  le module de Young statique (GPa).

$\eta_x$  : L'exposant d'évolution (-)

$\beta_c$  : Le coefficient qui dépend de l'âge  $t_e$  (-)

$s$  : Le paramètre déterminé expérimentalement (-)

$t_0$  : Le temps de début de prise via essai de Vicat (jours)

$t_e$  : Le temps équivalent (jours)

$T_{ref}$  : La température de référence (°K)

$E_a$  : L'énergie d'activation [J/mol]

$R$  : La constante universelle des gaz parfaits [8,314 J/mol.°K]

$T$  : La température du mélange à l'instant  $t$  [°K]

## V. Résultats

### V.1 Porosité

Dans cette partie, trois paramètres ont été déterminés : la porosité totale via l'essai de porosité à l'eau, la connectivité des pores via l'essai de perméabilité au gaz, la distribution des pores dans le domaine mésoscopique via l'essai d'adsorption-désorption au gaz.

#### V.1.1 Porosité totale

Les résultats de la masse volumique apparente et de la porosité à l'eau du MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF à 28 jours et 90 jours sont présentés dans le Tableau 16.

Tableau 16 : Résultats de la masse volumique apparente et la porosité à l'eau à 28 jours pour MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF et à 90 jours pour MCEMI et MGEO-avec-NaF

Type d'essai	28 jours			90 jours	
	MCEMI	MGEO-avec-NaF	MGEO-sans-NaF	MCEMI	MGEO-avec-NaF
$\phi$ (%) (après séchage à T = 40 °C)	20,9 ± 0,2	26,2 ± 0,5	27,1 ± 0,1	21,1 ± 0,04	26,5 ± 0,1
$\phi$ (%) (après séchage à T = 105 °C)	26,4 ± 0,4	33,8 ± 0,4	40,3 ± 0,1	26,4 ± 0,5	34,5 ± 0,1
$\rho_{app}$ (g/cm <sup>3</sup> )	1,989 ± 0,003	1,813 ± 0,002	1,772 ± 0,001	1,982 ± 0,005	1,809 ± 0,005

Selon le Tableau 16, on observe que les porosités de MGEO-avec-NaF pour les deux âges d'essais et les éprouvettes séchées à 40 °C et 105 °C sont plus importantes que celles de MCEMI. La porosité de MGEO-avec-NaF à 28 jours après séchage à 105 °C (33,8 %) est du même ordre de grandeur que celle trouvée dans le projet ANR DECIMAL ( $\phi$  (%) = 36,4 %) ([Rapport de S. Poyet](#)). Pour l'effet de la température de séchage, on voit que la porosité après séchage à 105 °C est plus importante que celle après séchage à 40 °C. Cela est en accord avec la littérature ([Galle, 2001](#)). En effet, il reste encore de l'eau dans les pores les plus fins après un séchage à 40°C. Cependant, cet accroissement est nettement plus important pour les compositions de géopolymère vu la présence de microfissures (Figure 50). Les porosités de MGEO-sans-NaF après séchage à 40 °C et 105 °C à 28 jours sont plus importantes que celles de MGEO-avec-NaF. Notons également que la masse volumique apparente de MGEO-avec-NaF (1,813 g/cm<sup>3</sup>) est plus élevée que celle du MGEO-sans-NaF (1,772 g/cm<sup>3</sup>). Cela est dû à la présence de NaF qui donne une masse molaire plus importante que celui sans NaF (Tableau 16). Comme les résultats d'avancement de la géopolymérisation n'ont pas montré de différences importantes sur le degré de polymérisation à 28 jours, cet écart entre les valeurs de porosité à l'eau est probablement lié à une formation plus importante de produits chimiques pour MGEO-avec-NaF (Chapitre II, §IV.3.2). De plus, le NaF peut cristalliser dans les pores et réduire leur volume.



### V.1.2 Perméabilité intrinsèque

La connectivité des pores des mortiers étudiés a été évaluée à l'aide de l'essai de perméabilité au gaz. Le Tableau 17 donne les valeurs de perméabilité intrinsèque des matériaux dans leur état réel et l'état sec après un séchage à 40 °C et à 105 °C à 28 jours et 90 jours. Pour les compositions de géopolymère, les essais sur éprouvettes séchées à 105 °C n'ont pu être réalisés à cause d'une fissuration excessive comme montré à la Figure 50.

Tableau 17 : Perméabilité intrinsèque à l'état réel ( $K_{\text{int-réel}}$ ) et à l'état sec avec le coefficient de Klinkenberg après séchage à 40°C ( $K_{\text{int-sec-40}} - \beta_{\text{sec-40}}$ ) et à 105°C ( $K_{\text{int-sec-105}} - \beta_{\text{sec-105}}$ ) à 28 jours et à 90 jours

	28 jours			90 jours	
	MCEMI	MGEO-avec-NaF	MGEO-sans-NaF	MCEMI	MGEO-avec-NaF
$K_{\text{int-réel}}$ ( $10^{-18} \text{ m}^2$ )	$26,8 \pm 1,37$	$1,77 \pm 0,81$	$3,55 \pm 0,49$	$8,62 \pm 0,61$	$1,05 \pm 0,37$
$K_{\text{int-sec-40}}$ ( $10^{-18} \text{ m}^2$ )	$72,3 \pm 5,38$	$947 \pm 83,5$	$1560 \pm 90,7$	$70,7 \pm 14,6$	$658 \pm 33,6$
$\beta_{\text{sec-40}}$ (MPa)	$0,037 \pm 0,016$	$0,021 \pm 0,003$	$0,015 \pm 0,17$	$0,022 \pm 0,018$	$0,012 \pm 0,014$
$K_{\text{int-sec-105}}$ ( $10^{-18} \text{ m}^2$ )	$254 \pm 23,3$	-	-	$217 \pm 20,5$	-
$\beta_{\text{sec-105}}$ (MPa)	$0,015 \pm 0,004$	-	-	$0,004 \pm 0,001$	-



Figure 50 : La fissuration en peau de MGEO-avec-NaF après le séchage à 105 °C

A l'état réel à 28 jours et 90 jours (Tableau 17), MGEO-avec-NaF a une perméabilité intrinsèque plus faible que MCEMI. Cela peut-être s'expliquer par son degré de saturation élevé, comme en attestent les mesures d'humidité relative interne présentées dans le Chapitre IV au §V.2. Par contre à l'état sec, on trouve que la perméabilité intrinsèque de MGEO-avec-NaF est la plus importante ce qui est en accord avec les résultats de porosité totale. Les perméabilités intrinsèques à l'état réel et l'état sec de MGEO-avec-NaF (Tableau 17) sont également plus faibles que celles de MGEO-sans-NaF. Cela peut à nouveau s'expliquer par la

présence de produits cristallisation à base de NaF dans les pores et/ou une plus grande formation de produits pour MGEO-avec-NaF. D'ailleurs, les coefficients de klinkenberg ( $\beta$ ) montrés dans le Tableau 17 ont été déterminés afin de mieux appréhender les modifications du réseau poreux ainsi que le rayon moyenne des pores. A l'état sec à 28 jours avec la température de séchage de 40 °C, le coefficient de Klinkenberg ( $\beta_{\text{sec-40}}$ ) est plus important par l'ordre de MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF. Selon l'équation (21), le coefficient de Klinkenberg ( $\beta$ ) augmente quand le rayon des pores diminue. Cela signifie que le rayon des pores de MCEMI est le plus petit ce qui est en accord avec le résultat de mésoporosité présenté au prochain paragraphe (§V.1.3). De plus, le rayon des pores de MGEO-avec-NaF est plus petit que celui de MGEO-sans-NaF ce qui conforme avec l'explication que le NaF présente comme produit de cristallisation réside dans les pores du géopolymère.

### V.1.3 Mésoporosité

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote pour MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF âgés de 28 jours, ainsi que leurs distributions porales sont présentées à la Figure 51. Le Tableau 18 donne des caractéristiques complémentaires : surface spécifique obtenue par la méthode BET, volume des pores par la BJH et diamètre des pores moyens.

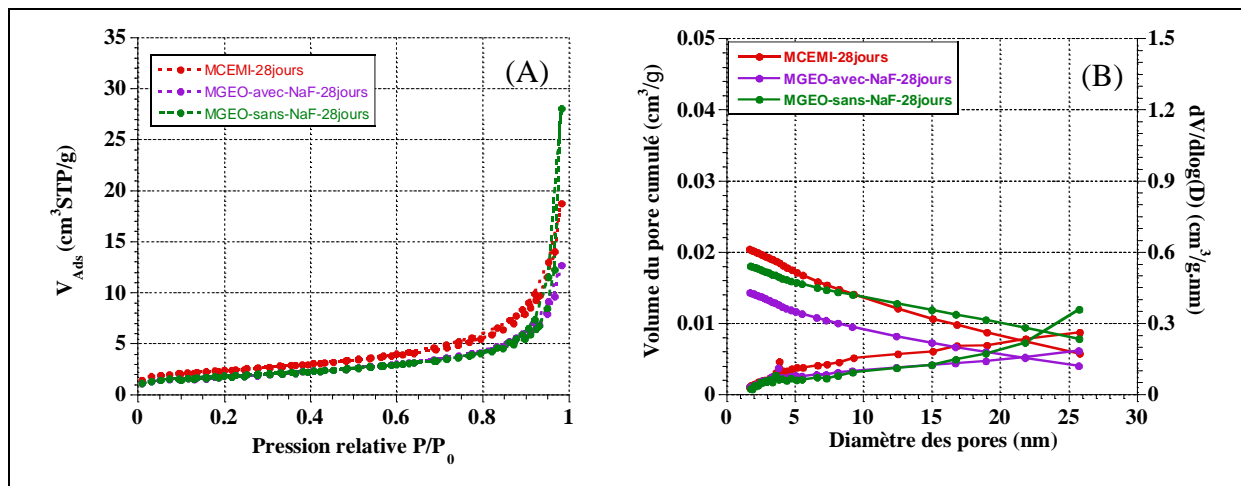


Figure 51 : Courbes d'isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A) et courbes de distributions porales (B) pour MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF à 28 jours.

La distribution porale des mortiers étudiés (Figure 51 (B)) se situe entre le diamètre des pores de 2 nm et 26 nm, ce qui est dans le domaine mésoporeux classé par l'IUPAC (le diamètre des pores est compris entre 2 nm et 50 nm). En sachant les limites de détection la distribution porale de l'appareil est de 1,7 nm à 50 nm.

Selon la Figure 51 (A), le volume adsorbé d'azote du MGEO-avec-NaF est inférieur à celui du MCEMI. Il en résulte un volume de pores (Tableau 18) moins important pour MGEO-avec-NaF dans le domaine mésoscopique. De plus, la surface spécifique du MGEO-avec-NaF est également moins importante que celle du MCEMI. Par contre, le diamètre moyen des pores du MGEO-avec-NaF est plus grand que celui du MCEMI. Ce résultat est en accord avec les résultats obtenus par l'essai de perméabilité intrinsèque via les résultats obtenus pour le coefficient de Klinkenberg (§V.1.2). D'ailleurs, le volume des pores et le diamètre moyen des pores du MGEO-sans-NaF (Tableau 18) sont nettement plus importants que ceux du

MGEO-avec-NaF. Cela signifie que le NaF est peut-être localisé dans cette mésostructure vu la réduction de la taille des pores.

Tableau 18 : Surface spécifique ( $S_{BET}$ ), volume des pores et diamètre moyen des pores à 28 jours

Essai d'adsorption désorption d'azote	28 jours		
	MCEMI	MGEO-avec- NaF	MGEO-sans- NaF
$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	8,458 ± 0,033	6,404 ± 0,047	6,490 ± 0,015
Volume des pores (cm <sup>3</sup> /g)	0,029	0,024	0,043
Diamètre moyen des pores (nm)	13,68	14,23	26,71

## V.2 Propriétés mécaniques

### V.2.1 Résistances en flexion et en compression

Les résistances en flexion et en compression du MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF sont données à la Figure 52. Les résistances en traction peuvent être déduites des résistances en flexion à l'aide de l'équation (32). Les résultats sont présentés à la Figure 53.

On observe que les résistances en flexion (Figure 52 (A)) du MGEO-avec-NaF sont plus faibles que celles du MCEMI pour tous les âges testés. Ceci peut s'expliquer par le fait que la porosité totale du MGEO-avec-NaF est plus importante que celle de MCEMI (§V.1.1). Par exemple, la résistance en flexion à 1 jour vaut respectivement 5,97 MPa et 1,77 MPa pour MCEMI et MGEO-avec-NaF. A 90 jours, ces résistances atteignent la valeur de 9,37 MPa et de 6,24 MPa. Il en résulte que les résistances en traction sont également plus faibles pour MGEO-avec-NaF.

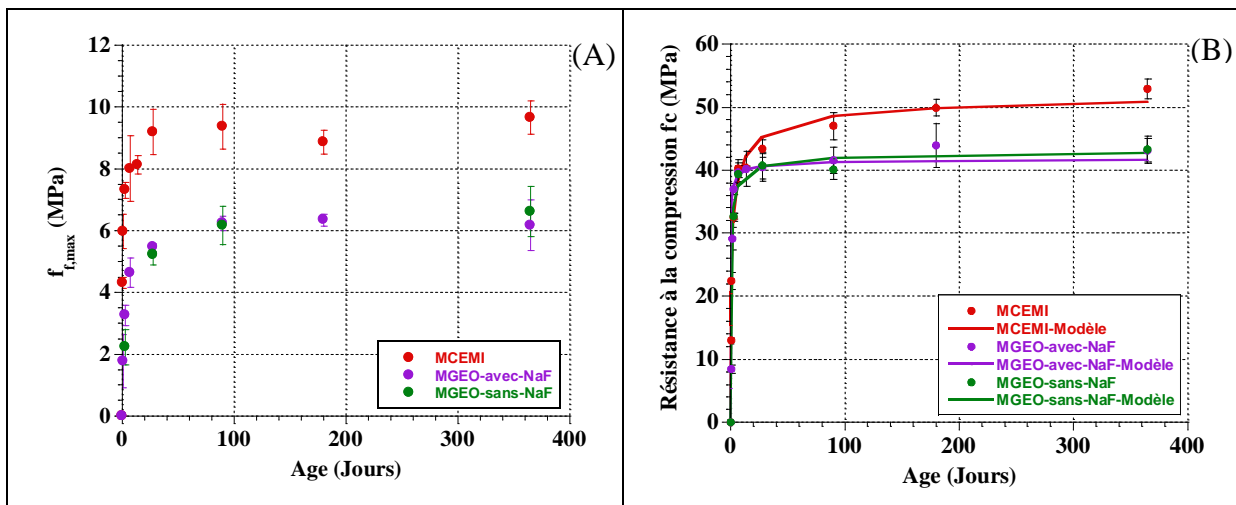


Figure 52 : Résistance en flexion (A) et résistance en compression avec courbes du modèle numérique (B) pour les trois mortiers étudiés en fonction de l'âge

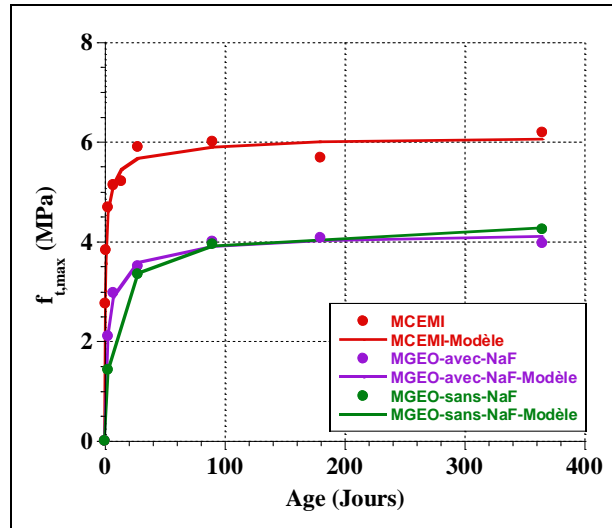


Figure 53 : Résistance en traction du MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF en fonction de l'âge

La résistance en compression à 1 jour est égale 8,4 MPa pour MGEO-avec-NaF, une valeur plus faible que celle obtenue pour MCEMI (22,4 MPa) (Figure 52 (B)). A 3 jours, la résistance en compression du MGEO-avec-NaF atteint une valeur de 37 MPa, une valeur supérieure à celle du MCEMI (32,5 MPa). On constate donc une évolution rapide au jeune âge des résistances en compression du MGEO-avec-NaF. Après 3 jours, l'accroissement de la résistance en compression du MGEO-avec-NaF ralentit progressivement. Par exemple, ses valeurs à 28 jours et à 1 an sont respectivement égales 40,46 MPa et 43,13 MPa, valeurs inférieures à celles du MCEMI (43,42 MPa à 28 jours et 52,93 MPa 1 an). Cette évolution obtenue pour le géopolymère est similaire à celle obtenue par Rocha et al.(2018) qui observe que la résistance en compression du géopolymère croît environ de 72% à 81 % après de 3 jours et de 86% à 93 % après 7 jours, par rapport de la résistance à 28 jours.

L'effet de l'inhibiteur de corrosion NaF sur les résistances en flexion et en compression est faible au jeune âge (<3 jours) et se traduit par des résistances légèrement inférieures à celles de MGEO-avec-NaF. Cependant, leurs résistances sont similaires à partir de 7 jours. Ceci est cohérent avec les résultats de dissolution (Chapitre II, §IV.3.2), vu que les deux géopolymères présentent les mêmes degrés de réaction.

### V.2.1 Module de Young

La Figure 54 (A) illustre les résultats de module de Young statique de MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF en fonction de l'âge. On observe qu'ils augmentent au cours du temps expliquant l'accroissement de la rigidité dans le matériau. Au jeune âge (jusqu'à 3 jours), le module de Young statique de MGEO-avec-NaF évolue rapidement de 9,52 GPa à 2 jours à 12,4 GPa à 3 jours. Pour MCEMI, le module de Young statique au jeune âge évolue plus lentement de 19 GPa à 1 jour à 19,5 GPa à 3 jours. Par contre, sa valeur est beaucoup plus importante. A long terme, la cinétique de l'accroissement du module de Young statique de MGEO-avec-NaF est faible. Par exemple, les modules de Young statique de MGEO-avec-NaF à 28 jours et à 1 an sont respectivement égaux à 16,43 GPa et 16,7 GPa. Pour MCEMI, le ralentissement de la cinétique de croissance du module de Young statique est un peu moins marqué : 25,54 GPa à 28 jours et 28,84 GPa à 1 an. Cette évolution du module de Young pour MGEO-avec-NaF est assez conforme à celle observée pour ses résistances en flexion et

en compression. Il est important de souligner que le plus faible module de Young statique de MGEO-avec-NaF au jeune âge et à long terme est un paramètre positif pour limiter le risque de fissuration de cette composition lorsque ses déformations différées sont restreintes.

Le module de Young statique du MGEO-sans-NaF (Figure 54 (A)) jusqu'à 3 jours est un peu plus important que celui du MGEO-avec-NaF. Mais à long terme, cela s'inverse et le module de Young du MGEO-sans-NaF devient légèrement plus faible, à partir de 28 jours. Cependant, ces différences peuvent être considérées comme négligeable car ils sont inférieurs à 1 GPa.

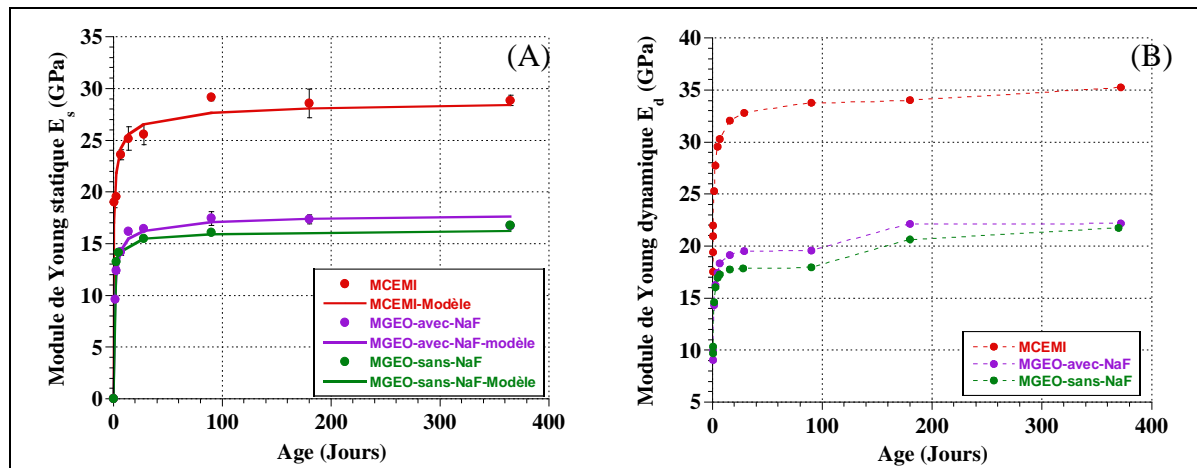


Figure 54 : Module de Young statique avec courbes du modèle numérique (A) et module de Young dynamique (B) pour les trois mortiers étudiés en fonction de l'âge

Les évolutions du module de Young dynamique de MCEMI et MGEO-avec-NaF sont reportées à la Figure 54 (B). On constate que le module de Young dynamique de MGEO-avec-NaF augmente rapidement lors des 3 premiers jours. Par contre, ces valeurs sont inférieures à celles de MCEMI confirmant la plus faible rigidité de MGEO-avec-NaF observée avec les mesures de module de Young statique. Théoriquement, plus le milieu est dense plus la vitesse de propagation est importante. Ainsi, la différence de comportement entre MGEO-avec-NaF et MCEMI peut s'expliquer par leur porosité qui est plus importante pour MGEO-avec-NaF (§V.1.1). A 6 mois, on observe une légère augmentation du module de Young dynamique des géopolymères (Figure 54 (B)), ce qui n'est pas le cas pour leur module de Young statique. Notons qu'à cet âge (6 mois), les éprouvettes ont présenté une légère perte de masse ( $m = 0,51\%$ ). Les observations réalisées pour le module de Young statique sur l'influence de l'inhibiteur de corrosion sont similaires pour le module de Young dynamique : le module de Young du MGEO-avec-NaF est plus important que celui du MGEO-sans-NaF dès 5 jours. Ceci signifie que NaF peut-être avoir une influence sur la porosité du géopolymère.

Les mesures dynamiques nous permettent de confirmer les tendances d'évolution des modules de Young statiques, mais également d'avoir des résultats à très jeune âge. Cependant, la valeur du module de Young dynamique diffère de celle du module de Young statique. Elles sont supérieures (Figure 54), ce qui est confirmé par les travaux de Boulay et al. (2013). L'écart entre ces valeurs n'est pas constant et il diminue au cours du temps comme le montre l'évolution du rapport des deux modules pour les compositions MCEMI et MGEO-avec-NaF (Tableau 19). Ce résultat est en accord avec les travaux de Boulay et al. (2013). Cependant, ce rapport est légèrement plus faible pour MGEO-avec-NaF.

Tableau 19 : Le rapport des modules de Young dynamique et statique pour MGEO-avec-NaF et MCEMI en fonction de l'âge

Age (Jours)	Rapport des modules dynamique/statique	
	MCEMI	MGEO-avec-NaF
3	1,42	1,31
7	1,28	1,29
14	1,25	1,18
28	1,28	1,19
90	1,15	1,12
Moyen	1,28	1,23

### V.2.2 Modélisation numérique

Les courbes du modèle numérique (équation (33)) sont présentées à la Figure 54 (A) pour les évolutions de module de Young statique, à la Figure 53 pour la résistance en traction et à la Figure 52(B) pour la résistance en compression. On observe que les écart-types moyens entre les courbes expérimentales et celles du modèle numérique pour MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF sont respectivement égales à 0,68 GPa, 0,22 GPa et 0,09 GPa pour le module de Young statique, 0,11 MPa, 0,05 MPa et 0,01 MPa pour la résistance en traction et 1,02 MPa, 1,04 MPa et 0,65 MPa pour la résistance en compression. Ces valeurs sont négligeables par rapport à l'écart-type entre deux résultats obtenus pour un même essai et une même composition.

Tableau 20 : Paramètres de modélisation pour prédire l'évolution du module de Young statique, la résistance en flexion et en compression du MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF

Modèle	MCEMI			MGEO-avec-NaF			MGEO-sans-NaF		
	$E_s$	$f_t$	$f_c$	$E_s$	$f_t$	$f_c$	$E_s$	$f_t$	$f_c$
$s$	0,18			0,16			0,14		
$X_\infty$	26,55	5,66	45,09	16,24	3,57	40,57	15,50	3,58	40,49
$\eta_x$	0,52	0,54	0,93	0,69	1,16	0,2	0,43	1,75	0,51

Sur base de ces courbes de simulation, les paramètres de calage ( $s$ ,  $X_\infty$  et  $\eta_x$ ) ont été déterminés et ils sont donnés au Tableau 20. Selon l'équation (33), l'exposant  $\eta_x$  affecte la cinétique d'évolution des propriétés mécaniques. Lorsque l'exposant  $\eta_x$  est plus important, la cinétique de croissance de la propriété correspondante est plus faible. Pour les géopolymères, l'exposant  $\eta_x$  trouvé pour l'évolution de la résistance en traction est plus grand que celui de module de Young statique, résultant que le développement de leur résistance en traction est moins rapide que leur module de Young. Par exemple, à l'âge de 3 jours, la résistance en traction du MGEO-avec-NaF atteint 59 % de sa valeur infinie alors que son module de Young statique à 3 jours est déjà à 76 % de sa valeur infinie. Notons que les puissances  $\eta_x$  du

MCEMI sont situées dans l'intervalle de celles trouvées par De Schutter et Taerwe (1996), telles que des valeurs variant entre [0,26 – 0,62] pour le module de Young statique ( $E_s$ ), [0,46 – 0,88] pour la résistance en traction ( $f_t$ ) et [0,84 – 1,4] pour la résistance en compression ( $f_c$ ).

## VI. Synthèse et conclusions

Ce chapitre porte sur l'étude des propriétés transferts et mécaniques d'un mortier à base de ciment Portland et de deux géopolymères à base de métakaolin. Les résultats expérimentaux ont montré que le MGEO-avec-NaF présente une faible perméabilité à l'état réel (sans séchage) suite à son degré de saturation élevée. Par contre, à l'état sec (séchage à 40 °C), sa perméabilité est plus importante que celle de MCEMI, ce qui peut s'expliquer par sa porosité totale plus importante. De plus, la taille moyenne des pores à l'échelle mésoscopique du MGEO-avec-NaF est également plus importante que celle du MCEMI. Ces caractéristiques de la microstructure vont affecter les propriétés mécaniques de ces matériaux. Ainsi, le MGEO-avec-NaF présente de plus faibles résistances en traction et en compression, ainsi qu'un plus faible module de Young. Sa résistance en traction plus faible peut accroître sa sensibilité à la fissuration lorsque ses déformations différées sont restreintes, tandis que son plus faible module de Young permet de la limiter en diminuant l'amplitude des contraintes internes. L'ajout de l'inhibiteur de corrosion NaF dans le géopolymère affecte la porosité du géopolymère (réduction du volume et de la taille des pores) et également son module de Young dynamique qui est sensible à la densité des matériaux, mais également son module de Young statique. Par contre, l'effet de NaF n'a pas d'influence significative sur la résistance en compression et la résistance en flexion.

## Chapitre IV : Retrait endogène et fluage propre

### I. Introduction

L'hydratation du ciment consiste en un ensemble de réactions chimiques qui démarrent dès la mise en contact du ciment avec l'eau. Avant la prise, c-à-d à l'état plastique, la pâte de ciment présente une déformation volumique nommée retrait chimique ou contraction de Le Châtelier. Après la prise, le ciment continue à s'hydrater et il apparaît une phase gazeuse dans le réseau poreux et la présence de dépression capillaire (Hua et al., 1997). Ainsi, les parois des pores sont sollicitées par des forces capillaires générant une contraction du matériau à l'échelle macroscopique nommée retrait d'auto-dessiccation. Lorsque cette déformation est restreinte, elle peut générer des contraintes de traction au sein du matériau. Ces contraintes peuvent induire de la fissuration quand elles sont supérieures à la résistance en traction du matériau. En effet, 20% des désordres observés sur des ouvrages en béton armé sont dus à de la fissuration par retrait gêné (Benboudjema et Darquennes 2015). Par contre, ce risque de fissuration peut être réduit grâce à la capacité de relaxation/de fluage du matériau (Pons et Torrenti 2008; Benboudjema et Darquennes 2015). Il est donc important d'étudier les mécanismes de retrait et le fluage du géopolymère.

Dans notre cas, on se focalisera sur les déformations différées se produisant en condition endogène c-à-d le retrait d'auto-dessiccation nommé ci-après retrait endogène, et le fluage propre. Cette condition de conservation est similaire à celle que subira le géopolymère dans le colis. Ce chapitre débute par une synthèse bibliographique portant sur les mécanismes pilotant ces déformations et les résultats connus à ce jour pour les géopolymères. Ensuite, les méthodes expérimentales utilisées seront présentées, ainsi que les résultats obtenus.

### II. Synthèse bibliographique

Cette synthèse bibliographique porte principalement sur l'étude de la déformation de retrait endogène et de fluage propre des géopolymères à base de métakaolin. Pour chaque déformation, les mécanismes généraux pilotant la déformation et les paramètres principaux l'affectant sont présentés. Ensuite, un point particulier en lien direct avec les déformations différées observées pour les géopolymères est présenté.

#### II.1 Retrait endogène

Le retrait endogène est une déformation observée en condition isotherme sans échange hydrique entre le matériau et le milieu extérieur. Il est une combinaison du retrait chimique et du retrait auto-dessiccation.

##### II.1.1 Déformation chimique

###### A. Mécanisme général

Le retrait chimique ou la contraction de Le Châtelier est un changement de volume absolu d'un matériau hydraulique lié aux réactions chimiques qui se produisent dès que le liant est en contact avec l'eau de gâchage. Le volume absolu des produits d'hydratation est inférieur à la somme des volumes absolus de l'eau et du ciment anhydre (Hilaire 2014) (Figure 55, phase 1).



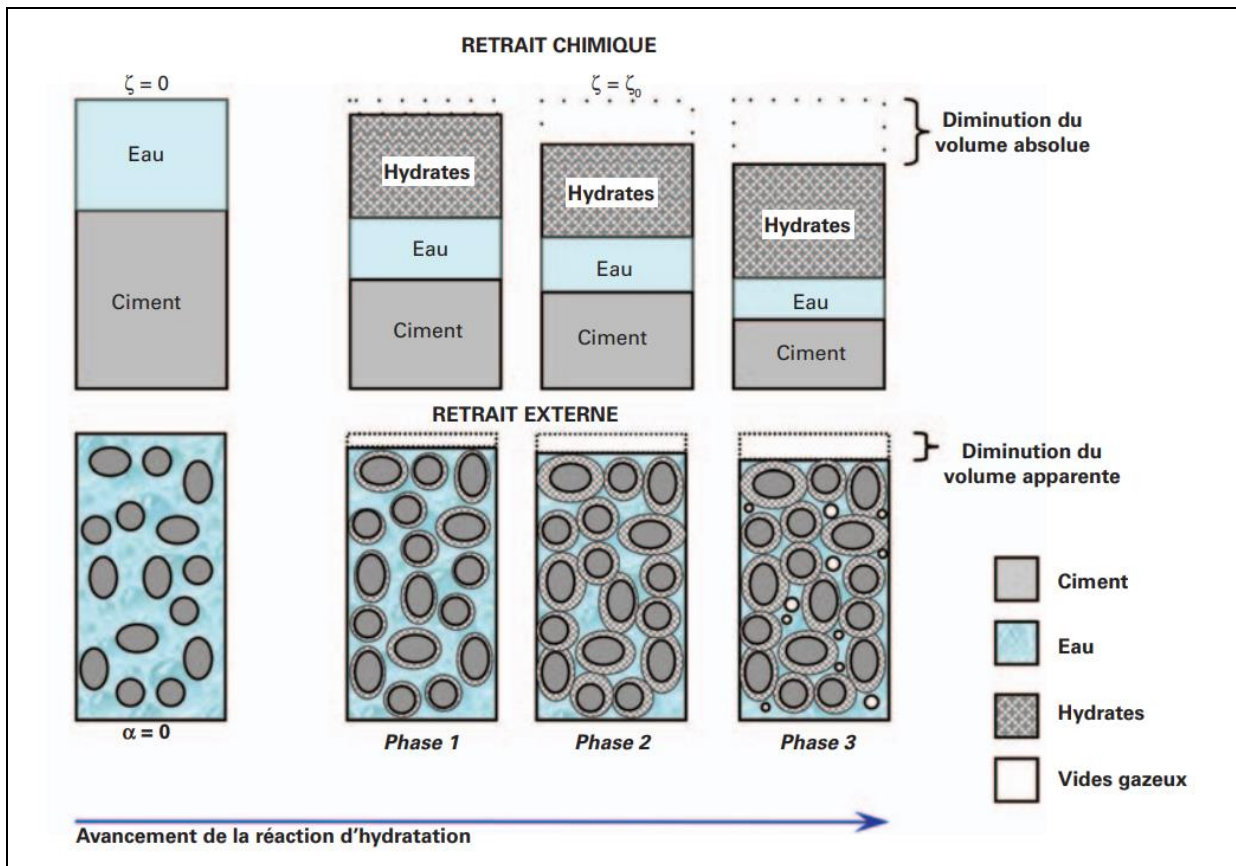


Figure 55 : Les différentes phases de développement du retrait endogène d'un matériau cimentaire (Benboudjema et Darquennes 2015)

### B. Dans le cas de géopolymère à base de métakaolin

La déformation chimique de la pâte du géopolymère à base de métakaolin a été étudiée par Li et al. (2019) par la méthode de gravimétrie (Mounanga et al. 2004). La solution d'activation utilisée est un mélange d'hydroxyde de sodium et de silicate de sodium ( $\text{Na}_2\text{O} = 8,25\%$  en poids,  $\text{SiO}_2 = 27,5\%$  en poids). Les proportions du mélange de pâte sont données dans le Tableau 21. La température d'essai est de  $25 \pm 0,01\text{ }^\circ\text{C}$  et sa durée de deux semaines. Les déformations chimiques de la pâte du géopolymère et de ciment sont présentées à la Figure 56.

Tableau 21 : Les proportions de la pâte du géopolymère à base de métakaolin (Li et al. 2019)

	$\text{SiO}_2$ (mol)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol)	$\text{Na}_2\text{O}$ (mol)	$\text{H}_2\text{O}$ (g)
Métakaolin	1,97	1,29	-	-
Activateur	1	-	1,5	350
Total	2,97	1,29	1,5	350

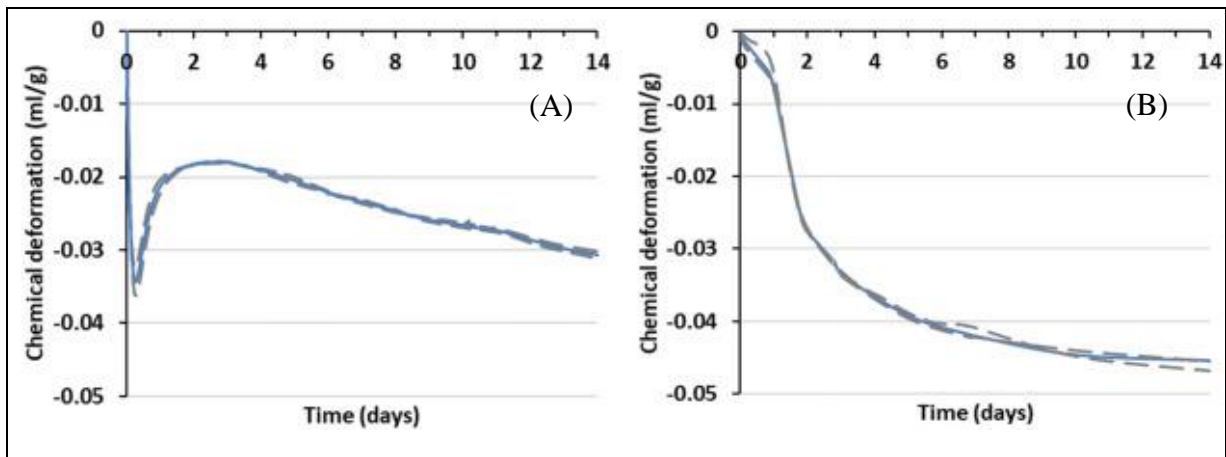


Figure 56 : La déformation chimique de la pâte de géopolymère (A) et de ciment classique (B) (Li et al. 2019)

Il apparaît que la déformation chimique du géopolymère présente trois étapes alors que celle du ciment ordinaire ne présente qu’une étape (Ei-ichi Tazawa, Miyazawa, et Kasai 1995; Li et al. 2019). Ces étapes sont synthétisées ci-après et présentées à la Figure 57 :

-1<sup>ère</sup> étape : Elle se produit au cours des 8 premières heures après le gâchage. Au cours de cette période, le retrait chimique est principalement lié à la dissolution du métakaolin.

-2<sup>ème</sup> étape : Au-delà des 8<sup>ières</sup> heures de cure, il se forme des produits riches en aluminium contenant une certaine quantité de nano-zéolites jouant le rôle de germes pour le développement de la polymérisation. La formation de ces nano-zéolites/gel induit une expansion chimique au cours de la deuxième étape.

-3<sup>ème</sup> étape : Au-delà de 48 heures, les produits riches en aluminium sont réorganisés et polymérisés avec les oligomères de silicate disponibles dans la solution interstitielle pour produire un réseau de géopolymère riche en silice. Pendant cette étape, la pâte de géopolymère subit un retrait chimique.

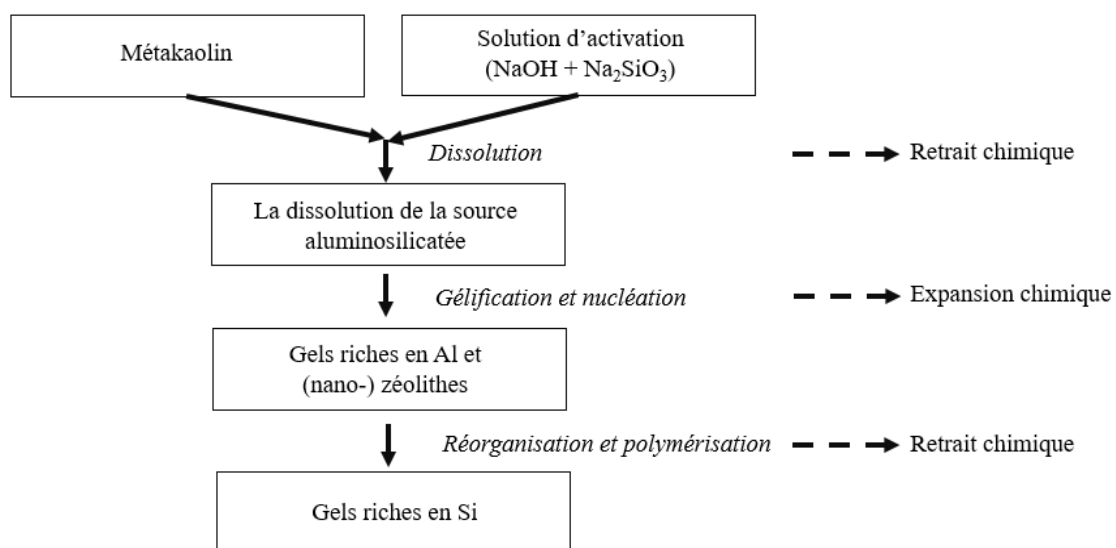


Figure 57 : Modèle conceptuel de la géopolymérisation et des déformations chimiques correspondantes (Li et al. 2019)

## II.1.2 Retrait auto-dessiccation

### A. Mécanisme général

Le retrait auto-dessiccation est une conséquence directe de la création d'un volume gazeux au sein du matériau après de la prise. En effet, au moment de la prise, la porosité interne est presque saturée en eau liquide. Avec l'avancement de la réaction l'hydratation, l'eau de la solution interstitielle est progressivement consommée pour former des hydrates et l'humidité relative interne des capillaires diminue progressivement avec la formation d'un volume gazeux dans le matériau.

Selon la Figure 55, le retrait chimique se poursuit à l'échelle microscopique tant que progresse l'hydratation du ciment. Au cours de l'avancement de la réaction d'hydratation, la pâte passe de l'état liquide visqueux à l'état solide à  $\xi_0$  (prise du matériau) et développe des propriétés mécaniques (Figure 55, phase 2). Avec le squelette de plus en plus rigide, la diminution du volume absolu devient alors incompatible et la variation volumétrique n'est plus égale à la déformation observable du squelette d'hydrates suite à l'apparition progressivement d'un volume gazeux (Darquennes 2009). Ce volume gazeux se trouve à l'intérieur des pores du matériau suite à la réaction d'hydratation qui consomme de l'eau (Figure 55, phase 3). Avec l'avancement des réactions d'hydratation, l'humidité relative interne diminue. Il y a donc un phénomène d'autodessiccation générant un retrait auto-dessiccation. Son principal mécanisme est la dépression capillaire liée aux tensions de surface dans les ménisques des pores capillaires à l'interface eau-air comme montré à la Figure 58. La dépression capillaire peut varier de 0 à 30 MPa lorsque l'humidité relative interne varie de 100 % à 80 % (Hua et al. 1995).

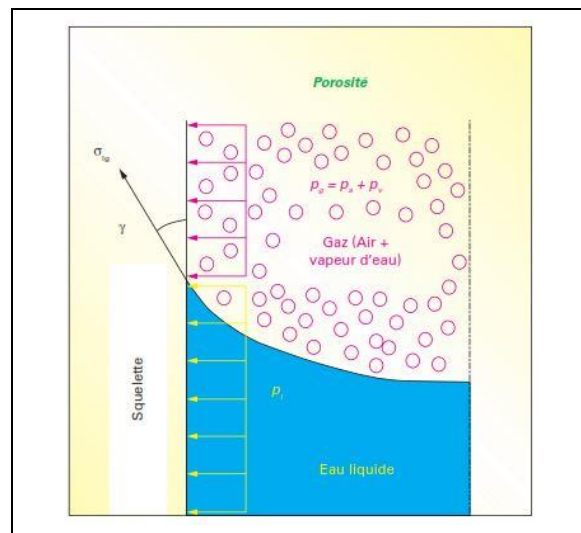


Figure 58 : Représentation schématique de la dépression capillaire (Benboudjema et Darquennes 2015)

D'autres mécanismes peuvent être responsables de la déformation de retrait (Hua et al. 1995), tels que :

- Le mécanisme de variation de tension superficielle qui correspond au départ de l'eau adsorbée sur le squelette solide (Benboudjema et Darquennes 2015). Il résulte une asymétrie des forces d'attraction sur les atomes ou les molécules au voisinage de la surface. Ces forces y produisent une faible variation des distances atomiques ou moléculaires qui induit une tension tangente à la surface. Une réduction de l'épaisseur de

l'eau adsorbée sur les surfaces solides, conduisant à une augmentation de la tension superficielle des solides (mécanisme conduisant au retrait) (Benboudjema et al. 2019). Cependant, ce mécanisme ne fonctionne qu'avec une faible humidité relative interne (Baron, 1982 tiré de Hua et al. 1995). En effet, lorsque l'humidité relative interne est élevée, la totalité de la surface solide est recouverte de molécules d'eau adsorbée, et la variation de l'humidité relative interne ne peut plus générer une variation de la tension superficielle.

- Le mécanisme de la variation de pression de disjonction qui est lié à l'auto-dessiccation au sein des nanopores des hydrates (Benboudjema et Darquennes 2015). Ce mécanisme concerne l'interaction entre deux surfaces solides, très proches l'une de l'autre, en présence de molécules d'eau adsorbées (Hua et al. 1995). A une température donnée, l'épaisseur de la couche d'eau adsorbée dépend de l'humidité relative interne. Or, la couche d'eau adsorbée ne peut plus se développer librement à partir d'une certaine humidité relative car la distance entre les deux surfaces est très faible. Si l'humidité relative interne augmente à nouveau, l'adsorption d'eau tend à séparer les deux surfaces solides de manière à augmenter l'épaisseur de la couche adsorbée. Les deux surfaces solides subissent donc une pression appelée « pression de disjonction ». Cette pression atteint sa valeur maximale à l'état saturé. Ainsi, lorsque le système passe de l'état saturé à l'état non saturé, il se produit du retrait car la pression de disjonction diminue et les deux surfaces se déplacent. Selon Ferraris (1986), la pression de disjonction est pratiquement constante lorsque l'humidité relative interne varie de 80 % à 100 %. En effet, lorsque l'humidité relative interne reste élevée, sa variation ne provoque pas de grand changement de quantité entre les molécules d'eau adsorbées et non adsorbées. Ainsi, la pression de disjonction ne varie pas à une humidité relative interne élevée.

Notons que l'effet de la variation de la tension superficielle et de la pression de disjonction sont négligeables pour le retrait endogène au vu des humidités relatives auxquelles se produit cette déformation (Hua et al., 1995).

Les lois de Kelvin et de Laplace peuvent être utilisées pour exprimer les dépressions capillaires en fonction de l'équilibre hygrométrique eau liquide-vapeur (Mounanga 2003) (36) et des dimensions des pores (37).

$$P_l - P_g = \frac{RT}{M} \ln HR \quad (36)$$

$$P_l - P_g = \frac{2\sigma \cos \theta}{r} \quad (37)$$

Avec

$P_l$  et  $P_g$  : La pression dans la phase liquide et dans la phase gazeuse du pore (MPa)

$R$  et  $T$  : La constante des gaz parfaits (8,314 J/mol/°K) et la température (°K)

$M$  : La masse d'une molécule d'eau (18 x 10<sup>-3</sup> kg/mol)

$HR$  : L'Humidité Relative dans le pore capillaire (%)

$\sigma$  : La tension à l'interface gaz-liquide (72,8 x 10<sup>-3</sup> N/m)

$\theta$  et  $r$  : L'angle de mouillage (°) et le rayons du pore (m)

A partir des équations (36) et (37), il est possible de lier l'intensité de la dépression capillaire ( $\Delta P = P_l - P_g$ ), le rayon du pore ( $r$ ) dans lequel se situe le ménisque et l'humidité relative interne (HR) comme présenté à l'équation (38).

$$\Delta P = P_l - P_g = \frac{2\sigma \cos \theta}{r} = -\frac{RT}{M} \ln HR \quad (38)$$

Selon l'équation (38), l'intensité des dépressions capillaires et donc l'auto-dessiccation augmente avec la diminution du rayon  $r$  des pores capillaire et de l'humidité relative interne  $HR$ . Notons que ces lois sont assez satisfaisantes pour une humidité relative interne supérieure à 80 %. Cependant, la réaction d'hydratation s'arrête à une humidité relative interne inférieure à 75 % (Yurtdas 2003).

### B. Paramètres affectant le retrait endogène

Les paramètres affectant principalement le développement du retrait endogène (cinétique et amplitude) sont liés à la composition du matériau : le rapport Eau/Liant, la finesse du liant, la température de conservation, le type et la teneur en granulats. Ces paramètres seront décrits plus en détail ci-après.

#### - Le rapport Eau/Liant

Le rapport Eau/Liant (E/L) est un facteur important pour le retrait endogène suite à son impact sur l'humidité relative interne. Pour un faible rapport E/L, le retrait endogène évolue plus rapidement que celui observé pour des matériaux avec un rapport E/L plus élevé comme montré à la Figure 59 (Alrifai et al. 2013) pour des rapports E/L variant de 0,5 à 0,7. Cela est lié à une diminution de l'humidité relative interne plus importante pour les matériaux à plus faible rapport E/L (Holt 2005), suite à la consommation plus rapide de l'eau libre pour leur hydratation. A l'inverse, plus la quantité d'eau libre est grande, moins l'auto-dessiccation se fera sentir car les besoins en eau pour l'hydratation seront satisfaits et ne créeront pas de dépression capillaire conséquente (Pons et Torrenti 2008). De plus, la porosité et le diamètre des pores diminuent lorsque le rapport E/L diminue (Lafhaj et al. 2006), ce qui génère également augmentation du retrait auto-dessiccation, en accord avec la loi de Laplace (Eq.(37)).

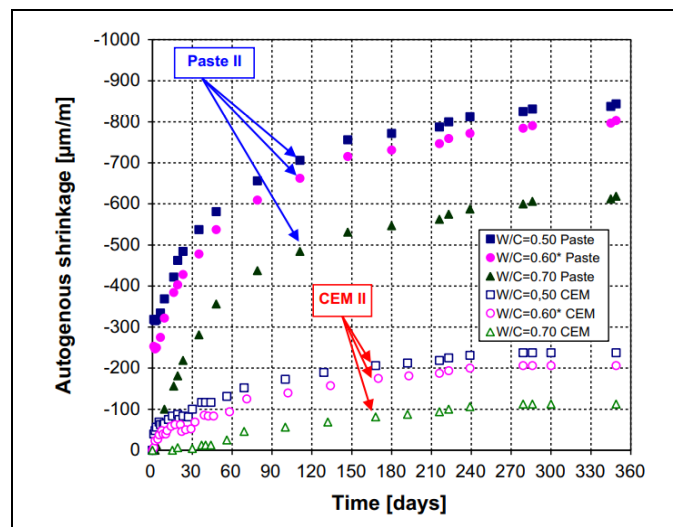


Figure 59 : Evolution des déformations endogènes mesurées après le démoulage à 24 h conservée à  $20 \pm 1$  °C (Alrifai et al. 2013)

- ***La finesse du liant***

Le retrait auto-dessiccation dépend également la finesse du liant utilisé suite à son impact sur la porosité du matériau. Un liant plus fin conduit à un réseau poreux également plus petit (Mitani 2003) pour le même avancement des réactions chimiques. Selon l'équation de Laplace (37), la valeur des dépressions capillaires engendrées par l'auto-dessiccation est plus grande lorsque le rayon des pores diminue. Ainsi, le retrait d'auto-dessiccation est plus important avec un liant fin.

- ***Les granulats***

Le retrait se produisant dans la pâte, l'augmentation du rapport granulats/pâte induit une diminution du retrait auto-dessiccation (E. Tazawa et Miyazawa 1997; Alrifai et al. 2013). Par ailleurs, la porosité des granulats et leur état hydrique influencent également la valeur du retrait d'auto-dessiccation suite à la modification du rapport E/L (Nicolas 2014). Les granulats sont des matériaux poreux. Lorsque les granulats sont humides, ils peuvent jouer un rôle des réservoirs et permettent la diffusion d'eau dans la matrice cimentaire au cours de sa phase de durcissement. Cela permet d'augmenter le rapport E/L localement et de réduire le retrait d'auto-dessiccation. Par contre, les granulats secs vont absorber l'eau restée disponible pour l'hydratation, d'où une diminution du rapport E/L et donc une augmentation du retrait d'auto-dessiccation.

- ***La température de conservation***

L'effet de la température de conservation sur le retrait d'auto-dessiccation est limité et contradictoire. Cela est problématique vu que la température varie toujours dans les différentes phases d'exploitation du matériau (Bjøntegaard et Sellevold 2001). Selon l'étude de Park (Park 2005), l'augmentation de la température de conservation (20, 40 et 60 °C) entraîne une augmentation de la porosité à l'échelle des méso-pores (5 et 50 nm), induisant une augmentation du retrait d'auto-dessiccation. En revanche, d'autres auteurs (Mounanga et al. 2006) ont trouvé que l'amplitude de la déformation endogène est plus importante avec une température plus faible (10, 20, 30, 40 et 50 °C). En effet, le retrait endogène peut également se produire sous forme d'expansion, suggérés que le terme de la déformation endogène est plus correct.

**C. Cas du géopolymère à base de métakaolin**

Dans ce paragraphe, les résultats des quelques études portant sur les déformations endogènes de géopolymères contenant du métakaolin sont synthétisées. La déformation de retrait d'auto-dessiccation de géopolymères à base de métakaolin (100-70%) et de cendres volantes (0-30%) a été étudiée par Yang et al. (2017) (Figure 60). La solution d'activation utilisée est un mélange de silicate de sodium ( $\text{Na}_2\text{O} = 12,8\%$ ,  $\text{SiO}_2 = 30,3\%$ ,  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2,45$ ) et de soude (NaOH) pour atteindre un module de 1,4 et concentration de 30 % en poids (teneur massique en  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Na}_2\text{O}$  en solution). Les échantillons de forme prismatique (20 x 20 x 80 mm<sup>3</sup>) sont démoulés à 24 h et soumis à une cure en condition endogène à  $24 \pm 2$  °C.

Sur la Figure 60 illustrant les résultats de déformation endogène, on observe que la déformation augmente avec la quantité de cendres volantes. L'ajout de cendres volantes génère une diminution de la taille de pore et donc un accroissement des dépressions capillaires, d'où un retrait endogène plus important à 50 jours. De plus, les courbes de retrait endogène montrent 2 parties : une expansion au cours des premiers jours (partie 1), suivie par une phase de retrait. Selon Melo Neto et al (2008) qui ont travaillé sur un laitier activé avec

une solution de silicate de sodium, l'expansion est probablement due à la réabsorption de l'eau libre (Melo Neto et al., 2008). Au cours de cette phase de gonflement, la géopolymérisation s'accélère suite à la formation de produits de type C-S-H induisant une augmentation de la demande en eau et un mouvement de l'eau libre vers les sites où l'auto-dessiccation est la plus intense. Ce mouvement d'eau génère une augmentation de l'humidité relative interne au sein des pores capillaires et donc une diminution des dépressions capillaires et du retrait (équation (36)), d'où un gonflement dans la 1<sup>ère</sup> partie de la courbe.

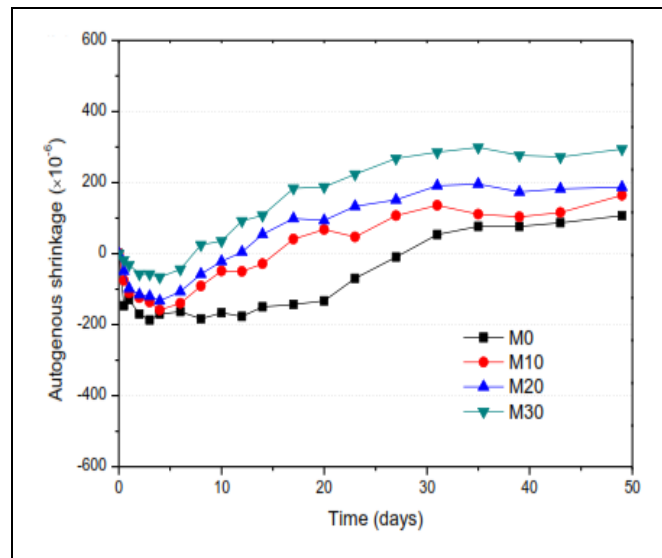


Figure 60 : Déformation endogène (gonflement : négatif (-) & retrait : positif (+)) de mortiers de géopolymère avec 100% de métakaolin (M0), 90% de métakaolin et 10% de cendres volantes (M10), 80% de métakaolin et 20% de cendres volantes (M20), 70% de métakaolin et 30% de cendres volantes (M30) (Yang et al. 2017)

Li et al. (2017) ont étudié l'influence de la source aluminosilicatée et de la teneur en silice de la solution d'activation sur la déformation endogène de la pâte de géopolymère. La déformation est mesurée dès le coulage sur des éprouvettes coulées dans des tubes souples en accordéon. Deux types de métakaolin dont les compositions chimiques sont présentées dans le Tableau 22 ont été testés. Le MK-1 présente un rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  plus faible que MK-2. De plus, la taille moyenne des particules de MK-1 est égale 38  $\mu\text{m}$  et est plus faible que celle de MK-2 (69,23  $\mu\text{m}$ ). La solution d'activation est un mélange d'hydroxyde de sodium (NaOH - 9,3 M) et de silicate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) dont le rapport de  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  varie entre 0 ; 0,33 et 0,66. En fonction de ces rapports  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ , les mélanges avec MK-1 et MK-2 sont nommés respectivement (1-0 ; 1-0,33 ; 1-0,66) et (2-0 ; 2-0,33 ; 2-0,66) (Figure 61).

Tableau 22 : Composition chimique de deux types de métakaolin étudiées par Li et al. (2017)

Source	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	ZrO <sub>2</sub>	PAF
MK-1	47,49	47,35	0,63	1,64	0,2	0,06	0,12	2,44
MK-2	55,14	38,43	2,60	1,12	0,55	0,17	0,05	1,85

PAF : Pert Au Feu

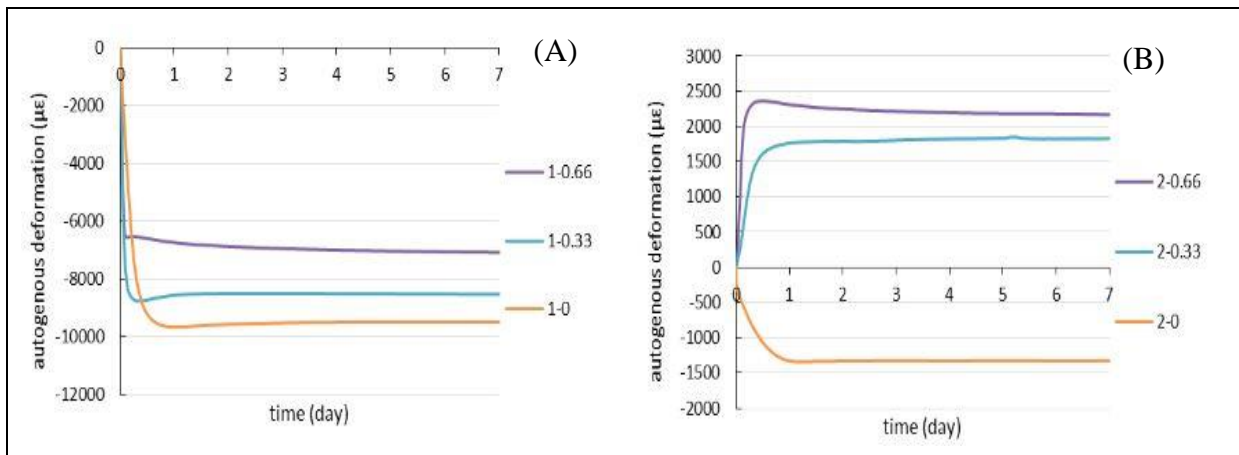


Figure 61 : Retrait endogène de pâtes de géopolymère à base de MK-1 (A) et MK-2 (B) activées avec une solution d'activation d'un rapport  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 0, 0,33, 0,66$ , avec la convention de signe suivante : négatif (-) pour la contraction et positif (+) pour le gonflement de la matrice (Li et al. 2017)

La Figure 61 présente les résultats du retrait endogène de la pâte de géopolymère à base de MK-1 et MK-2 activés avec différentes teneurs en  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  pour la solution d'activation. Il apparaît que la déformation endogène de la pâte de géopolymère dépend de la source de métakaolin et de la composition chimique de la solution d'activation. L'influence de la source aluminosilicatée réside principalement dans le comportement au jeune âge, car les pâtes de géopolymère à base de MK-1 ont présenté un retrait endogène plus important que celui des pâtes de géopolymère à base de MK-2, malgré une même composition chimique de la solution d'activation de départ. Ensuite, le comportement de la déformation à partir de 1 jour est dominé par le teneur en silice de l'activateur. Ils ont observé que les échantillons avec la teneur en silice plus élevée présente un retrait plus important et que ceux avec une teneur plus faible en silice présente un gonflement (même si l'amplitude de gonflement est faible). En effet, la solution alcaline fournit non seulement la catalyse et les réactifs pour la géopolymérisation, mais elle sert également de milieu de réaction où la géopolymérisation peut avoir lieu autour des sites de nucléation disponibles. Ainsi, la teneur en silice de l'activateur peut affecter la cinétique de la réaction et la microstructure des produits finaux de la réaction, ce qui influence le comportement de la déformation endogène. En outre, ils ont trouvé que le retrait d'auto-dessiccation du géopolymère n'est probablement pas causé par les dépressions capillaires ou la pression de disjonction vu que les géopolymères présentent un degré de saturation très élevé. Ce dernier point a également été confirmé par les études de Ma et Ye (Ma et Ye 2015), qui ont travaillé sur le retrait endogène de géopolymère à base de cendre volantes. Ils ont conclu que le retrait endogène du géopolymère est induit par la réorganisation et la polymérisation continues de la phase de gel N-A-S-H, au lieu de l'auto-dessiccation. Au cours de la procédure de réorganisation et de polymérisation, le gel d'aluminosilicate devient plus dense et il présente un volume plus petit que le gel d'aluminosilicate initiale. De plus, ils ont trouvé que la structure plus fine des pores peut être attribuée à une réorganisation et un degré de polymérisation plus élevé des gels au très jeune âge, ce qui entraîne une matrice plus dense avec un volume plus petit.

Récemment, Li et al. (2019) ont étudiés l'effet du métakaolin pour limiter le retrait endogène de la pâte d'un laitier alcali-activé. La solution d'activation est un mélange d'hydroxyde de sodium (NaOH) et de silicate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  : 27,5 % en poids de  $\text{SiO}_2$ ,



8,25 % en poids de Na<sub>2</sub>O). Les quantités de métakaolin ajoutées sont de 0%, 10 % et 20 %. Les proportions des mélanges de pâtes étudiées sont données au Tableau 23.

Tableau 23 : Les proportions de mélange de la pâte du laitier alcali-activé avec et sans métakaolin (Li et al. 2019)

Mélange	Laitier (g)	Métakaolin (g)	SiO <sub>2</sub> (mol)	Na <sub>2</sub> O (mol)	H <sub>2</sub> O (g)
1.0BFS	1000	-	1,146	1,5	420
0.9BFS0.1MK	900	100	1,146	1,5	420
0.8BFS0.2MK	800	200	1,146	1,5	420

1.0BFS : 100 % du laitier sans ajout de métakaolin  
 0.9BFS0.1MK : 90 % de laitier et 10 % de métakaolin  
 0.8BFS0.2MK : 80% de laitier et 20% de métakaolin

Selon la Figure 62, le retrait endogène de la pâte du laitier alcali-activé diminue avec l'augmentation de quantité du métakaolin. Par exemple, lorsqu'on ajoute 10 % de métakaolin dans la pâte de laitier alcali-activé, le retrait endogène est réduit de 44 % à 1 jour et de 38 % à 7 jours. Pour la composition avec 20 % de métakaolin, il y a une réduction supplémentaire de retrait endogène de plus de 60 % à 1 jour et d'environ 50 % à 7 jours. Cette diminution est expliquée par un retrait chimique moins important qui conduit à un retrait d'auto-dessiccation plus faible. En effet, on obtient une plus faible variation de volume liée à une réaction chimique, et donc la formation de porosité est moins importante, ce qui peut diminuer le retrait d'autodessiccation.

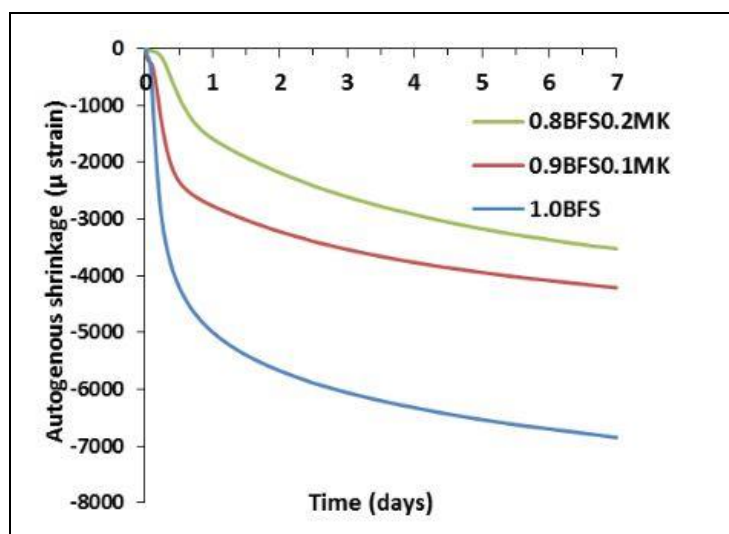


Figure 62 : Retrait endogène de la pâte du laitier alcali-activé avec et sans métakaolin, conservé à 20 °C (Li et al. 2019)

## II.2 Fluage propre

Le fluage propre est la déformation d'une éprouvette soumise à un chargement constant en l'absence d'échange hydrique avec le milieu extérieur (en condition endogène) et en condition isotherme (Figure 63).

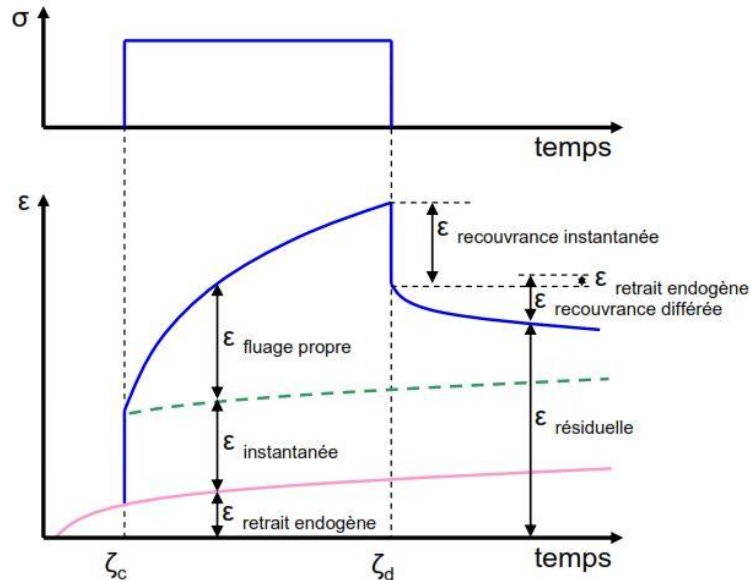


Figure 63 : Déformation du béton sous chargement constant en condition endogène (Guénot-Delahale, 1997 tiré de Briffaut 2010)

Selon la Figure 63, la déformation du fluage propre obtenue est égale à la déformation mesurée lors du chargement (déformation totale) moins la déformation du retrait endogène et la déformation élastique instantanée (après quelques minutes de chargement).

### ❖ Mécanisme général

La déformation de fluage propre du matériau cimentaire peut-être expliquée par deux mécanismes comme montré dans la Figure 64 : un mécanisme à court terme et un mécanisme à long terme.

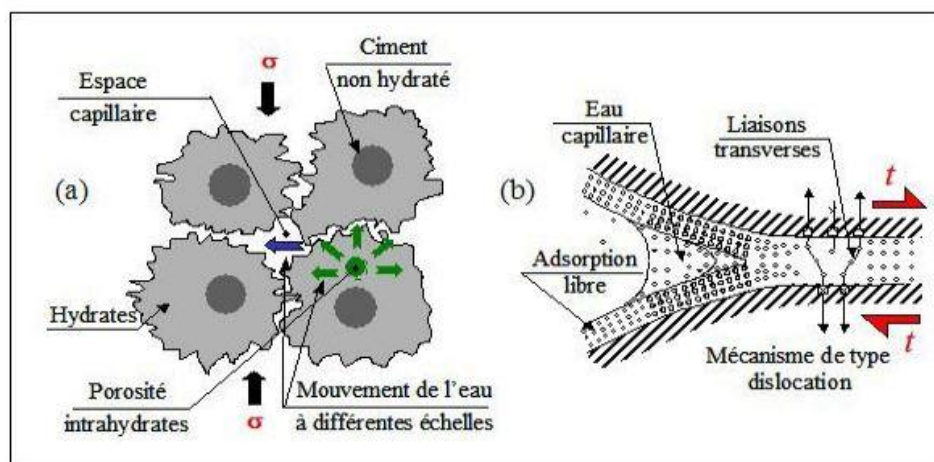


Figure 64 : Mécanismes pilotant le fluage propre à court terme (a) et à long terme (b) d'après Ulm et al., 1999 tiré de (Amira 2014)

**Mécanisme à court terme :** Il s'agit de mouvements d'eau dans les pores capillaires (Ruetz, 1968, Wittmann, 1982 et Ulm, 1999, sont tirés de Amira 2014) caractérisés par une cinétique rapide. Le fluage à court terme serait donc la manifestation d'un mécanisme de redistribution par diffusion de l'eau libre et physisorbée dans l'espace capillaire. Cette micro-diffusion serait initiée au niveau des zones d'adsorption empêchée. Dans ces zones, l'eau participe à l'équilibre mécanique du matériau car elle est capable de transmettre les contraintes. Sa pression est qualifiée de pression de disjonction et elle s'oppose aux forces d'attraction entre les particules solides. L'action combinée des forces d'attraction et d'une contrainte macroscopique rompt cet équilibre et l'eau en excès est expulsée, par diffusion dans les couches d'eau adsorbée, vers les pores capillaire (où la pression est plus faible). Il en résulte une contraction assimilée à un fluage mais qui est aussi appelée déformation initiale différée (Baron et Ollivier 1992).

**Mécanisme à long terme :** L'origine du fluage à plus long terme est due aux glissements des feuillettes de C-S-H. A long terme, la cinétique du fluage est plus lente et se traduit par des déformations irréversibles dues à la microdiffusion de l'eau, au réarrangement de solide, à la dissolution puis reformation d'hydrates (Bažant et al. 1997 et Ulm, 1999 tiré de Amira 2014).

❖ **Paramètres affectant le fluage propre**

Les principaux facteurs influençant la déformation de fluage sont le chargement, l'âge de l'éprouvette lors de sa mise en charge, la température et l'humidité relative durant l'essai, la taille d'éprouvette et sa composition (E/L, volume de granulats p.ex.). L'influence de ces paramètres sur le fluage propre est donnée au Tableau 24, et brièvement décrite ci-après.

Tableau 24 : Influence de différents paramètres sur la déformation du fluage propre tiré de (Baron et Ollivier 1992 ; Atrushi 2003)

Paramètres	Fluage propre	
	<i>Cinétique</i>	<i>Amplitude finale</i>
Âge de mise en charge	Grand influence	Grand influence
Taux de chargement	Grand influence	Grand influence
Composition	Grand influence	Grand influence
Taille des éprouvettes	Non concerné	Non concerné
Humidité relative	Non concerné	Non concerné
Température	Influence notable (*)	Influence notable (*)
(*) : pour des températures très élevées		

### - Chargement

Quelle qu'en soit la cause microstructurale, la déformation de fluage est liée à l'intensité de la charge constante appliquée (Pons et Torrenti 2008). Selon la Figure 65, lorsqu'un échelon de chargement est appliqué à l'instant  $t_0$ , le comportement rhéologique change et il y a une accélération importante de la déformation différée. De plus, la vitesse de la déformation différée diminue dans le temps sous des contraintes modérées. Selon le niveau de chargement, il y a trois types de fluage propre. Le premier est appelé fluage primaire et se caractérise par un comportement viscoélastique linéaire : les déformations de fluage sont proportionnelles à la contrainte appliquée. Il se produit jusqu'à un chargement égal à 30-50 % de la résistance en compression (Bierwirth et al. 1994, Li 1994, Neville 2000, Mazzotti et Savoia 2001, sont tirés de Briffaut 2010). Le second dit le fluage secondaire présente un comportement non linéaire. Le troisième est le fluage tertiaire se produisant quand le chargement dépasse 85 % de la résistance en compression à l'âge de la mise en charge. Dans ce dernier cas, l'éprouvette présentera une rupture à long terme.

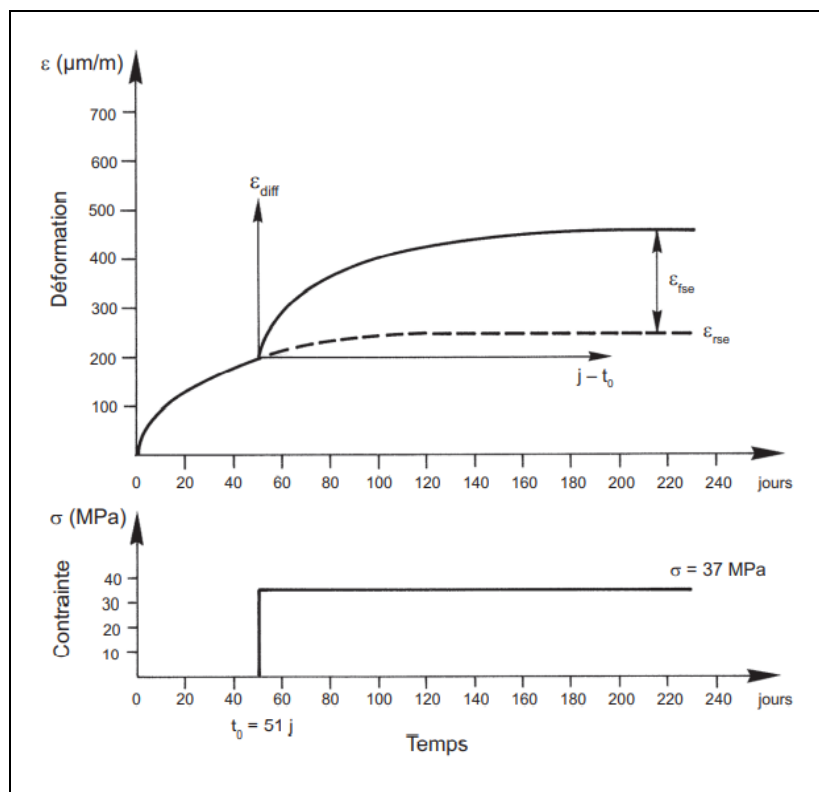


Figure 65 : L'effet d'un échelon de chargement sur la déformation totale différée (Baron et Ollivier 1992)

### - Age de chargement

L'âge de l'éprouvette au moment de la mise en charge est l'un des facteurs les plus importants influençant le comportement viscoélastique du béton comme le montre les essais réalisés sur des éprouvettes chargées à différents âge par Briffaut (2010) (Figure 66). Plus l'éprouvette est soumise tardivement à une charge, plus la déformation de fluage est faible (Briffaut 2010). Cela est lié au comportement vieillissant du matériau.

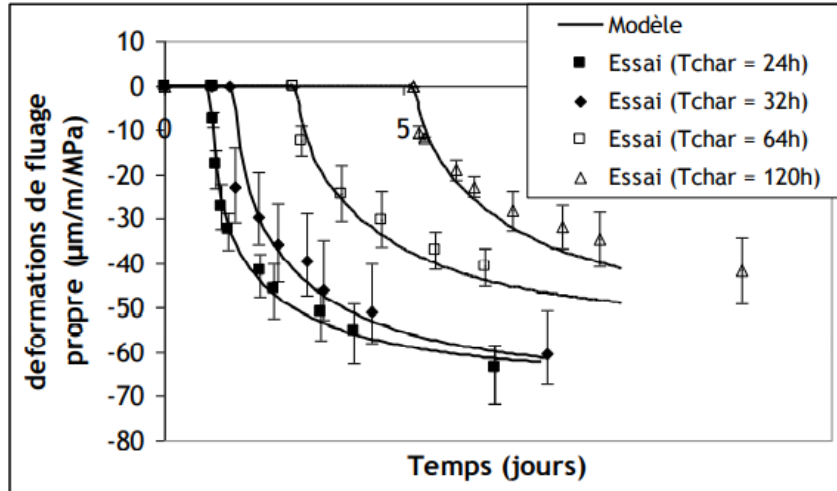


Figure 66 : L'influence de l'âge du chargement sur les déformations de fluage propre en compression (Briffaut 2010)

- *Température*

Le fluage propre dépend de la température lors de l'essai. L'effet de la température n'est pas prépondérant, si elle se situe dans des gammes de températures normales d'utilisation, c-à-d entre 15 à 25 °C (Baron et Ollivier 1992). Par contre, si la température est plus élevée (> 30 °C), il faut prendre en compte l'effet de la température sur le fluage. La déformation de fluage augmente significativement avec l'augmentation de la température (Figure 67).

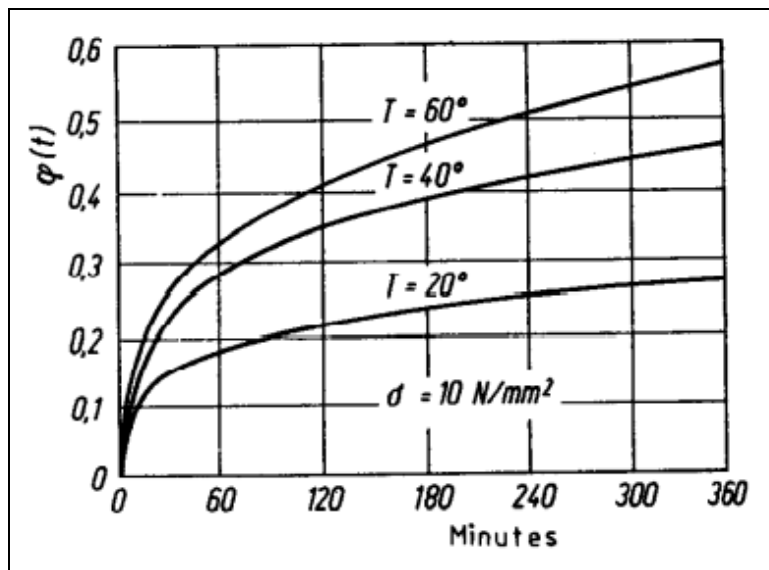


Figure 67 : Evolution de la fonction de fluage à différentes températures, pour un béton âgé de 2 mois, soumis à une contrainte constante de 10 MPa (Shkoukani, 1993 tiré de Atrushi 2003).

Par contre, il faut noter que l'augmentation de la température accélère également l'hydratation ce qui peut réduire le fluage. Par conséquent, une température plus élevée tend à augmenter le taux de fluage, mais réduit aussi indirectement le fluage. Ainsi, il est important de s'assurer la bonne maîtrise des conditions aux limites au cours d'un essai de fluage propre. Les facteurs principaux à considérer sont : la température avant le chargement, la température pendant le chargement et la variation de température pendant le chargement.

- **Taille de l'éprouvette**

Il faut noter que l'effet de taille est normalement exprimé en termes du rapport volume/surface d'éprouvette. La taille de l'éprouvette testée n'influence pas le fluage propre (Atrushi 2003).

- **Rapport E/L**

Comme pour le retrait, le rapport E/L a une grande importance sur l'intensité de la déformation de fluage. Pour une même contrainte initiale appliquée, le matériau cimentaire caractérisé par un faible rapport E/L présente une plus faible déformation de fluage que celui avec un rapport E/L élevé suite à son module de Young et sa résistance plus élevés (Brooks 2005). Selon Lorman (1940) (tiré de Atrushi 2003), le fluage est approximativement proportionnel au carré du rapport E/C, lorsque les autres facteurs restent constants.

- **Granulats**

Sachant que la déformation différée se produit dans la pâte, le rôle principal des granulats est donc de limiter le fluage et le retrait. Plus le volume relatif des granulats est grand, plus le fluage est faible (Baron et Ollivier 1992). Certaines propriétés physiques des granulats influencent le fluage : le module d'élasticité, par exemple. Plus le module d'élasticité du granulat est élevé, plus la restriction par les granulats aux déformations de la pâte est grande (Atrushi 2003). Pour illustration, le béton avec les granulats légers présente un fluage plus important que celui avec granulats classiques (Jamal 2017).

❖ **Cas des géopolymères à base de métakaolin**

Actuellement, peu d'études portent sur le fluage propre des géopolymères, en particulier ceux contenant du métakaolin. Les résultats de deux études sont présentés. La première (Lee et al. 2018) porte sur les effets des rapports Sable/Liant (S/L), Liquide/Solide (L/S) et de la teneur en superplastifiant (SP) sur le fluage propre de géopolymères à base de cendres volantes via un essai de nanoindentation. Les proportions des différents mélanges sont données au Tableau 25. Notons que tous les paramètres varient en même temps, le programme expérimental a été mis en place en utilisant la méthode du plan d'expérience de Taguchi qui est une méthode efficace pour déterminer la contribution des paramètres sur les propriétés testées dans les plages considérées (R.K. Roy 2010 tiré de Lee et al. 2018). La solution d'activation est un mélange d'hydroxyde de sodium (NaOH) et de silicate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  :  $\text{Na}_2\text{O} = 14,7 \%$ ,  $\text{SiO}_2 = 29,4 \%$  et l'eau =  $55,9 \%$  par la masse). Le sable ( $2,6 \text{ g/cm}^3$ ) est utilisé comme agrégat fin. Le géopolymère est soumis à une cure à  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $70 \%$  H.R. pendant 24 h, puis les éprouvettes sont conservées à température ambiante ( $23 \text{ }^\circ\text{C}$ ) jusqu'à l'âge de mise en charge (28 jours).

Tableau 25 : Les proportions des géopolymères testés (Lee et al. 2018)

Mélange	Cendres volantes	S/L	L/S	SP (%)
Mix 1	1	0	0,6	0
Mix 2	1	0,25	0,65	2
Mix 3	1	0,5	0,70	4

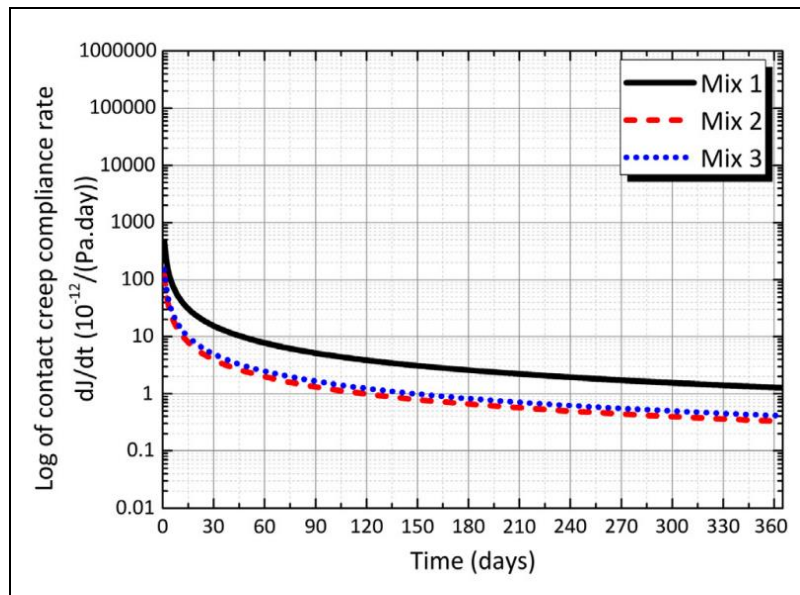


Figure 68 : Taux de complaisance du fluage propres des trois mélanges (Lee et al. 2018)

Les résultats du taux de complaisance du fluage obtenus pour cette étude sont donnés à la Figure 68. Ils montrent que l'augmentation du rapport L/S conduit à une augmentation du taux de complaisance de fluage en raison d'une diminution du module de fluage<sup>1</sup> qui serait une cause de l'augmentation du comportement de fluage du géopolymère. Alors que le rapport S/L et le superplastifiant ont un effet mineur sur le comportement du fluage du géopolymère.

La seconde étude (S. Chen et al. 2019) porte sur l'influence du rapport Si/Al sur le comportement du fluage propre d'une pâte du géopolymère à base de métakaolin, utilisant également l'essai de nanoindentation. La solution d'activation est un mélange de silicate de sodium et d'hydroxyde de sodium (pureté de > 98 %). La formulation des pâtes étudiées est donnée au Tableau 26.

Tableau 26 : Les formulations des pâtes du géopolymère étudiées par Chen et al., (S. Chen et al. 2019)

Mélange	Métakaolin (g)	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (g)	NaOH (g)	H <sub>2</sub> O (g)	Ms	Si/Al	Na/Al	H <sub>2</sub> O (%)
Mix1	515,59	0	176,33	483,1	0	1	1	44,5
Mix 2	435,11	439,85	102,7	219,82	1,02	1,6	1	44,5
Mix 3	415,51	543,39	85,09	158,72	1,32	1,8	1	44,5
Mix 4	319,41	512,42	55,23	81,52	1,62	1,9	1	44,5
Mix 5	381,15	724,6	53,96	48,58	1,92	2,1	1	44,5

Ms = module de silicate

<sup>1</sup>Module de fluage ou module de fluage contact est le rapport de la valeur maximale de la charge d'indentation sur le rayon de contact de la surface projetée maximale entre l'indenteur et l'échantillon indenté juste avant le déchargement.

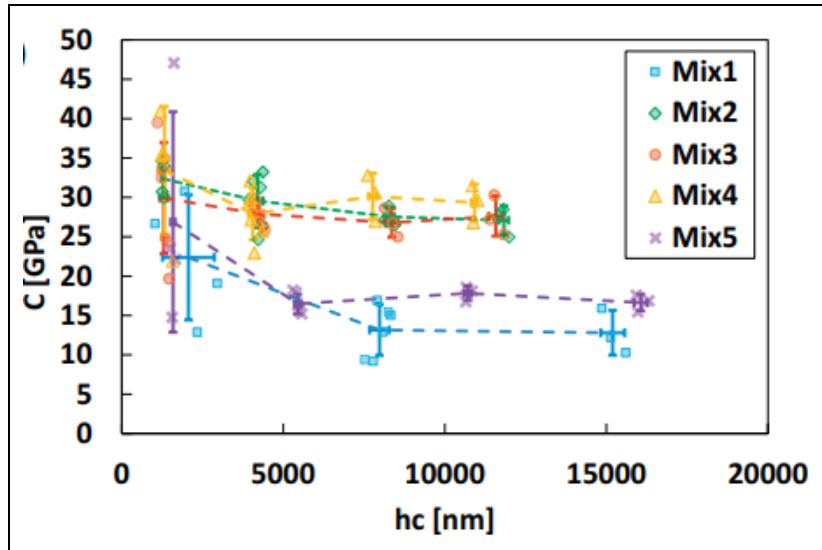


Figure 69 : Le module de fluage de contact ( $C$ ) en fonction de la profondeur de contact ( $hc$ ) des cinq mélanges (S. Chen et al. 2019)

La Figure 69 présente le module de fluage de contact<sup>1</sup>  $C$ . Une valeur élevée de ce module implique une faible compliance de fluage et donc une plus faible déformation de fluage. Le module de fluage de contact des mélanges 2, 3 et 4, avec un rapport Si/Al variant de 1,6 à 2 sont assez proches (variation entre 25 et 32 GPa en fonction de  $hc$ ). Pour les mélanges 1 et 5 se caractérisant respectivement par un rapport Si/Al plus faible (Si/Al=1) et plus élevé (Si/Al=2,1), leur module de fluage de contact est environ 50 % plus faible que celui des autres mélanges. Ainsi, le module de fluage est évidemment réduit lorsque le rapport Si/Al est excessivement faible ou élevé. Cela peut être lié à leur microstructure qui est plus dense pour les mélanges 2, 3 et 4 (rapport Si/Al de 1,6 à 2) comme montré à la Figure 70.

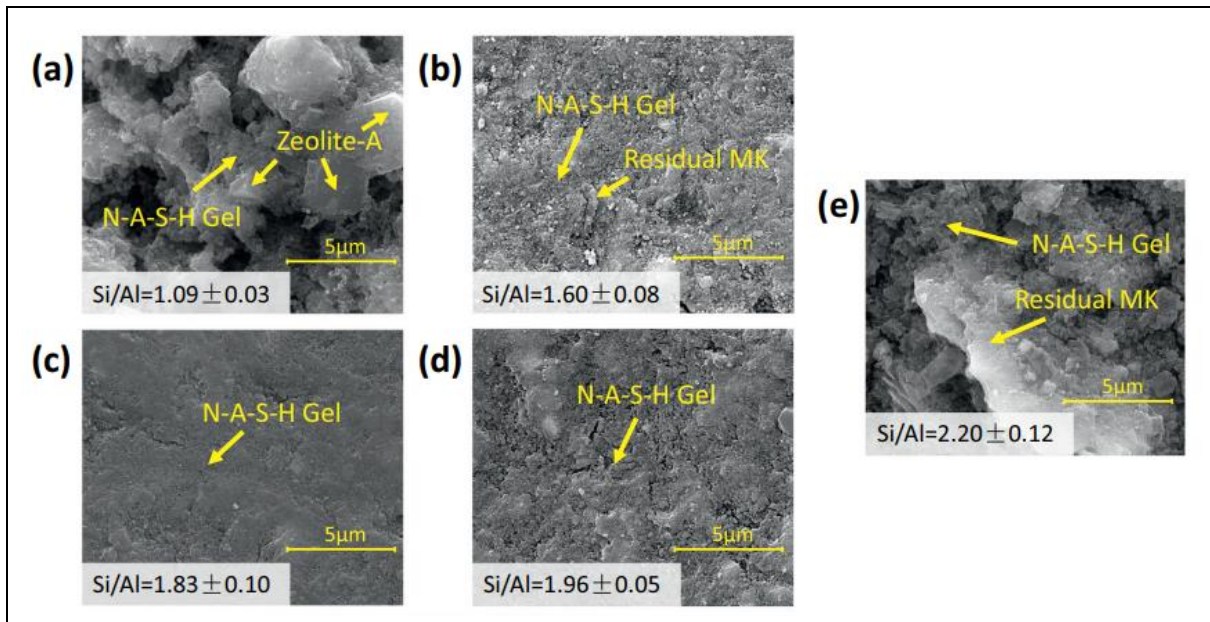


Figure 70 : Microstructure des mélanges : 1 (a), 2 (b), 3 (c), 4 (d) et 5 (e) (S. Chen et al. 2019).

Le comportement de fluage à l'échelle du liant dans les géopolymères est bien corrélé avec sa microstructure, notamment la caractéristique de la taille des pores qui était liée au rapport



Si/Al (Chapitre III, §II.1). Lorsque la taille moyenne diminue grâce à l'optimisation du rapport Si/Al (de 1,6 à 2), le module de Young, la dureté et le module de fluage de contact mesurés augmentent.

### **II.3 Résumé**

Bien que le retrait endogène et le fluage propre sont clairement identifiés comme des paramètres affectant la durabilité des matériaux, peu d'études portant sur les géopolymères à base de métakaolin sont disponibles dans la littérature. Sur base de l'étude bibliographique ci-dessus, plusieurs mécanismes semblent être responsables du retrait endogène du géopolymère : la réorganisation et la polymérisation du gel N-A-S-H, ainsi que les dépressions capillaires. Cependant, certains de ces mécanismes sont remis en cause comme les dépressions capillaires vu que certains géopolymères présentent un degré de saturation très élevé (HR interne > 95%) même à long terme. De plus, la déformation chimique du géopolymère à base de métakaolin se caractérise par 3 phases. La première phase présente un retrait chimique causé par la dissolution du métakaolin. Au cours de la deuxième phase, la déformation chimique se caractérise par un gonflement qui correspond au moment où le gel du géopolymérisation est riche en aluminium (Al). Lorsque la concentration en silicium dans le gel augmente fortement, la déformation chimique du géopolymère se présente à nouveau sous la forme d'un retrait chimique (troisième phase).

Pour la déformation de fluage du géopolymère à base de métakaolin, les principaux résultats portent sur des études à l'échelle nanométrique. Ces résultats montrent que le comportement du fluage à l'échelle du liant dans le géopolymère dépend du rapport Si/Al qui influence la microstructure, en particulier la taille des pores. Quand la taille moyenne des pores diminue, le module de Young, la dureté et le module de fluage mesurés augmentent et la déformation du fluage diminue.

Comme cette étude bibliographique le montre, les déformations différées du géopolymère à base de métakaolin en condition endogène sont peu étudiées, notamment le comportement du fluage propre à l'échelle macroscopique, et les mécanismes les pilotant ne sont pas encore bien compris. Dans notre étude, des essais de retrait et fluage propre à l'échelle macroscopique sont réalisés et une attention particulière est portée à l'effet de l'inhibiteur de corrosion incorporé dans le géopolymère.

## **III. Méthodes expérimentales**

Les méthodes expérimentales mises en œuvre pour suivre le retrait, ainsi que le fluage propre sont présentées dans cette partie.

### **III.1 Retrait endogène**

Les déformations endogènes sont suivies manuellement à l'aide d'un palpeur d'une précision de 0,001 mm (Figure 71 (A)) placé sur une potence. Pour chaque composition, les mesures sont réalisées sur trois éprouvettes prismatiques de 4 x 4 x 16 cm équipées de plots en laiton placés à leurs extrémités. Les éprouvettes sont démoulées à l'âge de 24 h et emballées à l'aide d'une double couche d'aluminium adhésive pour assurer une cure en condition endogène. La température de conservation est de  $20 \pm 1$  °C. Les éprouvettes sont pesées avec une balance dont la précision est égale 0,01 g avant chaque mesure de déformation afin de s'assurer de l'absence de séchage parasite.

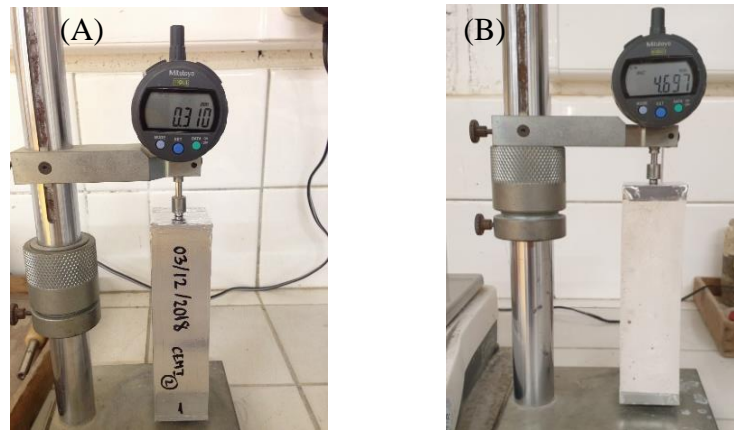


Figure 71 : Rétractomètre pour la mesure du retrait endogène (A) et total (B)

### III.2 Suivi d'humidité relative interne

Pour mieux comprendre le phénomène de retrait endogène, l'Humidité Relative Interne (HRI) a été suivie au cours du temps de manière ponctuelle. La mesure d'humidité relative interne se fait au cœur d'éprouvette (diamètre 5 cm et hauteur 7 cm) via un orifice foré d'un diamètre de 6 mm et d'une profondeur de 35 mm à l'aide de sonde de thermo-hygrométrique d'une précision de  $\pm 2\%$  (Figure 72). Les éprouvettes testées sont démoulées à 1 jour et emballées avec une double couche d'aluminium adhésive pour assurer une cure en condition endogène. Leur température de conservation est de  $20 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ . La mesure est réalisée 1 fois par semaine sur 3 éprouvettes pour chaque composition. Les durées pour avoir stabilisation de la mesure sont comprises entre 10-12 min pour MCEMI et 13-15 min pour MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF. La masse des éprouvettes est prise avant et après chaque mesure de HRI.



Figure 72: Thermo-hygromètre et l'éprouvette testée

### III.3 Retrait total

Afin d'évaluer l'impact d'un séchage parasite sur les déformations endogènes du géopolymère, les déformations de retrait total ont également été suivies avec le même dispositif utilisé pour le retrait endogène pour une mise en dessiccation à 15 jours (Figure 71) et à 28 jours (ANNEXE 4). Les éprouvettes testées sont prismatiques (4 x 4 x 16 cm) et sont conservées en condition endogène via un film en PVC et deux couches de film en aluminium jusqu'à l'âge de mise en dessiccation. Le séchage se fait via les faces latérales et les extrémités de l'éprouvette sont recouvertes par une double couche d'aluminium adhésive pour éviter le séchage autour des plots (Figure 71 (B)). Une balance avec une précision de 0,01 g est également utilisée pour suivre la perte de masse des éprouvettes. Cette méthode de mesure donne uniquement une information globale sur le retrait total.

Afin de mieux appréhender la cinétique de séchage, le retrait total est également suivi sur d'éprouvettes prismatiques (20 x 17 x 7 cm) soumise à un séchage unidirectionnel (Figure 73(A)). Cette approche permet de mettre en avant le gradient hydrique et les effets structuraux sur les contraintes pouvant se former dans le matériau. L'éprouvette testée est démoulée à l'âge de 24 h et conservée couverte d'un film en PVC et deux couches de film en aluminium adhésives. A l'âge de 28 jours, l'éprouvette est déballée et une double couche de papier aluminium adhésive est appliquée sur les quatre faces latérales de l'éprouvette afin de lui assurer un séchage unidirectionnel (Figure 73 (B)). L'éprouvette est munie de plots sur sa face supérieure suivant le positionnement décrit à la Figure 73(A) afin de mesurer la déformation. La déformation est mesurée en quatre positions à l'aide d'un déformètre à billes (Figure 74 (A)). L'éprouvette testée est conservée dans un dessiccateur maintenu par la solution carbonate de potassium ( $K_2CO_3$ ). Une balance avec une précision de 0,1 g est également utilisée pour suivre l'évolution de leur masse. Notons qu'une étude bibliographique sur le retrait et le fluage de dessiccation du géopolymère est présentée à l'ANNEXE 4.

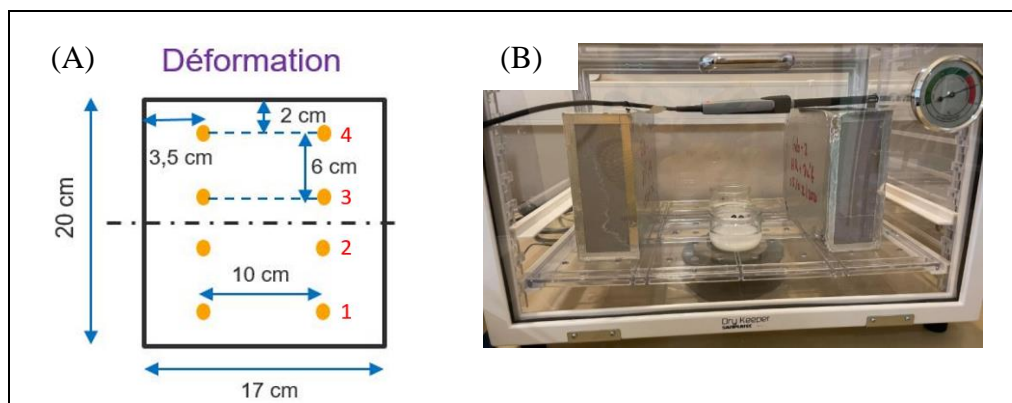


Figure 73 : Epreuves testées pour le suivi de la déformation avec la localisation des plots représentés par des points oranges sur le schéma (A), et le mode de conservation des éprouvettes (B)

### III.4 Fluage propre

Les essais de fluage propre en compression sont réalisés sur des éprouvettes 7x7x28 cm (Figure 74) à l'aide de bâtis de fluage munis de vérins d'une capacité de chargement maximale de 400 bars (Figure 74 (C)). Chaque face de l'éprouvette est munie de deux plots distants de 20 cm afin de suivre les déformations manuellement à l'aide d'un déformètre à billes (Figure 74 (A)). Pour chaque composition et âge de mise en charge, deux éprouvettes sont testées. Les éprouvettes sont démoulées à l'âge de 24 h et emballées d'une double couche d'aluminium adhésive pour assurer une cure en condition endogène. La température de conservation est de  $20 \pm 1$  °C. Le suivi de masse des éprouvettes est fait avant et après chargement afin d'évaluer les pertes de masse. Le retrait endogène est déterminé avec la même méthode de mesure sur des éprouvettes identiques non chargées. Les essais sont réalisés à différents âges de chargement : 5 jours, 28 jours et 1 an pour MGEO-avec-NaF ; 5 et 28 jours pour MGEO-sans-NaF ; 8 jours, 28 jours, 90 jours et 1 an pour MCEMI. Pour limiter le séchage parasite, les éprouvettes de MGEO chargées à 1 an sont conservées dans un dessiccateur avec une solution de sel  $K_2SO_4$  assurant une humidité relative d'environ  $90 \pm 5$

% . La charge appliquée est égale à 20% de la résistance en compression à l'âge de mise en charge et elle est maintenue constante pendant environ 30 jours.



Figure 74 : Déformètre à bille pour mesurer les déformations (A) ; Epreuve testée munie de plots (B); Bâtis de fluage (C)

## IV. Modélisation du retrait endogène et du fluage propre

Cette partie présente les principales relations utilisées dans la modélisation numérique pour prédire l'évolution du retrait endogène et du fluage propre.

### IV.1 Evolution du retrait endogène

Plusieurs auteurs (Ulm et Coussy 1998; Benboudjema et Torrenti 2008) ont prédit l'évolution du retrait endogène via un modèle basé sur le degré d'avancement des réactions d'hydratation tel que l'équation (39).

$$\varepsilon^{re}(t) = -\kappa \times \bar{\xi}(t) \quad (39)$$

$$\bar{\xi}(t) = \frac{\xi(t) - \xi_0}{\xi_\infty - \xi_0} \quad (40)$$

Avec

$\kappa$  : Un paramètre matériau (-)

$\xi_0$  : Degré d'hydratation au seuil de percolation (-)

Cette déformation peut également être estimée via un modèle basé sur le temps équivalent tel que montré dans le chapitre II sur la modélisation des propriétés mécaniques (§IV). Ainsi, le modèle utilisé dans cette étude est :

$$\varepsilon^{re}(t_e) = \varepsilon_{\infty}^{re} \times (\beta_c)^{\eta_{e^{re}}} \quad (41)$$

$$\beta_c(t_e) = \exp \left[ s \left( 1 - \sqrt{\frac{28-t_0}{t_e(t,T)-t_0}} \right) \right] \quad (42)$$

Avec

$\varepsilon^{re}(t_e)$  : Retrait endogène au cours du temps ( $\mu\text{m/m}$ )

$\varepsilon_{\infty}^{re}$  : Retrait endogène à l'infini ( $\mu\text{m/m}$ )

$\eta_{e^{re}}$  : Exposant d'évolution (-)

Les paramètres à caler sont  $\varepsilon_{\infty}^{re}$  et  $\eta_{e^{re}}$ . Ils sont déterminés via une méthode des moindres carrés. Le paramètre  $s$  a été défini précédemment pour chaque composition sur base de leurs performances mécaniques (chapitre III –§IV).

### IV.2 Evolution du fluage propre

Le but de cette partie est de pouvoir modéliser le comportement viscoélastique des mortiers de géopolymère via un modèle rhéologique. Généralement, la modélisation du fluage propre se fait en couplant des modules rhéologiques décrivant la viscosité tel que l'amortisseur et l'élasticité tel que le ressort. Les principaux modèles sont le modèle de Kelvin-Voigt et le modèle Maxwell. Le modèle de Kelvin-Voigt (Figure 75) consiste en un ressort et un amortisseur mis en parallèle. Il représente une déformation élastique retardée réversible (Atrushi 2003). Le modèle de Maxwell (Figure 75) est constitué des mêmes éléments, mais ils sont mis en série. Le ressort du modèle de Maxwell représente une déformation élastique instantanée réversible, alors que l'amortisseur représente une déformation permanente non réversible (Atrushi 2003). Les deux modèles peuvent être couplés pour construire des modèles plus complexes. Le modèle le plus basique est une combinaison en série du modèle de Kelvin-Voigt et du modèle de Maxwell, tel qu'illustré à la Figure 75. Ce modèle porte le nom de modèle de Burger.

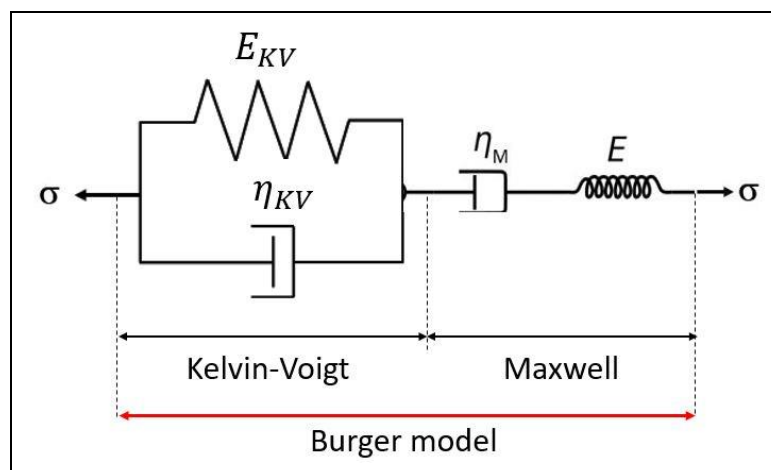


Figure 75 : Modèle de Burger

Le comportement viscoélastique traduit par le modèle de Burger est qualitativement similaire à celui du béton. La réponse de déformation du modèle est la somme des parties élastiques et visqueuses, en reproduisant la déformation différée. C'est ce modèle qui a été choisi dans

cette étude. Selon ce modèle, la déformation de fluage propre  $\varepsilon_{fp}$  est calculée par l'équation (43):

$$\varepsilon_{fp} = \varepsilon_{KV} + \varepsilon_M \quad (43)$$

$$\sigma = E_{KV} \varepsilon_{KV} + \eta_{KV} \dot{\varepsilon}_{KV} \quad (44)$$

$$\sigma = \eta_M \dot{\varepsilon}_M \quad (45)$$

$$E_{KV}(t) = E_{KV28} \exp\left(s \left(1 - \sqrt{\frac{28-t_0}{t-t_0}}\right)\right)^{\eta_{EKV}} \quad (46) \quad \text{à } 20^\circ\text{C}$$

$$\eta_{KV}(t) = \eta_{KV28} \exp\left(s \left(1 - \sqrt{\frac{28-t_0}{t-t_0}}\right)\right)^{\eta_{\eta KV}} \quad (47) \quad \text{à } 20^\circ\text{C}$$

$$\eta_{KV28} = E_{KV28} \times \tau_c \quad (48)$$

$$\eta_M = \eta_{M28} \frac{t_{eq}}{t_{28}} \quad (49) \quad \text{à } 20^\circ\text{C}$$

Avec

$\varepsilon_{KV}$  : La déformation de fluage lié au module de Kelvin [ $\mu\text{m/m}$ ]

$\varepsilon_M$  : La déformation de fluage lié au module de Maxwell [ $\mu\text{m/m}$ ]

$\sigma$  : La contrainte appliquée au matériau [GPa]

$\eta_M$  : La viscosité apparente du module de Maxwell [GPa.jours]

$E_{KV}$  et  $\eta_{KV}$  : La rigidité [GPa] et la viscosité [GPa.jours] apparente du module de Kelvin

$E_{KV28}$  et  $\eta_{KV28}$  : La rigidité [GPa] et la viscosité [GPa.jours] à 28 jours

$\tau_c$  : Le temps caractéristique [jours]

$\eta_{EKV}$  et  $\eta_{\eta KV}$  : Les exposants d'évolution [-]

$t_{28}$  : Le temps de 28 jours [jours]

Ainsi les paramètres  $\eta_{M28}$ ,  $E_{KV28}$ ,  $\eta_{EKV28}$ ,  $\eta_{\eta KV28}$  et  $\tau_c$  sont des paramètres calés sur base des résultats expérimentaux à l'aide d'un outil numérique sur Matlab développé par F. Benboudjema (ENS Paris-Saclay) (voir dans l'ANNEXE 5).

## V. Résultats

Dans cette partie, les résultats expérimentaux sont présentés et discutés, ainsi que la prédiction de leur évolution via les modèles numériques présentés au §IV.

### V.1 Retrait endogène

Les Figure 76 et Figure 77 présentent les déformations endogènes ( $\varepsilon^{re}$ ) et les pertes de masse ( $\Delta m$ ) correspondantes de MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF à partir de 1 jour. On observe que les retraits endogènes de MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF évoluent plus rapidement au cours des premiers jours. Comme le retrait endogène du géopolymère est une conséquence directe de la géopolymérisation (§II.1), ce résultat peut s'expliquer par le degré d'avancement de leurs réactions chimique qui évolue plus rapidement au jeune âge que celui de la réaction d'hydratation de MCEMI (Figure 25). Au-delà de 4 jours, le retrait endogène de MGEO-sans-NaF devient plus important. A 7 jours, le retrait endogène de MGEO-sans-NaF est égal à 270  $\mu\text{m/m}$ , tandis que ceux de MGEO-avec-NaF et MCEMI valent respectivement 200  $\mu\text{m/m}$  et 176  $\mu\text{m/m}$ . Au même âge, leurs pertes de masse valent : 0,036% pour le MGEO-sans-NaF ; 0,009 % pour MGEO-avec-NaF et 0,009 % pour MCEMI. Cette différence de comportement se maintient dans le temps. A 28 jours, le retrait endogène du MGEO-sans-NaF reste toujours le plus important. Sa valeur est égale 334  $\mu\text{m/m}$  avec une perte de masse moyenne de 0,209 %. Ces paramètres valent 260  $\mu\text{m/m}$  et 0,025 % pour le MGEO-avec-NaF, et 286  $\mu\text{m/m}$  et 0,013 % pour MCEMI au même âge. Notons que le suivi du retrait endogène du MGEO-sans-NaF a été arrêté à 28 jours suite à une perte de masse non négligeable (0,209 %) due à un séchage parasite (Figure 77). Cette problématique est plus amplement investiguée au §V.3. Notons que la valeur de retrait endogène du MCEMI à 28 jours est proche de celle obtenue pour un mortier à base de ciment Portland avec un rapport E/C de 0,5 (230  $\mu\text{m/m}$  à 28 jours) étudié par Olivier (2016). Ceci valide la méthodologie utilisée pour le suivi de ces déformations.

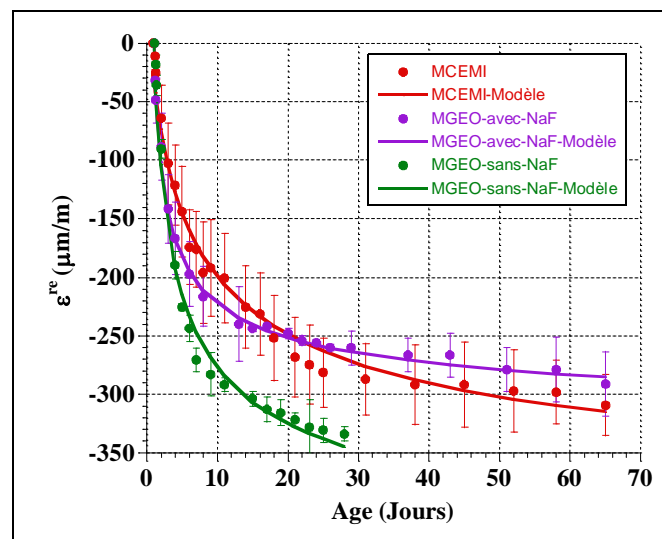


Figure 76 : Courbes expérimentales et courbes du modèle numérique pour le retrait endogène mesuré à partir de 1 jour

Au-delà de 28 jours, le retrait endogène du MGEO-avec-NaF devient inférieur à celui du MCEMI. A 65 jours, on note que le retrait endogène du MGEO-avec-NaF est égal à 291  $\mu\text{m/m}$  avec une perte de masse est de 0,055 %. Il reste plus faible que celui de MCEMI qui

vaut  $309 \mu\text{m/m}$  avec  $0,021 \%$  de perte de masse. Cet écart est faible mais il pourrait être dû à l'humidité relative interne (Chapitre IV, §V.2) qui est plus grande pour MGEO-avec-NaF. Selon l'équation (36) c'est la loi de Kelvin, plus l'humidité relative interne est grande, plus la dépression capillaire sera faible. Par conséquent, le retrait endogène est également plus faible.

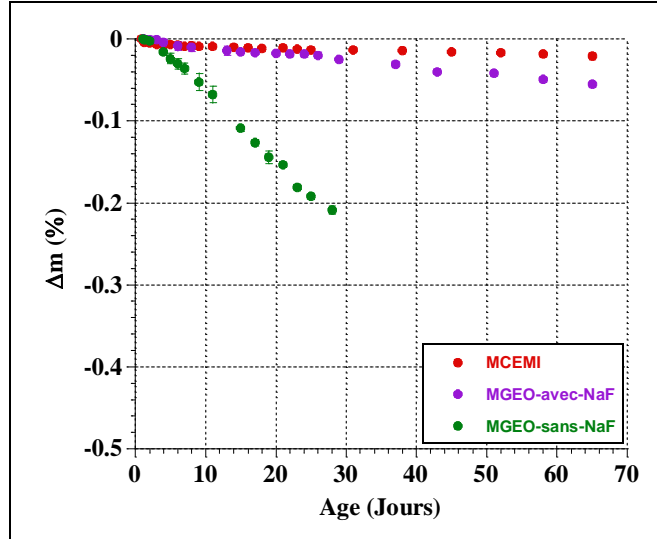


Figure 77 : Evolution des pertes de masse du MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF

Pour MCEMI, le choix a été fait de travailler avec un sable normalisé. Hors, la nature des granulats peut affecter la déformation de retrait (§II.1.2-B). Ainsi, le retrait a également été suivi sur des éprouvettes de mortier MCEMI pour lesquelles le sable 0/2 a été remplacé par un sable siliceux 0,315/1,6.

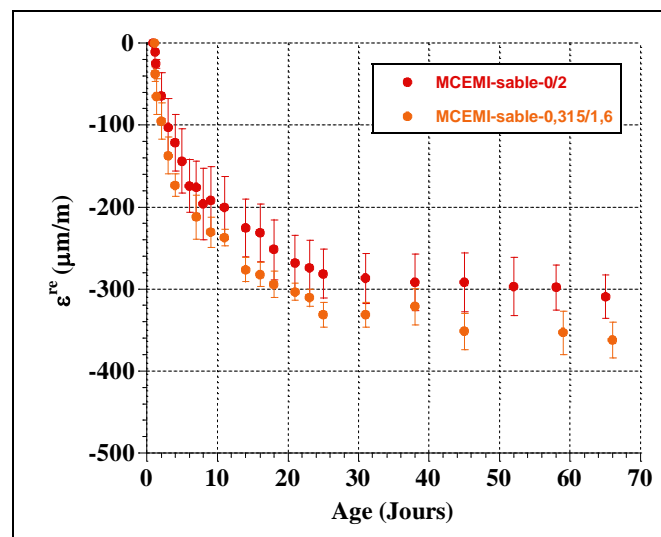


Figure 78 : l'évolution de retrait endogène du MCEMI avec le sable 0/2 et MCEMI avec le sable 0,315/1,6 mesuré à partir de 1 jour



Les résultats (Figure 78) montrent que les déformations du MCEMI avec le sable 0/2 sont un peu moins importantes que celles avec le sable 0,315/1,6. Cependant, la différence entre les deux courbes n'est pas très importante si on prend en compte de l'écart-type de chaque courbe. Ainsi, la nature du sable a peu d'influence sur la déformation différée par rapport de son volume de pâte dans notre cas d'étude.

## V.2 Suivi d'humidité relative interne

La Figure 79 présente l'évolution de l'humidité relative interne du MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF au cours du temps.

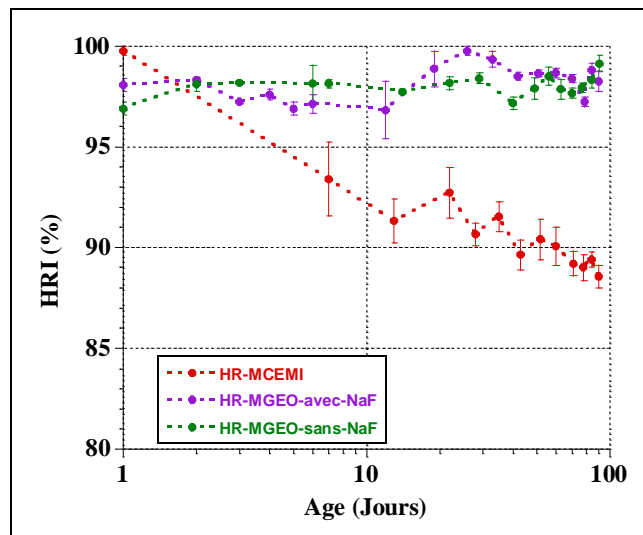


Figure 79 : Evolution de l'humidité relative interne et de la déformation de retrait endogène du MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF en fonction du temps

A 1 jour, les Humidités Relatives Internes (HRI) du MGEO-avec-NAF et MGEO-sans-NaF valent 98 % et 96 %, respectivement. Elles sont légèrement inférieures à celle du MCEMI dont la valeur est proche de 100 %. Cette différence de comportement est en partie liée à la présence des sels dissous dans la solution porale (ions alcalins et de silicate) qui affectent la valeur de HRI (Lura, Jensen, et van Breugel 2003). A 28 jours, les HRI valent 90,7% pour MCEMI, 99,8% pour MGEO-avec-NAF et 98,4% pour MGEO-sans-NaF. On observe donc une légère augmentation de l'HRI pour les compositions MGEO. Cette dernière démarre vers la 2<sup>ème</sup> semaine. Pendant la géopolymérisation, les ions alcalins ( $\text{Na}^+$ ) et de silicate réagissent avec la source d'aluminosilicate et sont incorporés dans les produits de réaction. Ainsi la concentration de ces ions dans la solution poreuse diminue, ce qui conduit une augmentation de la valeur HRI (Ma et Ye 2015). A 90 jours, les HRI valent respectivement 88,6%, 98,1% et 99,1%. Les pertes de masse correspondantes sont 0,04 % pour MCEMI, 0,05 % pour MGEO-avec-NaF et 0,17 % pour MGEO-sans-NaF. L'HRI de MCEMI diminue donc progressivement avec l'avancement des réactions d'hydratation, tandis qu'elle reste à des valeurs supérieures à 95% au cours des 100<sup>iers</sup> jours pour les compositions de géopolymère. Cette différence de comportement par rapport à celui du ciment classique est due au procédé de géopolymérisation. Cette observation est également similaire à celle obtenue par (Ma et Ye 2015) pour la mesure de HRI d'un géopolymère à base de cendres volantes. Concernant l'effet du NaF sur le géopolymère, on voit que l'HRI du MGEO-avec-NaF est quasi-similaire que celui du MGEO-sans-NaF. Ainsi, le produit de NaF ne présente pas d'effet significatif sur l'humidité relative interne et son évolution. Ce dernier point est cohérent avec les

résultats d'ATG (ChapitreII-§IV.3.1) et de dissolution sélective (ChapitreII-§IV.3.2) montrant une cinétique de polymérisation proche pour les deux géopolymères.

Les courbes d'HRI en fonction du retrait endogène des trois compositions étudiées ont été tracées à la Figure 80 afin d'évaluer le rôle de l'HRI sur les mécanismes pilotant le retrait endogène. On constate l'existence d'une relation quasi-linéaire entre le retrait endogène du MCEMI et son HRI. Le retrait endogène augmente quand l'HRI diminue ce qui confirme, en se basant sur la loi de Kelvin (équation (36)), le mécanisme des dépressions capillaires comme moteur du retrait endogène de MCEMI. Par contre, le HRI des compositions MGEO n'évolue pas avec leur retrait endogène vue qu'il varie autour d'une constante égale à 98%. Or, leur retrait (Figure 76 (A)) évolue bien au cours du temps. Cela tend à confirmer que le retrait endogène du géopolymère est induit par la réorganisation et la polymérisation continues de la phase de gel N-A-S-H, au lieu de l'auto-dessiccation.

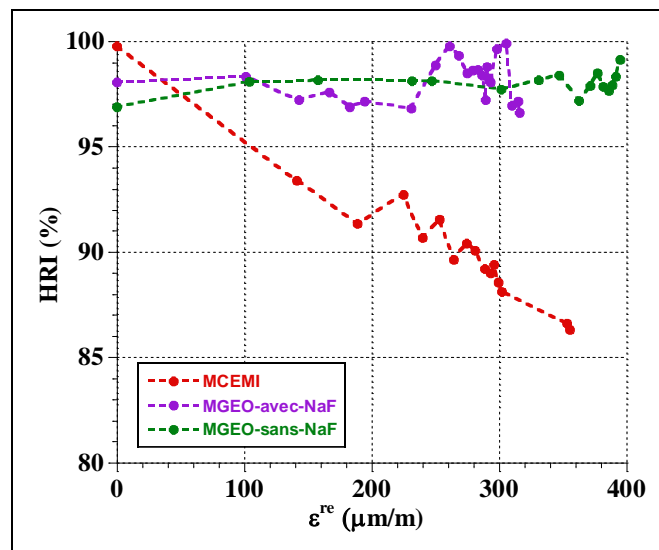


Figure 80 : Courbe d'humidité relative interne en fonction du retrait endogène du MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF

### V.3 Retrait dessiccation

Le retrait de dessiccation calculé en retirant les déformations de retrait endogène des déformations totales a été déterminé afin d'estimer son effet sur les résultats de retrait endogène c-à-d l'évaluation du séchage parasite sur la mesure du retrait endogène.

Les Figure 81 (A) et (B) présentent respectivement l'évolution du retrait total et la perte de masse à 15 jours du MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF au cours du temps. On constate que le retrait total des MGEOs évolue significativement après 2 h de séchage et les pertes de masse correspondantes sont respectivement égales à 0,55 % et 0,37 % pour MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF. Après, l'évolution du retrait total ralentit jusqu'à 20 jours, tandis que leurs pertes de masse évoluent toujours rapidement sur la même période. Ce comportement est différent de celui observé pour MCEMI dont l'évolution du retrait total et des pertes de masse évoluent progressivement au cours du temps. Afin de confirmer cette mesure, le retrait total du MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF pour une mise en séchage à 28 jours -ce qui va limiter les interactions géopolymérisation/séchage- a également réalisé (ANNEXE 4, Figure 141). Son évolution est similaire : évolution rapide du retrait total au cours de la 1<sup>ière</sup> journée, valeur quasi-constante du retrait total au cours de la première semaine de séchage avec une perte de masse importante, accroissement progressif du retrait

total avec un ralentissement de la cinétique de perte de masse. La première phase présente une déformation d'une amplitude importante qui a été confirmée par plusieurs mesures. Il est probable qu'il soit lié au comportement du géopolymère. Par la suite, le retrait de dessiccation est calculé en déduisant les déformations de retrait endogène des déformations totales. Les évolutions du retrait dessiccation à 15 jours en fonction de la perte de masse du MCEMI et MGEO-avec-NaF sont illustrées dans la Figure 82.

Il faut noter que les retraits de dessiccation déterminés après avoir soustrait les valeurs de retrait endogène sont surestimés. En effet, il faut prendre en compte le couplage de l'hydratation et séchage, car la diminution de l'eau présente pour les réactions d'hydratation dans le réseau poreuse suite au séchage accélère les réactions d'hydratation.

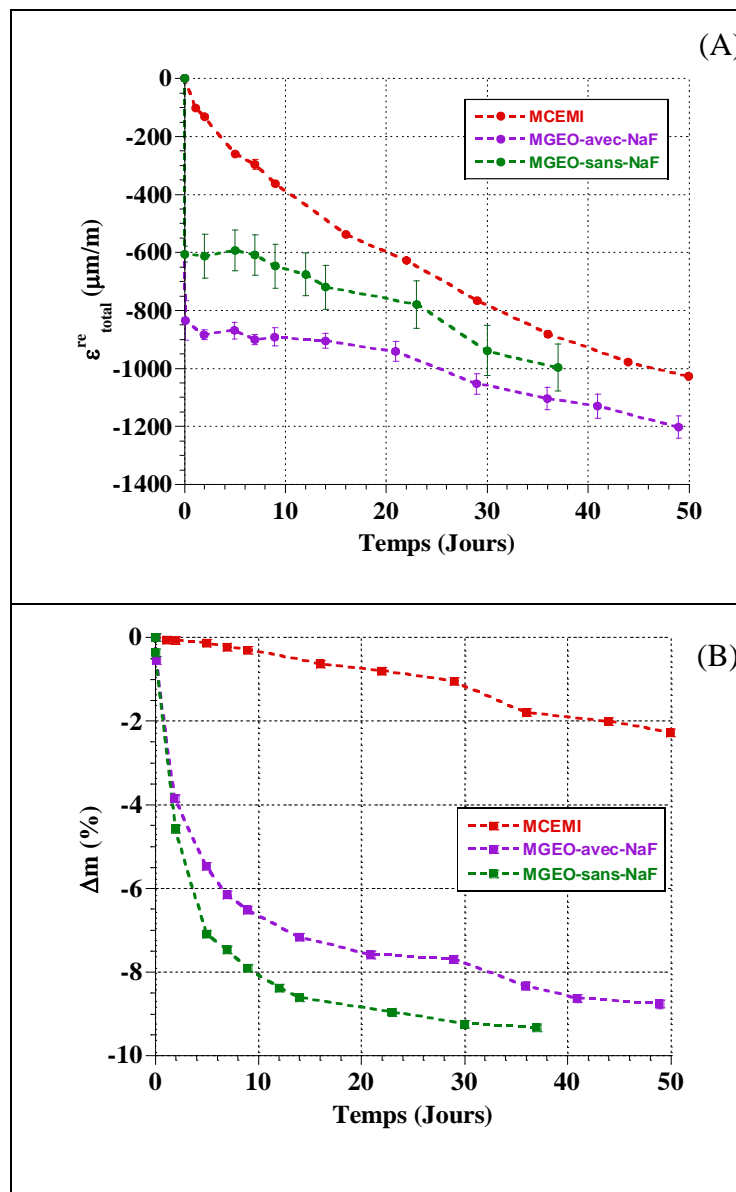


Figure 81 : Evolution du retrait total (A) et des pertes de masse (B) au cours du temps de MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF pour une mise en dessiccation à 15 jours.

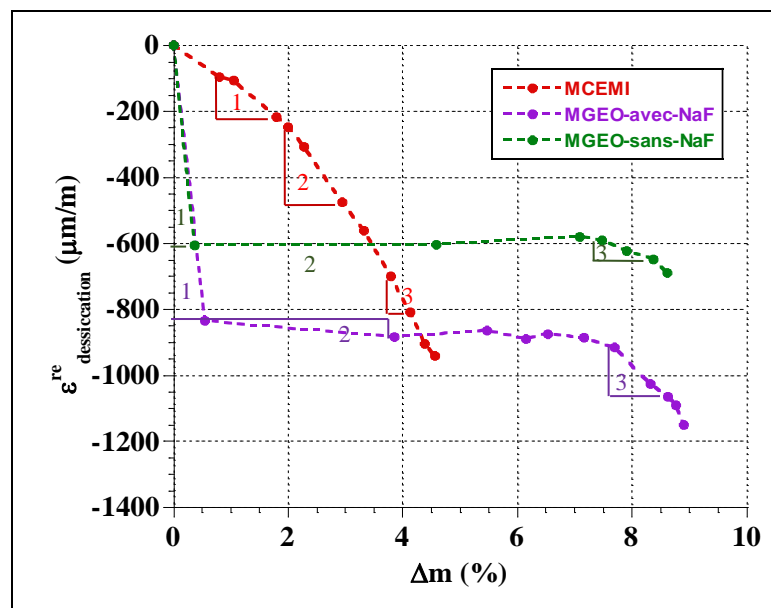


Figure 82 : Evolution du retrait de dessiccation en fonction de la perte de masse du MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF pour une mise en dessiccation à 15 jours

Selon la Figure 82, on constate que la courbe du retrait de dessiccation en fonction de la perte de masse du MCEMI présente une évolution presque linéaire. Par contre, la courbe du retrait de dessiccation en fonction de la perte de masse du MGEO-avec-NaF présente 3 phases. Lors de la première phase, le retrait évolue rapidement pour une faible perte de masse (0,55 %). Elle correspond au premier jour de séchage. Dans la deuxième phase, le retrait de dessiccation est quasi-constant jusqu'à une valeur de perte de masse est égale 7 %. Au-delà, on retrouve une évolution quasi-linéaire avec la perte de masse. Cette dernière phase a également été observée pour des mortiers de géopolymère à base de métakolin contenant de la poudre de verre recyclé (ANNEXE4 – Figure 136). Elle débute également vers 6-7% de perte de masse. Cette phase peut s'expliquer par l'évaporation de l'eau dans les pores mésoscopiques, ce qui peut générer des dépressions capillaires importantes augmentant le retrait dessiccation. L'évolution du retrait dessiccation en fonction de la perte de masse pour MGEO-sans-NaF présente la même allure que celle du MGEO-avec-NaF (Figure 81 (A)). Par contre, le retrait dessiccation du MGEO-sans-NaF est moins important que celui du MGEO-avec-NaF. Ceci peut s'expliquer par la taille méso-pore plus grand pour MGEO-sans-NaF (Voir Chapitre III, §V.1.3) qui génère une pression capillaire moins importante.

Les pentes des courbes du retrait de dessiccation en fonction de la perte de masse sont calculées aux trois différentes parties comme indiqué à la Figure 82 afin de caractériser la cinétique de séchage. Les trois valeurs des pentes pour trois compositions sont données au Tableau 27.

Tableau 27 : Les trois pentes des différentes parties calculées à partir des courbes de retrait de dessiccation en fonction de la perte de masse du MCEMI (4x4x16 cm), MGEO-avec-NaF (4x4x16 cm et 20x17x7 cm) et MGEO-sans-NaF (4x4x16 cm)

Pente	Eprouvettes testées			
	4 x 4 x 16 cm			20 x 17 x 7 cm
	MCEMI (%/μm/m)	MGEO-avec-NaF (%/μm/m)	MGEO-sans-NaF (%/μm/m)	MGEO-avec-NaF (%/μm/m)
1	-147,37	-1507,34	-1651,34	-1493,5
2	-253,5	-15,21	-0,27	-37,2
3	-345,1	-146,74	-63,3	-

Selon le Tableau 27, la première pente de la courbe du retrait de dessiccation du MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF donne des valeurs supérieures celle du MCEMI. Par contre, les deuxième et troisième pentes sont inférieures à celle du MCEMI. Au vu de ces résultats, il est clair que même un faible séchage parasite -caractérisé par une faible perte de masse- peut affecter l'amplitude des déformations du MGEO.

#### V.4 Échanges hydriques

Dans cette partie, nous souhaitons suivre les effets du séchage sur le retrait et de la perte de masse en présence d'un gradient hydrique et d'effets structuraux pouvant affecter la distribution des contraintes dans le matériau. Normalement, le retrait total s'effectue rapidement en surface alors que le cœur reste saturé pendant une longue période de temps. Ainsi, le retrait de dessiccation de la surface est empêché par la zone de cœur. Des contraintes de traction apparaissent en surface. Elles sont équilibrées par des contraintes de compression en cœur (Benboudjema et Darquennes 2015).

La Figure 83 (A) montre les évolutions du retrait total et de la perte de masse au cours des 14<sup>es</sup> jours. Les déformations dans les zones 1 et 4 (Figure 73), localisées à proximité des extrémités soumises à dessiccation, présentent la même allure et presque la même valeur. De même, les zones 2 et 3 localisées au milieu d'éprouvette (Figure 73) présentent également la même tendance et presque la même valeur de la déformation. Cela confirme bien la symétrie entre les zones 1 et 4 et les zones 2 et 3 de notre éprouvette. On observe que la déformation des zones 1 et 4 est plus importante que celles des zones 2 et 3. Cela est logique puisque la zone 1 est proche de la surface de séchage comme indiqué dans la littérature (Benboudjema et Darquennes 2015). Ainsi, des contraintes de traction se développent bien en surface, et des contraintes en compression au cœur de géopolymère. Par contre, après de 14 jours de séchage (Figure 83 (B)), les déformations de quatre points se superposent. Cela signifie que l'eau libre du géopolymère se déplace rapidement vers l'extérieur suite à sa grande porosité (Chapitre III, §V.1).

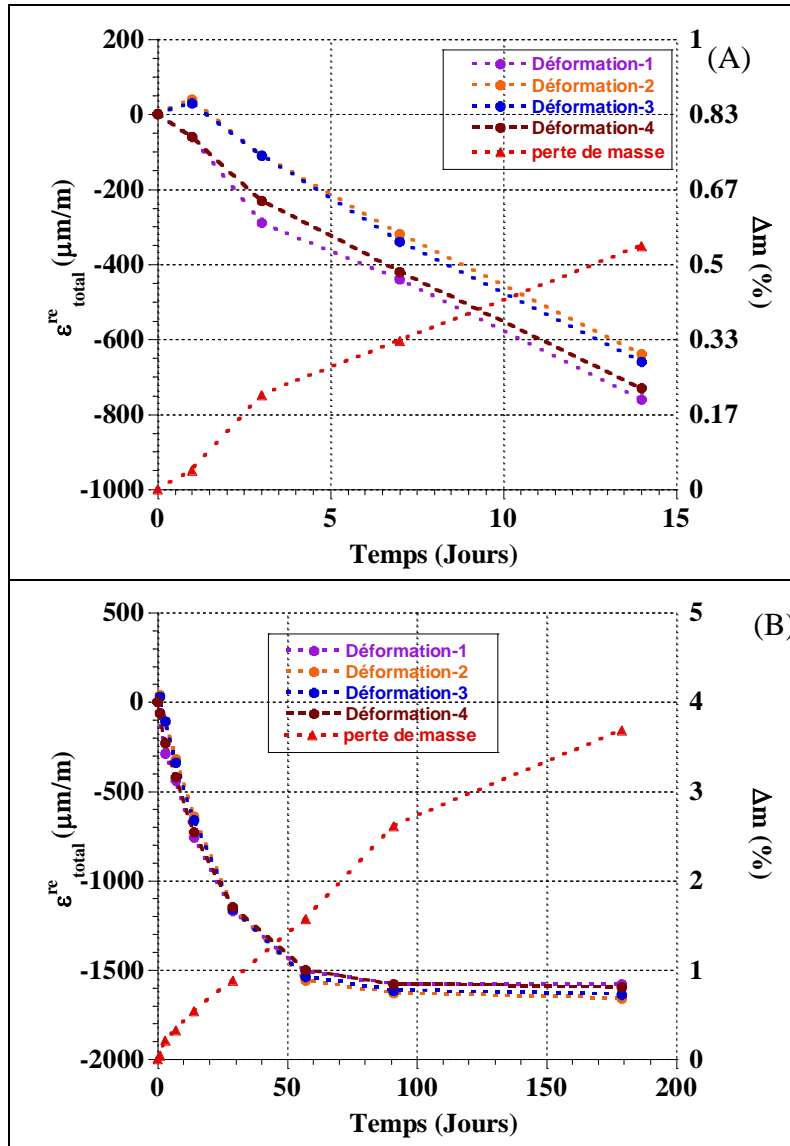


Figure 83 : Evolution de la déformation du retrait total et de la perte de masse du MGEO-avec-NaF à court terme (A) et à long terme (B) pour un séchage débutant à 28 jours.

Notons que l'amplitude de la déformation du retrait total après de 1 jour de séchage n'est pas aussi importante que celle trouvée pour l'essai de retrait total sur les éprouvettes 4x4x16 cm (Figure 81(A), §V.3). Cela peut être lié à l'augmentation de l'humidité relative dans le dessiccateur suite à la présence de l'éprouvette comme montré à la Figure 84. Avant la mise en place des éprouvettes dans le dessiccateur (temps 0 sur la Figure 84), l'humidité relative externe vaut 43 %. En présence de l'éprouvette, l'humidité relative externe dans le dessiccateur monte à 80 % après 3 jours de conservation et il faut attendre environ 28 jours pour atteindre l'HR visée.

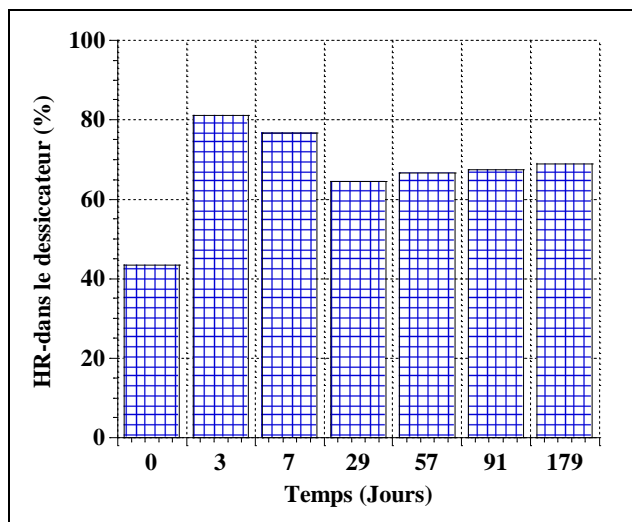


Figure 84 : Evolution de l’humidité relative (HR) dans le dessiccateur - le temps 0 correspond au temps juste avant la mise en place de l’éprouvette dans le dessiccateur

L’évolution du retrait de dessiccation moyenné sur les 4 zones a été tracée en fonction de la perte de masse à la Figure 85(A). Les pentes de cette courbe sont ensuite calculées en trois différentes parties (Figure 85(A)) afin de déterminer la cinétique de séchage et de la comparer à celle obtenue sur des éprouvettes 4x4x16 cm (Figure 85(B)). Les trois valeurs des pentes sont également données dans le Tableau 27.

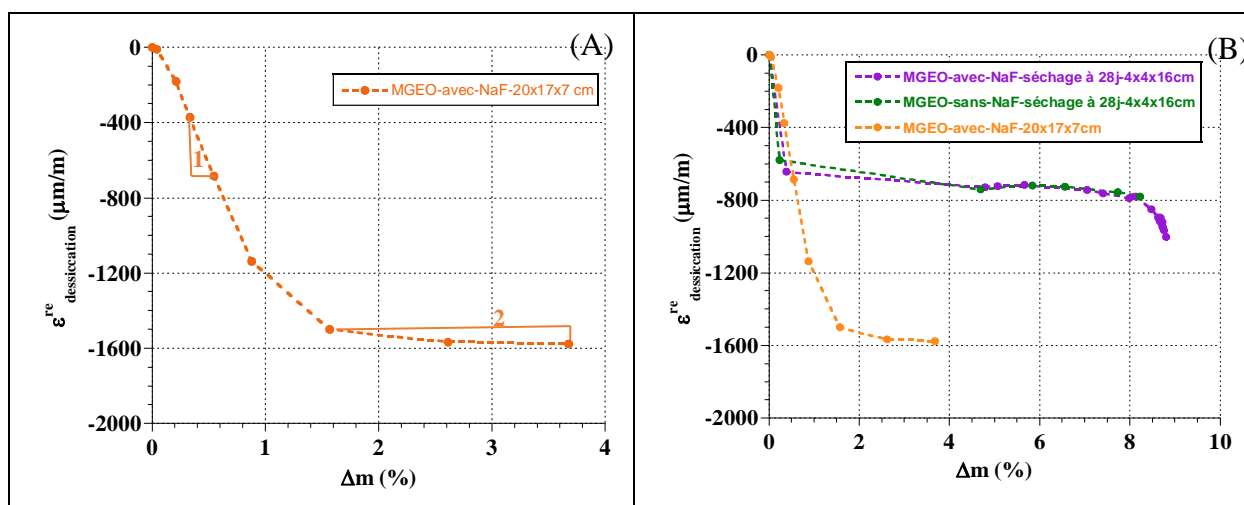


Figure 85 : Evolution du retrait de dessiccation moyenné en fonction de la perte de masse du MGE0-avec-NaF pour une mise en séchage à 28 jours pour l’éprouvette de 20x17x7 cm (A)- Comparaison des cinétiques de séchage en fonction de la taille des échantillons (20x17x7 cm et 4x4x16 cm) pour MGE0-avec-NaF avec un séchage démarrant à 28 jours (B)

Selon le Tableau 27, la première pente calculée pour l’éprouvette de 20x17x7 cm (Figure 85 (A)) donne une valeur de  $-1493 \text{ } \mu\text{m/m}$ , une valeur proche de celle obtenue pour l’éprouvette 4x4x16 cm séchée à partir 15 jours (Figure 82) dont sa valeur est égale  $-1507 \text{ } \mu\text{m/m}$ . Pour prendre en compte les effets de l’âge, la Figure 85 (B) compare les cinétiques pour un même âge de mise en dessiccation. Ainsi, sa cinétique est quasi-similaire à celle des éprouvettes de 4x4x16 cm séchées à 28 jours (Figure 85 (B)). Cette pente correspond à une perte de masse  $\Delta m$  de 0,5 %. Par contre, la phase caractérisée par une faible pente (pente 2)

arrive pour une variation de masse plus importante ( $\Delta m = 1,6 \%$ ) avec une valeur légèrement plus importante. On n'observe pas une accélération de la cinétique de retrait de dessiccation pour des variations de masse plus importantes comme pour les éprouvettes 4x4x16 cm. Notons que la variation de masse à la fin de l'essai pour les éprouvettes 20x17x7 cm sont inférieures à celles obtenues pour les éprouvettes 4x4x16 cm. Sur base de ces résultats sur le retrait total et le retrait de dessiccation, on peut conclure que le MGEO-avec-NaF est très sensible aux effets du séchage pour de faibles pertes de masse (inférieure à 0,5 %).

### V.5 Fluage propre

Les résultats présentés à la Figure 86 et Figure 87 constituent la moyenne des déformations totales du MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF, mesurées sur deux éprouvettes. En outre, les courbes de déformation totale, de déformation de fluage et de déformation de retrait pour chaque composition et échéance testée sont présentées à l'ANNEXE 5. Notons que pour chacune des éprouvettes, la déformation totale moyennée sur les 4 faces est prise en compte pour corriger tout l'effet de flexion qui peut être engendré par une légère excentricité de l'éprouvette par rapport au centre du verrin. On constate que les déformations totales de MGEO-avec-NaF sont presque deux fois plus importantes que celles de MCEMI pour tous les âges de mise en charge (Figure 86 (A)-(B) et Figure 87). Pour une mise en charge à 5 jours, MGEO-sans-NaF (Figure 86 (A)) présente une déformation totale inférieure à celle du MGEO-avec-NaF. Par contre, ses déformations sont quasi-similaires pour une mise en charge à 28 jours (Figure 86 (B)). Les pertes de masse avant mise en charge et après déchargement sont données au Tableau 28. Aucune perte de masse significative est observée avant la mise en charge pour les trois compositions (Tableau 28), à l'exception de l'éprouvette MGEO-avec-NaF pour une mise en charge à 1 an ( $\Delta m_{char} = 0,15 \%$ ). Par contre, un faible séchage a affecté certaines éprouvettes au cours de la mise en charge. Par exemple, MGEO-avec-NaF avec une mise en charge à 5 jours présente une perte de masse  $\Delta m_{dech}$  égale 0,56 % après 2 mois de chargement (Tableau 28). Sur base de cette valeur de perte de masse et de la Figure 82, ce séchage parasite génèrerait des valeurs de déformation additionnelle conséquentes. Cependant, l'historique de l'humidité relative externe affecte grandement l'évolution du retrait total et donc le retrait de dessiccation. Il est donc difficile de quantifier la déformation liée au séchage. Par contre, un séchage parasite important peut affecter de manière significative les courbes de déformations totales comme observé à la Figure 88 (A). MGEO-avec-NaF présente une évolution linéaire de la déformation totale au cours du temps à partir de 20 jours de chargement, ce qui peut être dû au séchage parasite ( $\Delta m_{dech} = 0,2\%$ ).

Sur base des déformations instantanées/élastiques à la mise en charge (après stabilisation de la pression appliquée) et après déchargement (durée d'environ 2 min), des modules sécants  $E_{s,char}$  et  $E_{s,dech}$  (Tableau 28) ont été déterminés à partir de la contrainte appliquée à l'éprouvette et de sa déformation élastique. Pour tous les âges de chargement, les modules de MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF sont inférieures à ceux du MCEMI aux mêmes âges, ce qui est en accord avec les observations faites pour les modules d'élasticité statiques obtenus par essai de compression (Tableau 28 :  $E_s$ ). Cependant, les valeurs obtenues via l'essai de fluage sont supérieures aux modules statiques obtenus lors d'un essai de compression. Cette différence est probablement liée au fait que le pourcentage de charge appliqué dans le domaine élastique n'est pas le même pour les deux essais. Par exemple, la charge appliquée est égale à 20% de la résistance en compression et 30 % de la résistance en



compression à l'âge de mise en charge pour essai de module de Young statique. Les rapports de déformations résiduelles  $\bar{\varepsilon}_{résiduelle}$  de trois compositions ont été également déterminés et montrées dans le Tableau 28. On observe que ces rapports diminuent avec l'âge des éprouvettes chargées pour les trois compositions.

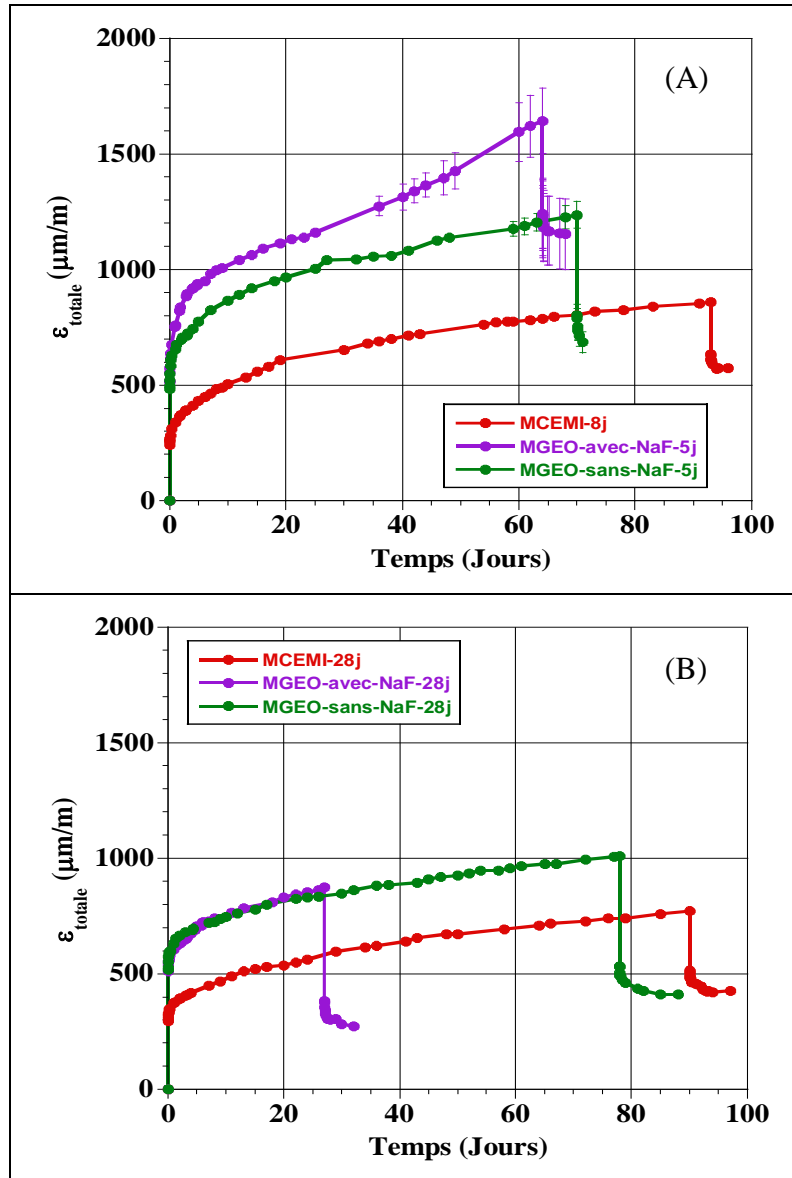


Figure 86 : Comparaison la déformation total à (A) 5 jours, (B) 28 jours du MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF

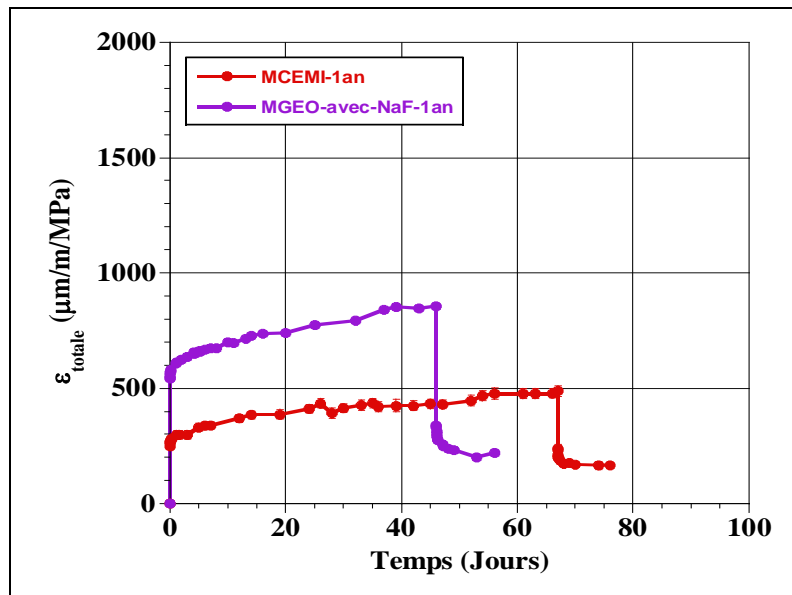


Figure 87 : Comparaison la déformation total à 1 an du MCEMI et MGEO-avec-NaF

Comme le niveau de chargement diffère d'une composition à l'autre, les résultats expérimentaux suivant sont exprimés à l'aide de la fonction de fluage (fluage spécifique) comme recommandé par la Rilem (TC69-MMC 1987).

Les fluages spécifiques (déformation de fluage propre par unité de pression) du MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF sont donnés à la Figure 88. Les fluages spécifiques de MGEO-avec-NaF sont plus importants que ceux de MCEMI pour tous les âges de mise en charge (Figure 88 A-C). Cela peut être liée à leur teneur en eau libre qui reste relativement élevée pour MGEO-avec-NaF au vu de son humidité relative interne (§V.2) ( $< 95\%$ ). Selon la littérature (§II.2), le fluage à court-terme est conduit par le mécanisme de diffusion d'eau. Ainsi, le MGEO-avec-NaF est censé avoir une bonne capacité à fluer. Cela s'observe clairement au jeune âge lors de la mise en charge à 5 jours (Figure 88 A). Au jeune âge (Figure 88 (A)), on constate que le fluage spécifique du MGEO-avec-NaF est plus important que celui du MGEO-sans-NaF. En effet, le fluage propre au jeune âge dépend également du degré de la réaction. Plus le degré de la réaction est faible, plus la déformation du fluage est élevée. Ceci est en accord avec le résultat du temps de prise (Chapitre II, §IV.1.1) qui a montré que la cinétique de géopolymérisation est lente pour MGEO-avec-NaF. Or, les résultats de calorimétrie (Chapitre II, §IV.1.1 et §IV.2) et de dissolution sélective (Chapitre II, §IV.3.2) ont montré que le degré des réactions des deux géopolymères sont quasi-similaires à des âges plus avancés. Avec la mise en charge à 28 jours (Figure 88 (B)), le fluage spécifique du MGEO-avec-NaF est presque le même que celui du MGEO-sans-NaF, car les deux géopolymères présentent les mêmes degrés de réaction à 28 jours (résultat de dissolution, Chapitre II §IV.3.2) et les mêmes propriétés mécaniques comme la résistance en compression (Chapitre III, §V.2.1) et le module de Young statique (Chapitre III, §V.2.1). D'ailleurs, on constate que le fluage spécifique pour les trois compositions diminue avec l'âge de chargement, confirmant l'augmentation de la rigidité du matériau (Briffaut 2010; Hilaire 2014). Ceci s'explique par l'avancement des réactions d'hydratation/de polymérisation générant un accroissement des hydrates, une diminution de la porosité et de l'eau libre à long terme.

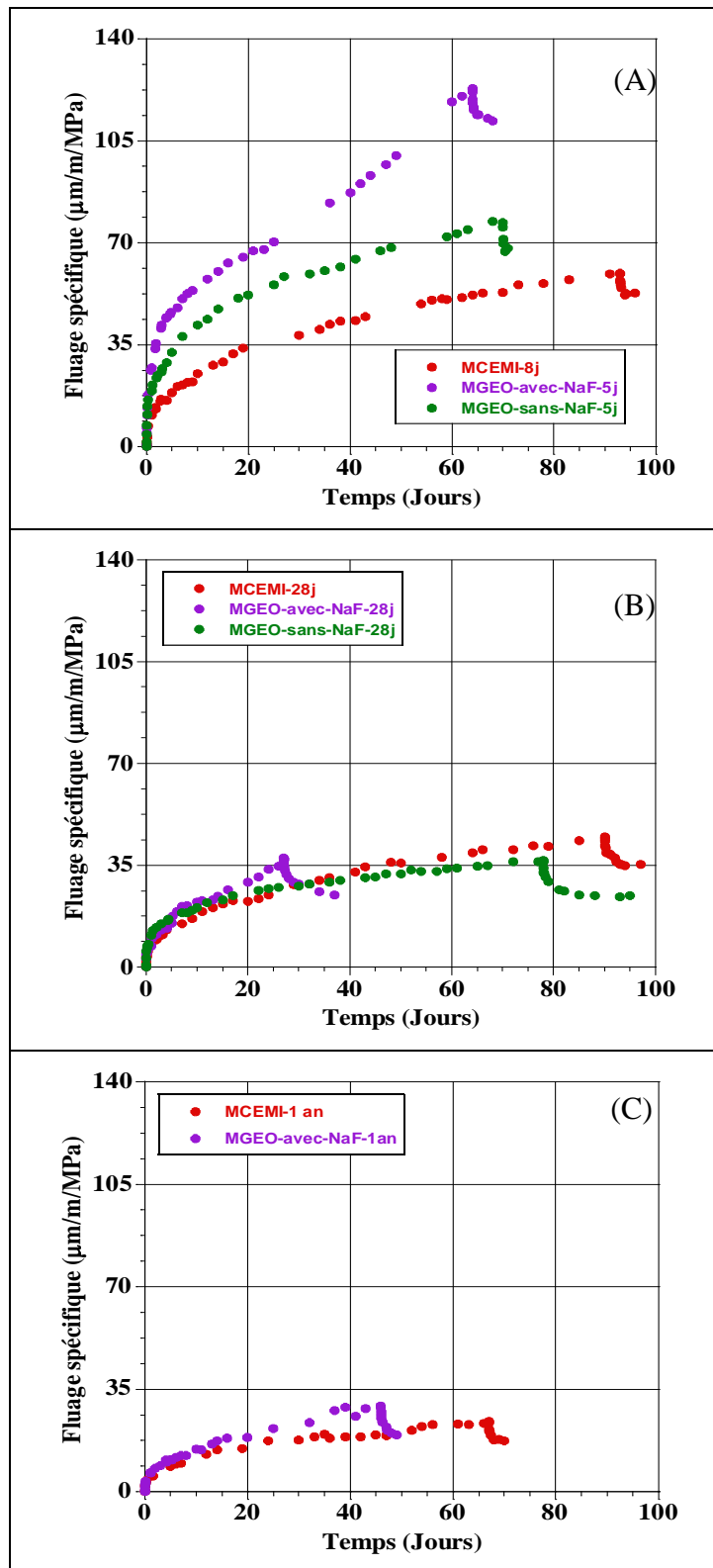


Figure 88 : Comparaison des fluages spécifique à 5 jours (A), 28 jours (B) pour MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF et (C) pour MCEMI et MGEO-avec-NaF

Tableau 28 : Synthèse des résultats de fluage pour MCEMI avec une mise en charge à 8, 28 et 90 jours, pour MGEO-avec-NaF avec une mise en charge à 5, 7, 28 jours et 1 an et pour MGEO-sans-NaF avec une mise en charge à 5 et 28 jours avec un chargement à 20% de la résistance à l'âge mise en charge

Âge	MCEMI				MGEO-avec-NaF			MGEO-sans-NaF	
	8 J	28 J	90 J	1 an	5 J	28 J	1 an	5 J	28 J
$f_c$ (MPa)	40	45,7 ± 0,62	49,3 ± 1,01	44 ± 1,07	42	47,01 ± 2,22	53,72 ± 1,16	44,96 ± 0,74	50,8 ± 1,02
$F_{c,f}$ (bars)	12	13,5	14	13,5	13	14	16	13,5	15,5
$E_s$ (GPa)	24,48	25,65 ± 1,14	29,95 ± 0,51	28,88 ± 0,69	13,88	16,43	16,81 ± 0,85	14,14 ± 0,4	15,49 ± 0,37
$E_{s,char}$ (GPa)	34,23 ± 0,5	31,86 ± 0,67	34,76 ± 0,98	38,47 ± 1,4	16,65 ± 0,4	18,06	19,94 ± 0,53	18,68 ± 0,2	19,81 ± 0,07
$E_{s,déch}$ (GPa)	36,19 ± 0,38	36,81 ± 0,07	36,99 ± 0,83	37,98 ± 0,98	21,61 ± 0,29	24,28	31,7 ± 0,37	20,75 ± 0,6	21,8 ± 0,85
$t$ (jours)	93	90	70	67	64	27	46	70	78
$\frac{\bar{\varepsilon}_{résiduelle}}{\bar{\varepsilon}_{totale}}$ (%)	66,7	55,4	37,5	33,8	70,2	31,3	25,7	55,5	40,6
$\Delta m_{char}$ (%)	0	0	0,01 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0	0,01 ± 0,004	0,15 ± 0,01	0	0,01 ± 0,05
$\Delta m_{déch}$ (%)	0,29 ± 0,01	0,18 ± 0,01	0,07	0,09 ± 0,03	0,56 ± 0,02	0,41	0,3 ± 0,05	0,2 ± 0,05	0,21 ± 0,04

$f_c$  et  $F_{c,f}$  : Résistance en compression à l'âge de mise en charge et charge appliquée pour l'essai de fluage

$E_{s,char}$  ;  $E_{s,déch}$  et  $E_s$  : Module de Young statique au chargement lors de l'essai de fluage ; le module de Young au déchargement lors de l'essai de fluage et module de Young statique

$t$  : Durée de chargement

$\frac{\bar{\varepsilon}_{résiduelle}}{\bar{\varepsilon}_{totale}}$  : Le rapport de la déformation résiduelle et la déformation totale

$\Delta m_{char}$  et  $\Delta m_{déch}$  : Perte de masse avant la mise en charge et perte de masse la mise en charge

## V.6 Modélisation numérique

Cette partie porte sur la modélisation numérique du retrait endogène et du fluage propre et donne les paramètres du modèle qui seront utilisés dans le chapitre V pour évaluer la sensibilité à la fissuration des matériaux étudiés.

### V.6.1 Evolution du retrait endogène

Les évolutions du retrait endogène des matériaux étudiés sont prédites à l'aide de l'équation (41) qui se base sur le temps équivalent proposée par EC2. Les courbes du modèle pour le calage des paramètres de MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF sont représentées à la Figure 76. On observe que les écart-types moyens entre les courbes expérimentales et celles du modèle numérique pour MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF sont respectivement égales à 7  $\mu\text{m/m}$ , 3,28  $\mu\text{m/m}$  et 6,71  $\mu\text{m/m}$ . Ces valeurs sont négligeables par rapport à l'écart-type entre deux essais. Les paramètres calés ( $s$ ,  $\varepsilon_{\infty}^{re}$  et  $\eta_{\varepsilon^{re}}$ ) sont donnés dans le Tableau 29, où  $s$  a été défini au chapitre III sur base de résultats mécaniques (§V.2.2). Pour nos trois compositions, l'exposant  $\eta_{\varepsilon^{re}}$  présente une valeur plus faible que celle trouvée par Rifai (2017) qui étudiait le comportement d'un mortier de laitier activé à la soude (valeur égale à 4,4). Ainsi, la cinétique du retrait endogène pour nos matériaux est plus rapide que celle étudié par Rifai (2017). De plus, la valeur de retrait endogène à l'infini ( $\varepsilon_{\infty}^{re}$ ) du MGEO-avec-NaF est moins importante que celle du MCEMI et MGEO-sans-NaF. Par contre cette valeur est plus importante que celle trouvé par Rifai (2017), dont sa valeur est égale 204  $\mu\text{m/m}$  seulement. La valeur élevée de ce paramètre pour MGEO-sans-NaF est partiellement due au séchage parasite qui se produit.

Tableau 29 : Récapitulatif des paramètres de modélisation de l'évolution du retrait endogène du MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF

Paramètres calés	MCEMI	MGEO-avec-NaF	MGEO-sans-NaF
$s$	0,18	0,16	0,14
$\varepsilon_{\infty}^{re}$ ( $\mu\text{m/m}$ )	270,2	263,33	344,64
$\eta_{\varepsilon^{re}}$	2,53	1,4	2,19

### V.6.2 Evolution du fluage propre

Les paramètres calés pour l'évolution du fluage propre ont été déterminés via la méthode de moindre carrée (logiciel de excell) et les simulations sont réalisées avec le modèle de Burger développé sur le logiciel matlab par F. Benboudjema (ENS Paris-Saclay).

Les courbes du modèle pour le calage des paramètres de MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF sont respectivement montrées aux Figure 89 (A)-(C). Les paramètres calés correspondants sont donnés dans le Tableau 30. Pour la composition MCEMI (Figure 89 (A)) et MGEO-sans-NaF (Figure 89 (C)), on voit que leurs courbes du modèle se superposent bien aux courbes expérimentales pour tous les âges de chargement. Les écart-types moyens entre les courbes expérimentales et les courbes du modèle pour MCEMI avec une mise en charge à 8, 28, 90 jours et 1 an valent respectivement 1,71  $\mu\text{m/m/MPa}$ , 1,70  $\mu\text{m/m/MPa}$ , 1,06  $\mu\text{m/m/MPa}$  et 0,67  $\mu\text{m/m/MPa}$ . Pour les écart-types moyens entre les courbes expérimentales et les courbes du modèle pour MGEO-sans-NaF avec une mise en charge à 5 et 28 jours sont

respectivement égales à 1,74  $\mu\text{m}/\text{m}/\text{MPa}$  et 0,51  $\mu\text{m}/\text{m}/\text{MPa}$ . Ces valeurs sont négligeables par rapport à l'écart-type entre deux essais. Pour MGEO-avec-NaF (Figure 89 (B)), on observe également une bonne superposition des courbes expérimentales et la modélisation à l'exception de la courbe de mise en charge à 5 jours. Ceci concerne uniquement la première semaine de mise en charge. Ceci peut être du en partie à l'apparition de séchage parasite qui amplifierait la déformation du fluage propre vu que la perte de masse de ces échantillons est légèrement plus importante (Tableau 28). Cependant, l'amplitude de cette perte de masse reste acceptable au vu des résultats obtenus pour MCEMI, mais il faut prendre en compte que la déformation du géopolymère est très sensible à une petite variation de masse comme montré dans les essais sur le retrait de dessiccation (§V.3). Notons que les paramètres du modèle de fluage propre pour MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF ont été respectivement déterminés sur base de l'évolution du fluage spécifique sur les 20<sup>iers</sup> et 30<sup>iers</sup> jours afin de limiter l'effet du séchage parasite sur la prédiction de la sensibilité à la fissuration (Chapitre VI). Par ailleurs, la simulation du fluage spécifique du MGEO-avec-NaF pour une mise en charge à 5 jours est sous-estimée au cours de 10<sup>iers</sup> jours du chargement. Cette approche est sécuritaire vis-à-vis du risque de fissuration vu qu'elle va sous-estimer la capacité de relaxation des contraintes du géopolymère. Les écart-types moyens entre les courbes expérimentales et les courbes du modèle pour MGEO-avec-NaF à 5, 28 jours et 1 an valent respectivement 5,75  $\mu\text{m}/\text{m}/\text{MPa}$ , 1,18  $\mu\text{m}/\text{m}/\text{MPa}$  et 1,19  $\mu\text{m}/\text{m}/\text{MPa}$ .

Tableau 30 : Récapitulatif des paramètres de modélisation pour simuler l'évolution de fluage propre du MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF

Modèle	MCEMI	MGEO-avec-NaF	MGEO-sans-NaF
$\eta_{M_{28}}$ [GPa.jours]	1764	784	1120
$E_{KV_{28}}$ [GPa]	55	73	80,24
$\eta_{E_{KV}}$ [GPa.jours]	0,1	0,1	0,1
$\eta_{\eta_{KV}}$ [GPa.jours]	1	1	1
$\tau_c$ [Jours]	9,5	1,7	0,22

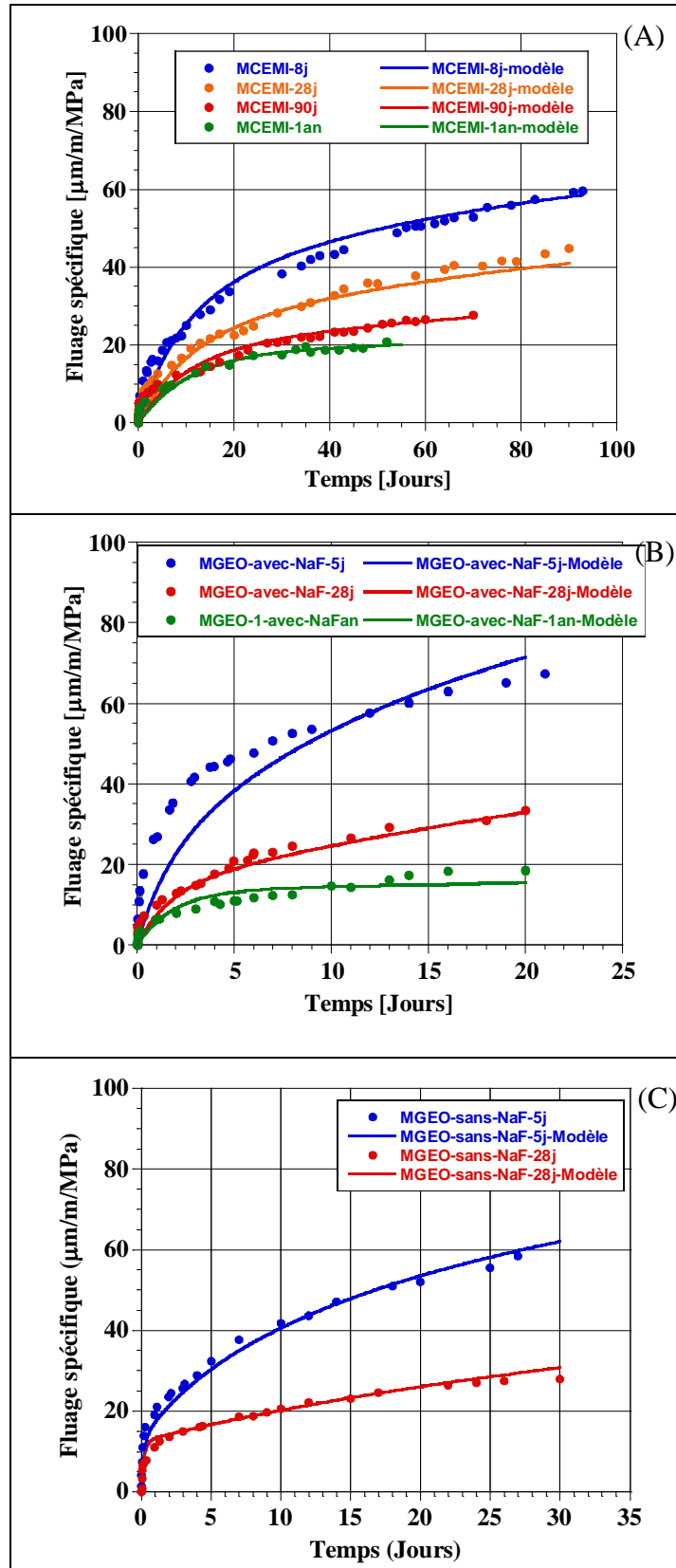


Figure 89 : Evolution du fluage spécifique (expérimentation – modélisation) pour MCEMI avec une mise en charge à 8, 28, 90 jours et 1 an (A), MGEO avec une mise en charge à 5, 28 et 1 an (B), et MGEO-sans-NaF avec une mise en charge à 5 et 28 jours (C)

## VI. Synthèse et conclusion

Les résultats obtenus montrent que le retrait endogène du MGEO-avec-NaF évolue rapidement au jeune âge, en particulier au cours des 8<sup>ers</sup> jours et il se stabilise à partir de 20 jours, ce qui est en accord avec la cinétique d'évolution du degré d'avancement des réactions chimiques obtenu par dissolution sélective. Il montre que la cinétique de géopolymérisation évolue rapidement au jeune âge et lentement à long terme. Après de 20 jours, le retrait du MGEO-avec-NaF est légèrement moins important que celui du MCEMI. Ceci est confirmé par les résultats de l'humidité relative interne. L'humidité relative interne des géopolymères reste toujours élevée et supérieure à 95 %, une valeur supérieure à celle de MCEMI. D'après la loi de Kelvin, la dépression capillaire est plus faible avec l'augmentation de l'humidité relative interne. Cela signifie que l'effet des dépressions capillaires induit un faible de retrait auto-dessiccation de géopolymère vu que les valeurs de l'humidité relative interne sont élevées. Ainsi, l'évolution importante du retrait endogène pour les géopolymères est donc en grande partie liée à la polymérisation comme cela a déjà été indiqué dans la littérature (§II.1.2-C).

Il apparaît également que le retrait endogène du MGEO-avec-NaF est moins important que celui sans NaF. Cela peut s'expliquer en partie par un séchage parasite vu que la perte de masse de MGEO-sans-NaF est un peu plus importante que celle avec NaF. Or, les géopolymères étudiés sont assez sensibles au séchage vu qu'une faible perte de masse (<0,5%) peut générer des déformations de retrait totale significative.

Le fluage spécifique du MGEO-avec-NaF est plus important que celui du MCEMI. Ceci signifie que la capacité de relaxer les contraintes internes de MGEO-avec-NaF est plus élevée que celle de MCEMI, ce qui est un point positif pour limiter sa sensibilité à la fissuration. Le fluage spécifique de MGEO-sans-NaF est plus faible que celui du MGEO-avec-NaF au jeune âge (chargement à 5 jours). Pour une mise en charge à 28 jours, le fluage spécifique du MGEO-avec-NaF est presque le même que celui du MGEO-sans-NaF, car les deux géopolymères présentent les mêmes degrés de réaction à 28 jours et les mêmes propriétés mécaniques comme la résistance en compression et le module de Young statique.



## Chapitre V : Propriétés thermiques

### I. Introduction

La déformation thermique est un paramètre important pour l'étude de la sensibilité à la fissuration. En effet, elle peut générer des contraintes dans le matériau dès le plus jeune âge lorsqu'elle est restreinte. Dans les structures massives, il faut également prendre en compte les gradients thermiques qui peuvent induire également des contraintes internes (Acker 1998). L'évolution de la déformation thermique peut être décrite à l'aide de l'équation (50) :

$$\dot{\varepsilon}_{th}(t) = \alpha_T \times \dot{T}(t) \quad (50)$$

$$C_p \dot{T} = \nabla(K\Delta T) + \dot{Q} \quad (51)$$

Avec

$\alpha_T$  : Le coefficient de dilation thermique du matériau (1/°K)

$\dot{T}$  : La variation de la température du matériau (°K)

$C_p$  : La capacité thermique volumique (J/m<sup>3</sup>.°K)

$K$  : La conductivité thermique (W/m.°K)

$\dot{Q}$  : La variation de chaleur cumulée (J/g)

La prédiction de la déformation thermique nécessite donc la connaissance de plusieurs propriétés thermiques, telles que la conductivité thermique, la capacité thermiques et le coefficient de dilatation. Ces différentes propriétés, ainsi que l'énergie d'activation apparente, seront déterminées pour les trois mortiers étudiés. Afin de bien appréhender les résultats obtenus, ce chapitre débute par une synthèse bibliographique des propriétés thermiques du géopolymère. Ensuite, les méthodes expérimentales mises en œuvre sont présentées, ainsi que les résultats expérimentaux et numériques.

### II. Synthèse bibliographique

La présente étude bibliographique porte principalement sur les propriétés thermophysiques des géopolymères, telles que la conductivité thermique, la diffusivité thermique et la capacité thermique. Le chapitre se termine par une brève synthèse des résultats disponibles dans la littérature sur l'énergie d'activation apparente et sur le coefficient de dilation de géopolymère à base de métakaolin.

#### II.1 Propriétés thermophysiques du géopolymère

Les propriétés thermophysiques du géopolymère dépendent de plusieurs paramètres : type de cation, rapport Si/Al, température et humidité relative de la cure. Les effets de ces différents paramètres sur les propriétés thermophysiques sont détaillés ci-après.

#### II.2 L'influence de type de cation alcalin

Duxson et al. (2006) ont étudié l'influence du type de cation alcalin sur la conductivité thermique, la diffusivité thermique et la capacité thermique de géopolymères à base de métakaolin à l'aide du dispositif Hot Disk. La solution d'activation est une solution de silicate alcalin basée sur trois différents types d'ions : Na, NaK ou K. Pour cet essai, une

sonde d'un diamètre de 3,556 mm est utilisée, ainsi qu'une puissance de 0,05-0,1 W et un temps de mesure de 80 secondes. Les échantillons testés sont cylindriques ( $\phi 50 \times 30$  mm) et soumis à une cure thermique de 40 °C pendant les 24<sup>ières</sup> heures, puis conservés à température ambiante sous un film plastique jusqu'au jour de l'essai.

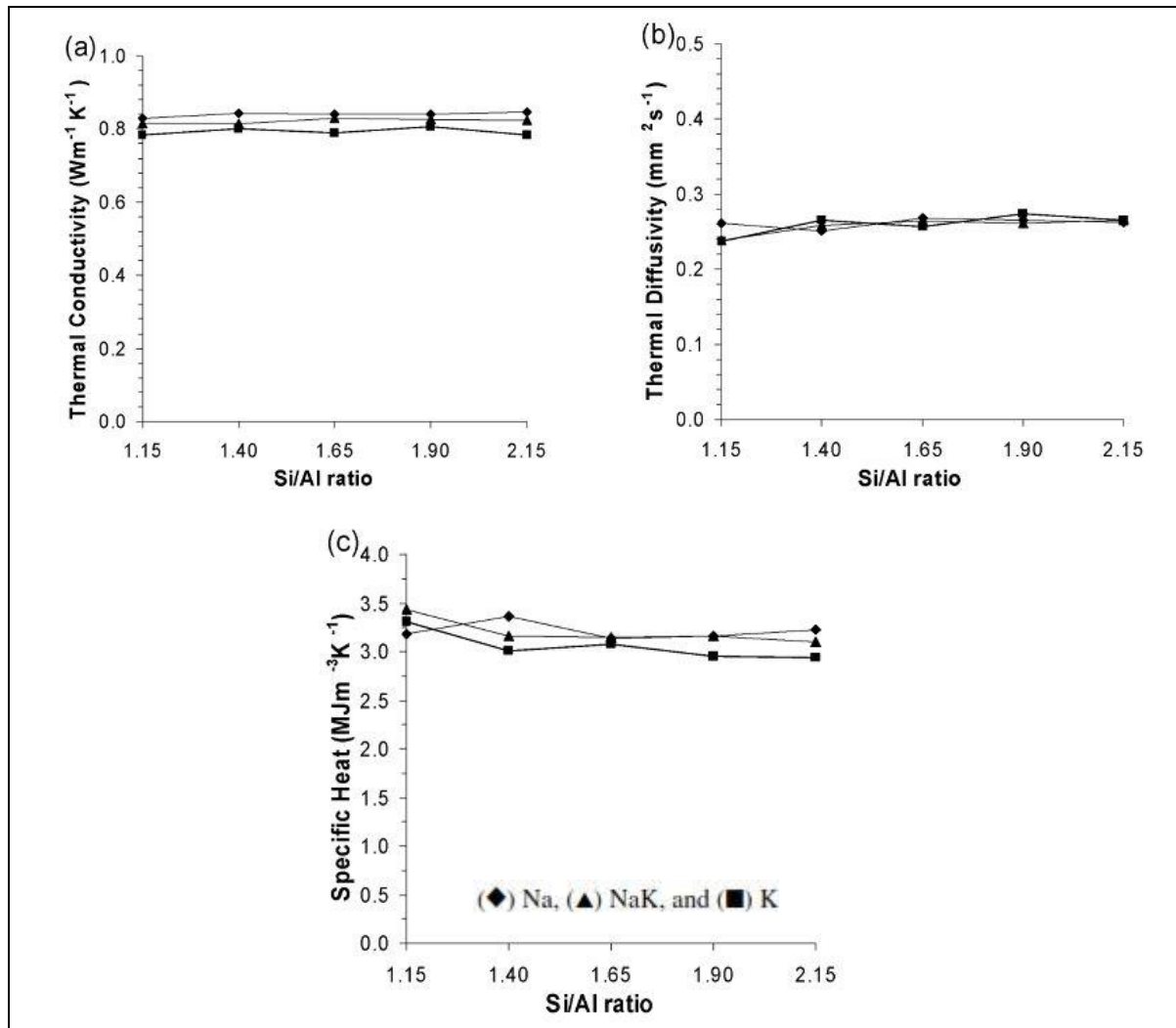


Figure 90 : Evolution des propriétés thermiques : conductivité thermique (a), diffusivité thermique (b) et chaleur spécifique (c) de géopolymères (Na , NaK, et K) à base de métakaolin en fonction du rapport Si/Al variant de 1.15-2.15, mesurées à 40 °C et 100% de H.R. (Duxson et al. 2006).

Leurs résultats obtenus sont montrés à la Figure 90. On constate que la conductivité thermique augmente légèrement dans l'ordre suivant :  $\text{K} < \text{NaK} < \text{Na}$  (Figure 90 (a)). Ceci est dû au fait que le cation alcalin a peu d'influence sur le transport de la chaleur à travers la structure, car il joue seulement un rôle d'équilibrage des charges dans la structure du géopolymère. La diffusivité thermique du géopolymère à base de métakaolin présente une valeur quasi-constante pour les 3 cations alcalins (Figure 90 (b)), confirmant que le transport thermique n'est pas sensible à la composition. Cependant, on observe que la chaleur spécifique (Figure 90 (c)) augmente dans l'ordre suivant :  $\text{K} < \text{NaK} < \text{Na}$ , sauf pour le rapport Si/Al de 1,15. Ceci peut s'expliquer en partie par le fait que la chaleur spécifique de la molécule Na est deux fois plus élevée que celle du K (Shaw et al., 1985, tiré de Duxson et

al. 2006). Ainsi, la chaleur spécifique du géopolymère augmente avec l'accroissement de la concentration en Na.

### II.3 L'influence de rapport Si/Al

L'influence de rapport Si/Al sur le géopolymère de base de métakaolin a également été étudiée par Duxson et al. (2006). Les Figure 90 (a), (b) et (c) présentent également les effets du rapport Si/Al sur la conductivité thermique, la diffusivité thermique et la chaleur spécifique. La conductivité thermique du géopolymère (Figure 90 (a)) ne varie pas beaucoup avec le rapport Si/Al, tandis que la diffusivité thermique (Figure 90 (b)) est constante à partir d'un rapport de Si/Al de 1,4. Comme indiqué ci-dessus (§II.2), le transport thermique est peu sensible à la composition. On observe également que la chaleur spécifique (Figure 90 (c)) diminue légèrement avec l'augmentation de rapport Si/Al. Ceci s'explique par le fait que l'augmentation du rapport Si/Al génère une diminution de la masse d'eau contenue dans le géopolymère. Or, la chaleur spécifique de l'eau vaut 4,168 MJ/m<sup>3</sup>/K, valeur plus élevée que celles des matériaux aluminosilicates alcalins (la chaleur spécifique du basalte vaut 2,5 MJ/m<sup>3</sup>/K par exemple).

### II.4 L'influence de l'humidité relative

Duxson et al. (2006) ont également étudié l'influence de l'humidité relative sur les propriétés thermiques de géopolymère de base de métakaolin. Les Figure 91 (a) et (b) présentent l'évolution de la conductivité thermique et de la chaleur spécifique de géopolymères à base de métakaolin à 40 °C et pour deux humidités relatives (H.R.) : 50 % H.R. et rééquilibrage à 100% H.R. après un conditionnement à 50% H.R.

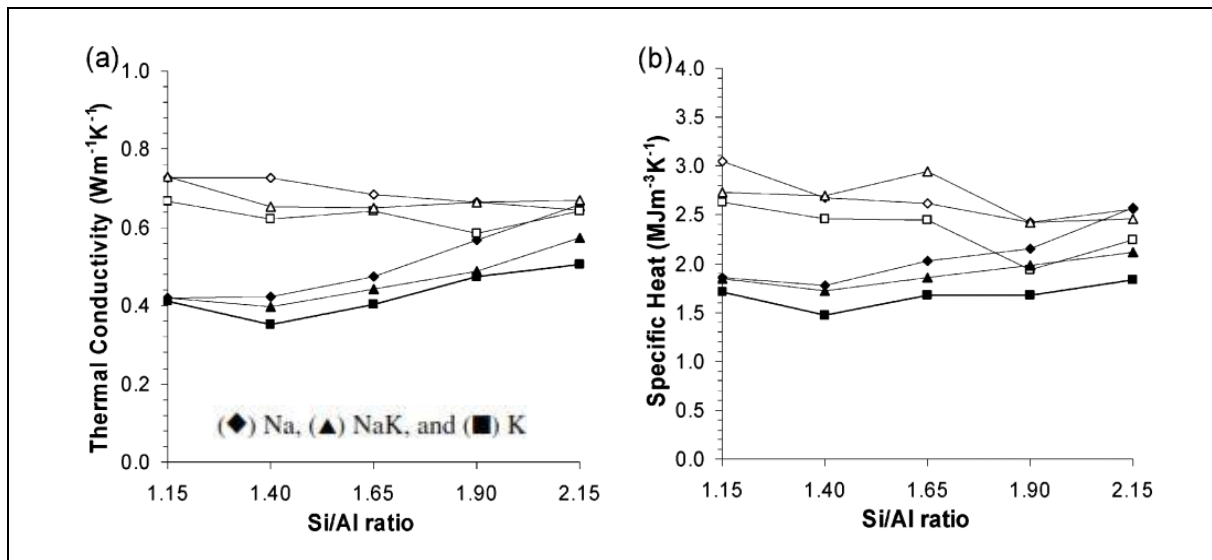


Figure 91 : Conductivité thermique (a) et chaleur spécifique (b) des géopolymères Na, NaK et K en fonction du rapport Si/Al variant de 1,15 à 2,15 mesurées à 40°C et 50% H.R. (symbole plein) et après rééquilibrage à 100% R.H. (symbole vide) (Duxson et al. 2006).

En comparaison aux résultats présentés à la Figure 90 (a), la conductivité thermique des échantillons conservés à 50 % H.R. Figure 91 (a)) est inférieure, mais augmente avec le rapport de Si/Al, à l'exception du rapport Si/Al de 1,4. Après de rééquilibrage à 100 % H.R., la conductivité thermique augmente mais reste inférieure à celles mesurées sur des éprouvettes conservées à 100% H.R (Figure 90 (a)). Cela signifie que la valeur de conductivité thermique du géopolymère dépend de l'environnement dans lequel il se situe. Il

en va de même pour les chaleurs spécifiques des géopolymères conservés à 50 % H.R. et à 100% H.R. après rééquilibrage Figure 91 (b)) qui présentent une valeur inférieure à celle obtenue pour une cure à 100% H.R. (Figure 90 (c)). Cette réduction de la chaleur spécifique est liée à la réduction de la densité des éprouvettes (Figure 92), suite à la perte en eau libre évaporée partiellement à 50 % H.R. Pour des rapports Si/Al élevés, l'écart entre les conductivités thermiques diminuent pour ces deux types de cure (50 % H.R. et à 100% H.R. après rééquilibrage).

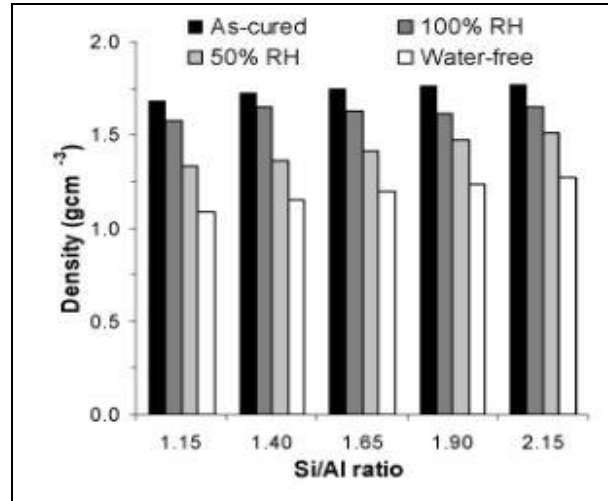


Figure 92 : La densité des Na-géopolymères soumis à différents environnements (As-cured = cure à 100% H.R.) (Duxson et al. 2006).

### II.5 L'influence de la température

La Figure 93 montre les mesures de conductivité thermique de Na-géopolymères à base de métakaolin pour une température variant de 40 °C à 100 °C à une humidité relative de 45 % (Duxson et al. 2006).. Ces valeurs varient peu en fonction de la température. La petite variation observée pourrait être liée à un départ d'eau provenant de l'eau libre dont la teneur est limitée vue l'humidité relative et de l'eau absorbée au cours de la montée en température.

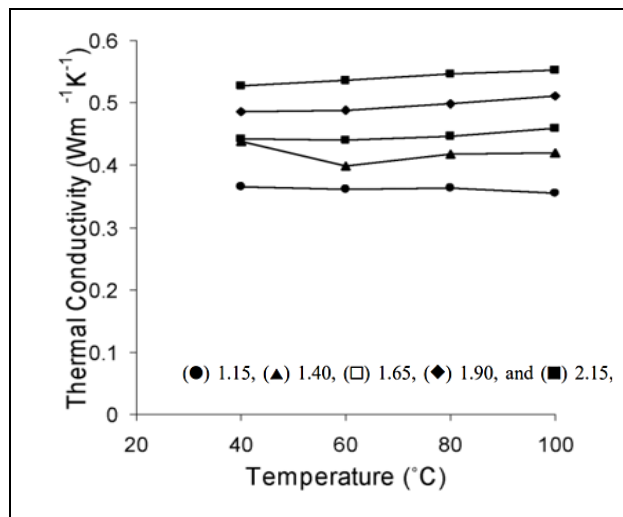


Figure 93 : Conductivité thermique d'un Na-géopolymère pour différents rapports Si/Al = 1,15 ; 1,40 ; 1,65 ; 1,9 et 2,15 à différentes températures (Duxson et al. 2006).

## II.6 Energie d'activation apparente

L'énergie d'activation apparente est un paramètre largement utilisé pour définir la sensibilité à la température des réactions chimiques (Maruyama et Lura 2019). Pour les géopolymères, la nature de la source d'aluminosilicate et le type d'activateurs alcalins influencent la valeur de l'énergie d'activation apparente (Nath et Kumar 2019; Lahalle et al. 2021). Les valeurs de l'énergie d'activation apparente de géopolymères étudiés dans la littérature sont données au Tableau 31. On observe que ces valeurs varient dans un intervalle allant de 46 à 89 kJ/mol, valeurs qui sont nettement plus importantes que celles mesurées pour des matériaux à base de ciment (32-46 kJ/mol) (Roy et Ldorn 1982; Kada-Benameur et al 2000; Lahalle et al. 2021). De plus, pour l'activateur NaOH, plus sa concentration est élevée, plus l'énergie d'activation du géopolymère est élevée (Nath et Kumar 2019).

Tableau 31 : Valeurs de Ea tirées de la littérature pour différents géopolymères

Type d'échantillon	Solution d'activation	Condition thermique	Méthode de détermination	Ea (kJ/mol)	Références
Pâte de laitier alcali-activé	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> + NaOH	25 ; 35 ; 45 et 60 °C	Calorimètre isotherme	57,6	(Fernández-Jiménez et Puertas 1997)
Pâte de géopolymère à base de métakaolin	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	25-55 °C	Calorimètre isotherme	84	(Rahier et al. 2007)
	NaOH +silice amorphe	25-40 °C	Rhéologie dynamique	74,5	(Poulesquen, Frizon, et Lambertin 2011)
	NaOH (9M)	20 ; 30 et 40 °C	Calorimètre isotherme	46,3 ± 2,4	(Sun et Vollpracht 2018)
Pâte de géopolymère à base de cendres volantes	NaOH (6M,8M,10M)	34 ; 39 et 52 °C	Calorimètre isotherme	53,08 83,5 85,27	(Nath et Kumar 2019)
	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> + NaOH	20 ; 30 et 40 °C	Calorimètre isotherme et humidité relative interne	80	(Hu et al., 2020)
Mortier de géopolymère à base de métakaolin	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	10, 20 et 30 °C	Calorimètre isotherme	89	(Lahalle et al. 2021)

## II.7 Coefficient de dilatation

La connaissance du coefficient de dilatation est très importante pour déterminer le risque de la fissuration des structures au jeune âge vu qu'il affecte l'amplitude de l'expansion ou de la contraction qui se produit au sein d'un matériau lors d'un changement de température. Peu de résultats sur cette propriété sont disponibles dans la littérature. Les résultats obtenus par Juhart et al. (2020) concernent un géopolymère à base de métakaolin (MK) et de laitier de haut-fourneau (GGBFS) dont la composition chimique est donnée au Tableau 32. Il est activé à l'aide d'une solution à base de potassium. Le sable utilisé dans cette étude est un sable siliceux 0/4 mm. La formulation du géopolymère étudié est illustrée au Tableau 33.

Tableau 32 : La composition chimique du liant (Juhart et al. 2020)

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>
33,9	24,8	0,23	14,0	18,2	3,47	0,24	2,33	0,95

Tableau 33 : La formulation du mortier de géopolymère (Juhart et al. 2020)

Liant (MK+GGBFS)	270 kg/m <sup>3</sup>
Solution d'activation	400 kg/m <sup>3</sup>
Eau ajoutée	121 kg/m <sup>3</sup>
Sable 0/4	1504 kg/m <sup>3</sup>
Volume de pâte	430 l/m <sup>3</sup>
Liquide/Liant	0,37

Le coefficient de dilatation thermique a été déterminé sur une gamme de température allant de -20 °C à 40 °C selon la norme EN 1770. Les éprouvettes testées sont prismatiques (4 x 4 x 16 cm). Elles ont été démoulées entre 3-5 h et conservées à la température de 23 °C et une humidité relative de 50 % pendant 21 jours afin d'assurer un séchage complet. Lors de l'essai réalisé à différentes températures, elles ont été emballées avec une feuille plastique. Pour cette plage globale de température, un coefficient de dilatation égal à 11,88/°K est obtenu pour ce géopolymère (Tableau 34).

Tableau 34 : Coefficient de dilatation thermique à différentes plages de température (Juhart et al. 2020)

Plage de température	Coefficient de dilatation (1.10 <sup>-6</sup> /°K)
-20 °C - 0 °C	12,05
0 °C – 23 °C	10,62
23 °C – 40 °C	11,88
Coefficient de dilatation par régression linéaire	11,88

## II.8 Résumé

D'après la littérature ci-dessus, on voit que les paramètres de formulation du géopolymère, tels que le type de cation alcalin, le rapport Si/Al, ont peu d'influence sur les propriétés thermiques. Par contre, ces propriétés dépendent fortement des paramètres extérieurs, en particulier de l'humidité relative. La conductivité thermique et la capacité thermique du géopolymère sont plus importantes avec l'augmentation d'humidité relative. Les valeurs de l'énergie d'activation apparente du géopolymère sont comprises entre de 46 à 89 kJ/mol en fonction de la source d'aluminosilicate et de l'activateur. Peu de résultats sont disponibles sur le coefficient de dilatation du géopolymère dans la littérature. Une valeur d'environ  $12.10^{-6}/^{\circ}\text{K}$  est donnée pour une plage de température de  $-20^{\circ}\text{C}$  à  $40^{\circ}\text{C}$  sur des échantillons secs.

## III. Méthodes expérimentales

Dans cette partie, les méthodes d'expérimentales utilisées pour déterminer la capacité calorifique via l'essai Hot Disk, l'énergie d'activation apparente via des mesures de calorimétrie et de résistance en compression, et le coefficient dilatation de nos mortiers sont présentées.

### III.1 Essai Hot Disk

La méthode Hot Disk c'est la technique de la Source Plane Transitoire (TPS) (Figure 94), est un outil de mesure très largement utilisé pour déterminer les propriétés thermiques telles que la conductivité thermique, la diffusivité thermique et la capacité calorifique. Cette méthode se base sur l'utilisation d'une sonde plane placée entre deux échantillons du matériau testé. Cette sonde ( $\phi = 6,403 \text{ mm}$ ) se présente sous la forme d'une double spirale de matériau conducteur électrique qui a été obtenu par gravure d'une fine couche de métal (Nickel).

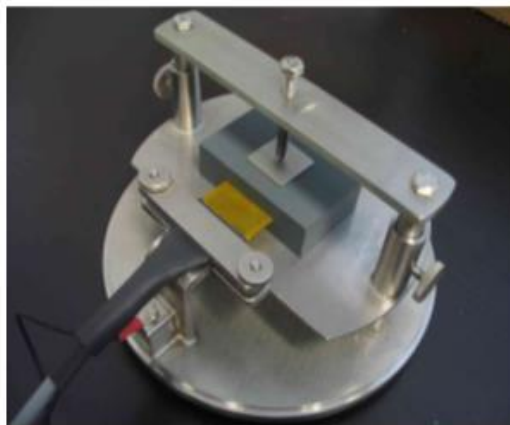


Figure 94 : Dispositif de mesure « Hot Disk »

Lors de la mesure des propriétés thermiques, la sonde agit à la fois comme une source de courant constant et comme un thermomètre résistif, en envoyant un courant électrique assez fort pour faire augmenter la température de la sonde de quelques millidegrés à plusieurs degrés, et en enregistrant en même temps l'augmentation de la température dans le matériau en fonction du temps pour déterminer l'évolution de la résistance selon l'équation (52) :

$$R(t) = R_0(1 + \alpha \cdot \Delta \bar{T}(t)) \quad (52)$$

Avec

$R_0$  : Résistance de la sonde juste avant qu'elle soit chauffée ( $t = 0$ )

$\alpha$  : Coefficient de résistivité électrique en fonction de la température (TCR).

$\Delta \bar{T}(t)$  : Valeur moyenne de l'élévation de température de la surface de l'échantillon

L'augmentation de la température dans la sonde dépend des propriétés thermiques du matériau entre lequel elle est placée. Celles-ci peuvent alors être déduites par analyse inverse. L'augmentation de température au cours du temps est donnée par l'équation (53) (He 2005):

$$\Delta \bar{T}(\tau) = \frac{P_0}{\pi^{3/2} a K} D(\tau) \quad (53)$$

$$D(\tau) = \frac{1}{m^2(m+1)^2} \int_0^\tau \frac{d\sigma}{\sigma^2} \sum_{k=1}^m k \sum_{l=1}^m l e^{-((k^2+l^2)/m^2)/4 \cdot \sigma^2} \cdot I_0\left(\frac{kl}{2m^2 \sigma^2}\right) \quad (54)$$

Avec :

$P_0$  : Puissance totale injectée dans la sonde (mW),

$a$  : Rayon global de la sonde (mm)

$K$  : Conductivité thermique de l'échantillon qui est testé (W/m/°K)

$D(\tau)$  : Fonction sans dimension dépendant du  $\tau$

$m$  : Nombre de spirales de la sonde

$I_0$  : Fonction de Bessel modifiée

$\sigma = \frac{\sqrt{\kappa(t-t_c)}}{a}$ ,  $t_c = 0$ , Temps de correction  $\rightarrow \sigma = \tau$  (Mihiretie et al. 2017)

$$\tau = \frac{\sqrt{\kappa \cdot t}}{a} \quad (55) \quad (\text{Sans dimensions})$$

$\kappa$  = Diffusivité thermique (mm<sup>2</sup>/s)

$t$  = Temps mesuré à partir du démarrage de l'enregistrement (s).

A partir de l'équation (52), on peut déterminer l'élévation de température enregistrée par la sonde. En remplaçant cette valeur dans l'équation (53), on peut tracer l'augmentation de température en fonction  $D(\tau)$  (Figure 95) car on connaît la relation entre  $t$  et  $\tau$  dans

l'équation (55). La pente de cette droite est  $\frac{P_0}{\pi^{3/2} a K}$ , à partir de laquelle la conductivité thermique  $K$  peut être calculée. Cependant, la valeur de la diffusivité thermique  $\kappa$  n'est pas connue avant l'expérience. La droite finale à partir de laquelle est calculée la conductivité thermique est donc obtenue par un procédé d'itérations successives.



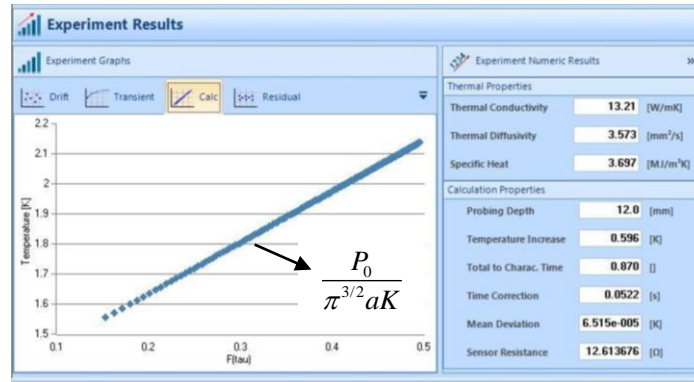


Figure 95 : La droite représentant l’augmentation de la température en fonction de  $D(\tau)$

Pour résumer, les paramètres devant être déterminés avant l’essai sont : la puissance injectée  $P_0$ , le temps de mesure  $t$  et le rayons de la sonde  $a$ . Pour la valeur de la puissance injectée, elle dépend de la différence de température  $\Delta T$  qui doit être comprise entre 2 et 5°K. Si  $\Delta T$  inférieur à 2, on doit augmenter la valeur de la puissance et si  $\Delta T$  est supérieur à 5, on doit diminuer la valeur de la puissance. Le temps total caractéristique est défini par la relation suivante :  $\frac{\kappa \cdot t}{a^2}$ . Il dépend de la valeur du temps de mesure  $t$  et du rayon de la sonde  $a$ , et doit

être compris entre 0,3 et 1. S’il est inférieur à 0,3, on doit soit diminuer le rayon de la sonde, soit augmenter le temps de mesure. S’il est supérieur à 1, on doit soit augmenter le rayon de la sonde, soit diminuer le temps de mesure.

En respectant ces règles et par un procédé d’itérations successives, la conductivité thermique  $K$  et la diffusivité thermique  $\kappa$  sont déterminées à l’aide du logiciel *Hot Disk Analysis version 7.2*. La capacité calorifique volumique est déduite avec la relation (56) :

$$C_p(t) = \frac{K(t)}{\kappa(t)} \quad (56)$$

Avec  $C_p$  : Capacité calorifique (MJ/m<sup>3</sup>/°K)

$K$  : Conductivité thermique (W/m/°K)

$\kappa$  : Diffusivité thermique (mm<sup>2</sup>/s)

Les essais sont réalisés sur trois éprouvettes pour chaque âge d’essai : 3, 7, 28 et 90 jours pour les trois compositions et 1 an pour MCEMI et MGEO-avec-NaF. Lors des essais, les faces latérales et inférieures sont maintenues emballées avec de l’aluminium adhésif afin d’éviter toute dessiccation. De plus, les éprouvettes sont pesées avant et après l’essai afin d’évaluer le séchage parasite. Après chaque essai, les éprouvettes sont réemballées à l’aide d’une couche de film alimentaire et d’une couche de papier aluminium adhésif pour assurer une cure en condition endogène.

### III.2 Energie d’activation apparente

L’énergie d’activation apparente  $E_a$  est un des paramètres fondamentaux pour quantifier les effets de la température sur l’avancement des réactions chimiques (Darquennes 2009). Ce paramètre est nécessaire pour déterminer l’âge équivalent (Eq.(35)). Il est donc déterminé expérimentalement en appliquant la méthode de superposition à des résultats de calorimétrie semi-adiabatique et de résistance en compression obtenus à 10, 20 et 30°C.

### III.2.1 Méthode superposition

Afin de calculer l'énergie d'activation apparente  $E_a$  via la méthode de superposition, au minimum deux historiques de température distincts sont nécessaires. Il est recommandé au moins 10 °C d'écart entre ceux-ci pour évaluer correctement les effets de la température sur la cinétique de la période dormante du matériau (LCPC-maturométrie 2003).

#### ❖ Par voie thermique

L'application de la méthode de superposition par voie thermique nous permet de superposer au mieux deux courbes d'évolution de la chaleur cumulée en fonction de l'âge équivalent sur l'intervalle  $[Q_{inf} ; Q_{sup}]$  (équations (57) et (58)).

$$Q_{inf} = Q(\infty) \left( 0,16 + 0,88 \frac{f_{c,inf}}{f_{c,28}} \right) \quad (57)$$

$$Q_{sup} = Q(\infty) \left( 0,16 + 0,88 \frac{f_{c,sup}}{f_{c,28}} \right) \quad (58)$$

Avec

$Q(\infty)$ : Chaleur théorique dégagée à un temps infini (obtenue par extrapolation) (J/g)

$f_{c,sup}$ : Borne supérieure de la plage visée de résistance (MPa), prise égale à la moitié de la résistance du matériau à 28 jours

$f_{c,inf}$ : Borne inférieure de la plage visée de résistance (MPa), prise égale à 0 MPa

$f_{c,28}$ : Résistance en compression à 28 jours (MPa)

$E_a$  peut être déterminée en minimisant l'écart temporel entre les deux courbes de chaleur cumulée sur le domaine  $[Q_{inf} ; Q_{sup}]$  par la méthode des moindres carrés sur base des équations (59) et (60).

$$\min_{E_a} \left( \sum_{Q \in [Q_{inf} - Q_{sup}]} |t_{eq1i} - t_{eq2i}|^2 \right) \quad (59)$$

Avec

$$t_{eq1i} - t_{eq2i} = \int_0^{t_{eq1i}} \exp \left( -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1(\tau)} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right) d\tau - \int_0^{t_{eq2i}} \exp \left( -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2(\tau)} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right) d\tau \quad (60)$$

$t_{1i}$  et  $t_{2i}$ : Temps réels correspondants à une même valeur de chaleur cumulée  $Q_i$

$t_{eq1i}$ ,  $t_{eq2i}$ : Temps équivalent correspondants

$T_{ref}$ : Température de référence, prise égale à 20 °C = 293°K

Pour cette étude, des essais de calorimétrie semi-adiabatique ont été réalisés à différentes températures initiales : 10 °C, 20 °C et 30 °C, suivant la procédure présentée au chapitre II §III.1.1. Les éprouvettes testées sont cylindriques ( $\phi 8,5 \times 11,5$  cm). Pour les essais à 10 °C et

30 °C, les éprouvettes ont été conservées dans une enceinte climatique régulée à 10 °C et 30 °C avec une humidité relative proche de 100 %.

### ❖ Par voie mécanique

L'application de la méthode de superposition par voie mécanique nous permet de superposer au mieux deux courbes d'évolution de la résistance en compression en fonction de l'âge équivalent sur l'intervalle  $[f_{c,inf}; f_{c,sup}]$ . Cet intervalle s'étend de la plus faible résistance cible diminuée de 5 MPa jusqu'à la plus haute augmentée de 5 MPa. Notez que la valeur de  $f_{c,sup}$  n'excède pas la moitié de la valeur de la résistance à 28 jours (LCPC-maturométrie 2003).  $E_a$  est déterminée en minimisant l'écart temporel entre les deux courbes de résistance en compression sur ce domaine  $[f_{c,inf}; f_{c,sup}]$  par la méthode des moindres carrés en suivant les équations (60) et (61).

$$\min_{E_a} \left( \sum_{f_c \in [f_{c,inf} - f_{c,sup}]} |t_{eq1i} - t_{eq2i}|^2 \right) \quad (61)$$

Pour cette étude, des essais de résistance en compression ont été réalisés sur des éprouvettes conservées à différentes températures isothermes (10 °C, 20 °C et 30 °C) et à différentes échéances suivant la procédure présentée au chapitre 2 §III.3. Les éprouvettes testées sont prismatiques (4 x 4 x 16 cm). Pour les essais à 10 °C et 30 °C, les éprouvettes sont protégées dans un sac en plastique et conservées dans une enceinte climatique régulée à 10 °C et 30 °C avec une humidité relative proche de 100 %.

Notons que pour une température de cure à 10 °C, les éprouvettes ne peuvent pas être démoulées à 24 h comme à la température de 20 °C. Elles sont respectivement démoulées à 3 jours et 5 jours pour MCEMI et MGEO-avec-NaF. Par contre, à la température de 30 °C, les éprouvettes ont été démoulées avant 15 h.

### III.2.2 Fabrication et conservation des éprouvettes

Les procédures de fabrication pour atteindre les températures de 10 °C et 30 °C en sortie de malaxage sont décrites ci-après :

#### ❖ A 10 °C

En fonction de la composition étudiée, voici le protocole suivi pour la préparation du malaxage :

- Fabrication du MCEMI : Les matériaux solides (ciment, sable) sont stockés dans deux sacs plastiques et placés dans l'enceinte à une température de 10°C 24 heures avant le malaxage, ainsi que les moules pour l'essai de calorimétrie. L'eau est conservée dans un réfrigérateur 2 heures avant le malaxage et la cuve du malaxeur est refroidie au préalable à l'aide d'eau froide.
- Fabrication du MGEO : Les matériaux solides (métakaolin, sable) sont stockés dans deux sacs plastiques et placés dans le congélateur 3 heures avant le malaxage, ainsi que les moules pour l'essai de calorimétrie et la cuve du malaxeur. La solution d'activation est maintenue sous agitation à l'aide d'un agitateur mécanique et refroidie à l'aide de glaçons en contact avec la paroi externe du récipient.

## ❖ A 30 °C

En fonction de la composition étudiée, voici le protocole suivit pour la préparation du malaxage :

- Fabrication du MCEMI : Les matériaux solides (ciment, sable) et l'eau sont conservés dans deux sacs plastiques et placés dans le four à 40 °C pendant 2 h. De plus, la boîte à mortier et la cuve du malaxeur sont chauffés au préalable.
- Fabrication du MGEO : Tous les matériaux solides (métakaolin, sable) et matériels (boîte, cuve et palette) sont mis dans un four à 45 °C pendant 2 h sauf la solution d'activation. Cette dernière est conservée à 20 °C pour éviter toute évaporation.

Pour les essais de calorimétrie semi-adiabatique, les deux cellules (référence – essai) sont placées en amont dans l'enceinte climatique réglée soit à 10 °C ou soit à 30 °C afin d'être à la température d'essai lors du coulage du mortier. Pour les essais de résistance en compression, les moules utilisés sont placés également dans l'enceinte climatique réglée à soit à 10 °C ou soit à 30 °C 1 jour avant l'essai.

### III.3 La détermination du coefficient de dilatation

Le coefficient de dilatation est déterminé sur des éprouvettes matures, c-à-d les éprouvettes de retrait endogène âgées d'environ de 2 ans. Les mesures sont réalisées dans l'enceinte climatique en variant les températures de 10 °C à 30 °C sur deux cycles avec des paliers à 10 °C, 20 °C et 30 °C d'une durée de 4 h comme montré à la Figure 96.

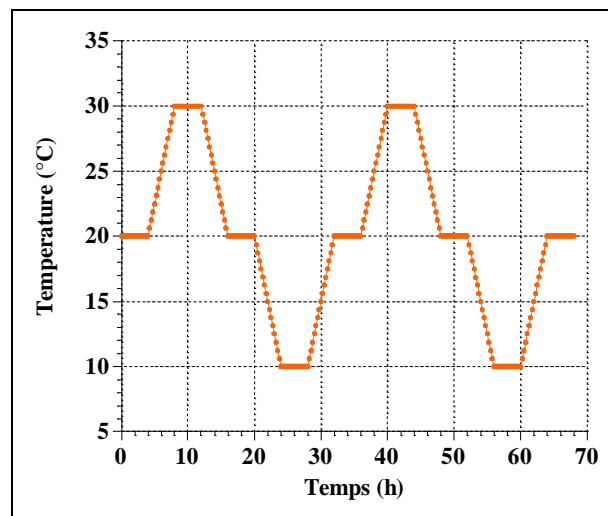


Figure 96 : La consigne de la température imposée dans l'enceinte climatique

La variation de la déformation des mortiers est mesurée par des capteurs LVDT avec une plage de mesure de  $\pm 1$  mm. Afin de déterminer la déformation de la potence, le même essai est réalisé avec des tiges en invar remplaçant les éprouvettes dont le coefficient de dilatation vaut  $1,2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  (Scott 2013). De plus, la température des potences et du mortier est mesurée au cours de l'essai à l'aide de thermocouples placés directement sur les potences et au cœur d'un mortier référence en utilisant l'éprouvette de l'essai de calorimètre semi-adiabatique pour les trois compositions étudiées c-à-d MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF) (Figure 97). L'ensemble des capteurs (LVDT et thermocouples) sont reliés au même système d'acquisition.

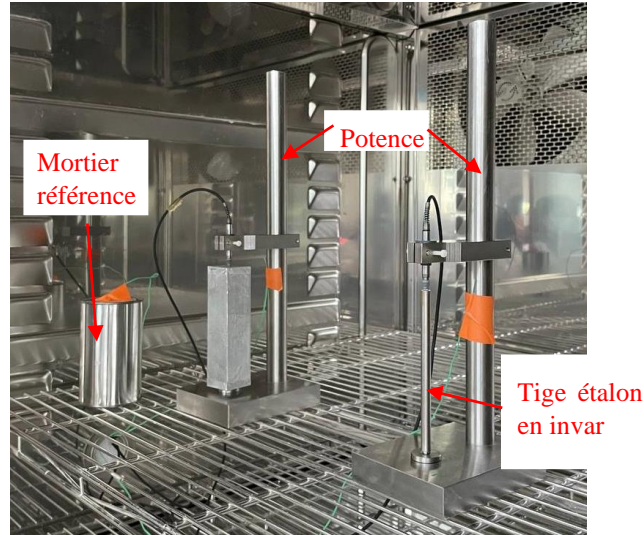


Figure 97 : Essai pour la mesure du coefficient de dilatation

Le coefficient de dilatation peut être calculé à l'aide de l'équation (62):

$$\alpha_{T\_M_i} = \frac{\Delta\varepsilon(M_i)}{\Delta T} \quad (62)$$

$$\varepsilon(M_{i\_mesuré}) = \varepsilon(M_i) + \varepsilon(\text{potence}) \quad (63)$$

$$\varepsilon(\text{Etalon\_mesuré}) = \varepsilon(\text{in var}) + \varepsilon(\text{potence}) \quad (64)$$

$$\varepsilon(\text{in var}) = \alpha_{T\_invar} \times \Delta T \quad (65)$$

$$\rightarrow \varepsilon(M_i) = \varepsilon(M_{i\_mesuré}) - \varepsilon(\text{Etalon\_mesuré}) + \varepsilon(\text{in var}) \quad (66)$$

Avec

$\alpha_{T\_M_i}$  : Coefficient de dilatation du mortier étudié ( $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )

$M_i$  : Mortier étudié, càd MCEMI, MGEO-avec-NaF ou MGEO-sans-NaF

$\Delta\varepsilon(M_i)$  : Gradient de déformation du mortier ( $\mu\text{m}/\text{m}$ )

$\Delta T$  : Gradient de température du mortier ( $^{\circ}\text{C}$ )

$\varepsilon(M_i)$  : Déformation d'un mortier étudié ( $\mu\text{m}/\text{m}$ )

$\varepsilon(M_{i\_mesuré})$  : Déformation totale mesurée lors de l'essai sur mortier ( $\mu\text{m}/\text{m}$ )

$\varepsilon(\text{potence})$  : Déformation de la potence ( $\mu\text{m}/\text{m}$ )

$\varepsilon(\text{Etalon\_mesuré})$  : Déformation totale mesurée lors de l'essai avec la tige étalon ( $\mu\text{m}/\text{m}$ )

$\varepsilon(\text{in var})$  : Déformation de la tige étalon en invar ( $\mu\text{m}/\text{m}$ )

$\alpha_{T\_invar}$  : Coefficient de dilation du matériau invar ( $1,2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )

## IV. Modélisation de la chaleur cumulée

Pour prendre en compte les effets de la chaleur d'hydratation sur la déformation thermique (50), l'évolution de la chaleur cumulée est déterminée expérimentalement. Plusieurs fonctions mathématiques sont intéressantes pour prédire la chaleur cumulée sur la base de résultats expérimentaux. Trois relations (Eq. (67), (68) et (69)) sont testées afin de déterminer le modèle le plus adéquat à nos matériaux :

- Modèle de JCI ([JCI Guideline 2008 tiré de Lacarrière et al. 2019](#))

$$Q = Q_m \left( 1 - \exp(-r(t - t_0)^\gamma) \right) \quad (67)$$

- Modèle de Danish ([Freisleben 1975 tiré de Bjøntegaard 2011](#))

$$Q = Q_m \exp\left(-\left(\frac{\tau}{t}\right)^\alpha\right) \quad (68)$$

- Modèle de multi-logistic ([Robeyst, Grosse, et De Belie 2009](#)):

$$Q = \sum_i \frac{Q_i}{1 + \frac{\exp(t - t_i)}{dt_i}} + C \quad (69) \quad i = 1 ; 2 ; 3$$

Avec

$Q_m$  : La chaleur finale après un temps infini (J/kg)

$t_0$  : Le temps à l'instant 0 h

$t$  : Le temps d'essai (h)

$Q_m$  (J/kg) ;  $r$  (-) ;  $\gamma$  (-) : Les paramètres du modèle JCI déterminés en appliquant la méthode des moindres carrés.

$Q_m$  (J/kg) ;  $\alpha$  (-) et  $\tau$  (-) : Les paramètres du modèle Danish déterminés en appliquant la méthode des moindres carrés.

$Q_i$  (J/kg) ,  $t_i$  (h) ,  $dt_i$  (t) et  $C$  (J/kg) : Les paramètres du modèle multi-logistique déterminés en appliquant la méthode des moindres carrés.

## V. Résultats

Les différents résultats expérimentaux obtenus ainsi que la modélisation numérique de la chaleur cumulée sont présentés et discutés dans ce paragraphe.

### V.1 Conductivité thermique, diffusivité thermique et capacité calorifique

Au préalable des essais, plusieurs paramètres ont été optimisés pour chaque mortier. Il s'agit du rayon de la sonde, la puissance injectée et le temps de mesure. Les valeurs utilisées dans cette étude sont données au Tableau 35.

Tableau 35 : Paramètres optimisés pour la réalisation des essais de type Hot Disk pour MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF

Mortier	Rayon de la sonde (mm)	Puissance (mW)	Temps de mesure (s)
MCEMI	6,403	300	40
MGEO-avec-NaF/sans-NaF			80

Au cours de cette étude, l'impact de la zone de contact avec la sonde et de la géométrie des éprouvettes a été évalué pour prendre en compte de potentiels hétérogénéités dans les éprouvettes (teneur en sable, bulles d'air, etc.). Trois cas sont étudiés (Figure 98) : sonde en contact avec les parties centrales d'éprouvettes cylindriques, avec les extrémités d'éprouvettes cylindriques, et avec les parties internes d'une éprouvette prismatique.

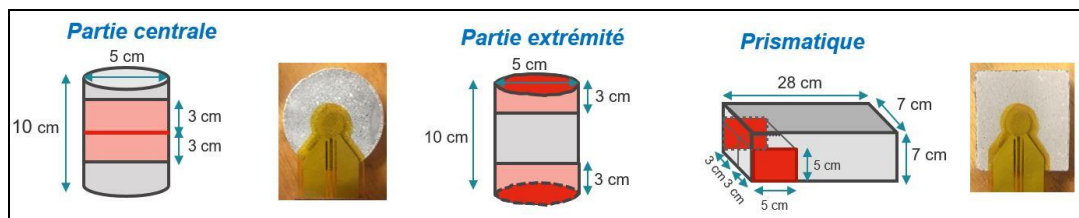


Figure 98 : Trois cas d'étude sur l'impact de la zone de contact avec la sonde et de la géométrie des éprouvettes

- (1) Deux échantillons cylindriques ( $\phi = 50 \text{ mm}$  ;  $h = 30 \text{ mm}$ ) provenant de la même éprouvette cylindrique après sciage sont testés sur leur face interne (partie centrale de l'éprouvette) (Figure 99). La zone de contact avec la sonde de mesure est rectifiée. Ces zones sont bien homogènes, mais quelques pores de grandes dimensions subsistent pour MGEO-avec-NaF (Figure 99 (B)).

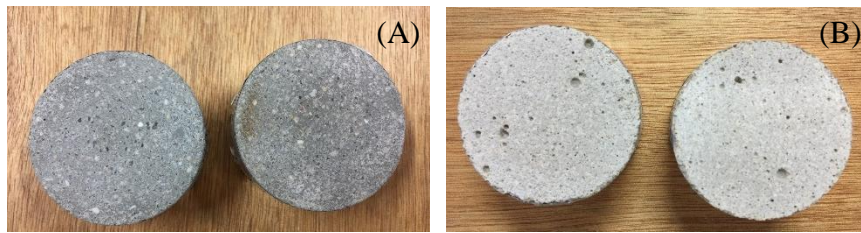


Figure 99 : Epreuves testées provenant de la partie centrale des corps d'épreuve cylindriques : MCEMI (A) et MGEO-avec-NaF (B)

(2) Deux échantillons cylindriques ( $\phi = 50$  mm ;  $h = 30$  mm) provenant de la même éprouvette cylindrique après sciage sont testés sur leur face externe (extrémités de l'éprouvette) (Figure 100). La zone de contact est également rectifiée. Cependant, ces échantillons sont moins homogènes que le cas précédent car l'échantillon supérieur (dit 'Haut') présente une teneur en sable plus faible que la partie inférieure (dit 'Bas') (Figure 100).

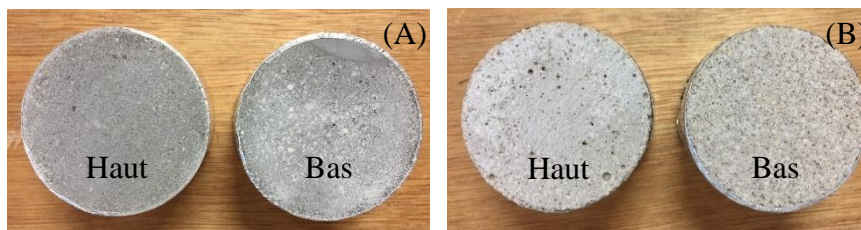


Figure 100 : Epreuves testées provenant des extrémités des corps d'épreuve cylindriques : MCEMI (A) et MGEO-avec-NaF (B)

(3) Deux échantillons prismatiques (50 x 50 x 30 cm) provenant de la même éprouvette prismatique après sciage sont testés sur leur face interne (Figure 101). Les deux parties testées pour chaque composition sont bien homogènes. De plus, la surface testée du MGEO-avec-NaF (Figure 101 (B)) ne présente pas de pores de grandes dimensions.

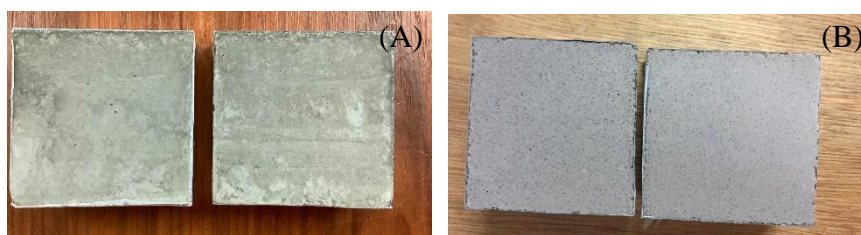


Figure 101 : Epreuves testées provenant d'une éprouvette prismatique : MCEMI (A) et MGEO-avec-NaF (B)

Finalement, le dernier cas (deux faces latérales d'une éprouvette prismatique) a été retenue car il permet d'assurer une bonne homogénéité de la surface de contact et une bonne répétabilité de la mesure (ANNEXE 7).



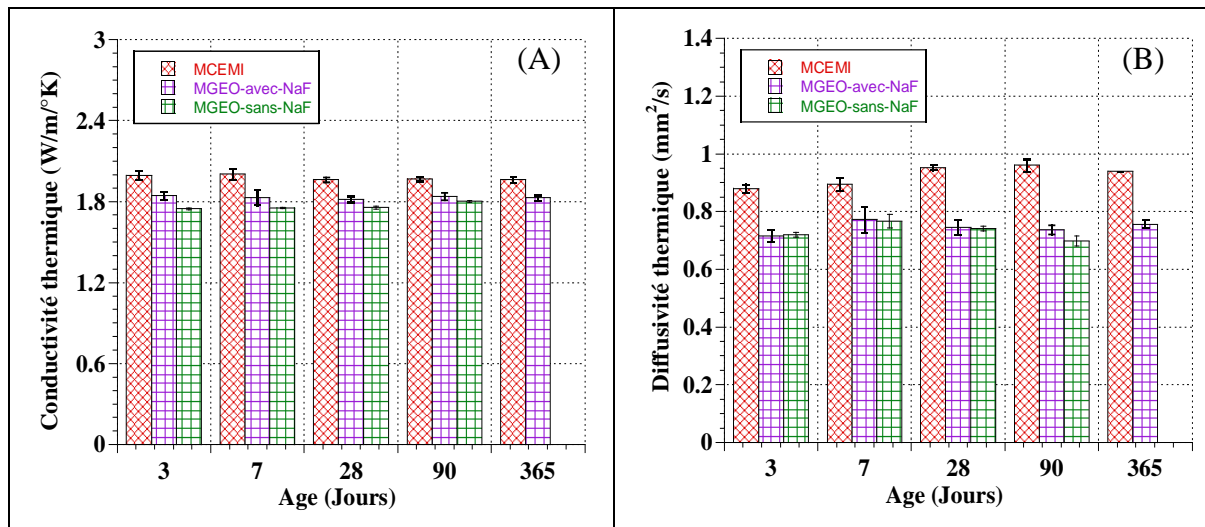


Figure 102 : Conductivité thermique (A) et diffusivité thermique (B) de MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF obtenus pour les éprouvettes prismatiques

Les Figure 102 (A) et (B) présentent respectivement les valeurs de conductivité thermique et de diffusivité thermique de 3 à 365 jours pour les compositions MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-Na. La conductivité thermique (Figure 102 (A)) ne varie quasi pas avec l'avancement de la réaction d'hydratation et de la géopolymérisation. Pour la diffusivité thermique, on observe un léger accroissement au cours des 28<sup>iers</sup> jours pour MCEMI. Ceci est en accord avec l'étude de Morabito (1989) qui trouve également une augmentation de ce paramètre pour du béton au cours de la première semaine. Cependant, cette valeur varie très peu pour les compositions MGEO (Figure 102 (B)). Cela est en accord avec l'étude de Mounanga (Mounanga 2003) qui observe également une très faible variation de la conductivité et diffusivité thermiques au cours de la maturité de la pâte de ciment ordinaire.

La conductivité thermique et la diffusivité thermique des compositions MGEO sont plus faibles que celles de MCEMI. Il en résulte que MGEO-avec-NaF est plus isolant que MCEMI, ce qui est cohérent avec les résultats de porosité (Chapitre III, §III.1) indiquant que MGEO-avec-NaF a une porosité plus élevée. En comparaison avec les résultats de la littérature, la valeur de  $1,87 \pm 0,01$  W/m/°K obtenue pour la conductivité thermique du MGEO-avec-NaF à 14 jours est plus élevée que celle obtenue pour le mortier de géopolymère à base de métakaolin étudié par Subaer et van Riessen (2007) ( $0,91 \pm 0,07$  W/m/°K). Cette différence est probablement due à la densité apparente du matériau. La densité apparente de MGEO-avec-NaF étudié est égale à  $2,055 \pm 0,008$  g/cm<sup>3</sup>, valeur supérieure à celle du mortier de géopolymère de l'étude faite par Subaer et al. (2007) ( $1,89 \pm 0,02$  g/cm<sup>3</sup>). Pour MCEMI, sa conductivité thermique à 28 jours est égale  $1,964 \pm 0,019$  W/m/°K, valeur proche de celle obtenue par Zhang et al. (2015) pour un mortier à base de ciment Portland ( $2,071$  W/m/°K à 28 jours).

La présence de l'inhibiteur de corrosion NaF affecte légèrement les valeurs de conductivité et diffusivité thermiques. Elles sont légèrement supérieures pour MGEO-avec-NaF. Cependant, les écart-types sont plus importants pour MGEO-avec-NaF en comparaison à ceux obtenus pour MGEO-sans-NaF. Ainsi, les deux types de mortier présentent des valeurs de diffusivité thermique quasi-similaires – à l'exception des valeurs obtenues à 90 jours.

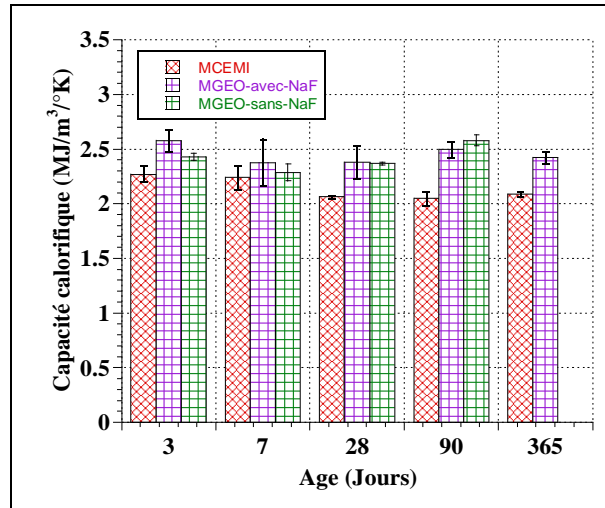


Figure 103 : Capacité calorifique de MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF en fonction d'âge

Sur base des résultats de la conductivité thermique et diffusivité thermique, on peut calculer les valeurs de la capacité calorifique à l'aide de l'équation (56). Elles sont présentées à la Figure 103. Les valeurs de capacité calorifique de MCEMI diminuent légèrement en fonction de l'âge entre 3 et 28 jours. Ceci est conforme avec les résultats de Morabito (1989) qui trouve une légère diminution du paramètre au jeune âge. Ce comportement s'explique par la consommation de l'eau libre par les réactions d'hydratation. Après 28 jours, on constate que sa valeur reste quasi-constante. Par contre, les valeurs de capacité calorifique de MGEO-avec-NaF diminuent au cours des 7 premiers jours. A partir de 7 jours, elles augmentent légèrement. Pour tous les âges testés, on constate que la capacité calorifique de MGEO-avec-NaF est plus élevée que celle de MCEMI. Ces différences pourraient s'expliquer par la teneur en eau libre dans le géopolymère. En effet, la valeur de la capacité calorifique est fortement dépendante de la teneur en eau libre dans l'éprouvette qui est relativement grande (4168 J/kg/°K) (Peter Duxson, Lukey, et van Deventer 2006) par rapport à celle du clinker (750 J/kg/°K) (Bentz 2007) et celle des aluminosilicates alcalins (capacité de basalte = 2500 J/kg/°K) (Sachdev et al., 1195 tiré de Duxson, Lukey, et van Deventer 2006). Quand la fraction massique d'eau est réduite, il résulte que la capacité calorifique est légèrement réduite (Peter Duxson, Lukey, et van Deventer 2006).

Au cours des 28<sup>iers</sup> jours, la capacité thermique du MGEO-sans-NaF est légèrement inférieure à celle du MGEO-avec-NaF. Au vu des écart-types, on peut considérer que l'effet du NaF sur la capacité calorifique est négligeable.

## V.2 Chaleur cumulée modifiée

Au chapitre II (§III.1.1), la chaleur cumulée a été déterminée sur base de valeurs de capacité calorifique théorique (Tableau 4). Les valeurs de capacité calorifique théorique (calculées à partir de l'Eq. (6)) et mesurée expérimentalement sont comparées au Tableau 36.

Tableau 36 : Capacité calorifique théorique et mesurée expérimentalement à 28 jours pour MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF

Capacité calorifique (MJ/m <sup>3</sup> /°K)	MCEMI	MGEO-avec-NaF	MGEO-sans-NaF
Cp_Théorique	2,9 ± 2,7 E-04	2,96 ± 5,2 E-06	2,98
Cp_Hot Disk	2,06 ± 0,02	2,38 ± 0,15	2,37 ± 0,01

Selon le Tableau 36, les capacités calorifiques théoriques sont plus élevées par rapport à la valeur obtenue expérimentalement à l'aide du dispositif Hot Disk pour les trois compositions étudiées. Ceci peut s'expliquer par la valeur de capacité calorifique de l'eau utilisée pour le calcul de la capacité calorifique théorique. En effet, l'eau présente dans le matériau durci se présente sous différents états : eau libre dans les pores capillaires, eau adsorbée à la surface des particules solides et eau chimiquement liée dans les hydrates. De plus, le calcul de la capacité calorifique théorique ne prend pas en compte l'effet de la formation des hydrates qui se caractérisent par des capacités calorifiques différentes que celles des réactifs de départ.

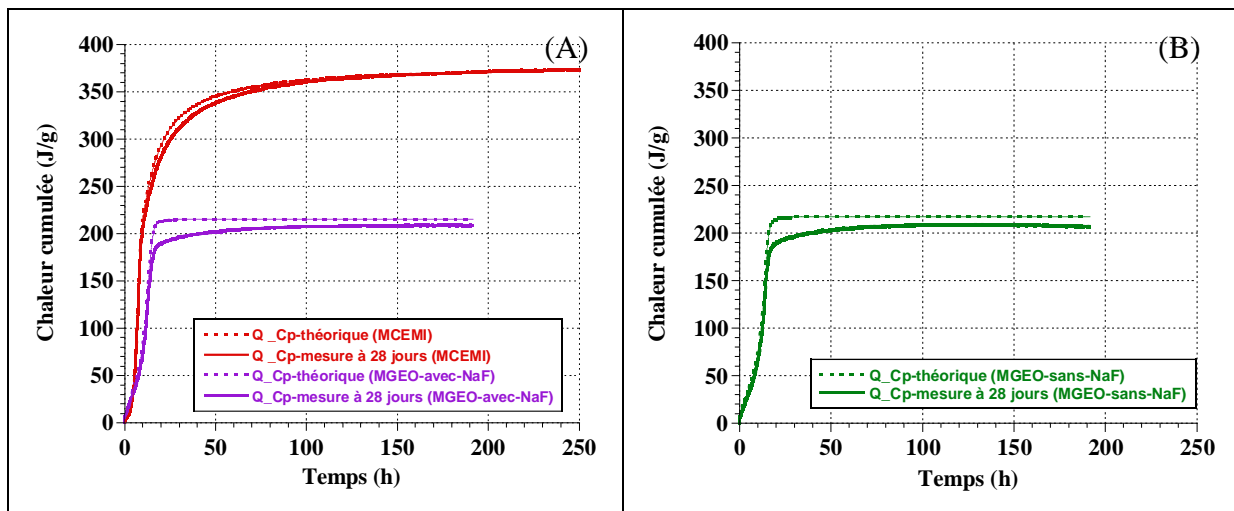


Figure 104 : Comparaison de l'évolution de la chaleur cumulée calculée avec la valeur de capacité calorifique théorique (pointillé) et de la capacité calorifique mesurée à 28 jours (trait continu) pour MCEMI et MGEO-avec-NaF (A) et MGEO-sans-NaF(B)

Les évolutions de chaleur cumulée calculée avec la valeur de la capacité calorifique mesurée à 28 jours et sa valeur théorique sont comparées à la Figure 104. On constate que la chaleur cumulée évolue un peu plus lentement pour celle déterminée sur base de la capacité calorifique mesurée et sa valeur finale est légèrement plus faible pour les compositions MGEO. Sur base de ces nouvelles évolutions de chaleur cumulée, on va déterminer l'évolution du degré d'avancement des réactions chimiques (Eq.(12)) et utiliser ces évolutions pour la modélisation numérique (§V.2.1).

En premier lieu, on va déterminer par extrapolation de la courbe chaleur cumulée en fonction de 1/temps (Figure 105) de nouvelles valeurs pour la chaleur cumulée à l'infinie  $Q_{\infty}$ . Elles sont égales à 385 J/g pour MCEMI, 210 J/g pour MGEO-avec-NaF et 209 J/g pour MGEO-sans-NaF. Elle reste similaire pour MCEMI, mais décroissent légèrement pour les géopolymères.

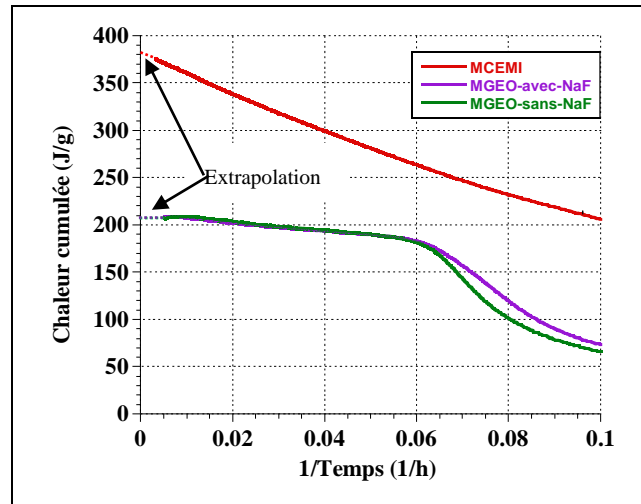


Figure 105 : Extrapolation des courbes de chaleur cumulée en fonction de 1/temps pour MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF

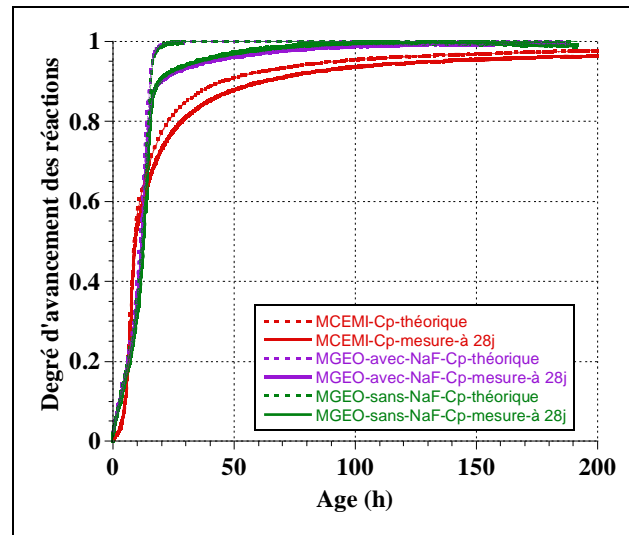


Figure 106 : Comparaison de l'évolution du degré d'avancement des réactions chimiques déterminée par la chaleur cumulée calculée avec la valeur de capacité calorifique théorique (pointillé) et de la capacité calorifique mesurée à 28 jours (trait continu) pour MCEMI et MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF

Les nouvelles évolutions du degré d'avancement des réactions chimiques sont illustrées à la Figure 106. On constate que le degré d'avancement des réactions évolue un peu plus lentement que celle déterminée sur base de la capacité calorifique mesurée et sa valeur finale est légèrement plus faible pour les compositions MGEO.

Selon la Figure 106, on constate que le degré d'avancement des réactions du géopolymère (avec et sans NaF) atteint sa valeur maximale très rapidement c-à-d avant 100 h. Cette observation n'est pas cohérente avec les observations faites sur les propriétés mécaniques qui montrent clairement que celles-ci continuent d'évoluer au-delà de 100 h, et donc que la géopolymérisation continue au-delà de cette période. Sur base de ce constat, il est donc plus judicieux d'utiliser un modèle numérique prédisant l'évolution du comportement différé du

géopolymère en fonction de temps équivalent, plutôt qu'en fonction d'un degré d'avancement des réactions chimiques calculé sur base de l'évolution de la chaleur cumulée. Un constat similaire a été fait par F. Rifai pour les laitiers de haut-fourneau alcali-activés (Rifai 2017).

### V.2.1 Modélisation numérique de la chaleur cumulée

Les Figure 107 et Figure 108 montrent respectivement les courbes de la chaleur cumulée obtenues à l'aide des modèles numériques JCI (Eq.(67)) et Danish (Eq.(68)) pour MCEMI et MGEO-avec-NaF. Les paramètres obtenus par calage des deux modèles sont donnés au Tableau 37. On constate que les écarts entre les courbes expérimentales et celles des modèles sont plus importants pour le modèle JCI pour les deux types de mortier étudiés. Avec le modèle Danish, on obtient une meilleure superposition des courbes pour MCEMI, mais des écarts non négligeables au très jeune âge pour MGEO-avec-NaF. Ainsi les modèles de JCI et Danish ne sont pas les mieux adaptés pour prédire l'évolution de la chaleur cumulée des géopolymères de la présente étude.

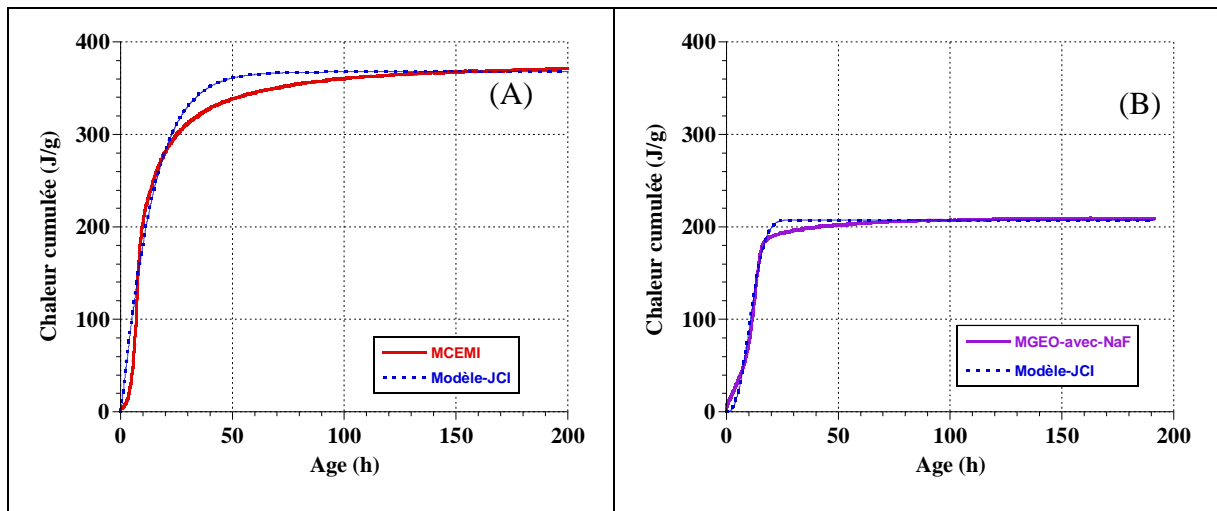


Figure 107 : Les courbes de chaleur cumulée obtenues avec le modèle JCI (trait pointillé) et expérimentale (trait continu) pour MCEMI (A) et MGEO-avec-NaF (B)

Tableau 37 : Paramètres du modèle de JCI et de Danish pour MCEMI et MGEO-avec-NaF

Mortier étudié	Modèle JCI			Modèle de Danish		
	$Q_m$ (J/g)	$r$	$\gamma$	$Q_m$ (J/g)	$\tau$	$\alpha$
MCEMI	367,7	0,05464	1,098	374,3	7,392	1,4
MGEO-avec-NaF	207,609	0,002	2,508	208,68	9,23	3

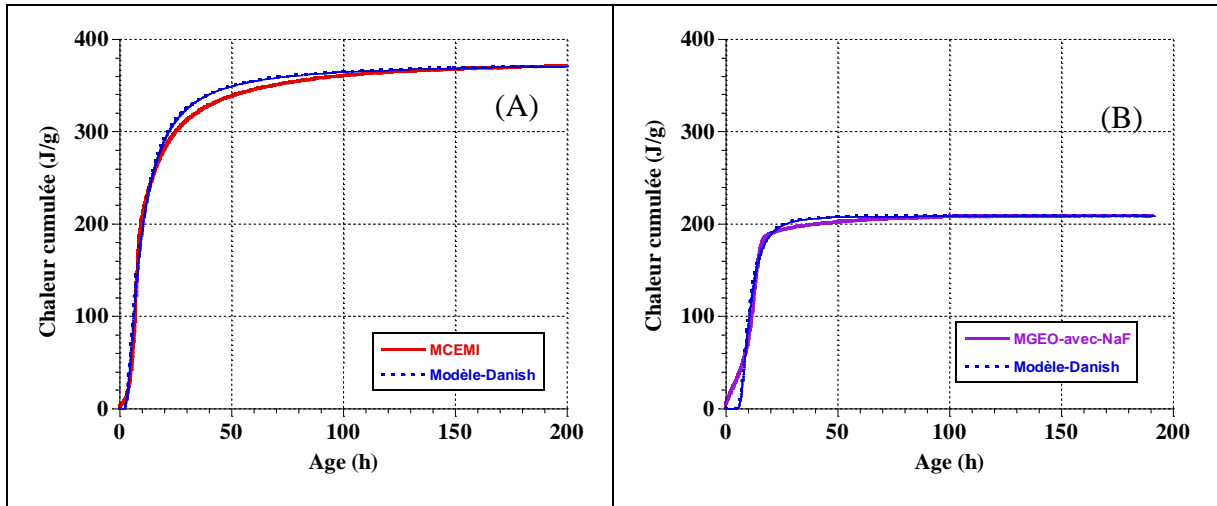


Figure 108 : Les courbes de chaleur cumulée obtenues avec le modèle de Danish (trait pointillé) et expérimentale (trait continu) pour MCEMI (A) et MGEO-avec-NaF (B)

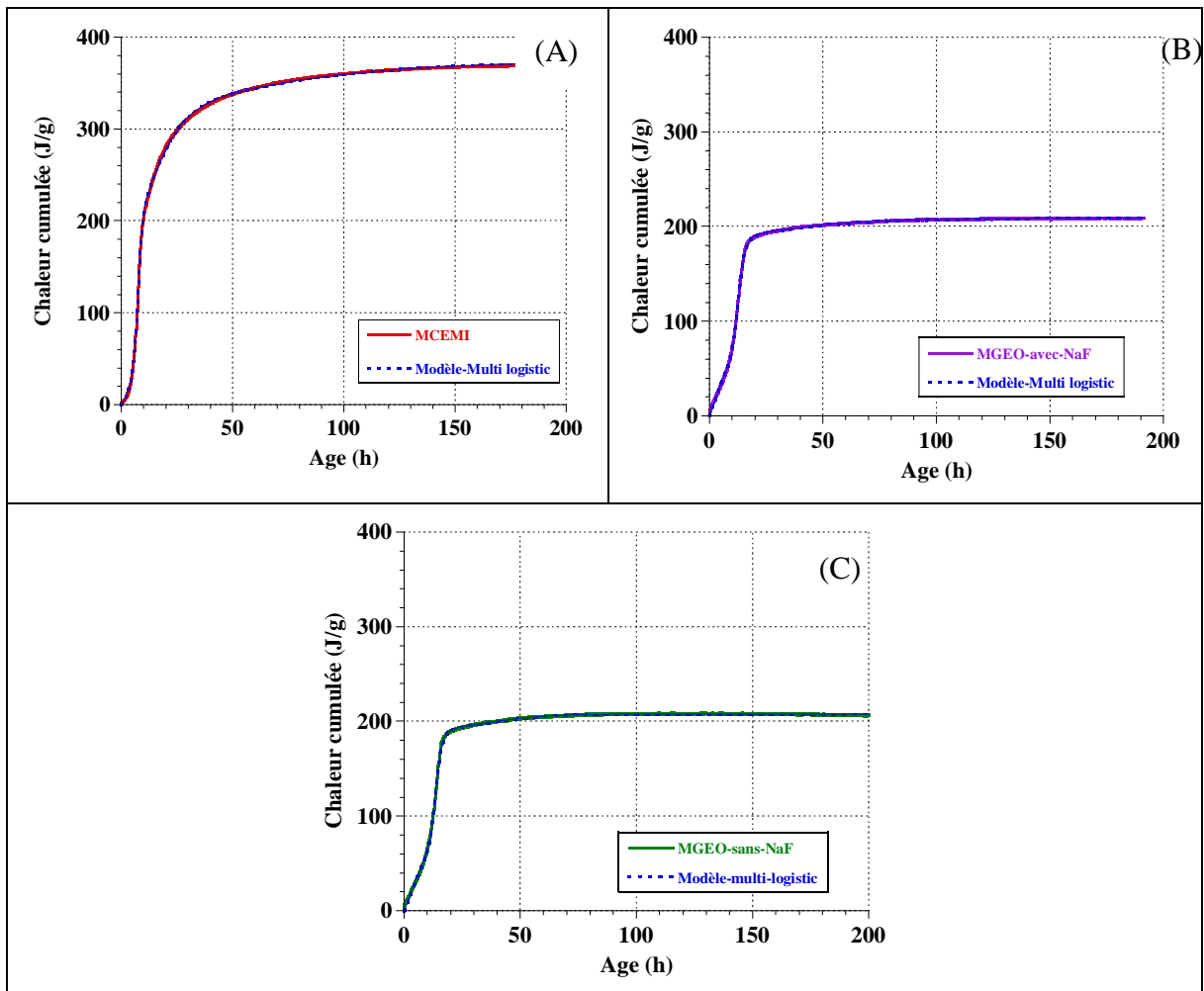


Figure 109 : Les courbes du modèle numérique de la chaleur cumulée via le modèle de multi-logistic pour MCEMI (A), MGEO-avec-NaF (B) et MGEO-sans-NaF (C)

Afin d'améliorer la prédiction de l'évolution de la chaleur cumulée, une troisième relation a été utilisée : le modèle multi-logistic (Eq. (69)) utilisé par Robeyst et al. (2009) pour prédire l'évolution de la vitesse des ondes ultrasons. Avec ce modèle, on obtient une très bonne superposition entre la courbe du modèle et la courbe expérimentale (Figure 109) pour les deux matériaux. Les paramètres calés sont donnés au Tableau 38. Ce modèle est donc choisi pour prédire le dégagement de chaleur lié aux réactions chimiques et son impact sur le développement de contraintes internes (Chapitre VI).

Tableau 38 : Paramètres du modèle multi-logistic pour MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF

Modèle de multi-logistic	MCEMI	MGEO-avec-NaF	MGEO-sans-NaF
Q1 (J/g)	180,90	121,91	113,82
Q2 (J/g)	164,09	51,78	14,26
Q3 (J/g)	131,36	121,78	141,27
t1 (h)	10,88	12,52	13,43
t2 (h)	7,39	3,00E-09	40,46
t3 (h)	0	1,30E-04	1,38
dt1 (h)	7,95	1,43	1,25
dt2 (h)	0,99	26,47	11
dt3 (h)	47,42	4,45	5,30
C (J/g)	-102,49	-86,80	-61,83

### V.3 Energie d'activation apparente

Dans cette partie, les résultats sur l'énergie d'activation apparente ( $E_a$ ) déterminée via la méthode de superposition par voie thermique et voie mécanique seront présentés ci-après.

#### V.3.1 Méthode superposition par voie thermique

L'évolution de la température au cours de l'hydratation pour trois températures de cure (10 °C, 20 °C et 30 °C) est donnée à la Figure 110 (A) pour MCEMI et à la Figure 110 (B) pour MGEO-avec-NaF. Pour les mélanges à 10 °C, les températures initiales sont respectivement égales à 10,8 °C et 12,1 °C pour MCEMI et MGEO-avec-NaF. Pour les mélanges à 30 °C, les températures initiales sont respectivement égales à 31,1 °C et 29,1 °C pour MCEMI et MGEO-avec-NaF.

Avec la diminution de la température de conservation à 10°C, la cinétique de géopolymérisation du MGEO-avec-NaF (Figure 110 (B)) est nettement ralentie et l'apparition du pic de température fortement décalée comme indiqué au Tableau 39. Par contre, on observe une accélération non négligeable de la cinétique de géopolymérisation avec l'accroissement de la température, en particulier avec une température de cure de 30°C (Tableau 39). Les mêmes observations sont valables pour MCEMI (Figure 110 (A)), mais les amplitudes sont bien plus faibles (Tableau 39).

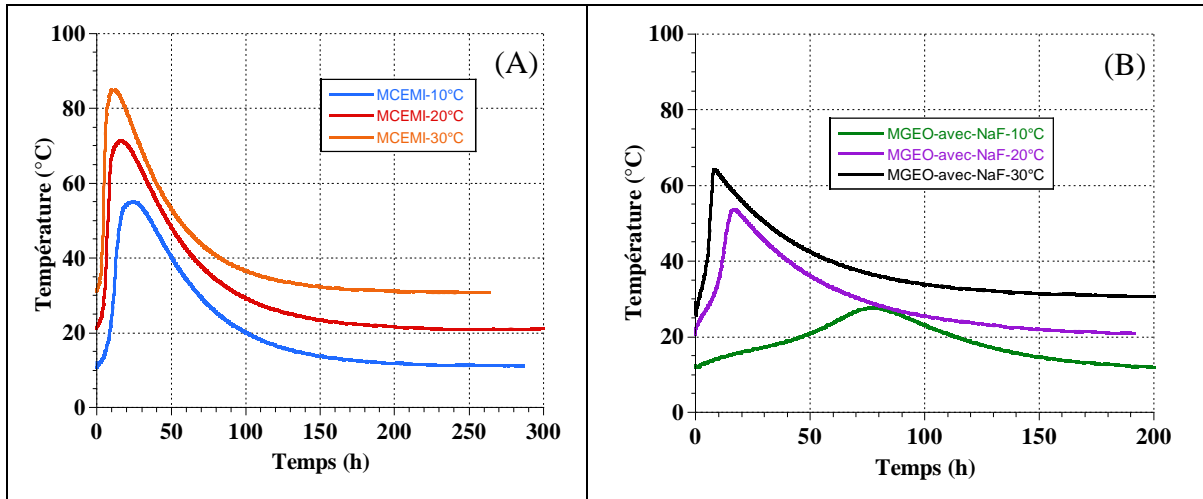


Figure 110 : Evolution de la température en condition semi-adiabatique à 10, 20 et 30 °C pour MCEMI (A) et MGEO-avec-NaF (B)

Tableau 39 : Température maximale atteinte avec le temps correspondant pour MCEMI et MGEO-avec-NaF

Composition	10 °C		20 °C		30 °C	
	T <sub>max</sub> (°C)	t (h)	T <sub>max</sub> (°C)	t (h)	T <sub>max</sub> (°C)	t (h)
MCEMI	55	24	71,3	15,93	85	10,6
MGEO-avec-NaF	27,6	76,45	53,65	16,8	64,2	8,27

Afin de déterminer l'énergie d'activation  $E_a$ , on doit déterminer l'intervalle sur lequel la méthode de superposition est appliquée. Il s'agit l'intervalle  $[Q_{inf} ; Q_{sup}]$  dont les bornes sont déduites à partir des équations (23) et (24). La valeur de  $Q_{(\infty)}$  est définie par extrapolation des courbes de chaleur en traçant l'évolution de la chaleur en fonction de l'inverse du temps en suivant la méthode présentée au Chapitre II, §V.2. Cette méthode nous donne une valeur de  $Q_{(\infty),moyen}$  de 202 J/g pour MGEO-avec-NaF et de 360 J/g pour MCEMI comme indiqué au Tableau 40.

Tableau 40 : Valeurs de  $Q_{(\infty)}$  par méthode d'extrapolation pour les trois températures de cure

Température (°C)	$Q_{(\infty)}$ (J/g) par la méthode d'extrapolation	
	MCEMI	MGEO-avec-NaF
10	351	212
20	380	212
30	350	182
$Q_{(\infty),moyen}$ (J/g)	360	202



La détermination des bornes de l'intervalle de chaleur nécessite également de déterminer  $f_{c,sup}$  qui vaut la moitié des valeurs moyennes de résistance en compression à 28 jours à 20 °C, alors que  $f_{c,inf}$  est pris égale à 0 MPa. Sur base de ces paramètres, les intervalles de chaleur cumulée utilisés pour appliquer la méthode de superposition sont respectivement [32,32 J/g - 121,2 J/g] et [57,65 J/g - 216,2 J/g] pour MGEO-avec-NaF et MCEMI.

Tableau 41 : L'énergie d'activation  $E_a$  de MCEMI et MGEO-avec-NaF déterminée par la méthode de superposition via des essais de calorimétrie semi-adiabatique et des essais mécaniques

Intervalle de Température (°C)	Voie thermique		Voie mécanique	
	MCEMI (kJ/mol)	MGEO-avec-NaF (kJ/mol)	MCEMI (kJ/mol)	MGEO-avec-NaF (kJ/mol)
10-20	45,84	87,38	41,51	135,84
10-30	43,76	77,43	43,17	119,52
20-30	40,63	55,88	38,36	103,36

En appliquant la méthode de superposition sur les différents intervalles de température, les valeurs d'énergie d'activation apparente de MGEO-avec-NaF et MCEMI obtenues sont présentées au Tableau 41. Les valeurs de  $E_a$  pour MCEMI sont assez proches les unes des autres pour les différentes plages de température. Ces valeurs présentent un écart maximal de 5 kJ/mol. De plus, ces valeurs sont proches de celles proposées par l'ASTM (Kamen 2007) pour le ciment de type I qui recommande une valeur constante d'énergie d'activation située entre 40-45 kJ/mol. Pour la suite de ces travaux de recherche, une énergie d'activation  $E_a$  égale à 43,76 kJ/mol et déterminée sur la plage de température [10 °C - 30 °C] est choisie de manière d'assurer un écart de température supérieur à 10 °C entre les deux courbes de chaleur cumulée. Ce choix est validé par la bonne superposition des courbes de chaleur cumulée de MCEMI en fonction du temps équivalent sur l'intervalle [57,65 J/g - 216,2 J/g] comme le montre la Figure 111 (A).

Pour MGEO-avec-NaF, les valeurs de  $E_a$  (Tableau 41) sont égales à 87,38 kJ/mol pour l'intervalle de température [10-20 °C], 77,43 kJ/mol pour [10-30 °C] et 55,88 kJ/mol pour [20-30 °C]. Il y a donc un écart très important entre les valeurs de  $E_a$  pour les différentes plages de température. Notons que l'ensemble de ces valeurs sont supérieures à celles obtenues pour MCEMI indiquant une plus grande sensibilité de la géopolymérisation à la température de cure. Peu de données sur l'énergie d'activation des géopolymères à base de métakaolin sont disponibles dans la littérature comme montré au §III.2. Par exemple, Lahalle et al.(2021) ont trouvé une valeur de  $E_a$  égale à 89 kJ/mol pour un mortier de géopolymère à base de métakaolin activé avec une solution de silicate de sodium, une valeur également supérieure à celle obtenue pour MCEMI. Si on adopte une démarche similaire à celle utilisée pour MCEMI, une  $E_a$  égale à 77,44 kJ/mol obtenue sur l'intervalle de température [10-30°C] est utilisé pour superposer les courbes de chaleur cumulée comme présenté à la Figure 111(B). La superposition des courbes sur l'intervalle [32,32 J/g - 121,2 J/g] est moins bonne

que celle obtenue pour MCEMI, mais meilleure que celles obtenues avec les autres valeurs de  $E_a$  (ANNEXE 8).

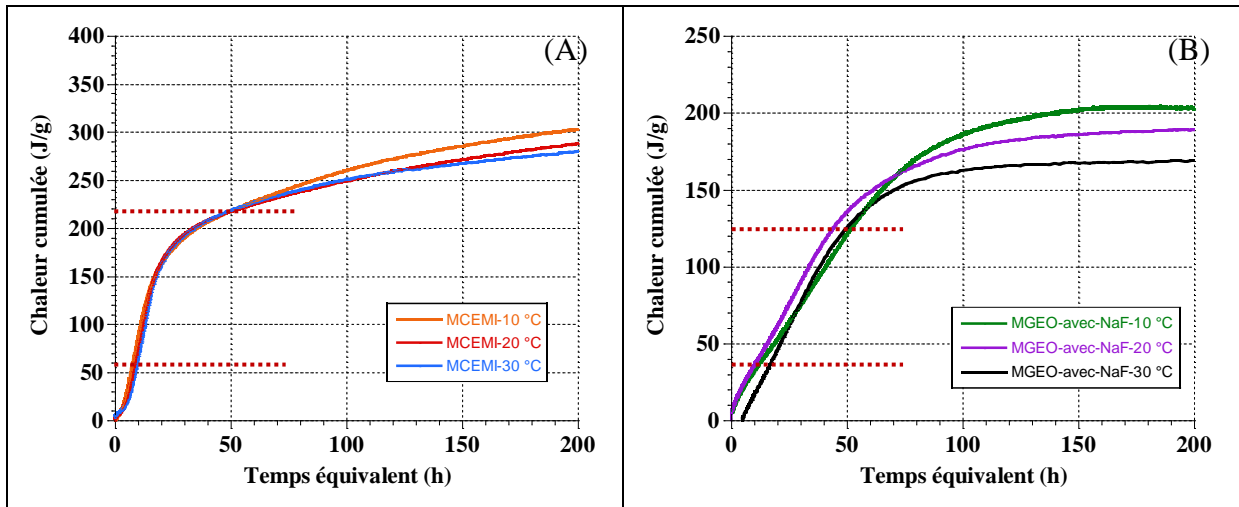


Figure 111 : Evolution de la chaleur cumulée obtenue à trois températures initiales (10 °C, 20 °C et 30 °C) en fonction de temps équivalent pour MCEMI avec  $E_a = 43,76$  kJ/mol (A) et pour MGEO-avec-NaF avec  $E_a = 77,43$  kJ/mol (B)

### V.3.2 Méthode superposition par voie mécanique

Pour confirmer ces valeurs de  $E_a$ , la méthode de superposition a également été appliquée sur des essais de résistance en compression réalisée sur des éprouvettes soumises à trois cures isothermes : 10, 20 et 30 °C. Les évolutions de ces résistances en compression pour MCEMI et MGEO-avec-NaF sont présentées respectivement aux Figure 112 (A) et (B). Notons que les résistances en compression du MCEMI-10 °C à 1 jour et MGEO-avec-NaF-10 °C à 1 et 3 jours n'ont pas pu être mesurées à cause du ralentissement des réactions d'hydratation à 10 °C, ce qui n'a pas permis de démouler les éprouvettes. A 1 jour, la résistance en compression du MCEMI à 20 et 30 °C vaut respectivement 22,43 MPa et 24,34 MPa. Pour MGEO-avec-NaF, elle vaut respectivement 8,43 MPa et 30,77 MPa. On constate que la résistance en compression du MGEO-avec-NaF augmente de manière importante avec l'accroissement de la température de cure par rapport à celle du MCEMI. À 7 jours, la résistance en compression du MCEMI à 10, 20 et 30 °C vaut respectivement 39,75 MPa, 40,04 MPa et 44,04 MPa. Elles sont assez proches. Par contre pour MGEO-avec-NaF, la résistance en compression à 10 °C (11,85 MPa) est toujours plus faible que celles à 20 et 30 °C ( $\approx 40$  MPa). Cela montre que la cinétique de géopolymérisation du MGEO-avec-NaF est plus sensible à la température de cure. Néanmoins, la résistance en compression à 28 jours du MGEO-avec-NaF pour les trois températures de stockage (Figure 112 (B)) est quasi-similaire ( $\pm 41$  MPa). Alors que pour MCEMI (Figure 112 (A)), sa résistance à 28 jours pour une cure à 10 °C (53,32 MPa) est plus importante que celles obtenues aux deux autres températures de cure (43,42 MPa à 20 °C et 48 MPa à 30 °C).

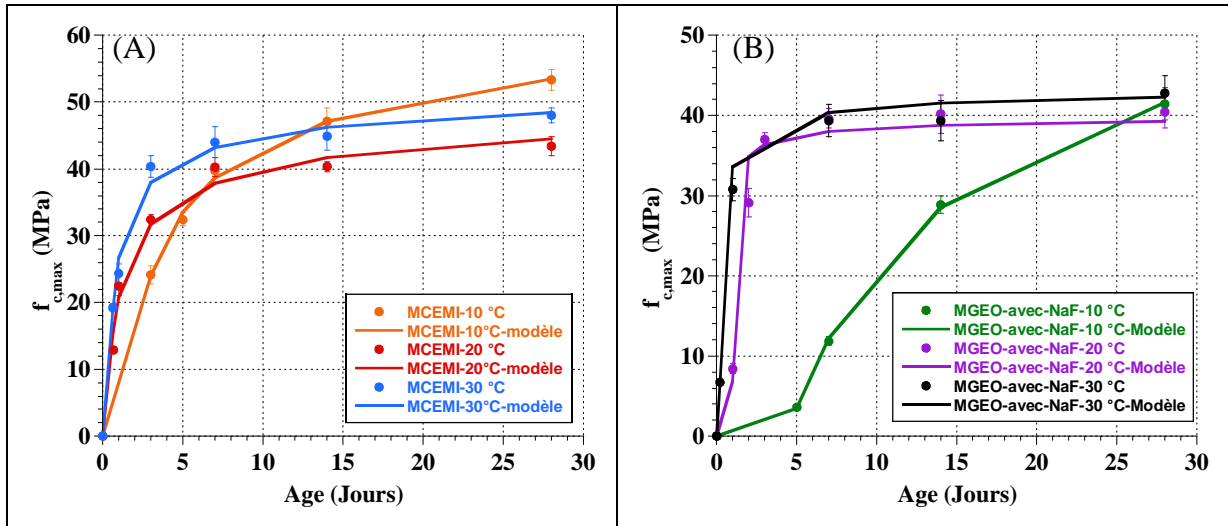


Figure 112 : Evolution de la résistance en compression à trois températures des cures (10 °C, 20 °C et 30 °C) pour MCEMI (A) et MGEO-avec-NaF (B).

Pour déterminer l'Ea par voie mécanique à l'aide de la méthode de superposition, l'évolution de la résistance en compression au cours du temps a été prédite à l'aide de l'équation (33) suivant la démarche précédemment adoptée pour les essais réalisés à 20°C (Chapitre III). Les paramètres de calage pour les cures à 10 et 30 °C sont  $t_0$ ,  $s$ ,  $\eta_x$  et  $f_{c,\infty}$  et sont donnés au Tableau 42. On note que le temps de début de prise  $t_0$  à 10 °C est plus important que celui à 30 °C pour les deux compositions. La puissance  $\eta_x$  pour un matériau stocké à 10 °C est supérieure à celle obtenue pour un matériau stocké à 30°C, confirmant une cinétique d'évolution plus faible pour les résistances à 10 °C.

Tableau 42 : Paramètres de calage pour les évolutions de résistance en compression à 10 et 30°C pour MCEMI et MGEO-avec-NaF

Paramètres calés	MCEMI		MGEO-avec-NaF	
	10 °C	30 °C	10 °C	30 °C
$t_0$ (Jours)	1,2	0,34	3,85	0,2
$s$	0,2	0,31	0,35	0,17
$\eta_x$	1,39	0,35	1,97	0,28
$f_{c,\infty}$ (MPa)	53,45	48,39	41,61	42,32

Les valeurs d'énergie d'activation apparente de MCEMI et MGEO-avec-NaF calculées par voie mécanique sont présentées au Tableau 41. Pour MCEMI, les énergies d'activation apparente du MCEMI sur base des essais mécaniques et de calorimétrie sont assez proches. Par exemple, on trouve respectivement une valeur de  $E_a$  égale à 43,76 kJ/mol et à 43,17 kJ/mol pour l'intervalle de température [10 °C-30 °C]. Pour MGEO-avec-NaF, on trouve à nouveau des valeurs supérieures à celles obtenues pour MCEMI, mais bien plus élevées que celles obtenues par calorimétrie. Cela peut s'expliquer par un nombre insuffisant d'échéances pour MGEO-avec-NaF à 10 °C afin de caractériser au mieux l'évolution de la courbe de

résistance en compression par l'ajout de valeurs de résistance à la compression à des âges supérieurs à 28 jours comme le montre l'ANNEXE 8. De plus, il est important de souligner que l'énergie d'activation varie au cours de temps. Ceci peut également affecter les résultats de  $E_a$  du géopolymère vu que les échelles temporelles des essais de calorimétrie et de résistance en compression diffèrent.

### V.3.3 Comparaison des résultats de calorimètre semi-adiabatique et calorimètre isotherme

Les résultats de calorimètre semi-adiabatique obtenus à 20°C sont comparés à ceux de calorimètre isotherme à la Figure 109 dans une démarche de validation des valeurs de  $E_a$  retenues précédemment (§V.3.2). Les résultats ont été exprimés en fonction du temps équivalent sur base de l'expression (70).

$$t_{eq}(t, T) = \sum_0^t \exp\left(-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T(t)} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) \Delta t \quad (70)$$

Avec :

$E_a$  : L'énergie activation (J/mol) égale à 43760 J/mol pour MCEMI et 77430 J/mol pour MGEO-avec-NaF.

R : La constante des gaz parfaits (8,314 J/mol/K).

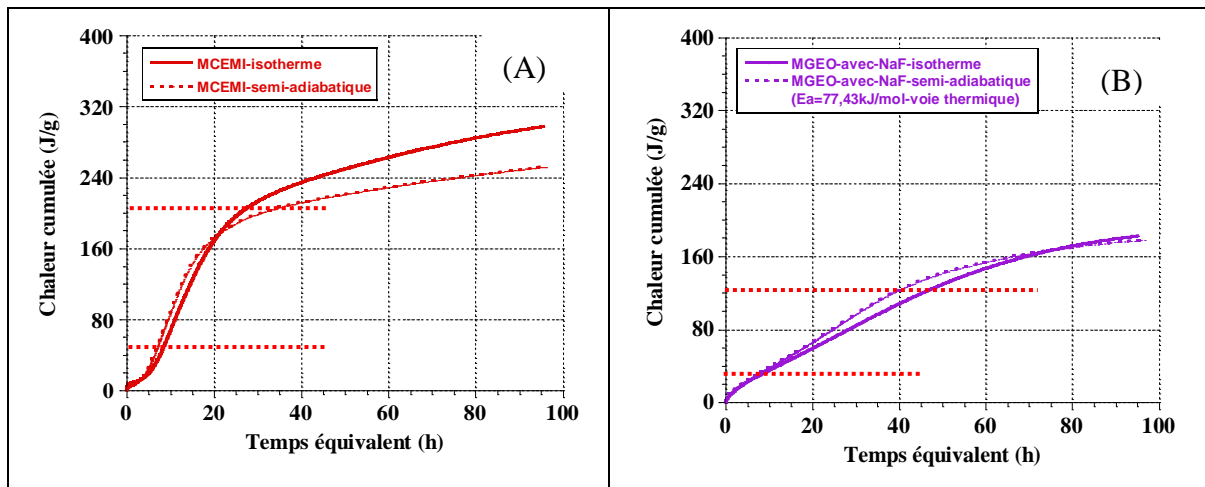


Figure 113 : Comparaison des évolutions de chaleur cumulée obtenue par calorimètre isotherme et calorimètre semi-adiabatique à 20°C en fonction du temps équivalent pour MCEMI (A) et MGEO-avec-NaF (B)

Les courbes de chaleur cumulée se superposent assez bien sur l'intervalle de calcul de l' $E_a$  pour les deux mortiers étudiés (Figure 113). L'écart moyen entre les courbes de chaleur cumulée obtenues avec les deux essais de calorimétrie vaut 10,17 J/g pour MCEMI sur l'intervalle [9-31 heures] et 6,86 J/g pour MGEO-avec-NaF sur l'intervalle [9 à 46 heures]. Cette dernière valeur est plus faible par rapport à celle obtenue pour MCEMI. Afin de valider notre choix pour la valeur de  $E_a$  du MGEO-avec-NaF, la même démarche a été réalisée avec la valeur de  $E_a$  trouvée par voie mécanique dans la plage de température 10-30 °C (119,52 kJ/mol). L'écart moyen entre les courbes de chaleurs cumulées (12,5 J/g) est bien plus

important qu'avec la valeur de  $E_a$  déduite des mesures de calorimétrie (Figure 114). Au vu de ces résultats, les valeurs de  $E_a$  trouvées par la voie thermique sur la plage de 10-30 °C seront prises par la suite pour les simulations numériques (Eq. (70)). Notons également que l' $E_a$  de la composition MGEO-sans-NaF n'a pas été déterminée expérimentalement. Étant donné le faible écart entre les valeurs des propriétés thermiques des deux compositions de géopolymère étudiées au §V.1 et leurs évolutions de chaleur cumulée à 20°C (Figure 104), nous prendrons par la suite une énergie d'activation similaire pour les deux géopolymères.

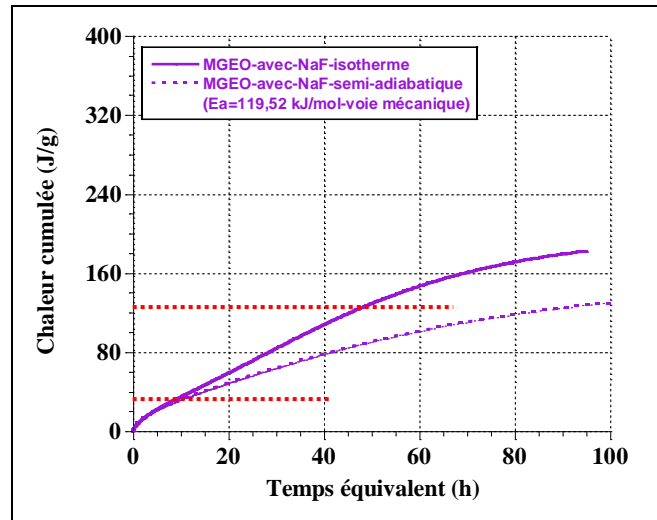


Figure 114 : Comparaison des évolutions de chaleur cumulée obtenue par calorimètre isotherme et calorimètre semi-adiabatique à 20°C en fonction du temps équivalent pour MGEO-avec-NaF avec la valeur  $E_a$  trouvée par voie mécanique

#### V.4 Coefficient de dilatation

La Figure 102 montre l'évolution de la température des échantillons de MCEMI (A), MGEO-avec-NaF (B) et MGEO-sans-NaF (C) suite à l'application des cycles de température présentée à la Figure 91. Le coefficient de dilatation est calculé sur base des variations de déformations mesurées sur les plateaux de température (10, 20 et 30°C).

Le coefficient de dilatation ( $\alpha_T$ ) des mortiers étudiés est calculé à l'aide de l'équation (62) et les valeurs sont données au Tableau 43. Le coefficient de dilatation thermique du MGEO-avec-NaF est plus important que celui du MCEMI. A noter que la valeur de  $\alpha_T$  du MCEMI est similaire à celle donnée dans la littérature par Loser et al. (2010) pour un mortier à base de ciment Portland ( $16 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ) sur une plage de température de 17 °C à 23 °C. Le coefficient de dilatation thermique du MGEO-sans-NaF ( $\alpha_T = 16,44 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ) est plus faible que celui du MGEO-avec-NaF ( $\alpha_T = 19,77 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ). Notons que la perte de masse des éprouvettes de MGEO-sans-NaF ( $\Delta m = 0,85 \%$ ) est supérieure à celle de MGEO-avec-NaF ( $\Delta m = 0,44 \%$ ). Cela peut expliquer en partie pourquoi le  $\alpha_T$  du MGEO-sans-NaF est plus faible que celui du MGEO-avec-NaF, car le coefficient diminue avec la teneur en eau dans le matériau.

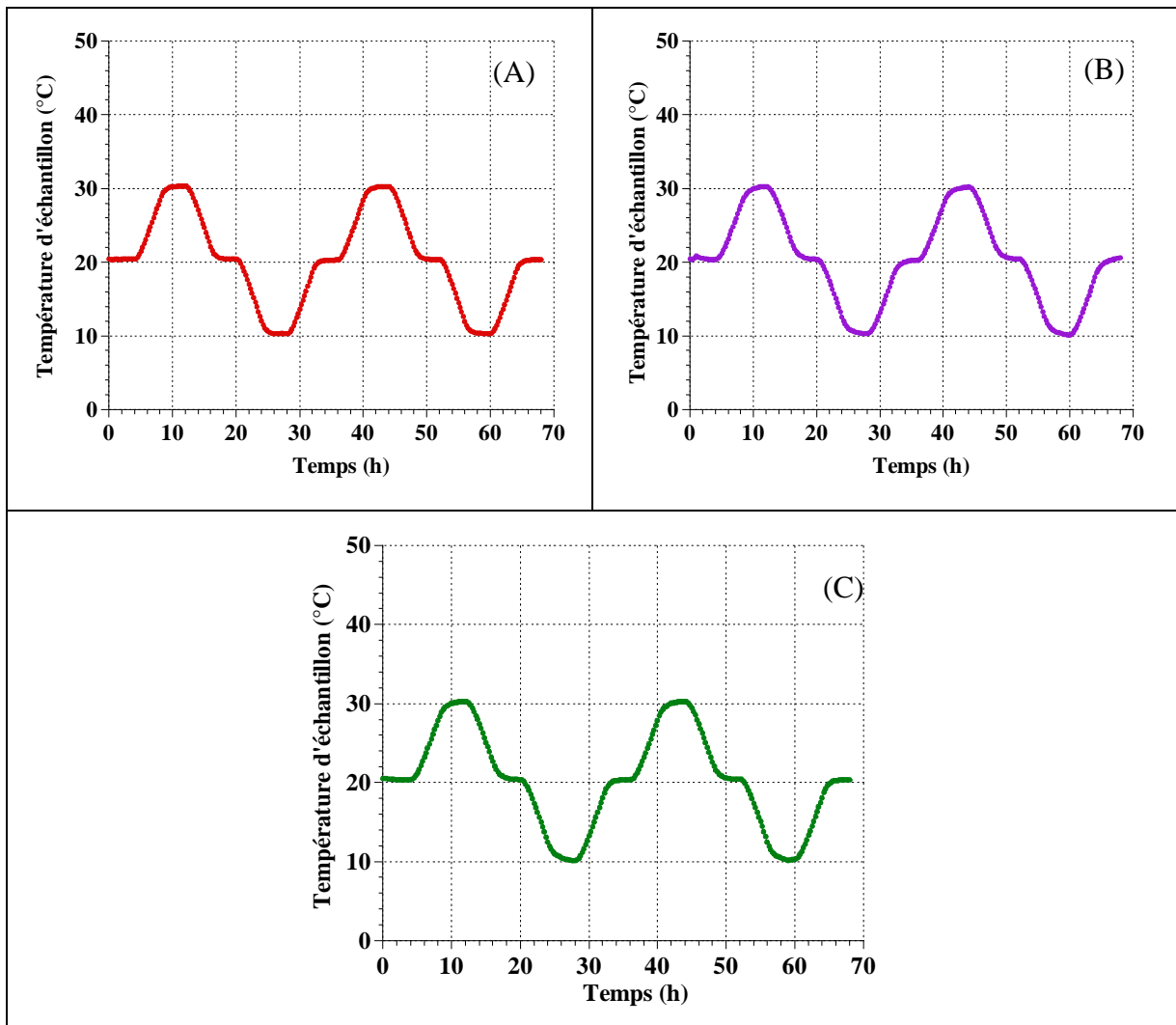


Figure 115 : Evolution de la température de MCEMI (A), MGEO-avec-NaF (B) et MGEO-sans-NaF (C) Tableau 43 : Coefficient de dilatation du MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF

	$\alpha_T$ ( $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )
MCEMI	$17,95 \pm 0,74$
MGEO-avec-NaF	$19,77 \pm 0,89$
MGEO-sans-NaF	$16,44 \pm 0,67$

## VI. Synthèse et conclusion

Les valeurs de capacité calorifique des géopolymères et du MCEMI sont mesurées afin de déterminer correctement la chaleur cumulée. Avec les valeurs de capacité calorifique mesurées, les chaleurs cumulées sont un peu plus faibles que celles calculées avec la valeur théorique de capacité calorifique. Le modèle multi-logistic a été choisi pour prédire les évolutions de la chaleur cumulée des mortiers étudiés. Pour la détermination de la capacité calorifique, la connaissance de la conductivité thermique est nécessaire. On a vu que la conductivité thermique de MGEO-avec-NaF est plus faible que celle de MCEMI. Il en résulte que MGEO-avec-NaF est plus isolant que MCEMI ce qui est conforme à la littérature. Il est important de souligner que la chaleur cumulée du MGEO-avec-NaF atteint rapidement sa valeur maximale (avant 100 h). Etant donnée que la géopolymérisation continue au-delà de 100 h au vu des résultats mécaniques, le modèle numérique choisi prédira l'évolution des propriétés du matériau en fonction de temps équivalent au lieu du degré d'hydratation/de géopolymérisation déterminé sur base des mesures de calorimétrie.

La détermination de l'énergie d'activation apparente  $E_a$  a été réalisée à l'aide de la méthode de superposition par voie thermique et voie mécanique sur les plages de température [10°C - 30°C]. L' $E_a$  de MCEMI vaut 43,76 kJ/mol et une valeur quasi-similaire est obtenue avec les deux méthodes. Au contraire de MCEMI, la valeur de  $E_a$  de MGEO-avec-NaF trouvée par voie thermique n'est pas similaire à celle trouvée par voie mécanique. Ces valeurs sont respectivement égales à 77,44 kJ/mol et 119,52 kJ/mol. Une prise en compte de l'évolution de  $E_a$  au cours du temps et l'ajout d'essai de compression à plus jeune âge et au-delà de 28 jours permettrait probablement de réduire cet écart. Pour les simulations numériques réalisées au chapitre V, les valeurs  $E_a$  trouvées par voie thermique pour les deux mortiers sont utilisées. Le coefficient de dilatation de MGEO-avec-NaF déterminé sur l'intervalle de température 10°C-30 °C vaut  $2 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ . Il est plus important que celui du MCEMI ( $17,95 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ).

Les résultats présentés dans ce chapitre montrent également que l'ajout de l'inhibiteur de corrosion NaF a un impact négligeable sur les propriétés thermiques, telles que la conductivité thermique, la diffusivité thermique et la capacité thermique.

## Chapitre VI : Etude de la sensibilité à la fissuration

### I. Introduction

Dans les chapitres précédents, les paramètres affectant la sensibilité à la fissuration, tels que la cinétique d'hydratation/de polymérisation, les propriétés mécaniques, le retrait endogène, le fluage propre, et les propriétés thermiques ont été étudiés de manière indépendante pour deux géopolymères et un mortier à base de ciment Portland. Pour évaluer la sensibilité à la fissuration de nos mortiers, ces paramètres sont couplés dans ce chapitre à l'aide du modèle analytique via logiciel Matlab développé par F. Benboudjema (ENS Paris-Saclay), et avec un essai de retrait restreint de type essai à l'anneau.

### II. Synthèse bibliographique

Une manière classique d'évaluer la sensibilité à la fissuration des matériaux cimentaires consiste à réaliser des essais de retrait restreint. Les essais les plus courants, tels que l'essai à la plaque, l'essai longitudinal ou l'essai à l'anneau, sont décrits ci-après de manière succincte en mettant en avant les différents paramètres quantifiés pour évaluer cette sensibilité à la fissuration.

#### II.1 Essai à la plaque

L'essai à la plaque (Figure 116) se présente sous la forme d'une dalle coulée dans un moule dont les côtés sont munis de fers à béton ce qui accroît la restriction des déformations. La performance du béton est quantifiée en estimant l'étendue de la fissuration : largeur moyenne et maximale des fissures, longueur totale des fissures, surface totale de fissuration (Bentur et Kovler 2003). Cet essai est souvent utilisé pour évaluer des performances des matériaux cimentaires fibrés et l'étude du retrait plastique (Shaeles et Hover 1988).

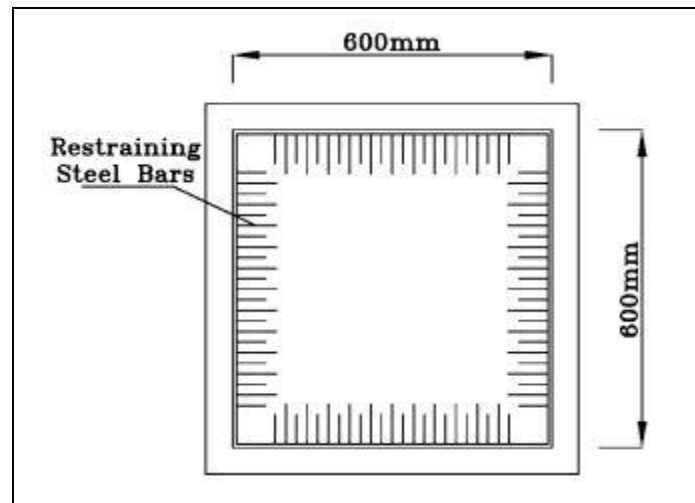


Figure 116 : Essai à la plaque (Bentur et Kovler 2003)

Un autre dispositif qui se rapproche de l'essai à la plaque est l'essai longitudinal-qualitatif. Ce type d'essai (Figure 117) est utilisé pour mesurer uniquement la fissuration, en particulier celle liée au retrait plastique (ASTM International 2006). Il comporte une bande métallique avec trois dents placées au fond du moule générant des concentrations de contrainte dans le matériau et une fissuration localisée. Sur base de cet essai, on détermine la fissuration et ses dimensions géométriques (largeur et longueur totale).



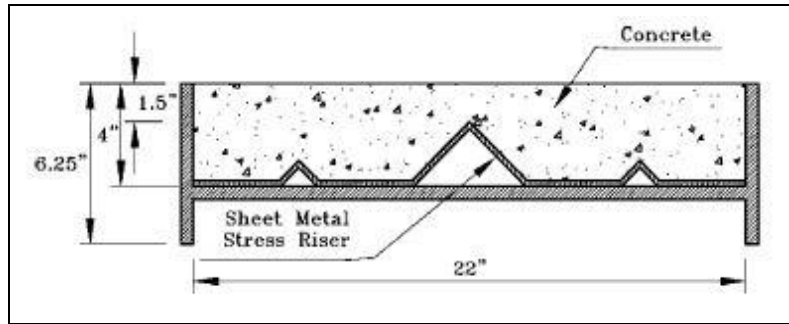


Figure 117 : Schéma de l'essai longitudinal qualitatif selon (ASTM International 2006)

## II.2 Essai longitudinal

Plusieurs essais dits longitudinaux ont été développés et peuvent être classés en trois groupes (Bentur et Kovler 2003) :

### II.2.1 Essai qualitatif

Banthia, Azzabi, et Pigeon (1993) ont développé un essai longitudinal dit qualitatif (Figure 118) dont la restriction est appliquée par des ancrages localisés aux extrémités de l'éprouvette (Figure 118). Le béton est coulé dans un moule monté sur deux rouleaux sans friction assurant un libre glissement de l'éprouvette dans le sens longitudinal. Les caractéristiques de la fissuration sont quantifiées à l'aide d'un microscope c'est-à-dire le nombre, la largeur ainsi que la longueur des fissures.

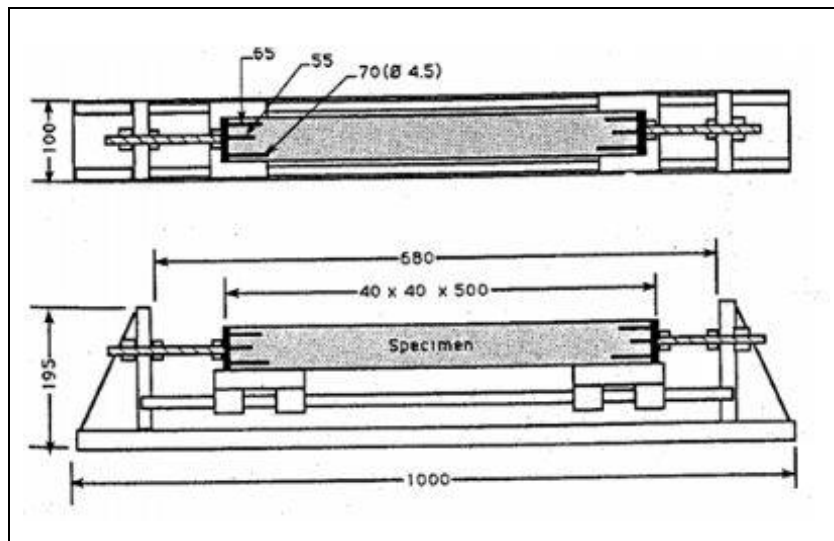


Figure 118 : Essai longitudinal qualitatif développé par Banthia et al. (1993)

### II.2.2 Essai passif

Le dispositif de l'essai longitudinal passif proposé par la RILEM (Figure 119) permet de quantifier non seulement la fissuration mais également les contraintes développées au sein du matériau de manière indirecte en se basant sur la déformation des barres d'acier enregistrées par des jauges. L'amplitude des contraintes va dépendre des propriétés de l'acier des barres et des dimensions géométriques des différents éléments du dispositif (taille de l'éprouvette et des barres en acier).

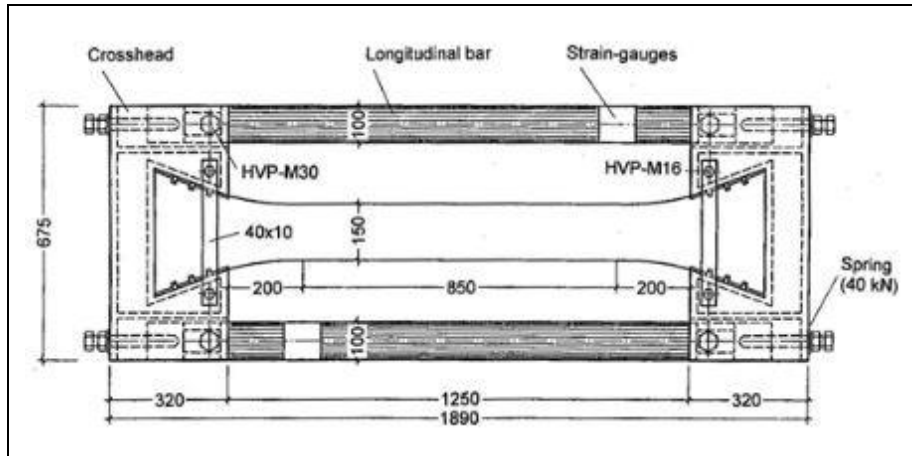


Figure 119 : Schéma de l'essai longitudinal passif proposé par RILEM tiré de (Bentur et Kovler 2003)

### II.2.3 Essai actif

Le dispositif de l'essai longitudinal actif est caractérisé par un pilotage du degré de restriction permettant un contrôle des déformations autorisées allant de 0 à quelques  $\mu\text{m}$  (Figure 116). Ce dispositif peut être classé en deux catégories en fonction du montage de l'éprouvette c'est-à-dire verticalement (Paillere, Buil, et Serrano 1989) ou horizontalement (Michaud 2006). La principale différence entre ces deux positions est qu'en position horizontale, la mesure peut être lancée immédiatement après le coulage du béton. Tandis qu'en position verticale, les mesures sont effectuées principalement sur du béton durci, souvent un jour après le coulage du béton. On appelle souvent le dispositif longitudinal actif (Figure 121) : Temperature Stress Testing Machine (TSTM). Il a initialement été développé par Springenschmid et Breitenbücher (1998). Pour éviter une fissuration trop précoce, le chargement appliqué à l'éprouvette pour anihiler sa déformation de retrait et la ramener dans sa position initiale se fait à partir du moment où l'éprouvette se déforme de quelques  $\mu\text{m}$  (Figure 116). Ce dispositif nous permet d'évaluer les contraintes se développant au sein du matériau sous différentes conditions de restriction. De plus, la déformation élastique et le fluage peuvent être déterminés en combinant les résultats des dispositifs de déformation libre et de déformation restreinte. La difficulté majeure de ce type d'essai réside dans la complexité du système de chargement et d'asservissement : capteurs de déplacement de grande sensibilité, régulation thermique de l'éprouvette, fixation des capteurs dans un matériau frais, etc... (Darquennes et al. 2011).

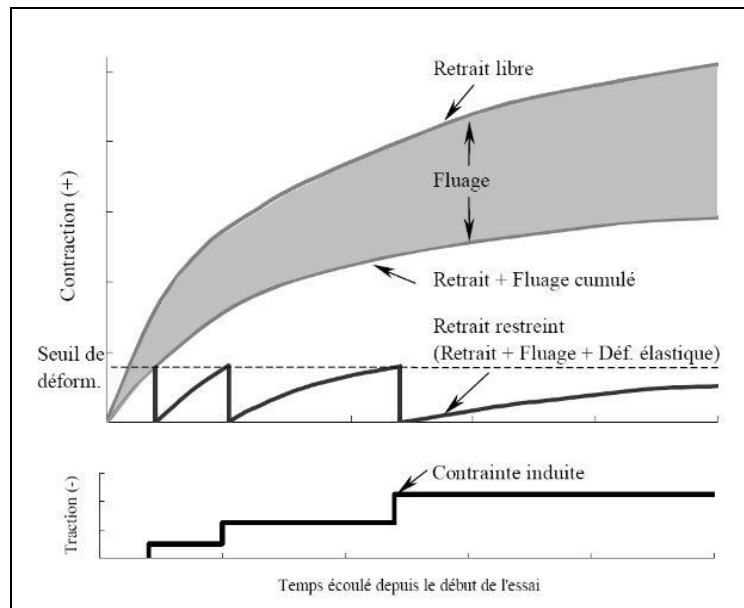


Figure 120 : Principe de l'essai en condition restreinte réalisé à l'aide de la machine TSTM (Michaud 2006)

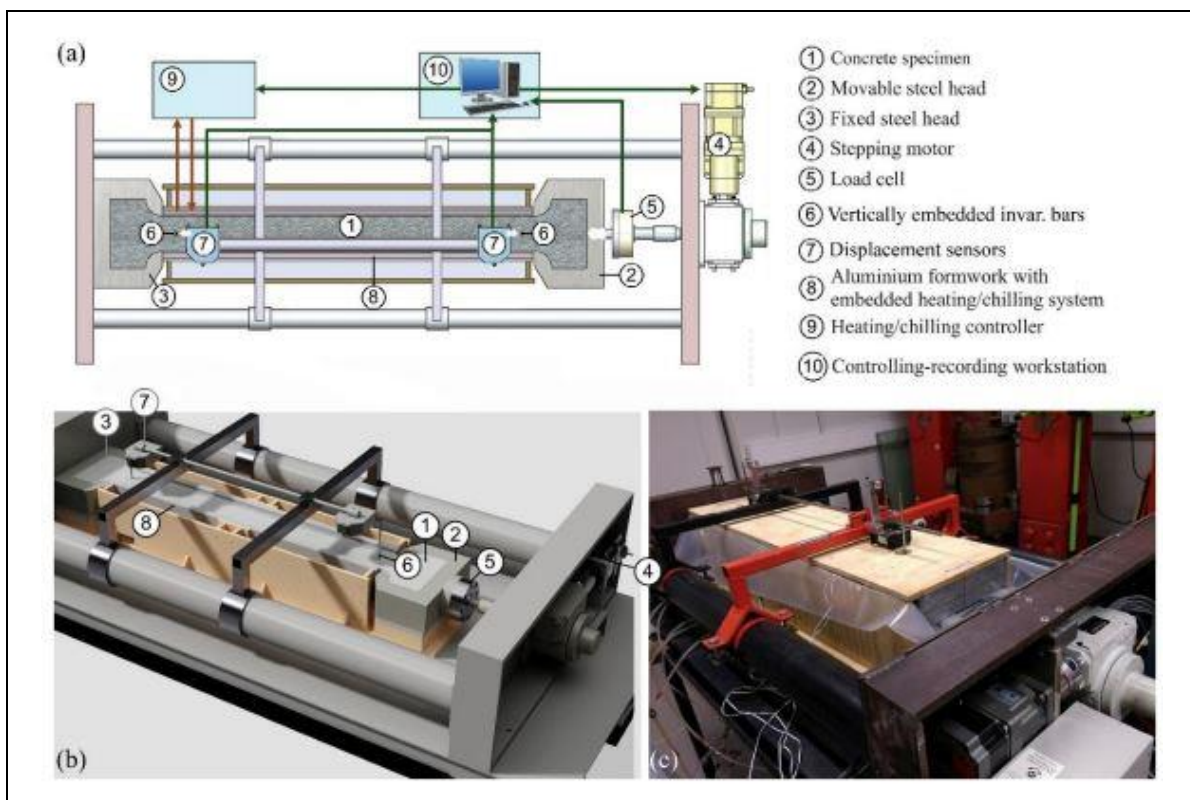


Figure 121 : Schéma et disposition d'un système TSTM (D. H. Nguyen et al. 2019)

### II.3 Essai à l'anneau

L'essai à l'anneau est l'essai le plus couramment utilisé parmi les essais du retrait restreint. Cet essai permet d'évaluer la sensibilité à la fissuration du matériau et de caractériser l'âge d'apparition des fissures (Bentur et Kovler 2003). Ce test de l'anneau consiste en un anneau de béton coulé autour d'un anneau d'acier creux (Figure 122). Ce dernier restreint le retrait de l'anneau en béton. Il y apparaît progressivement des contraintes en traction. Si elles sont suffisamment élevées, elles peuvent conduire à la fissuration du béton (Shah et al. 1998). Simultanément, des contraintes de compression circonférentielle se développent dans l'anneau en acier et le déforment. Généralement, ces déformations sont enregistrées à l'aide des jauges collées à mi-hauteur sur la surface intérieure de l'anneau de l'acier. Suite à la forme circulaire des anneaux, le comportement uniforme en fonction de l'axe  $\theta$  est obtenu. L'âge de la fissuration du matériau peut être estimé lors d'une variation importante des déformations enregistrées liée à la relaxation des contraintes.

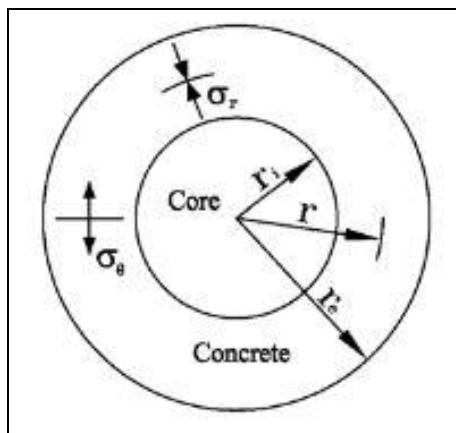


Figure 122 : Essai à l'anneau (Bentur et Kovler 2003)

Hossain et Weiss (2006) ont montré que la géométrie, notamment l'épaisseur de l'anneau, a une influence sur le développement des contraintes et l'âge de la fissuration des éprouvettes. Par exemple, les anneaux en acier plus épais (même épaisseur d'anneau en béton) donnent des degrés de restriction plus élevés, résultant en des contraintes plus élevées à l'interface acier-béton et en une fissuration plus précoce. Ceci est dû au fait que l'anneau d'acier plus épais est plus rigide. Par contre, un accroissement de l'épaisseur de l'anneau en béton (même épaisseur de l'anneau en acier) induit un retardement de l'âge de fissuration. Différentes conditions aux limites pour cet essai ont également été étudiées par Hossain et Weiss (2006) : (a) un séchage de la partie supérieure et inférieure de l'anneau et (b) un séchage de la partie latérale de l'anneau (Figure 123). Ils ont constaté que la première condition aux limites induit des contraintes à l'interface plus élevée. Cela peut s'expliquer par un rapport surface de séchage/volume ( $s/v$ ) plus important pour la condition à la limite (a). De plus, pour cette condition aux limites, la majorité des fissures s'initie sur la face intérieure de l'anneau en béton et se propage vers sa face extérieure. Ceci est en accord avec plusieurs résultats de modélisation numérique (Weiss et al. 2000; Hossain et Weiss 2004) prédisant une contrainte plus élevée sur la face intérieure de l'anneau en béton. Dans le cas de l'essai de l'anneau séchant à partir de sa face externe (condition aux limites (b)), la fissure commence de ce côté et se propage vers l'intérieur de l'anneau en béton. Ceci est cohérent avec l'idée que la contrainte de traction maximale se développe au niveau du côté extérieur en raison des gradients d'humidité en condition de dessiccation (Weiss et Shah 2002).

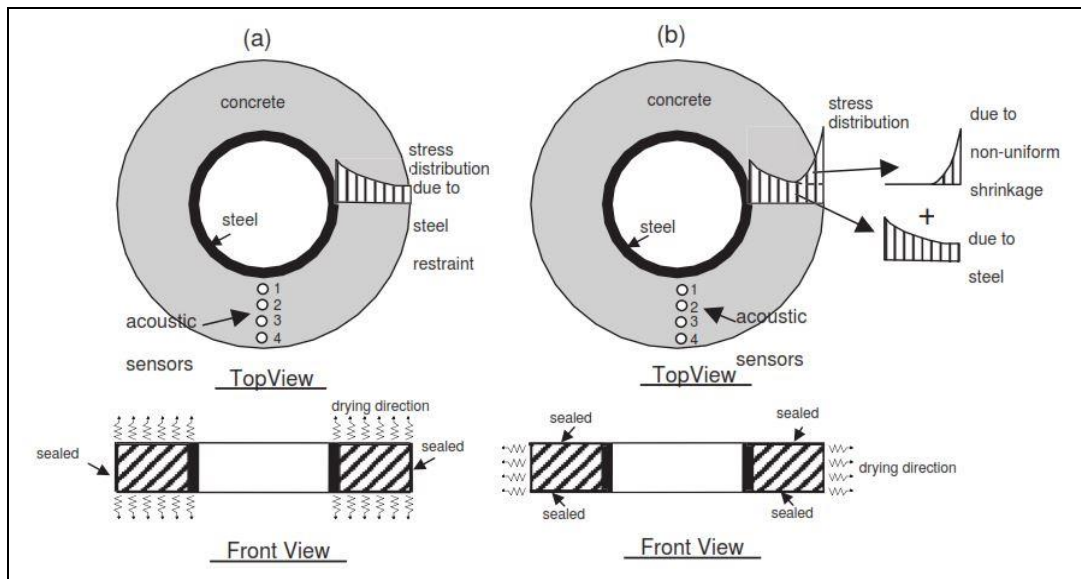


Figure 123 : Deux conditions aux limites pour l'essai de l'anneau : séchage des faces supérieure et inférieure de l'anneau (a) et séchage de la face latérale externe de l'anneau (b) (Hossain et Weiss 2006)

## II.4 Résumé

L'étude de bibliographique ci-dessus présente plusieurs essais de retrait restreint couramment utilisés : essais à la plaque, essais longitudinaux et essais à l'anneau. Les essais à la plaque sont principalement qualitatifs en nous permettant de visualiser la fissuration et de quantifier ses dimensions géométriques et son nombre. On utilise ce type de dispositif majoritairement pour étudier la fissuration liée au retrait plastique. Les essais longitudinaux passifs et actifs permettent d'aller plus loin avec la quantification du degré de restriction et la mesure des contraintes se développant au sein du matériau. Avec l'essai actif, il est également possible de quantifier d'autres propriétés du matériau, telles que la déformation élastique et le fluage. Cependant, les essais longitudinaux actifs sont complexes à mettre en œuvre et coûteux (Kanavaris et al. 2020). Le dernier essai présenté est l'essai à l'anneau qui permet d'évaluer la sensibilité à la fissuration du matériau et de caractériser l'âge d'apparition des fissures. Il présente l'avantage d'être économique et simple à réaliser par rapport à d'autres essais (Hossain et Weiss 2006). Grâce à ces avantages, c'est cet essai à l'anneau qui sera mis en œuvre pour évaluer de la sensibilité à la fissuration des géopolymères.

### III. Indice de sensibilité à la fissuration

L'Indice de Sensibilité à la Fissuration nommé ISF par la suite est étudié pour estimer le risque de fissuration du matériau lié à la restreinte des déformations. Il se définit selon l'équation (71) :

$$ISF(t) = \frac{\sigma(t)}{f_t(t)} \quad (71)$$

Avec

$\sigma(t)$  : La contrainte développée du fait de la restreinte des déformations (MPa)

$f_t(t)$  : La résistance en traction du matériau (MPa)

La contrainte développée correspondante est donnée par l'équation (72) :

$$\sigma_{n+1} = \sigma + \Delta\sigma \quad (72) \quad \text{entre } t_n \text{ et } t_{n+1}$$

$$\Delta\sigma = E(t) \times \Delta\varepsilon \quad (73)$$

$$\Delta\varepsilon(t) = \Delta\varepsilon^e(t) + \Delta\varepsilon^r(t) + \Delta\varepsilon^{fp}(t) + \Delta\varepsilon^{th}(t) \quad (74)$$

Avec

$E(t)$  : Le module de Young (GPa) calculé avec l'équation (11) (Chapitre II, §IV)

$\Delta\varepsilon^e(t)$ ,  $\Delta\varepsilon^r(t)$ ,  $\Delta\varepsilon^{fp}(t)$  et  $\Delta\varepsilon^{th}(t)$  sont les incréments de déformation élastique ( $\mu\text{m/m}$ ), de retrait endogène ( $\mu\text{m/m}$ ), de fluage propre ( $\mu\text{m/m}$ ) et de retrait thermique ( $\mu\text{m/m}$ ).

Plus l'ISF est important, plus le risque de fissuration est élevé. Si l'ISF est supérieur à 1, les contraintes développées dépassent la résistance en traction, ce qui correspond à l'apparition de fissures. L'évolution de l'ISF pour les mortiers étudiés dans cette étude est prédite à l'aide du programme développé par F. Benboudjema (ENS Paris-Saclay) sur Matlab. Les valeurs des différents paramètres utilisés dans le modèle analytique sont synthétisées dans le Tableau 44 et Tableau 45.

Dans un premier temps, la sensibilité à la fissuration est d'abord étudiée en prenant en compte uniquement le retrait endogène (§III.1), puis la capacité de relaxation du matériau via la déformation de fluage propre (§III.2). Dans un second temps, l'impact du comportement thermique est pris en compte, ainsi que la présence d'inclusions rigides de type MgZr.

Tableau 44 : Premier tableau récapitulatif des paramètres utilisés dans le modèle analytique pour MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF

Paramètre numérique		Méthode d'expérimentale	MCEMI	MGEO-avec-NaF	MGEO-sans-NaF
Temps de prise	$t_0$ (Jours)	Essai Vicat	0,188	0,993	0,893
Propriétés mécanique	s	Module de Young statique	0,18	0,16	0,12
	$E_{s,\infty}$ (GPa)		26,55	16,24	15,50
	$\eta_{E_s}$		0,52	0,69	0,50
	$f_{t,\infty}$ (MPa)	Détermination à partir de l'essai de flexion et de l'équation (32)	5,66	3,57	3,58
	$\eta_{f_t}$		0,54	1,16	2,02
Retrait endogène	$\varepsilon_{\infty}^{re}$ ( $\mu\text{m}/\text{m}$ )	Retrait endogène	270,2	263,35	344,64
	$\eta_{\varepsilon^{re}}$		2,53	1,4	2,19
Fluage propre	$t_c$ (Jours)	Fluage propre en compression	9,5	1,7	0,22
	$E_{KV,28}$ (GPa)		55	73	80,24
	$\eta_{E_{KV,28}}$ (GPa.jours)		0,1	0,1	0,1
	$\eta_{\eta_{KV,28}}$ (GPa.jours)		1	1	1
	$\eta_{M,28}$ (GPa.jours)		1764	784	1120
Epaisseur	$e$ (m)	-	0,5	0,5	0,5
Quantité de liant	$N_t$ ( $\text{Kg}/\text{m}^3$ )	-	797,13	760,66	740,37

Tableau 45 : Second tableau récapitulatif des paramètres utilisés dans le modèle analytique pour MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF

Paramètre numérique		Méthode d'expérimentale	MCEMI	MGEO-avec-NaF	MGEO-sans-NaF
Propriétés thermiques	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )		2150	2055	2050
	$C_p$ (J/kg/°K)	Essai via Hot Disk à 28 jours	959,75	1158,52	1155,12
	$K$ (W/m/°K)		1,964	1,816	1,755
	$\alpha_T$ (10 <sup>-6</sup> /°C)	Déformation thermique entre 10 et 30 °C	17,95	19,77	16,44
Chaleur cumulée	$Q_1$ (J/g)	Calorimètre semi-adiabatique	189,90	121,91	113,82
	$Q_2$ (J/g)		164,09	51,78	14,26
	$Q_3$ (J/g)		131,36	121,78	141,27
	$t_1$ (h)		10,88	12,52	13,43
	$t_2$ (h)		7,39	$3 \times 10^{-9}$	40,46
	$t_3$ (h)		0	$1,3 \times 10^{-4}$	1,38
	$dt_1$ (h)		7,95	1,43	1,25
	$dt_2$ (h)		0,99	26,47	11
	$dt_3$ (h)		47,42	4,45	5,30
	$C$ (J/g)	-102,49	-86,8	-61,83	
	$E_a$ (KJ/mol)	Méthode de superposition par voie thermique	43,76	77,43	77,43
Coef. d'échange thermique (condition normal)	$h$ (W/m <sup>2</sup> /°K)	-	17,5	17,5	17,5



### III.1 Impact du retrait endogène sur l'ISF

Dans cette étude, on étudie uniquement l'effet du retrait endogène sur la sensibilité à la fissuration, c'est-à-dire que l'équation (74) contient uniquement les termes suivants :  $\Delta\varepsilon^e(t)$  et  $\Delta\varepsilon^r(t)$ . Les courbes obtenues à partir de ce modèle sont présentées à la Figure 124.

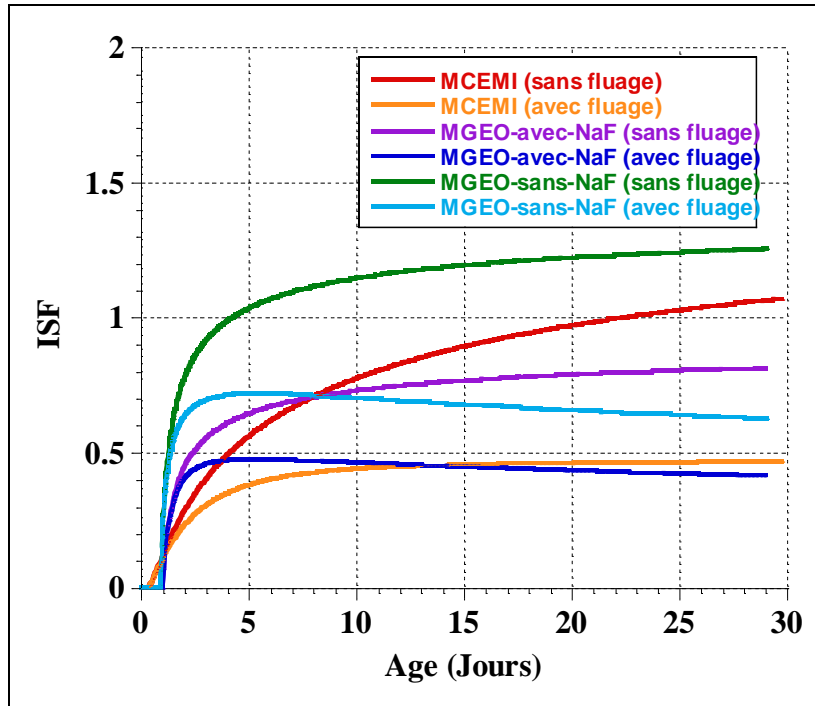


Figure 124 : Evolution de l'ISF dû à la restriction du retrait endogène pour MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF avec et sans prise en compte du fluage

Sur base de la Figure 124, on constate que la courbe de l'ISF induit par le retrait endogène pour les trois compositions augmente au cours de temps. Cependant, cette cinétique est plus rapide pour les compositions de géopolymère. Cela peut être lié à leur faible résistance à la traction (Chapitre III, §V.2.2) et à l'évolution plus rapide de leur retrait endogène au jeune âge (Chapitre IV, §V.6.1). Pour MGEO-avec-NaF, l'ISF évolue rapidement au cours de 20 premiers jours. Ensuite, son évolution ralentit. Notons qu'à partir de 9 jours, la valeur de l'ISF de MGEO-avec-NaF (0,72) devient inférieure à celle de MCEMI (0,74) et l'écart entre les valeurs d'ISF s'accroît au cours du temps. Cela peut s'expliquer par la valeur de module de Young plus faible pour MGEO-avec-NaF (Chapitre III, §V.2.2), ce qui induit une diminution de la contrainte développée du fait de la restriction des déformations. A l'âge de 23 jours, l'ISF de MCEMI est supérieur à 1 alors qu'elle reste inférieure à 1 pour MGEO-avec-NaF. Par conséquent, le risque de fissuration pour MCEMI est supérieur à celui observé pour MGEO-avec-NaF. Par contre, l'ISF du MGEO-sans-NaF évolue très rapidement et est supérieur à 1 dès 5 jours. Ceci est lié à l'évolution de son retrait endogène qui est plus importante (voir chapitre IV - §V.1).

### III.2 Impact du fluage sur l'ISF

Dans cette partie, la capacité de relaxation du matériau est prise en compte via la déformation de fluage (équation (43)) avec l'incrément  $\Delta\varepsilon^{fp}(t)$  dans l'équation 74. Les équations du modèle de fluage sont présentées à l'ANNEXE 9. Elles sont résolues à l'aide de l'outil numérique Matlab. La prise en compte du fluage propre génère une réduction de l'ISF pour

tous les mortiers étudiés (Figure 124). Cette réduction apparaît dès 0,8 jours pour MCEMI, 1,5 jours pour MGEO-avec-NaF et 1 jour pour MGEO-sans-NaF. A 7 jours, MGEO-sans-NaF présente la plus grande valeur de ISF (0,68), tandis que MCEMI la plus faible (0,42). A 28 jours, l'ISF est toujours le plus élevé pour MGEO-sans-NaF (0,59). Par contre, elle est la plus faible pour MGEO-avec-NaF (0,41). C'est à partir de 15 jours que l'ISF de MGEO-avec-NaF devient inférieur à celui de MCEMI. Ce décalage temporel par rapport au cas présenté au §III.1 est dû au comportement du fluage propre du MGEO-avec-NaF qui est plus important que celui du MCEMI permettant une réduction des contraintes internes. Cependant, les valeurs de l'ISF sont inférieures à 1 pour les trois mortiers étudiés. Ainsi, il n'y aucune de risque de fissuration pour ces mortiers en condition endogène.

### III.3 Impact du comportement thermique sur l'ISF

Suite à leurs réactions chimiques de polymérisation et d'hydratation, la température des mortiers n'est pas constante au jeune âge. Ils subissent donc des déformations thermiques (équation (50)) qui sont prises en compte dans l'équation (74) via  $\Delta\varepsilon^{th}$ . Dans cette étude, les simulations numériques sont réalisées sur des éprouvettes d'une épaisseur de 0,5 m. Les échanges thermiques se font par convection. Cette dernière est liée au transfert de chaleur qui se produit entre la surface du matériau et l'environnement extérieur. Le flux de chaleur à la surface du mortier est donné par l'équation (75) :

$$\varphi = h(T_s - T_{ext})^n \quad (75)$$

Avec

$h$  : Le coefficient d'échange thermique (17,5 W/m<sup>2</sup>°K) (Briffaut 2010)

$T_s$  : La température à la surface du mortier (°K)

$T_{ext}$  : La température à l'extérieure ( $T_{ext} = 20 \text{ °C} = 293 \text{ °K}$ )

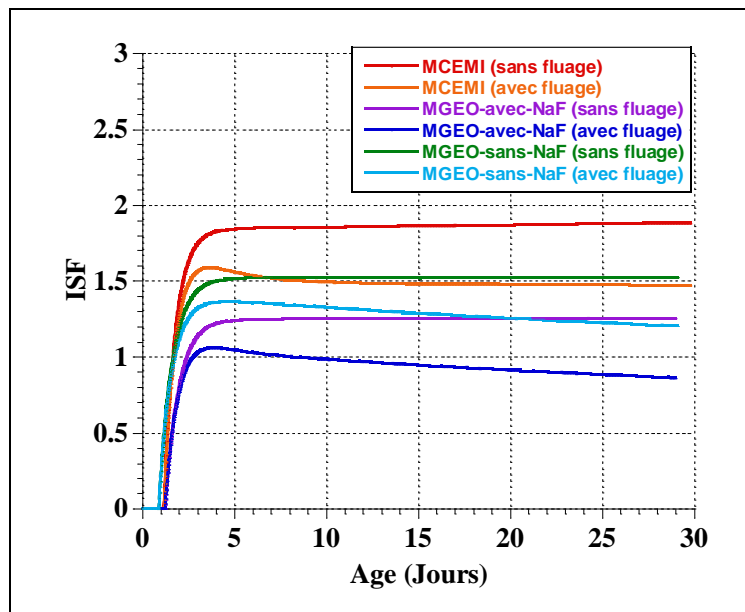


Figure 125 : L'ISF en prenant en compte le comportement thermique de MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF en fonction de l'âge

La prise en compte du comportement thermique impacte grandement l'ISF (Figure 125). Pour les trois mortiers étudiés, ses valeurs sont beaucoup plus élevées que celles obtenues en condition isotherme (§IV.1.1) et toutes supérieures à 1. Ceci est dû au volume de pâte qui est très important pour nos trois matériaux. La prise en compte du fluage (Figure 125) permet de réduire les valeurs de l'ISF, mais elles restent toujours supérieures à 1. Sur base de ces résultats, il y a donc un risque de fissuration. Cependant, cette observation est à relativiser car les conditions aux limites, c'est-à-dire 100% de restriction, sont assez sévères pour le matériau et pas forcément représentative de ses conditions d'emploi. Par exemple, cela n'est pas le cas avec des inclusions (déchets radioactifs) incorporés dans la matrice de géopolymère. De plus, les inclusions métalliques vont impacter les transports thermiques. Ce dernier point est évalué ci-après afin de prendre en compte des conditions aux limites plus proches de notre cas d'étude c'est-à-dire un colis incluant des déchets métalliques de type MgZr.

### III.4 Impact du déchet sur l'ISF

La composition du déchet MgZr est la suivante : Mg = 99,48 % ; Zr = 0,49 % et Mn = 0,016 %. Comme le matériau est composé en majorité de magnésium (Mg), nous faisons l'hypothèse que les propriétés du MgZr sont similaires à celles du magnésium qui sont données dans le Tableau 46. De plus, la fraction de déchets MgZr dans la matrice est assez faible (environ 4 % voir le détail du calcul dans ANNEXE 10).

Tableau 46 : Propriétés du magnésium (Luo et al. 2021)

Propriétés	
$E_d$ (Pa)	$40 \times 10^9$
$C_{p,d}$ (J/Kg/K)	1025
$K_d$ (W/m/K)	418
$\alpha_{T,d}$ ( $1 \times 10^{-6}/^\circ\text{K}$ )	25,2
$\rho_d$ (Kg/m <sup>3</sup> )	1738

La prise en compte des effets du déchet sur l'ISF se fait en deux étapes via un calcul élastique dans un premier temps, puis un calcul viscoélastique dans un second temps.

#### III.4.1 Comportement thermoélastique avec retrait endogène

Le modèle analytique utilisé pour calculer l'ISF avec la prise en compte des déchets dans le cas d'un comportement thermoélastique avec prise en compte du retrait endogène est un modèle rhéologique parallèle dont les principales équations sont données à l'annexe 8. Le liant présente des déformations élastique, thermique et de retrait, tandis que le déchet présente uniquement des déformations élastique et thermique. On en déduit les variations de contraintes dans la matrice (équation (77)) et dans le déchet (équation (78)) à partir de l'équation d'équilibre (équation (76)).

$$f_g \dot{\sigma}_m + f_d \dot{\sigma}_d = 0 \quad (76)$$

$$\dot{\sigma}_m = \frac{E_m}{E} E_d f_d \left[ (\alpha_{T,d} - \alpha_{T,m}) \dot{T} - \dot{\epsilon}_{re} \right] \quad (77)$$

$$\dot{\sigma}_d = \frac{E_d}{E} E_m f_m \left[ (\alpha_{T,m} - \alpha_{T,d}) \dot{T} + \dot{\epsilon}_{re} \right] \quad (78)$$

$$E = (1 - f_d) E_g + f_d E_d \quad (79)$$

Avec

$f_d$  : La fraction surfacique de déchets (-)

$f_m = 1 - f_d$  : La fraction surfacique de la matrice (-)

$E_m$  et  $E_d$  : Les modules de Young de la matrice et des déchets (GPa)

$E$  : Le module de Young du matériau homogénéisé (GPa)

$\alpha_{T,m}$  et  $\alpha_{T,d}$  : Le coefficient de dilatation de la matrice et des déchets (1/°C)

La présence de déchets dans la matrice va également affecter d'autres paramètres : masse volumique (équation (80)), capacité calorifique (équation (81)), conductivité thermique (équation (82)). Ces propriétés pour le matériau homogénéisé sont données ci-dessous :

$$\rho_{m-d} = \rho_m (1 - f_d) + \rho_d f_d \quad (80)$$

$$C_{P,m-d} = C_{P,m} (1 - f_d) + C_{P,d} f_d \quad (81)$$

$$K_{m-d} = K_m (1 - f_d) + K_d f_d \quad (82)$$

$$N_l = N_t (1 - f_d) \quad (83)$$

Avec

$\rho_{m-d}$  : La masse volumique apparente du matériau homogénéisé (kg/m<sup>3</sup>)

$C_{P,m-d}$  : La capacité calorifique du matériau homogénéisé (J/kg.°K)

$K_{m-d}$  : La conductivité thermique du matériau homogénéisé (W/m.°K)

$N_l$  : La quantité de liant dans le colis pour le matériau homogénéisé (kg/m<sup>3</sup>)

$N_t$  : La quantité de liant total dans le colis sans déchet (kg/m<sup>3</sup>) (Voir Tableau 44)

*Remarque* : le liant est défini dans cette étude comme étant le ciment ou le métakaolin avec la partie solide de la solution d'activation.

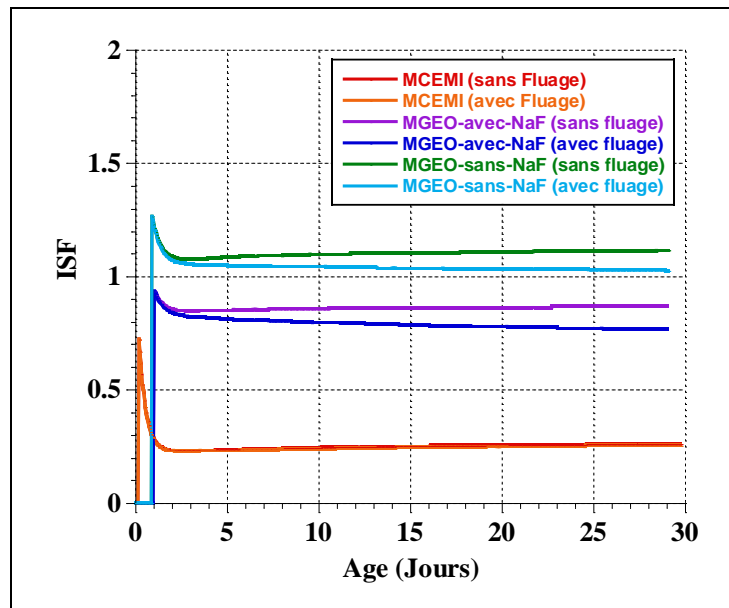


Figure 126 : L'ISF lié au comportement thermique avec la prise en compte des déchets avec/sans effet de fluage pour MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF en fonction de l'âge

L'évolution de l'ISF pour un comportement thermoélastique avec prise en compte du retrait endogène et en présence de déchets est présentée à la Figure 126 pour les trois compositions étudiées. Les valeurs de l'ISF de MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF sont réduites en présence de déchets (Figure 126). Par exemple, à 7 jours, les valeurs de l'ISF de MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF vaut respectivement 0,24, 0,85 et 1,09. Par contre, on constate que les courbes de l'ISF pour les trois compositions présentent un pic important à l'âge de 4,75 heures pour MCEMI, 25 heures pour MGEO-avec-NaF et 22 heures pour MGEO-sans-NaF, âges proches des temps de fin de prise. Ces pics correspondent à l'expansion des déchets due à la chaleur d'hydratation/géopolymérisation du liant. A l'exception de MGEO-sans-NaF, l'ISF est inférieur à 1 au-delà du 1<sup>er</sup> pic. Il n'y a donc pas de risque de fissuration pour MGEO-avec-NaF et MCEMI. La présence de déchets a donc un effet positif suite à leur comportement thermique permettant de réduire la montée en température au cœur du colis. La différence de comportement observée pour MGEO-sans-NaF peut partiellement s'expliquer par l'évolution de son retrait endogène qui est plus rapide et son amplitude plus importante (voir chapitre IV - §V.1), ainsi que par son plus faible du coefficient de dilatation (Chapitre V-§V.4), ce qui accroît la différence de comportement entre le déchet et sa matrice d'enrobage lors des variations de température.

### III.4.2 Comportement thermo-viscoélastique

Dans cette partie, la capacité de relaxation du matériau est prise en compte via la déformation de fluage qui est prise en compte dans les simulations analytiques via l'utilisation d'un amortisseur. La détermination de la contrainte moyenne dans la matrice ( $\sigma_m$ ) est présentée à l'ANNEXE 10. Les équations du problème de retrait restreint sont résolues à l'aide de l'outil numérique Matlab. L'évolution de l'ISF pour un comportement thermo-viscoélastique avec prise en compte du retrait endogène et en présence de déchets pour les trois mortiers est également présentée à la Figure 126. Il apparaît que la prise en compte du fluage propre génère une réduction de l'ISF pour les trois compositions de mortier. Cette réduction est

nettement plus importante pour les géopolymères (Figure 124). Pour illustration, à 7 jours, les valeurs de l'ISF diminuent de 0,24 à 0,23 pour MCEMI, de 0,85 à 0,8 pour MGEO-avec-NaF et de 1,06 à 0,99 pour MGEO-sans-NaF. Et à 28 jours, les valeurs de l'ISF varient de 0,26 à 0,25, de 0,86 à 0,76 et de 1,04 à 0,97 respectivement pour MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF. Cependant, la valeur de ISF du MGEO-sans-NaF reste toujours supérieure à 1 au cours de trois premiers jours. Ainsi, il y a un risque de fissuration pour MGEO-sans-NaF qui peut être lié à son évolution de retrait endogène plus importante et à son coefficient de dilatation est plus faible - ce qui induit des gradients de déformation plus importants entre le déchet et la matrice.

## IV. Étude expérimentale de la sensibilité à la fissuration

L'essai à l'anneau, est utilisé dans cette étude pour estimer l'âge de fissuration des mortiers étudiés, car il présente l'avantage d'être économique et simple à réaliser par rapport à d'autres essais présentés à la partie bibliographique (§II). La méthode expérimentale et les résultats expérimentaux de l'essai à l'anneau sont décrits ci-après.

### IV.1.1 Méthode expérimentale

Le dispositif d'essai à l'anneau (Figure 127) est constitué d'un anneau en acier ( $E_{acier} = 207$  GPa (ASTM, 2006)) avec un rayon intérieur  $R_1$  de 100 mm et un rayon extérieur  $R_2$  de 125 mm. L'anneau en mortier d'une épaisseur de 40 mm est coulé autour de l'anneau en acier. Les éprouvettes sont démoulées après de 24 h et emballées avec deux couches de papier d'aluminium adhésives pour assurer une cure en condition endogène. Les trois jauges de déformation qui sont reliées à un système d'acquisition, sont montées à mi-hauteur de la surface intérieure de l'anneau d'acier pour mesurer sa déformation. La température ambiante autour de l'anneau est mesurée à l'aide d'un thermocouple.

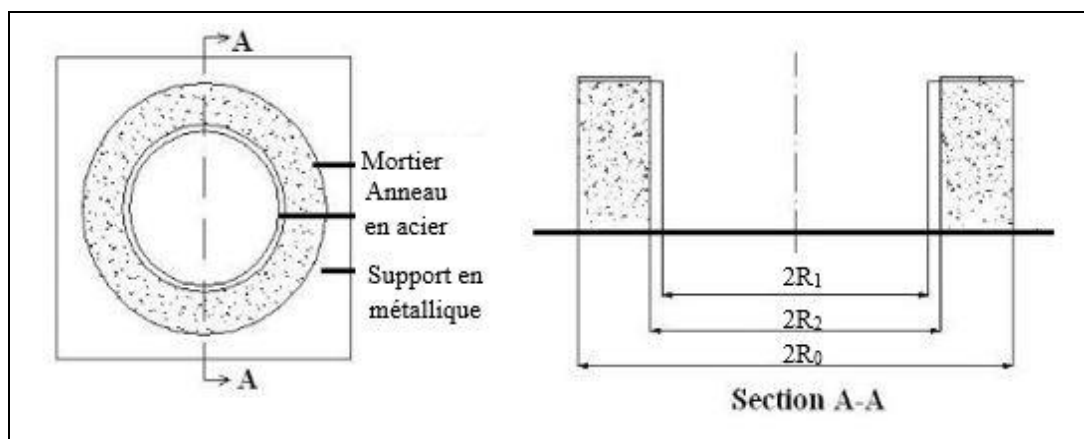


Figure 127 : Schéma de l'anneau en acier et en mortier

Vu que le matériau à base de géopolymère est très sensible au séchage, un film PVC recouvre également l'ensemble de l'anneau et une solution saline ( $K_2SO_4$ ) a été mise au centre de l'anneau d'acier (Figure 128) pour assurer une humidité relative proche de 100 % à proximité de l'anneau. De plus, deux éprouvettes cylindriques ( $\phi 5 \times 10$  cm) ont été conservées à côté de l'anneau dans les mêmes conditions afin de vérifier la perte de masse de l'anneau de mortier de manière indirecte.

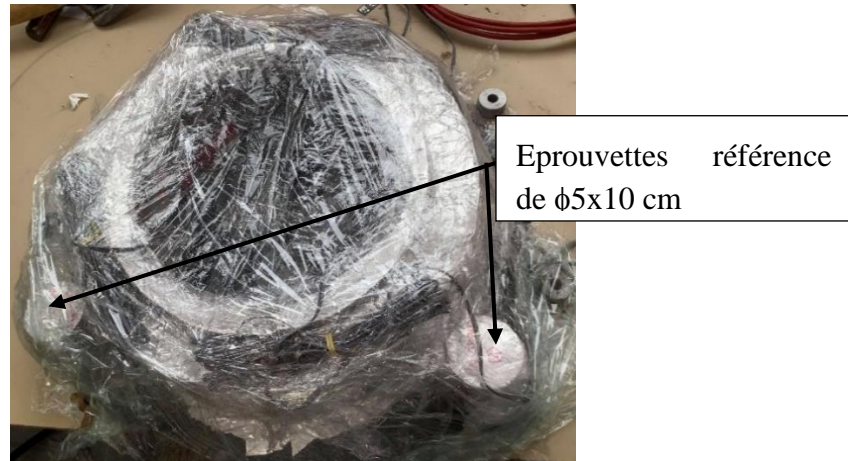


Figure 128 : Essai à l'anneau couvert d'un film en PVC avec la solution saline, ainsi que les deux éprouvettes cylindriques ( $\phi 5 \times 10$  cm) pour vérifier la perte de masse

En mesurant la déformation de l'anneau en acier, il est donc possible de calculer la contrainte de traction se développant dans le mortier à proximité des jauges de déformation. Les contraintes de traction correspondantes seront déterminées par l'équation (84):

$$\sigma(t) = E\varepsilon(t) \quad (84)$$

$$E = E_{acier} \left[ \frac{R_1^2 - R_2^2}{(1 + \nu_a)R_2^2 + (1 - \nu_a)R_1^2} \right] \left[ \frac{R_2^2}{R_1^2} \right] \left[ \frac{R_1^2 + R_2^2}{R_0^2 - R_1^2} \right] \quad (85) \quad (\text{Hossain et Weiss 2004})$$

Avec

$E$  : Le module élastique de l'anneau en mortier dépendant de la géométrie des anneaux en acier et en mortier, et des propriétés élastiques de l'anneau en acier (GPa)

$E_{acier}$  : La rigidité de l'anneau en acier (207 GPa) (ASTM, 2006)

$R_0$  : Le rayon externe de l'anneau en mortier (165 mm)

$R_1$  : Le rayon interne de l'anneau en acier (100 mm)

$R_2$  : Le rayon externe de l'anneau en acier (125 mm)

$\nu_a$  : Le coefficient de poisson de l'anneau en acier (0,3)

$\varepsilon$  : La déformation moyenne sur base de la mesure faite par les 3 jauges ( $\mu\text{m}/\text{m}$ )

**-Degré de restriction**

Le degré de restriction de l'essai à l'anneau a été calculé à l'aide de l'équation (87) :

$$\varepsilon(t) = (100 - R_j(t))\varepsilon^{re}(t) \quad (86) \quad (\text{Benboudjema et Darquennes 2015})$$

$$\rightarrow R_j(t) = 100 - \frac{\varepsilon(t)}{\varepsilon^{re}(t)} \quad (87)$$

Avec

$\varepsilon(t)$  : La déformation de retrait restreint mesurée au cours de l'essai à l'anneau ( $\mu\text{m/m}$ )

$R_j(t)$  : Le degré de restriction (%)

$\varepsilon^{re}(t)$  : La déformation de retrait endogène en condition libre ( $\mu\text{m/m}$ ) (Chapitre III, §V.1)

**IV.1.2 Résultats expérimentaux**

La Figure 129 montre les résultats de la déformation moyenne via les déformations mesurées par les trois jauges pour le MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF.

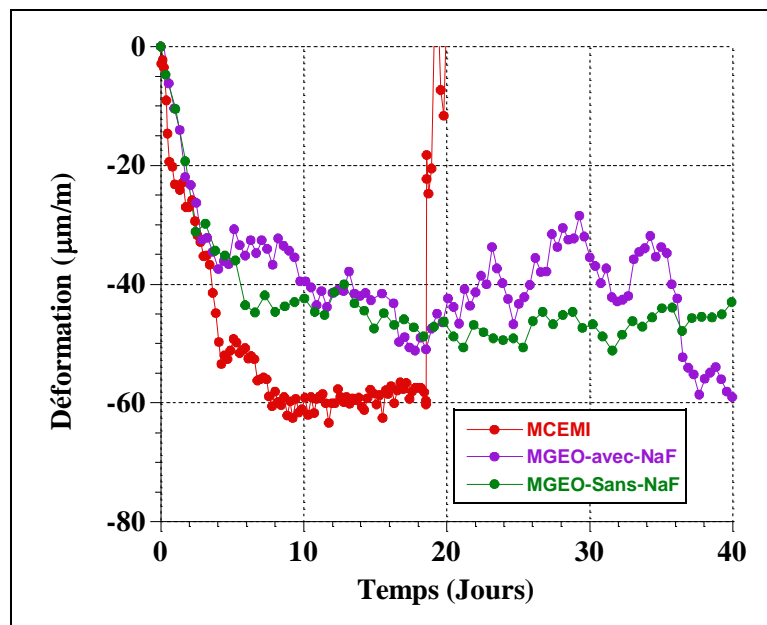


Figure 129 : Les évolutions de la déformation moyenne mesurée par les trois jauges en fonction du temps pour MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF

On remarque que l'évolution de la déformation du MCEMI est plus importante que celle du MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF à partir de 4 jours. Ainsi, les contraintes en traction calculées à partir de l'équation (84) sont également plus importantes pour le MCEMI (Figure 130). A titre d'exemple, MGEO-avec-NaF développe une contrainte en traction d'environ 4 MPa contre 7 MPa aux 7<sup>èmes</sup> premiers jours pour MCEMI. Cette différence de comportement pourrait être due au plus faible module élastique et à la capacité du fluage plus élevée du MGEO-avec-NaF par rapport à MCEMI. Notons que ces contraintes calculées à partir de l'équation (84) sont surestimées puisque le comportement visqueux (fluage) du matériau n'est pas pris en compte. Or, ce dernier permet de réduire les contraintes (Hossain et Weiss 2004). D'autre part, on constate que la fissuration -correspondant à la chute de contrainte de



traction- de MCEMI apparaît vers 19 jours, alors qu'aucune fissure n'est observée pour MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF au-delà de 30 jours. Ainsi, la sensibilité à la fissuration de MGEO est plus faible que celle de mortier référence. Ceci est en accord avec les résultats obtenus via la modélisation analytique (Figure 124 et Figure 125). Selon les Figure 129 et Figure 130, on constate que les évolutions de déformation et de contrainte de MGEO-sans-NaF présentent des comportements similaires à celles de MGEO-avec-NaF. Ainsi, l'ajout de NaF dans le géopolymère n'influence pas de manière significative le risque de fissuration du géopolymère. Ceci est en contradiction avec les résultats obtenus via la modélisation analytique (Figure 124 et Figure 125) qui ont montré que le MGEO-sans-NaF présente un risque de fissuration plus important que celui de MGEO-avec-NaF suite à l'évolution du retrait endogène plus importante pour MGEO-sans-NaF. Il est tout de même important de rappeler la grande influence du séchage parasite sur le comportement de ces géopolymères, qui peut accroître leur sensibilité à la fissuration.

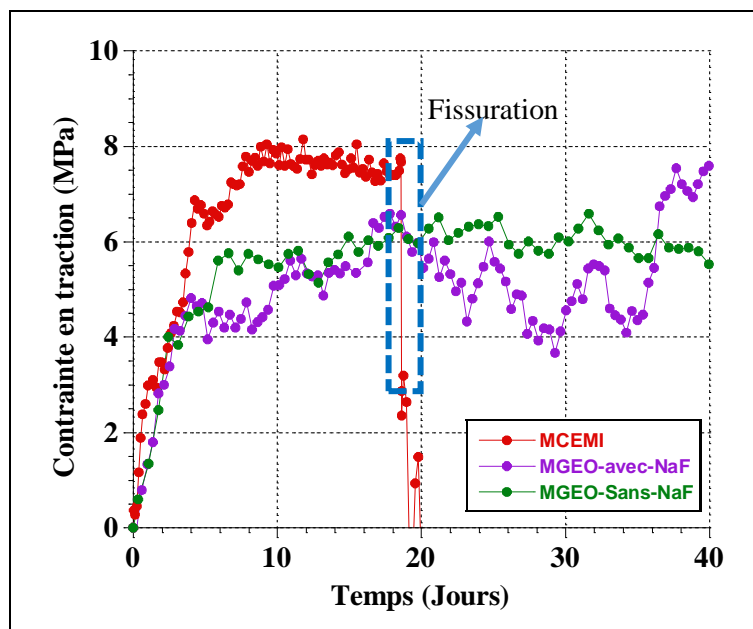


Figure 130 : Les évolutions de la contrainte en traction en fonction du temps pour MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF

#### *-Degré de restriction*

Déterminée à l'aide de l'équation (87), l'évolution du degré de restriction pour les trois compositions est présentée à la Figure 131. On constate que le degré de restriction de MCEMI est inférieur à celui de MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF au cours des 13 premiers jours. Par contre, son degré de restriction continue d'augmenter jusqu'à 100 % à l'âge de 19 jours qui correspond au moment de l'apparition de la fissuration. Tandis que pour les géopolymères, leur évolution du degré de restriction est quasi-constante avec une valeur égale à environ 85 %.

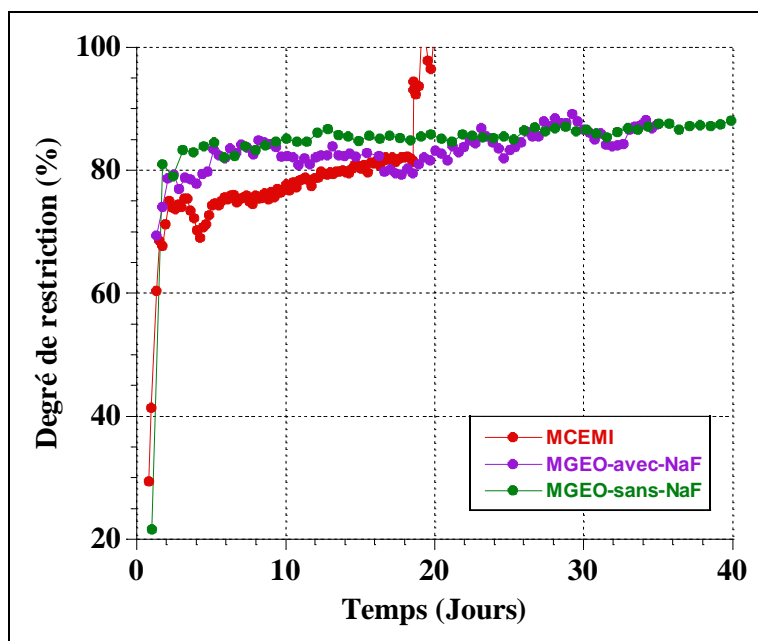


Figure 131 : Les évolutions du degré de restriction en fonction du temps pour MCEMI, MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF

## V. Synthèse et conclusion

Dans cette partie, la sensibilité à la fissuration des mortiers a été étudiée via l'évolution de l'indice de sensibilité à la fissuration (ISF) (approche numérique) et via un essai de retrait restreint (approche expérimentale). Pour l'évaluation de l'ISF, quatre cas d'études ont été investigués. Le premier prenant en compte uniquement l'effet du retrait endogène montre que la cinétique de l'ISF évolue plus rapidement pour les géopolymères suite à l'évolution rapide de leur retrait endogène au jeune âge. Cependant, l'ISF du MGEO-avec-NaF devient inférieur à celui du MCEMI à partir de 9 jours et reste inférieur à 1, tandis que l'ISF de MCEMI devient supérieur à 1 à partir de 23 jours. En condition endogène, MGEO-avec-NaF ne présente donc pas de risque de fissuration. Cela n'est pas le cas pour MGEO-sans-NaF dont la valeur de l'ISF est supérieure à 1 dès le 5<sup>ème</sup> jour. Cette différence de comportement est liée à l'évolution de son retrait endogène. Dans le deuxième cas d'étude, l'impact de fluage propre est pris en compte ce qui réduit les valeurs de l'ISF pour les trois compositions. Dans ce cas, elles sont inférieures à 1. Il n'y donc aucun risque de fissuration pour les trois mortiers en condition endogène lorsque leur capacité de relaxation est prise en compte. Dans le troisième cas d'étude, les effets du comportement thermique ont été ajoutés. Il en résulte un accroissement de l'ISF pour toutes les compositions qui devient supérieur à 1, même avec prise en compte du fluage propre. Ainsi, il y a un risque de fissure en prenant en compte le comportement thermique. Cependant, ce risque est plus faible pour la composition MGEO-avec-NaF. Pour se rapprocher de conditions aux limites plus proches de l'application visée – un colis dans lequel les déchets de MgZr sont enrobés d'une matrice, la présence de déchets a été prise en compte. Leur présence permet de réduire les valeurs de l'ISF pour les trois compositions grâce à la réduction du degré de restriction, aux échanges thermiques entre la matrice et le déchet et à la réduction du volume de pâte. Sur base de ce dernier cas d'étude, MCEMI et MGEO-avec-NaF ne présentent pas de risque de fissuration, ce qui n'est pas le

cas pour MGEO-sans-NaF. Ce comportement est lié à l'évolution de son retrait endogène plus important et son coefficient de dilatation nettement plus faible que celui du déchet MgZr. Les résultats expérimentaux ont confirmé la plus grande sensibilité à la fissuration du MCEMI en condition endogène. En effet, aucune fissuration n'a été observée pour les compositions de géopolymère, alors que la composition MCEMI fissure à 19 jours. Dans cette étude expérimentale, l'ajout de NaF dans le géopolymère n'a pas d'influence significative sur le risque de fissuration. Il faut noter que cette différence entre résultats expérimentaux et simulations analytiques peut s'expliquer par deux paramètres : l'évolution du retrait endogène et le coefficient de dilatation, ce qui induit des gradients de déformation plus importants entre le déchet et la matrice

## Chapitre VII : Conclusions et Perspectives

### I. Conclusions générales

Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire de thèse de doctorat portent principalement sur le comportement d'un mortier de géopolymère à base de métakaolin utilisé comme matériau d'enrobage de déchets nucléaires de type MgZr. Le principal objectif de ces travaux est d'étudier expérimentalement et numériquement la sensibilité à fissuration du géopolymère contenant un inhibiteur de corrosion de type NaF. Nous nous sommes également intéressés aux propriétés du géopolymère sans inhibiteur de corrosion afin d'évaluer son impact sur les différentes propriétés du matériau en lien avec sa sensibilité à la fissuration lorsque ses déformations différées sont restreintes. Le comportement de ces deux géopolymères sont comparés à celui d'un mortier à base de ciment Portland afin de valider notre démarche expérimentale et numérique, mais également de mettre en avant certaines particularités du comportement des géopolymères. La majorité des essais a été réalisée en condition endogène à la température de 20°C, et complétée par des essais à des températures de cure de 10 et 30 °C, tels que la détermination de l'énergie d'activation apparente et le coefficient de dilation thermique.

Afin de répondre à ces objectifs, la démarche globale adoptée se compose de cinq étapes constituant chacune un chapitre de ce mémoire. Les points les plus importants sont résumés ci-après :

1. **Hydratation et géopolymérisation** (Chapitre I) : Cette étude a mis en évidence que le mortier de géopolymère étudié se caractérise par un faible dégagement de chaleur et donc une faible chaleur cumulée par rapport à un mortier à base de ciment Portland. Cela est un point positif pour limiter le retrait thermique. De plus, le NaF dans le géopolymère n'a pas d'influence sur la chaleur cumulée du géopolymère. Cependant, le temps de prise du mortier de géopolymère est plus important, et cette différence s'accroît en présence de l'inhibiteur de NaF. De plus, l'avancement des réactions chimiques du mortier de géopolymère évolue rapidement au jeune âge (< 3 jours) et ralentit à long terme.
2. **Porosité et propriétés mécaniques** (Chapitre II) : Les résultats de perméabilité montrent que la perméabilité à l'état réel des mortiers de géopolymère est plus faible. Par contre, à l'état sec, leur perméabilité est plus importante que celle d'un mortier à base d'un ciment Portland, ce qui peut s'expliquer par leur porosité plus élevée. De plus, leur taille moyenne des pores est plus grande à l'échelle mésoscopique. Sa résistance mécanique évolue rapidement au cours des premiers jours et sa résistance en traction est plus faible que celle du mortier à base de ciment classique. Ce dernier point est négatif par rapport à leur sensibilité à la fissuration. Par contre, son module de Young est plus faible ce qui est positif pour limiter la fissuration par retrait empêché. La prédiction de l'évolution de ces propriétés mécaniques dans le modèle analytique est faite à l'aide d'équations provenant de l'EC2. L'ajout de l'inhibiteur de corrosion NaF dans le géopolymère n'a pas d'influence significative sur ses propriétés mécaniques à l'échelle macroscopique, ce qui peut s'expliquer en partie par la faible quantité de NaF ajoutée. Toutefois, le NaF peut influencer la porosité et donc la microstructure du géopolymère car le module de Young dynamique basé sur la mesure de la vitesse de propagation est moins important pour le géopolymère sans NaF. En effet, le NaF se présente

probablement sous la forme d'un produit cristallisé dans les pores, en réduisant donc le volume et la taille.

3. **Déformations de retrait endogène et du fluage propre** (Chapitre III) : Le retrait endogène de géopolymère évolue rapidement au jeune âge, en particulier au cours de 8<sup>ers</sup> jours. A partir de 20 jours, sa cinétique devient faible et sa valeur est moins importante que celle d'un mortier à base d'un ciment Portland. Etant donné que l'humidité relative interne des géopolymères reste élevée (>90%) au cours du processus, le retrait endogène des géopolymères est donc fortement lié au processus de polymérisation, plutôt qu'à l'effet des dépressions capillaires. L'absence de NaF dans le géopolymère induit un retrait endogène un peu plus important à 28 jours – cependant ce résultat a pu être affecté par un léger séchage parasite (perte de masse <0,5%). En effet, les mortiers de géopolymère sont nettement plus sensibles au séchage que les mortiers à base de ciment Portland : une faible perte de masse génère un retrait de dessiccation non négligeable. Le fluage spécifique du géopolymère est également plus important. Cela signifie que la capacité de relaxer les contraintes internes du mortier de géopolymère est plus élevée que celle d'un mortier à base d'un ciment Portland. L'absence de NaF réduit le fluage spécifique au jeune âge (chargement à 5 jours). Ces résultats portant sur le retrait endogène et le fluage propre du géopolymère avec inhibiteur de corrosion sont intéressants pour limiter la sensibilité à la fissuration du matériau lorsque ses déformations différées sont restreintes. Les évolutions de retrait endogène et du fluage propre sont respectivement prédites dans le modèle analytique à l'aide d'une équation de l'EC2 et du modèle de Burger.
4. **Propriétés thermiques** (Chapitre IV) : Les propriétés thermiques telles que la conductivité thermique, la capacité calorifique, l'énergie d'activation apparente ainsi que le coefficient de dilatation ont été déterminées expérimentalement afin d'évaluer la déformation thermique. Les résultats ont montré que la conductivité thermique et la diffusivité thermique du mortier de géopolymère sont plus faibles que celles du mortier à base de ciment Portland. Cela signifie que le mortier de géopolymère est plus isolant. Une plus grande capacité calorifique a été trouvée pour le mortier de géopolymère vu que sa teneur en eau libre est plus grande. De plus, il apparaît que la présence du NaF n'affecte pas ces propriétés thermiques. L'évolution de la chaleur cumulée calculée sur base des valeurs de capacité thermique mesurée est prédite à l'aide de modèle multi-logistic dans le modèle analytique. L'énergie d'activation (77,43 kJ/mol) et le coefficient de dilatation ( $19,77 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ) du mortier de géopolymère sont plus importants que ceux du mortier à base de ciment Portland.
5. **Sensibilité à la fissuration** (Chapitre V) : Après avoir étudié les propriétés des matériaux affectant leur sensibilité à la fissuration de manière découplée, elles sont combinées à l'aide d'une modélisation analytique via l'Indice de Sensibilité à la Fissuration (ISF) pour une restriction de 100% et d'un essai expérimental de retrait restreint via l'essai à l'anneau avec une restriction partielle. L'évolution de l'ISF montre que le géopolymère ne présente pas de risque de fissuration en condition endogène et en l'absence d'inclusions rigides. Ce résultat a été confirmé par l'essai à l'anneau. Par contre, le mortier à base de ciment Portland a fissuré à 19 jours. Cette plus grande sensibilité à la fissuration du mortier à base de ciment Portland est également observée lors des simulations de l'ISF en prenant en compte son comportement thermique et viscoélastique. Le risque de fissuration croît également pour les géopolymères lorsque

les variations de température sont prises en compte. Cependant, la présence des déchets permet de réduire la valeur de l'ISF des mortiers de géopolymère et à base de ciment Portland, car les déchets MgZr ont un impact sur le transport thermique et réduisent le degré de restriction suite à la réduction du volume de pâte. Ainsi, les valeurs de l'ISF du géopolymère avec inhibiteur de corrosion et à base de ciment Portland sont inférieures à 1 dans ce cas d'étude, ce qui indique qu'il n'y a aucun un risque de fissuration. Par contre, l'ISF du géopolymère sans NaF est toujours supérieur à 1 suite à son retrait endogène plus important et à son plus faible coefficient de dilatation. Cette différence de comportement par rapport à la sensibilité à la fissuration n'a pas été observée lors des essais à l'anneau. Ceci pourrait être dû à deux paramètres : l'évolution du retrait endogène et le coefficient de dilatation, ce qui induit des gradients de déformation plus importants entre le déchet et la matrice

## II. Perspectives

Sur la base des travaux de recherche menés dans cette thèse de doctorat et des résultats obtenus, il serait intéressant de réaliser quelques études complémentaires pour approfondir l'interprétation de certains résultats.

### II.1 Comportement à court terme

Pour mieux appréhender les mécanismes pilotant le retrait endogène et le fluage propre, il serait intéressant de mieux quantifier le degré de géopolymérisation à court terme et la distribution porale. En effet, le degré d'avancement de la réaction du géopolymère dans ce travail a été déterminé à partir du calorimètre isotherme, de la calorimètre semi-adiabatique, de la teneur en eau liée (ATG) et de la dissolution sélective. Or, les évolutions du degré d'avancement de la réaction du géopolymère obtenues par ces techniques ont montré des limites. Par exemple, le degré basé sur les essais calorimétriques atteint rapidement sa valeur maximale et donne donc des informations uniquement à court terme lorsque l'avancement des réactions de géopolymérisation se caractérise par un dégagement de chaleur suffisamment élevé. De plus, la mesure basée sur la teneur en eau chimiquement liée n'est pas la plus adaptée avec le géopolymère vu que l'eau joue principalement le rôle d'un milieu support pour les réactions chimiques. Il serait donc intéressant d'envisager d'autres méthodes d'évaluation pour déterminer le degré de géopolymérisation, telle que la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN). Cette méthode nous permettrait de mieux comprendre les mécanismes pilotant la formation de ce type de matériau car elle se base sur le suivi de la spéciation du silicium par RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  et  $^{27}\text{Al}$  des géopolymères. Il serait également intéressant de connaître la distribution des pores sur une plus grande gamme de tailles de pores, en utilisant une technique telle que la porosimétrie au mercure. Cependant, la mise en œuvre et l'interprétation de ces essais devra prendre en compte la très grande sensibilité de ces matériaux au séchage et l'impact de celui-ci sur la géopolymérisation.

### II.2 Comportement à long terme

Le géopolymère étudié doit être utilisé en tant que matrice d'enrobage de déchets nucléaires de type MgZr. La connaissance du comportement du MgZr à la corrosion dans le géopolymère est donc nécessaire pour déterminer le risque de fissuration du géopolymère à long terme. Cela peut se faire via l'incorporation d'une déformation supplémentaire, la déformation de corrosion, dans le modèle analytique de ISF.

## Références bibliographiques

- Acker, Paul. 1998. « Prise et durcissement des bétons ». Techniques de l'Ingénieur, C 2 235, <https://www-techniques-ingenieur-fr.rproxy.insa-rennes.fr/base-documentaire/42221210-les-betons-dans-la-construction/download/c2235/prise-et-durcissement-des-betons.html>.
- Alonso, Santiago, et Angel Palomo. 2001. « Calorimetric Study of Alkaline Activation of Calcium Hydroxide–Metakaolin Solid Mixtures ». *Cement and Concrete Research* 31 (1): 25-30. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00435-X](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00435-X).
- Alrifai, Amjad, Salima Aggoun, Abdelkader Kadri, Said Kenai, et El-hadj Kadri. 2013. « Paste and Mortar Studies on the Influence of Mix Design Parameters on Autogenous Shrinkage of Self-Compacting Concrete ». *Construction and Building Materials* 47 (octobre): 969-76. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.05.024>.
- Amira, BOUKEZZOULA. 2014. « Contribution à la modélisation du fluage des bétons << Application au béton Autoplaçant >> », 239.
- Arellano-Aguilar, Raúl, Oswaldo Burciaga-Díaz, Alexander Gorokhovskiy, et José Iván Escalante-García. 2014. « Geopolymer Mortars Based on a Low Grade Metakaolin: Effects of the Chemical Composition, Temperature and Aggregate:Binder Ratio ». *Construction and Building Materials* 50 (janvier): 642-48. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.10.023>.
- ASTM C 191-01. s. d. « ASTM C 191-01 ». Consulté le 21 octobre 2022. [https://www.academia.edu/10500377/ASTM\\_C\\_191\\_01](https://www.academia.edu/10500377/ASTM_C_191_01).
- ASTM C1679. 2017. « ASTM C1679 : Standard Practice for Measuring Hydration Kinetics of Hydraulic Cementitious Mixtures Using Isothermal Calorimetry ». *ASTM International*.
- ASTM C1702. 2017. « Standard Test Method for Measurement of Heat of Hydration of Hydraulic Cementitious Materials Using Isothermal Conduction Calorimetry ». *ASTM International*.
- ASTM International. 2006. « ASTM International - ASTM C1579-06 - Standard Test Method for Evaluating Plastic Shrinkage Cracking of Restrained Fiber Reinforced Concrete (Using a Steel Form Insert) | Engineering360 ». ASTM International. <https://standards.globalspec.com/std/3824162/ASTM%20C1579-06>.
- Atrushi, Dawood S. 2003. « Tensile and Compressive Creep of Early Age Concrete: Testing and Modelling », no 3377: 333.
- Aupoil, Julien. 2019. « Etude des mécanismes de dissolution/polycondensation lors de la géopolymérisation : réactivité du métakaolin et influence de la solution d'activation ». Theses, Université Paris sciences et lettres. <https://pastel.archives-ouvertes.fr/tel-02863870>.
- Bakharev, T. 2005. « Durability of Geopolymer Materials in Sodium and Magnesium Sulfate Solutions ». *Cement and Concrete Research* 35 (6): 1233-46. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.09.002>.

- Banthia, N., M. Azzabi, et M. Pigeon. 1993. « Restrained Shrinkage Cracking in Fibre-Reinforced Cementitious Composites ». *Materials and Structures* 26 (7): 405-13. <https://doi.org/10.1007/BF02472941>.
- Barbosa, Valeria F.F, Kenneth J.D MacKenzie, et Clelio Thaumaturgo. 2000. « Synthesis and Characterisation of Materials Based on Inorganic Polymers of Alumina and Silica: Sodium Polysialate Polymers ». *International Journal of Inorganic Materials* 2 (4): 309-17. [https://doi.org/10.1016/S1466-6049\(00\)00041-6](https://doi.org/10.1016/S1466-6049(00)00041-6).
- Baron, J, et J-P Ollivier. 1992. *La durabilité des bétons*. Paris: Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.
- Barrett, Elliott P., Leslie G. Joyner, et Paul P. Halenda. 1951. « The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms ».
- Bažant, Z., A. Hauggaard, S. Baweja, et F. Ulm. 1997. « Microprestress-Solidification Theory for Concrete Creep. I: Aging and Drying Effects ». [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9399\(1997\)123:11\(1188\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9399(1997)123:11(1188)).
- Benavent, Virginie. 2016. « Caractérisation de la porosité des géopolymères : évolution temporelle et étude de l'eau confinée ». These de doctorat, Montpellier. <http://www.theses.fr/2016MONT012>.
- Benboudjema, F., et J. M. Torrenti. 2008. « Early-Age Behaviour of Concrete Nuclear Containments ». *Nuclear Engineering and Design* 238 (10): 2495-2506. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2008.04.009>.
- Benboudjema, Farid. 2002. « Modélisation des déformations différées du béton sous sollicitations biaxiales. Application aux enceintes de confinement de bâtiments reacteurs des centrales nucléaire». Phdthesis, Université de Marne la Vallée. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00006945>.
- Benboudjema, Farid, et Aveline Darquennes. 2015. « Fissuration par retrait gêné dans les ouvrages en béton armé ». *Vieillessement, pathologies et réhabilitation du bâtiment*, août. <https://doi.org/10.51257/a-v1-c2255>.
- Bentur, A., et K. Kovler. 2003. « Evaluation of Early Age Cracking Characteristics in Cementitious Systems ». *Materials and Structures* 36 (3): 183-90. <https://doi.org/10.1007/BF02479556>.
- Bentz, D. P. 2007. « Transient Plane Source Measurements of the Thermal Properties of Hydrating Cement Pastes ». *Materials and Structures* 10 (40): 1073-80. <https://doi.org/10.1617/s11527-006-9206-9>.
- Bjøntegaard, Ø., et E. J. Sellevold. 2001. « Interaction between Thermal Dilation and Autogenous Deformation in High Performance Concrete ». *Materials and Structures* 34 (5): 266-72. <https://doi.org/10.1007/BF02482205>.
- Bjøntegaard, Øyvind. 2011. « Basis for and practical approaches to stress calculations and crack risk estimation in hardening concrete structures ». *State of the art FA3 technic performance. SP 3.1 Crack free concrete structures*. <https://9pdf.net/document/zpvn90k0-practical-approaches-calculations-estimation-structures-technical-performance-structures.html>.



- Boher, Cédric, Isabelle Martin, Sylvie Lorente, et Fabien Frizon. 2014. « Experimental Investigation of Gas Diffusion through Monomodal Materials. Application to Geopolymers and Vycor® Glasses ». *Microporous and Mesoporous Materials* 184 (janvier): 28-36. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.09.039>.
- Boher, Cédric, Isabelle Martin, Sylvie Lorente, et Fabien Frizon. 2014. « Experimental Investigation of Gas Diffusion through Monomodal Materials. Application to Geopolymers and Vycor® Glasses ». *Microporous and Mesoporous Materials* 184 (janvier): 28-36. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.09.039>.
- Boulay, Claude, Stéphanie Staquet, Miguel AZENHA, Arnaud Deraemaeker, Michela CRESPINI, Jérôme CARETTE, José GRANJA, Brice DELSAUTE, Arnaud DUMOULIN, et Grigori KARAIKOS. 2013. « Monitoring elastic properties of concrete since very early age by means of cyclic loadings, ultrasonic measurements, natural resonant frequency of component frequency of composite beam (EMM-ARM) and with smart aggregates ». In VIII International Conference on Fracture Mechanics of Concrete and Concrete Structures, Framcos 8, 12p. Spain. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00851383>.
- Bourlon, Arnaud. 2010. « Physico-chimie et rhéologie de géopolymères frais pour la cimentation des puits pétroliers ». Phdthesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI. <https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00555812>.
- Briffaut, Matthieu. 2010. « Etude de la fissuration au jeune âge des structures massives en béton : influence de la vitesse de refroidissement, des reprises de bétonnage et des armatures ». Phdthesis, École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00597072>.
- Brooks, J. 2005. « 30-Year creep and shrinkage of concrete ». *Magazine of Concrete Research - MAG CONCR RES* 57 (janvier): 545-56. <https://doi.org/10.1680/macr.2005.57.9.545>.
- Brunauer, S., P. Emmett, et E. Teller. 1938. « Adsorption of gases in multimolecular layers». <https://doi.org/10.1021/JA01269A023>.
- Chen, Shikun, Chenglin Wu, et Dongming Yan. 2019. « Binder-Scale Creep Behavior of Metakaolin-Based Geopolymer ». *Cement and Concrete Research* 124 (octobre): 105810. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105810>.
- Chen, Xiao, Zidong Niu, Jie Wang, Guo Rui Zhu, et Mingkai Zhou. 2018. « Effect of Sodium Polyacrylate on Mechanical Properties and Microstructure of Metakaolin-Based Geopolymer with Different SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ratio ». *Ceramics International* 44 (15): 18173-80. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.025>.
- Criado, M., A. Fernández-Jiménez, A. G. de la Torre, M. A. G. Aranda, et A. Palomo. 2007. « An XRD Study of the Effect of the SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O Ratio on the Alkali Activation of Fly Ash ». *Cement and Concrete Research* 37 (5): 671-79. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.01.013>.
- Cronin, J., et N. Collier. 2012. « Corrosion and expansion of grouted Magnox ». *Mineralogical Magazine* 76 (8): 2901-9. <https://doi.org/10.1180/minmag.2012.076.8.05>.
- Darquennes, Aveline, Stéphanie Staquet, Marie-Paule Delplancke-Ogletree, et Bernard Espion. 2011. « Effect of Autogenous Deformation on the Cracking Risk of Slag

- Cement Concretes ». *Cement and Concrete Composites* 33 (3): 368-79.  
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.12.003>.
- Darquennes, Aveline, Stéphanie Staquet, Marie-Paule Delplancke-Ogletree, et Bernard Espion. 2011. « Effect of Autogenous Deformation on the Cracking Risk of Slag Cement Concretes ». *Cement and Concrete Composites* 33 (3): 368-79.  
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.12.003>.
- Davidovits, J. 1991. « Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials ». *Journal of Thermal Analysis* 37 (8): 1633-56. <https://doi.org/10.1007/BF01912193>.
- Davidovits, Joseph, et Michel Davidovics. 1988. « Geopolymer: Room-Temperature Ceramic Matrix for Composites ». In *Proceedings of the 12th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramic Materials: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 835-41. John Wiley & Sons, Ltd.  
<https://doi.org/10.1002/9780470310496.ch34>.
- De Schutter, G., et L. Taerwe. 1996. « Degree of Hydration-Based Description of Mechanical Properties of Early Age Concrete ». *Materials and Structures* 29 (6): 335.  
<https://doi.org/10.1007/BF02486341>.
- De Weerd, Klaartje. 2011. *Geopolymers – State of the Art : FA 1 Environmentally Friendly Concrete : SP 1.1 Low Carbon-Footprint Binder Systems*. SINTEF Building and Infrastructure. <https://sintef.brage.unit.no/sintef-xmlui/handle/11250/2379051>.
- Dimas, D., I. Giannopoulou, et D. Panias. 2009. « Polymerization in Sodium Silicate Solutions: A Fundamental Process in Geopolymerization Technology ». *Journal of Materials Science* 44 (14): 3719-30. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3497-5>.
- Duxson, P., A. Fernández-Jiménez, J. L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo, et J. S. J. van Deventer. 2007. « Geopolymer Technology: The Current State of the Art ». *Journal of Materials Science* 42 (9): 2917-33. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0637-z>.
- Duxson, Peter, Grant C. Lukey, et Jannie S. J. van Deventer. 2006. « Thermal Evolution of Metakaolin Geopolymers: Part 1 – Physical Evolution ». *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (52): 5541-55. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.09.019>.
- Duxson, Peter. 2007. « Physical Evolution of Na-Geopolymer Derived from Metakaolin up to 1000 °C ». *Journal of Materials Science* 42 (9): 3044-54.  
<https://doi.org/10.1007/s10853-006-0535-4>.
- Duxson, Peter, Grant Lukey, et Jannie Van Deventer. 2006. « Thermal Conductivity of Metakaolin Geopolymers Used as a First Approximation for Determining Gel Interconnectivity ». *Industrial & Engineering Chemistry Research - IND ENG CHEM RES* 45 (octobre). <https://doi.org/10.1021/ie060187o>.
- Duxson, Peter, John L. Provis, Grant C. Lukey, Seth W. Mallicoat, Waltraud M. Kriven, et Jannie S. J. van Deventer. 2005. « Understanding the Relationship between Geopolymer Composition, Microstructure and Mechanical Properties ». *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 269 (1): 47-58.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.06.060>.
- Elimbi, A., H.K. Tchakoute, et D. Njopwouo. 2011. « Effects of Calcination Temperature of Kaolinite Clays on the Properties of Geopolymer Cements ». *Construction and Building Materials* 25 (6): 2805-12.  
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.12.055>.

- Fernández-Jiménez, A., and A. Palomo. 2005. "Composition and Microstructure of Alkali Activated Fly Ash Binder: Effect of the Activator." *Cement and Concrete Research* 35 (10): 1984–92. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.03.003>.
- Fernández-Jiménez, A., A. Palomo, I. Sobrados, et J. Sanz. 2006. « The Role Played by the Reactive Alumina Content in the Alkaline Activation of Fly Ashes ». *Microporous and Mesoporous Materials* 91 (1-3): 111-19. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.11.015>.
- Fernández-Jiménez, A., et F. Puertas. 1997. « Alkali-Activated Slag Cements: Kinetic Studies ». *Cement and Concrete Research* 27 (3): 359-68. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(97\)00040-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(97)00040-9).
- Fernández-Jiménez, Ana, Angel Palomo, José Y. Pastor, et Antonia Martín. 2008. « New Cementitious Materials Based on Alkali-Activated Fly Ash: Performance at High Temperatures ». *Journal of the American Ceramic Society* 91 (10): 3308-14. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02625.x>.
- Fernández-Jiménez, Ana, Fatima Zibouche, Nassima Boudissa, Ines García-Lodeiro, Mohamed Tahar Abadlia, et Angel Palomo. 2013. « "Metakaolin-Slag-Clinker Blends." The Role of Na + or K + as Alkaline Activators of Theses Ternary Blends ». Édité par G. Scherer. *Journal of the American Ceramic Society* 96 (6): 1991-98. <https://doi.org/10.1111/jace.12272>.
- Ferraris, Chiara F., et Folker Helfrid Wittmann. 1986. « Mécanismes du retrait de la pâte de ciment durcie ». Thèse de Doctorat, Ecole polytechnique fédérale de lausanne.
- Galle, C. 2001. « 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*, 11.
- Garcia-Diaz, Eric. 1995. « Réactivité pouzzolanique des métakaolinites : Corrélations avec les caractéristiques minéralo-gitologiques des kaolinites ». Phdthesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00843099>.
- Gilbert, R. I. 1988. Time effects in concrete structures. <https://trid.trb.org/view/311317>.
- Granizo, M. L., M. T. Blanco-Varela, et A. Palomo. 2000. « Influence of the Starting Kaolin on Alkali-Activated Materials Based on Metakaolin. Study of the Reaction Parameters by Isothermal Conduction Calorimetry ». *Journal of Materials Science* 35 (24): 6309-15. <https://doi.org/10.1023/A:1026790924882>.
- Grassl, Peter, Hong S. Wong, et Nick R. Buenfeld. 2010. « Influence of Aggregate Size and Volume Fraction on Shrinkage Induced Micro-Cracking of Concrete and Mortar ». *Cement and Concrete Research* 40 (1): 85-93. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.09.012>.
- Gutteridge, Walter A., et John A. Dalziel. 1990. « Filler Cement: The Effect of the Secondary Component on the Hydration of Portland Cement: Part I. A Fine Non-Hydraulic Filler ». *Cement and Concrete Research* 20 (5): 778-82. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(90\)90011-L](https://doi.org/10.1016/0008-8846(90)90011-L).
- He, Yi. 2005. « Rapid thermal conductivity measurement with a hot disk sensor: Part 1. Theoretical considerations ». *Thermochimica Acta* 436 (octobre): 122-29. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.06.026>.

- Hewlett, Peter, et Martin Liska. 2019. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. Butterworth-Heinemann.
- Hilaire, Adrien. 2014. « Étude des déformations différées des bétons en compression et en traction, du jeune au long terme : application aux enceintes de confinement ». <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.3414.0320>.
- Hoch, A.R, N.R Smart, J.D Wilson, et B Reddy. 2010. « A Survey of Reactive Metal Corrosion Data for Use in the SMOGG Gas Generation Model - Recherche Google ». septembre 2010.
- Holt, Erika. 2005. « Contribution of Mixture Design to Chemical and Autogenous Shrinkage of Concrete at Early Ages ». *Cement and Concrete Research* 35 (3): 464-72. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.05.009>.
- Hossain, Akhter B., et Jason Weiss. 2004. « Assessing residual stress development and stress relaxation in restrained concrete ring specimens ». *Cement and Concrete Composites* 26 (5): 531-40.
- Hossain, Akhter B., et Jason Weiss. 2006. « The Role of Specimen Geometry and Boundary Conditions on Stress Development and Cracking in the Restrained Ring Test ». *Cement and Concrete Research* 36 (1): 189-99. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.06.043>.
- Hu, Zhangli, Mateusz Wyrzykowski, et Pietro Lura. 2020. « Estimation of Reaction Kinetics of Geopolymers at Early Ages ». *Cement and Concrete Research* 129 (mars): 105971. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.105971>.
- Hua, C., P. Acker, et A. Ehrlacher. 1995. « Analyses and Models of the Autogenous Shrinkage of Hardening Cement Paste: I. Modelling at Macroscopic Scale ». *Cement and Concrete Research* 25 (7): 1457-68. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(95\)00140-8](https://doi.org/10.1016/0008-8846(95)00140-8).
- Hua, C., A. Ehrlacher, et P. Acker. 1997. « Analyses and Models of the Autogenous Shrinkage of Hardening Cement Paste II. Modelling at Scale of Hydrating Grains ». *Cement and Concrete Research* 27 (2): 245-58. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(96\)00202-5](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(96)00202-5).
- Idrissi, Anass Cherki El. 2016. « Géopolymérisation et activation alcaline des coulis d'injection : structuration, micromécanique et résistance aux sollicitations physico-chimiques ». Phdthesis, École centrale de Nantes. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02193725>.
- Islam, Md Rashedul. 2015. « Creep and shrinkage behavior of fly ash based geopolymer concrete ». Doctoral Dissertations, avril. <https://digitalcommons.latech.edu/dissertations/228>.
- Jamal, Haseeb. 2017. « Creep in Concrete, Factors Affecting Creep & Effects of Concrete Creep ». 2017. <https://www.aboutcivil.org/creep-in-concrete.html>.
- Jämstorp, Erik, Maria Strømme, et Göran Frenning. 2011. « Modeling Structure–Function Relationships for Diffusive Drug Transport in Inert Porous Geopolymer Matrices ». *Journal of Pharmaceutical Sciences* 100 (10): 4338-48. <https://doi.org/10.1002/jps.22636>.

- Jean-François, Daïan. 2007. « Porométrie au mercure Le modèle XDQ Jean-François Daïan - PDF Téléchargement Gratuit ». 2007. <https://docplayer.fr/15212201-Porometrie-au-mercure-le-modele-xdq-jean-francois-daian.html>.
- Juhart, Joachim, Christopher Gößler, Cyrill Grengg, Florian Mittermayr, Ognjen Rudic, Andrew McIntosh, et Bernhard Freytag. 2020. « Material Characterization of Geopolymer Mortar for Its Beneficial Use in Composite Construction ». *RILEM Technical Letters* 5: 174-85. <https://doi.org/10.21809/rilemtechlett.2020.125>.
- Kada-Benameur, H., E. Wirquin, et B. Duthoit. 2000. « Determination of Apparent Activation Energy of Concrete by Isothermal Calorimetry ». *Cement and Concrete Research* 30 (2): 301-5. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00250-1](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00250-1).
- Kamen, Aïcha. 2007. « Comportement au jeune âge et différé d'un BFUP écrouissant sous les effets thermomécaniques ». Lausanne: EPFL. <https://doi.org/10.5075/epfl-thesis-3827>.
- Kanavaris, Fragkoulis, Miguel Azenha, Dirk Schlicke, et Konstantin Kovler. 2020. « Longitudinal Restraining Devices for the Evaluation of Structural Behaviour of Cement-based Materials: The Past, Present and Prospective Trends ». *Strain* 56 (3). <https://doi.org/10.1111/str.12343>.
- Klinkenberg, L. J. 1941. « The Permeability Of Porous Media To Liquids And Gases ». In . *OnePetro*. <https://onepetro.org/APIIDPP/proceedings/API41/All-API41/API-41-200/52076>.
- Kriven, Waltrud M., et Jonathan L. Bell. 2004. « Effect of Alkali Choice on Geopolymer Properties ». In *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, édité par Edgar Lara-Curzio et Michael J. Readey, 25:99-104. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1002/9780470291191.ch16>.
- Künzel, Carsten, L. Vandeperre, Shane Donatello, Aldo Boccaccini, C.R. Cheeseman, et P. Brown. 2012. « Ambient Temperature Drying Shrinkage and Cracking in Metakaolin-Based Geopolymers ». *Journal of the American Ceramic Society* 95 (octobre). <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05380.x>.
- Lacarrière, Laurie, Agnieszka Knoppik, Wilson Ricardo Leal da Silva, Tulio Honorio, Vit Šmilauer, Shingo Asamoto, et Eduardo M. R. Fairbairn. 2019. « Hydration and Heat Development ». In *Thermal Cracking of Massive Concrete Structures*, édité par Eduardo M.R. Fairbairn et Miguel Azenha, 27:13-46. *RILEM State-of-the-Art Reports*. Cham: Springer International Publishing. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-76617-1\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-319-76617-1_2).
- Lafhaj, Zoubeir, Marc Goueygou, Assia Djerbi, et Mariusz Kaczmarek. 2006. « Correlation between Porosity, Permeability and Ultrasonic Parameters of Mortar with Variable Water/Cement Ratio and Water Content ». *Cement and Concrete Research* 36 (4): 625-33. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.11.009>.
- Lahalle, Hugo, Virginie Benavent, Vincent Trincal, Thomas Wattez, Raphaël Bucher, et Martin Cyr. 2021. « Robustness to Water and Temperature, and Activation Energies of Metakaolin-Based Geopolymer and Alkali-Activated Slag Binders ». *Construction and Building Materials* 300 (septembre): 124066. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124066>.

- LCPC-maturométrie. 2003. *Résistance du béton dans l'ouvrage: la maturométrie: guide technique*. Paris: LCPC.
- Lebouil, S., O. Gharbi, P. Volovitch, et K. Ogle. 2014. « Mg Dissolution in Phosphate and Chloride Electrolytes: Insight into the Mechanism of the Negative Difference Effect ». *Corrosion* 71 (2): 234-41. <https://doi.org/10.5006/1459>.
- Lee, Hyuk, Sorn Vimonsatit, Prinya Chindapasirt, Tuan Ngo, et Priyan Mendis. 2018. « Creep properties of cement and alkali activated fly ash materials using nanoindentation technique ». *Construction and Building Materials* 168 (avril): 547-55. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.02.166>.
- Li, Zhenming, Peng Gao, et Guang Ye. 2017. « Experimental study on autogenous deformation of metakaolin based geopolymer ». In .
- Li, Zhenming, Marija Nedeljković, Boyu Chen, et Guang Ye. 2019. « Mitigating the autogenous shrinkage of alkali-activated slag by metakaolin ». *Cement and Concrete Research* 122 (août): 30-41. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.04.016>.
- Li, Zhenming, Shizhe Zhang, Yibing Zuo, Wei Chen, et Guang Ye. 2019. « Chemical deformation of metakaolin based geopolymer ». *Cement and Concrete Research* 120: 108-18. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.03.017>.
- Lion, Maxime, Frédéric Skoczylas, et Alain Play. 2006. *Perméabilité au gaz des matériaux à matrice cimentaire en fonction de la température*.
- Luo, Alan, Mihriban Pekguleryuz, Sean Agnew, John Allison, Karl Kainer, Eric Nyberg, Warren Poole, Kumar Sadayappan, Bruce Williams, et Steve Yue, éd. 2021. *Magnesium 2021: Proceedings of the 12th International Conference on Magnesium Alloys and Their Applications*. The Minerals, Metals & Materials Series. Cham: Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-72432-0>.
- Lura, Pietro, Ole Mejlhede Jensen, et Klaas van Breugel. 2003. « Autogenous Shrinkage in High-Performance Cement Paste: An Evaluation of Basic Mechanisms ». *Cement and Concrete Research* 33 (2): 223-32. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00890-6](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00890-6).
- Ma, Y., et G. Ye. 2015. « The Shrinkage of Alkali Activated Fly Ash ». *Cement and Concrete Research* 68 (février): 75-82. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.10.024>.
- Maruyama, Ipppei, et Pietro Lura. 2019. « Properties of Early-Age Concrete Relevant to Cracking in Massive Concrete ». *Cement and Concrete Research* 123 (septembre): 105770. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.05.015>.
- McLellan, Benjamin C., Ross P. Williams, Janine Lay, Arie van Riessen, et Glen D. Corder. 2011. « Costs and Carbon Emissions for Geopolymer Pastes in Comparison to Ordinary Portland Cement ». *Journal of Cleaner Production* 19 (9): 1080-90. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.02.010>.
- Melar, Jaroslav, Guillaume Renaudin, Fabrice Leroux, Adeline Hardy-Dessources, Jean-Marie Nedelec, Christine Taviot-Gueho, Elodie Petit, Prune Steins, Arnaud Poulesquen, et Fabien Frizon. 2015. « The Porous Network and Its Interface inside Geopolymers as a Function of Alkali Cation and Aging ». *The Journal of Physical Chemistry C* 119 (31): 17619-32. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b02340>.

- Melo Neto, Antonio A., Maria Alba Cincotto, et Wellington Repette. 2008. « Drying and Autogenous Shrinkage of Pastes and Mortars with Activated Slag Cement ». *Cement and Concrete Research* 38 (4): 565-74. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.11.002>.
- Metroke, Tammy, Michael Henley, et Michael Hammons. 2010. « Effect of Curing Conditions on the Porosity Characteristics of Metakaolin-Fly Ash Geopolymers ». In , 31:11-15. <https://doi.org/10.1002/9780470944103.ch2>.
- Michaud, Paul-Marie. 2006. « Vers une approche chimio-poro-visco-élastique du comportement au jeune âge des bétons ». These de doctorat, Lyon, INSA. <http://www.theses.fr/2006ISAL0106>.
- Michot, Aurélie, David S. Smith, Solange Degot, et Christian Gault. 2008. « Thermal Conductivity and Specific Heat of Kaolinite: Evolution with Thermal Treatment ». *Journal of the European Ceramic Society* 28 (14): 2639-44. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.04.007>.
- Mihiretie, B. M., D. Cederkrantz, A. Rosén, H. Otterberg, M. Sundin, S. E. Gustafsson, et M. Karlsteen. 2017. « Finite Element Modeling of the Hot Disc Method ». *International Journal of Heat and Mass Transfer* 115 (décembre): 216-23. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.08.036>.
- Mitani, Husam. 2003. « Variations volumiques des matrices cimentaires aux très jeunes âges : approche expérimentale des aspects physiques et microstructuraux ». Phdthesis, Ecole des Ponts ParisTech. <https://pastel.archives-ouvertes.fr/tel-00005721>.
- Mo, Bing-hui, He Zhu, Xue-min Cui, Yan He, et Si-yu Gong. 2014. « Effect of Curing Temperature on Geopolymerization of Metakaolin-Based Geopolymers ». *Applied Clay Science* 99 (septembre): 144-48. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.06.024>.
- Morabito, P. 1989. « Thermal Conductivity and Diffusivity Measurements by the Transient Two Linear and Parallel Probe Method ». *Thermochimica Acta* 148 (août): 513-20. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(89\)85255-4](https://doi.org/10.1016/0040-6031(89)85255-4).
- Mounanga, Pierre. 2003. « Étude expérimentale du comportement de pâtes de ciment au très jeune âge : hydratation, retraits, propriétés thermophysiques ». These de doctorat, Nantes. <http://www.theses.fr/2003NANT2100>.
- Mounanga, Pierre, Véronique Baroghel-Bouny, Ahmed Loukili, et Abdelhafid Khelidj. 2006. « Autogenous Deformations of Cement Pastes: Part I. Temperature Effects at Early Age and Micro-Macro Correlations ». *Cement and Concrete Research* 36 (1): 110-22. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.10.019>.
- Mounanga, Pierre, Abdelhafid Khelidj, Ahmed Loukili, et Véronique Baroghel-Bouny. 2004. « Predicting Ca(OH)<sub>2</sub> Content and Chemical Shrinkage of Hydrating Cement Pastes Using Analytical Approach ». *Cement and Concrete Research* 34 (2): 255-65. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2003.07.006>.
- Muzeau, B., M. Le Flem, L. Stefan, A. Darquennes, et P. Volovitch. 2018. « DECIMAL - Phenomenological description of the corrosion and its impact on the durability of encapsulated magnesium wastes in hydraulic binders ». *Cement-based Materials for Nuclear Wastes*.

- Nath, S. K., et Sanjay Kumar. 2019. « Role of Alkali Concentration on Reaction Kinetics of Fly Ash Geopolymerization ». *Journal of Non-Crystalline Solids* 505 (février): 241-51. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.11.007>.
- NF EN 196-9. 2010. *NF EN 196-9*. <https://www.boutique.afnor.org/fr-fr/norme/nf-en-1969/methodes-dessai-des-ciments-partie-9-chaleur-dhydratation-methode-semiadiab/fa164015/36458>.
- NF EN 480-2. 2006. « NF EN 480-2 ». *Afnor EDITIONS*. <https://www.boutique.afnor.org/fr-fr/norme/nf-en-4802/adjuvants-pour-beton-mortier-et-coulis-methodes-dessai-partie-2-determinati/fa137431/28392>.
- NF EN 12390-4. 2019. « NF EN 12390-4 ». *Afnor EDITIONS*. <https://m.boutique.afnor.org/fr-fr/norme/nf-en-123904/essais-pour-beton-durci-partie-4-resistance-a-la-compression-caracteristiqu/fa191182/84161>.
- Nguyen, Duy H., V. T. Nguyen, Pietro Lura, et Vinh T. N. Dao. 2019. « Temperature-Stress Testing Machine – A State-of-the-Art Design and Its Unique Applications in Concrete Research ». *Cement and Concrete Composites* 102 (septembre): 28-38. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.04.019>.
- Nguyen, Quang-Hung. 2018. « Transport phenomena through porous materials for radioactive waste storage ». France.
- Nicolas. 2014. « LE RETRAIT (PARTIE 2): ASPECT THEORIQUE | GenieCVL ». 2014. <https://www.geniecvl.com/le-retrait-partie-2-aspect-theorique/>.
- Olivier, Kelly. 2016. « Étude expérimentale et modélisation de l’auto-cicatrisation des matériaux cimentaires avec additions minérales ». These de doctorat, Université Paris-Saclay (ComUE). <http://www.theses.fr/2016SACLN002>.
- Paillere, A. M., M. Buil, et J. J. Serrano. 1989. « Effect of Fiber Addition on the Autogenous Shrinkage of Silica Fume ». *Materials Journal* 86 (2): 139-44. <https://doi.org/10.14359/2295>.
- Palomo, A., P. F. G. Banfill, A. Fernández-Jiménez, et D. S. Swift. 2005. « Properties of Alkali-Activated Fly Ashes Determined from Rheological Measurements ». *Advances in Cement Research* 17 (4): 143-51. <https://doi.org/10.1680/adcr.2005.17.4.143>.
- Park, Ki-Bong. 2005. « Effects of Curing Temperature on Autogenous Shrinkage, Relative Humidity, Pore Structure of Cement Pastes ». *Journal of the Korea Concrete Institute* 17 (octobre). <https://doi.org/10.4334/JKCI.2005.17.5.853>.
- Park, Sungwoo, et Mohammad Pour-Ghaz. 2018. « What Is the Role of Water in the Geopolymerization of Metakaolin? ». *Construction and Building Materials* 182 (septembre): 360-70. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.073>.
- Pickering, Spencer Umfreville. 1893. « LXI.—The Hydrates of Sodium, Potassium, and Lithium Hydroxides ». *J. Chem. Soc., Trans.* 63 (0): 890-909. <https://doi.org/10.1039/CT8936300890>.
- Pons, Gérard, et Jean Michel Torrenti. 2008. « Le retrait et le fluage ». In , 167-216.
- Pouhet, Raphaëlle. 2015. « Formulation and Durability of Metakaolin-Based Geopolymers ». Phd, Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier. <http://thesesups.ups-tlse.fr/2802/>.



- Pouhet, Raphaëlle, Martin Cyr, and Raphaël Bucher. 2019. "Influence of the Initial Water Content in Flash Calcined Metakaolin-Based Geopolymer." *Construction and Building Materials* 201 (March): 421–29. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.201>.
- Poulesquen, A., F. Frizon, et D. Lambertin. 2011. « Rheological Behavior of Alkali-Activated Metakaolin during Geopolymerization ». *Journal of Non-Crystalline Solids* 357 (21): 3565-71. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.07.013>.
- Provis, J., P. Duxson, Rachel M. Harrex, C. Yong, et J. Deventer. 2009. « Valorisation of fly ashes by geopolymerisation ». In . <https://doi.org/10.30955/gnj.000588>.
- Provis, J. L. 2009. « 4 - Activating Solution Chemistry for Geopolymers ». In *Geopolymers*, édité par John L. Provis et Jannie S. J. van Deventer, 50-71. Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering. Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1533/9781845696382.1.50>.
- Provis, J. L., et J. S. J. van Deventer. 2009. *Geopolymers: Structures, Processing, Properties and Industrial Applications*. Elsevier.
- Provis, J. L., S. L. Yong, et P. Duxson. 2009. « 5 - Nanostructure/Microstructure of Metakaolin Geopolymers ». In *Geopolymers*, édité par John L. Provis et Jannie S. J. van Deventer, 72-88. Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering. Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1533/9781845696382.1.72>.
- Provis, J.L., P. Duxson, J.S.J. Van Deventer, et G.C. Lukey. 2005. « The Role of Mathematical Modelling and Gel Chemistry in Advancing Geopolymer Technology ». *Chemical Engineering Research and Design* 83 (7): 853-60. <https://doi.org/10.1205/cherd.04329>.
- Provis, John L., et Jannie S.J. van Deventer. 2007. « Geopolymerisation Kinetics. 1. In Situ Energy-Dispersive X-Ray Diffractometry ». *Chemical Engineering Science* 62 (9): 2309-17. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.01.027>.
- Rahier, H., Jan Wastiels, Monique Biesemans, R. Willem, Guy Van Assche, et Bruno Mele. 2007. « Reaction Mechanism, Kinetics and High Temperature Transformations of Geopolymers ». *Journal of Materials Science* 42 (janvier): 2982-96. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0568-8>.
- Rapport de S. Poyet. s. d. « Caractérisation du milieu poreux ». Projet ANR Decimal.
- Rifai, Farah. 2017. « Immobilisation de déchets magnésiens dans un matériau alcali-activé : étude expérimentale et numérique ». Phdthesis, Université Paris Saclay (COMUE). <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01804651>.
- Robeyst, Nicolas, Christian U. Grosse, et Nele De Belie. 2009. « Measuring the Change in Ultrasonic P-Wave Energy Transmitted in Fresh Mortar with Additives to Monitor the Setting ». *Cement and Concrete Research* 39 (10): 868-75. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.06.016>.
- Rocha, Thais da Silva, Dylmar Penteado Dias, Fernando César Coelho França, Rafael Rangel de Salles Guerra, et Larissa Rodrigues da Costa de Oliveira Marques. 2018. « Metakaolin-Based Geopolymer Mortars with Different Alkaline Activators (Na + and K + ) ». *Construction and Building Materials* 178 (juillet): 453-61. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.172>.

- Rooses, Adrien, Prune Steins, Adeline Dannoux-Papin, David Lambertin, Arnaud Poulesquen, et Fabien Frizon. 2013. « Encapsulation of Mg–Zr Alloy in Metakaolin-Based Geopolymer ». *Applied Clay Science, Geopolymers: a new and smart way for a sustainable development*, 73 (mars): 86-92. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.09.023>.
- Rouquerol, J., D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, et K. K. Unger. 1994. « Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report) ». *Pure and Applied Chemistry* 66 (8): 1739-58. <https://doi.org/10.1351/pac199466081739>.
- Rovnaník, Pavel. 2010. « Effect of Curing Temperature on the Development of Hard Structure of Metakaolin-Based Geopolymer ». *Construction and Building Materials* 24 (7): 1176-83. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.12.023>.
- Rowles, M. R., J. V. Hanna, K. J. Pike, M. E. Smith, et B. H. O'Connor. 2007. «  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^1\text{H}$  and  $^{23}\text{Na}$  MAS NMR Study of the Bonding Character in Aluminosilicate Inorganic Polymers ». *Applied Magnetic Resonance* 32 (4): 663. <https://doi.org/10.1007/s00723-007-0043-y>.
- Roy, D. M., et G. M. Ldorn. 1982. « Hydration, Structure, and Properties of Blast Furnace Slag Cements, Mortars, and Concrete ». *Journal Proceedings* 79 (6): 444-57. <https://doi.org/10.14359/10919>.
- Samson, Laurance. 2006. « LE BÉTON Laurence Samson Université Laval Dans le cadre du cours CHM ppt télécharger ». 2006. <https://slideplayer.fr/slide/10163425/>.
- Schmücker, Martin, et Kenneth J.D. MacKenzie. 2005. « Microstructure of Sodium Polysialate Siloxo Geopolymer ». *Ceramics International* 31 (3): 433-37. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2004.06.006>.
- Scott, Gibb. 2013. « An introduction to invar ». *Journal of information knowledge and research in mechanical engineering* 02 (02): 434.
- Shaeles, Christos A., et Kenneth C. Hover. 1988. « Influence of Mix Proportions and Construction Operations on Plastic Shrinkage Cracking in Thin Slabs ». *Materials Journal* 85 (6): 495-504. <https://doi.org/10.14359/2242>.
- Shah, Surendra P., Chengsheng Ouyang, Shashidhara Marikunte, Wei Yang, et Emil Becq-Giraudon. 1998. « A Method to Predict Shrinkage Cracking of Concrete ». *Materials Journal* 95 (4): 339-46. <https://doi.org/10.14359/9875>.
- Sharma, L.D, Manoj Kumar, A.K Saxena, Mool Chand, et J.K Gupta. 2002. « Influence of Pore Size Distribution on Pt Dispersion in Pt-Sn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  Reforming Catalyst ». *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 185 (1-2): 135-41. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(01\)00438-1](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(01)00438-1).
- Si, Ruizhe, Qingli Dai, Shuaicheng Guo, et Jiaqing Wang. 2020. « Mechanical Property, Nanopore Structure and Drying Shrinkage of Metakaolin-Based Geopolymer with Waste Glass Powder ». *Journal of Cleaner Production* 242 (janvier): 118502. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118502>.
- Springenschmid, R., et Rolf Breitenbücher. 1998. « Influence of constituents, mix proportions and temperature on cracking sensitivity of concrete ». *Rilem Report* 15, janvier, 40-50.

- Staquet, Stéphanie. 2004. « Analyse et modélisation du comportement diféré du béton ». Thèse de Doctorat, Université libre de Bruxelles.
- Steinerova, Michaela. 2011. « Mechanical properties of geopolymer mortars in relation to their porous structure ». *Ceramics Silikaty* 55 (décembre).
- Steins, Prune. 2014. « Influence des paramètres de formulation sur la texturation et la structuration des géopolymères ». Phdthesis, Université de Limoges. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01083951>.
- Steins, Prune, Arnaud Poulesquen, Olivier Diat, et Fabien Frizon. 2012. « Structural Evolution during Geopolymerization from an Early Age to Consolidated Material ». *Langmuir* 28 (22): 8502-10. <https://doi.org/10.1021/la300868v>.
- Stephant, Sylvain. 2015. « Etude de l'influence de l'hydratation des laitiers sur les propriétés de transfert gazeux dans les matériaux cimentaires ». Phdthesis, Université de Bourgogne. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01697851>.
- Stevenson, M., et K. Sagoe-Crentsil. 2005. « Relationships between Composition, Structure and Strength of Inorganic Polymers ». *Journal of Materials Science* 40 (8): 2023-36. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-1226-2>.
- Subaer, et Arie van Riessen. 2007. « Thermo-Mechanical and Microstructural Characterisation of Sodium-Poly(Sialate-Siloxo) (Na-PSS) Geopolymers ». *Journal of Materials Science* 42 (9): 3117-23. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0522-9>.
- Sun, Zengqing, et Anya Vollpracht. 2018. « Isothermal Calorimetry and In-Situ XRD Study of the NaOH Activated Fly Ash, Metakaolin and Slag ». *Cement and Concrete Research* 103 (janvier): 110-22. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.10.004>.
- Tazawa, E., et S. Miyazawa. 1997. « Influence of Constituents and Composition on Autogenous Shrinkage of Cementitious Materials ». *Magazine of Concrete Research* 49 (178): 15-22. <https://doi.org/10.1680/mac.1997.49.178.15>.
- Tazawa, Ei-ichi, Shingo Miyazawa, et Tetsuro Kasai. 1995. « Chemical Shrinkage and Autogenous Shrinkage of Hydrating Cement Paste ». *Cement and Concrete Research* 25 (2): 288-92. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(95\)00011-9](https://doi.org/10.1016/0008-8846(95)00011-9).
- TC69-MMC. 1987. « Conclusions for structural analysis and for formulation of standard design recommendations on creep and shrinkage ». *ACI Materials Journal*, 578-81.
- Trtnik, Gregor. 2014. « Recent Advances of Ultrasonic Testing of Cement Based Materials at Early Ages », 10.
- Ulm, Franz-Josef, et Olivier Coussy. 1998. « Couplings in Early-Age Concrete: From Material Modeling to Structural Design ». *International Journal of Solids and Structures* 35 (31): 4295-4311. [https://doi.org/10.1016/S0020-7683\(97\)00317-X](https://doi.org/10.1016/S0020-7683(97)00317-X).
- Van Jaarsveld, J. G. S., et J. S. J. Van Deventer. 1999. « Effect of the Alkali Metal Activator on the Properties of Fly Ash-Based Geopolymers ». *Industrial & Engineering Chemistry Research* 38 (10): 3932-41. <https://doi.org/10.1021/ie980804b>.
- Wallah, S. E. 2010. « Creep behaviour of fly ash-based geopolymer concrete ». *Civil Engineering Dimension* 12 (2): 73-78.

- Wang, Hongling, Haihong Li, et Fengyuan Yan. 2005. « Synthesis and Mechanical Properties of Metakaolinite-Based Geopolymer ». *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 268 (1-3): 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.01.016>.
- Warner, R. F. 1998. *Concrete Structures*. South Melbourne: Longman. <http://books.google.com/books?id=wBBFAQAIAAJ>.
- Weiss, W. J., et S. P. Shah. 2002. « Restrained Shrinkage Cracking: The Role of Shrinkage Reducing Admixtures and Specimen Geometry ». *Materials and Structures* 35 (2): 85-91. <https://doi.org/10.1007/BF02482106>.
- Weiss, William, Wei Yang, et Surendra Shah. 2000. « Influence of Specimen Size/Geometry on Shrinkage Cracking of Rings ». *Journal of Engineering Mechanics-asce - J ENG MECH-ASCE* 126 (janvier). [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9399\(2000\)126:1\(93\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9399(2000)126:1(93)).
- Weng, L., et K. Sagoe-Crentsil. 2007. « Dissolution Processes, Hydrolysis and Condensation Reactions during Geopolymer Synthesis: Part I—Low Si/Al Ratio Systems ». *Journal of Materials Science* 42 (9): 2997-3006. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0820-2>.
- White, Claire E., John L. Provis, Anna Llobet, Thomas Proffen, et Jannie S. J. van Deventer. 2011. « Evolution of Local Structure in Geopolymer Gels: An In Situ Neutron Pair Distribution Function Analysis: Evolution of Local Structure in Geopolymer Gels ». *Journal of the American Ceramic Society* 94 (10): 3532-39. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04515.x>.
- Wittmann, Folker. 2008. *Heresies on creep and shrinkage mechanisms*.
- Xu, Hua, et J.S.J. Van Deventer. 2000. « The Geopolymerisation of Alumino-Silicate Minerals ». *International Journal of Mineral Processing* 59 (3): 247-66. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(99\)00074-5](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(99)00074-5).
- Yang, Tao, Huajun Zhu, et Zuhua Zhang. 2017. « Influence of Fly Ash on the Pore Structure and Shrinkage Characteristics of Metakaolin-Based Geopolymer Pastes and Mortars ». *Construction and Building Materials* 153 (octobre): 284-93. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.067>.
- Yurtdas, Ismail. 2003. « Couplage comportement mécanique et dessiccation des matériaux à matrice cimentaire : étude expérimentale sur mortiers ». *These de doctorat, Lille 1*. <http://www.theses.fr/2003LIL10063>.
- Zhang, Fan, Liying Zhang, Ming Liu, Chenzhong Mu, Yen Nan Liang, et Xiao Hu. 2017. « Role of Alkali Cation in Compressive Strength of Metakaolin Based Geopolymers ». *Ceramics International* 43 (4): 3811-17. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.12.034>.
- Zhang, Weiping, Hongguang Min, Xianglin Gu, Yunping Xi, et Yishan Xing. 2015. « Mesoscale Model for Thermal Conductivity of Concrete ». *Construction and Building Materials* 98 (novembre): 8-16. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.08.106>.
- Zhang, Zuhua, Hao Wang, John L. Provis, Frank Bullen, Andrew Reid, et Yingcan Zhu. 2012. « Quantitative Kinetic and Structural Analysis of Geopolymers. Part 1. The Activation of Metakaolin with Sodium Hydroxide ». *Thermochimica Acta* 539 (juillet): 23-33. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.03.021>.

# ANNEXE 1 : Fiches techniques des matériaux étudiés

## A. Métakaolin

### ARGICAL-M 1000



#### PRODUCT SPECIFICATION

##### Caractéristiques produit

ARGICAL-M 1000 is an artificial pozzolana (metakaolin). It is obtained by micronising and calcining a kaolinitic clay from the Charentes basin.

ARGICAL-M 1000 is a dehydroxylated aluminium silicate. Its general formula is  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ . It is an amorphous non-crystallised material, constituted of lamellar particles.

ARGICAL-M 1000 est une pouzzolane artificielle (métakaolin), obtenue par broyage et calcination d'une argile kaolinique du bassin des Charentes.

ARGICAL-M 1000 est un silicate d'alumine déshydroxylé, de composition générale  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ . C'est un matériau amorphe, non cristallisé, dont les particules présentent une forme lamellaire.

The technical details contained in this data sheet are given in all good faith for indicative purpose only, and do not constitute a guarantee by AGS Minéraux.

Sales are in accordance with our "Conditions of Sale", copies of which will be supplied on request.

Les informations contenues dans ce document sont données à titre purement indicatif. Les valeurs indiquées n'emportent pas obligation pour le fournisseur. Elles ne constituent en aucun cas une garantie sur le produit et sur ses spécifications.

Seule la fiche de Spécification Contractuelle dans le cadre de nos Conditions Générales de Ventes engage notre société auprès des clients.

#### PRODUCT USE

Additive for concretes, mortars and coatings, made from Portland cement or lime

Domaine d'utilisation

Additif pour bétons, mortiers, revêtements à base de ciment Portland ou de chaux

#### CHEMICAL ANALYSIS

Analyse chimique

SiO <sub>2</sub>	55 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40 %
K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O	0,8 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,4 %
TiO <sub>2</sub>	1,5 %
CaO + MgO	0,3 %

1 %

#### LOSS ON IGNITION

Perte au feu

6

#### TYPICAL PHYSICAL CHARACTERISTICS

Caractéristiques physiques moyennes

pH

Pozzolanic index (Chapelle test) / Indice pouzzolanique

Brightness photovolt blue filter / Blancher photovolt filtre bleu

Specific area (BET) / Surface spécifique (BET)

Water demand (Marsh cone) / Demande en eau (Cône de Marsh)

Specific gravity / Masse spécifique

Bulk density / Densité apparente

Loose / Non tassé

Tamped / Tassé

1100 mg Ca(OH)<sub>2</sub>/g

73 %

17 m<sup>2</sup>/g

900 g/kg

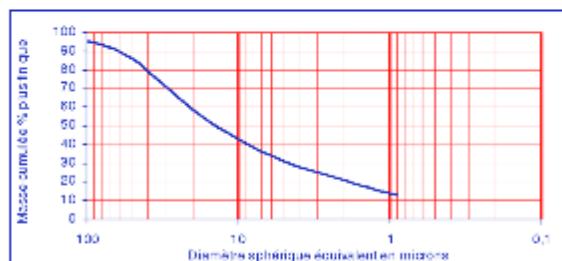
2,4 g/cm<sup>3</sup>

400 kg/m<sup>3</sup>

800 kg/m<sup>3</sup>

#### SIEVE ANALYSIS

Distribution granulométrique – Inférieur à 80 µm : 95%



AGS

F-17270 Clérac

Tel. : +33 (0)5 46 04 17 11

Fax. : +33 (0)5 46 04 21 05

www.ags-mineraux.com

commercial@ags-mineraux.com

Revision 4 – 2008/07/24



**B. Sable siliceux 0,315/1,6**

Carrière du Brugas 30700 VALLABRIX  
Tél : 04 66 03 19 71 Fax : 04 66 03 19 24

**SABLE Extra siliceux**

Origine : Vallabrix

Réf. : VX800LS

**COMPOSITION CHIMIQUE**

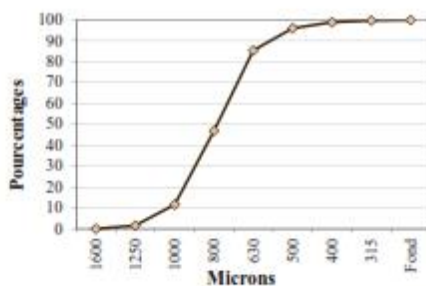
SiO <sub>2</sub> .....	sup à	99%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	inf à	0,20%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	inf à	0,10%
CaO .....	inf à	0,04%
K <sub>2</sub> O .....	inf à	0,02%
TiO <sub>2</sub> .....	inf à	0,06%

**PROPRIÉTÉS PHYSIQUES**

pH.....	≈ 7
Humidité (sortie usine) inf à .....	0,1%
TEN/D10.....	575 µm

**RÉPARTITION GRANULOMÉTRIQUE**

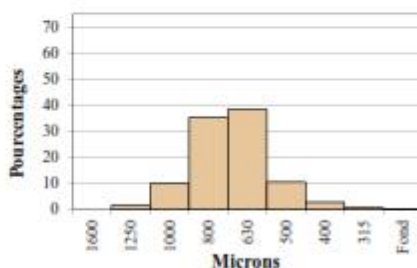
Courbe des refus cumulés



Tamisage AFNOR

Ouv. de mailles en microns	Moyenne des refus partiels %	Moyenne des refus cumulés %	Moyenne passants cumulés %	Tolérances en passants cumulés %
1600	0,00	0,01	99,99	100
1250	1,58	1,59	98,41	85 - 100
1000	10,01	11,60	88,40	65 - 95
800	35,36	46,96	53,04	30 - 80
630	38,47	85,43	14,57	10 - 45
500	10,63	96,06	3,94	0 - 16
400	2,90	98,96	1,04	0 - 5
315	0,79	99,75	0,25	0 - 2
Fond	0,24	99,99	0,01	0

Histogramme des refus partiels



Indice : C  
Date : 02.01.2018

## ANNEXE 2 : Temps de prise via essai de vicasonic

On sait que le point d'inflexion est un point qui correspond au moment que la courbe de la dérivée second ordre est égal zéro. Selon la Figure 132 et Figure 133, il y a deux points d'inflexion qui correspondent du temps de début de prise et fin de prise.

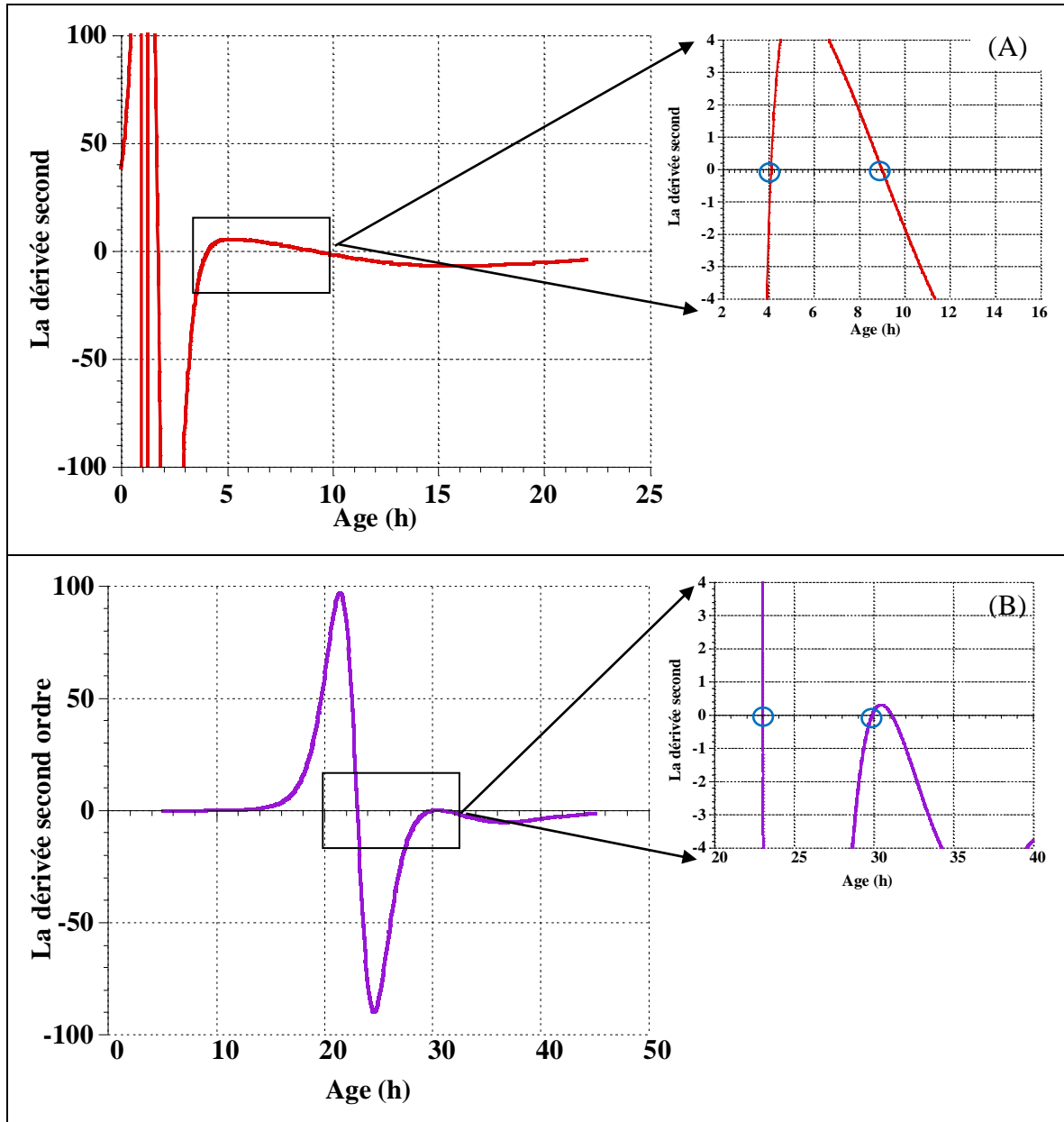


Figure 132 : La dérivée second de la courbe de vitesse de propagation pour MCEMI (A) et MGEO-avec-NaF (B)

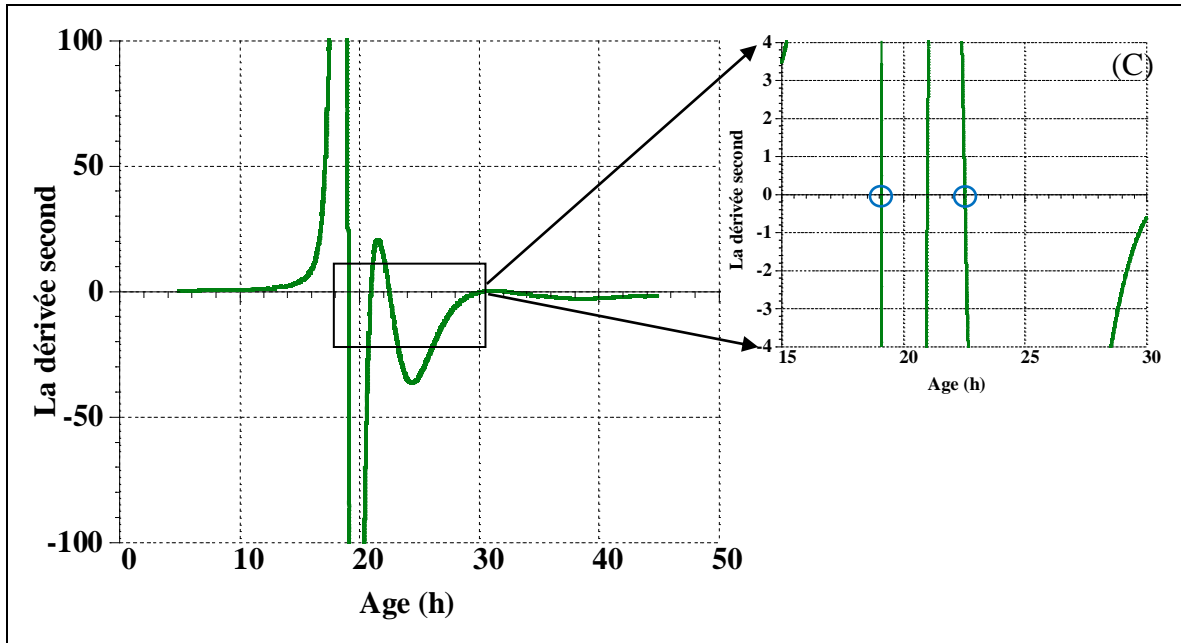


Figure 133 : La dérivée second de la courbe de vitesse de propagation pour MGEO-sans-NaF

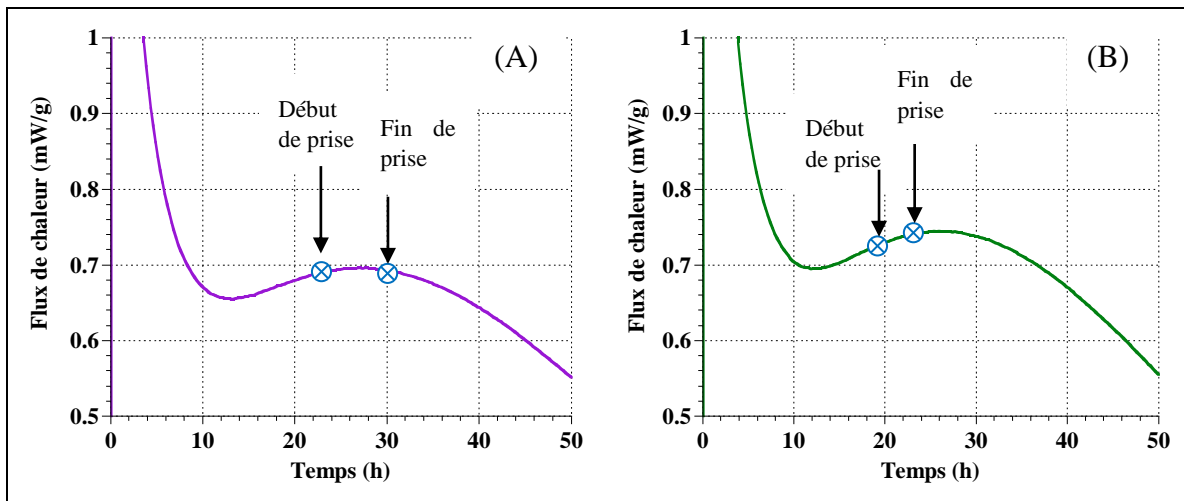


Figure 134 : Indication du début et de la fin de prise obtenus par les mesures ultrasons sur les courbes de flux de chaleur pour MGEO-avec-NaF (A) et MGEO-sans-NaF (B)



## ANNEXE 3 : Effet de la vitesse de chargement pour l'essai de flexion de flexion

Étant donné l'obtention de résistance en flexion assez élevées (Figure 135 (A)), l'effet de la vitesse de chargement a été succinctement étudié avec des vitesses de chargement égales à 0,05 kN/s (Figure 135 (A)) et à 0,01 mm/s. Les résultats sont donnés à la Figure 135 (A) pour MGEO et (B) pour MCEMI.

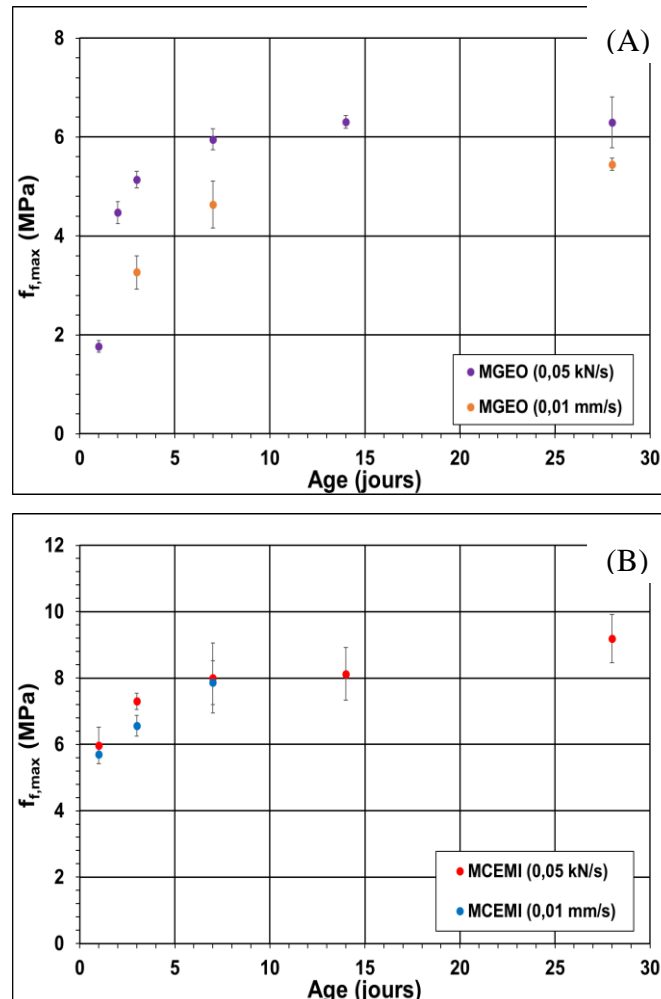


Figure 135 : Effet de l'échelle de la vitesse de chargement (0,05 kN/s et 0,01 mm/s) sur la résistance en flexion 3 points pour MGEO (A) et MCEMI (B)

Pour MGEO (Figure 135 (A)), les résistances en flexion avec une vitesse de chargement de 0,01 mm/s sont plus faibles que celles obtenues avec la vitesse de chargement de 0,05 kN/s. Cet écart diminue avec l'âge. Par exemple, la résistance en flexion avec la vitesse de chargement 0,01 mm/s à 3 jours est 40 % plus faible que celle avec la vitesse de chargement 0,05 kN/s au même âge. A à 7 et 28 jours, les résistances en flexion avec la vitesse de chargement 0,01 mm/s sont respectivement 20 % et 13 % plus faible que celles avec la vitesse de chargement de 0,05 kN/s au même âge. Par contre, les résistances en flexion pour MCEMI (Figure 135 (B)) sont quasi-similaires pour les 2 vitesses de chargement. Cela signifie que la vitesse de chargement influence peu les performances de MCEMI. Vu que MGEO se rompt plus brutalement que MCEMI, une vitesse de chargement de 0,01 mm/s a été choisie pour déterminer l'évolution de la résistance en flexion du MGEO.

## ANNEXE 4 : Retrait et Fluage de dessiccation

### I. Synthèse bibliothèque

#### I.1 Retrait de dessiccation

##### A. Mécanisme général

Le retrait de dessiccation est une déformation se développant au sein du matériau au cours de séchage (Darquennes 2009). Cette déformation est associée à trois mécanismes impliquant l'eau des pores capillaire, l'eau adsorbée et l'eau des micropores. Le premier mécanisme est le retrait par dépression capillaire qui se développe au sein de la matrice suite à une différence hygrométrique entre le milieu ambiant et le matériau entraînant la création de ménisques, d'où l'apparition de tension capillaire. Cependant, ce mécanisme joue un rôle mineur dans le processus du retrait de dessiccation (Wittmann 2008). Le deuxième mécanisme (Figure 136) est dû à la variation des pressions de disjonction liées à l'eau des micropores en équilibre avec l'humidité relative environnante. Ce phénomène se base sur trois types de forces : les forces de VanderWalls (attractives), les forces électrostatiques (répulsives) ainsi que les interactions stériques et les forces dues à la structuration de l'eau (répulsives). Ce mécanisme joue un rôle important dans l'évolution du retrait de dessiccation (Benboudjema 2002; Wittmann 2008).

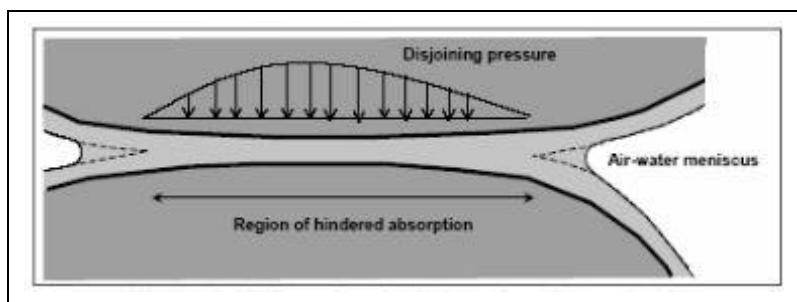


Figure 136 : Pression de disjonction selon Soroka, 1979 tiré de (Lura, Jensen, et van Breugel 2003)

##### B. Paramètres d'influence

Le retrait de dessiccation dépend de plusieurs paramètres, tels que le volume de pâte, le rapport liquide/liant et les granulats. Les effets de ces paramètres sont présentés ci-dessous :

###### -Le volume de pâte

En sachant que le retrait de dessiccation se produit uniquement dans la pâte, il est donc fortement influencé par le volume de pâte. Plus le volume de pâte est important, plus la déformation de retrait est importante (Darquennes 2009).

###### -Le rapport liquide/liant

Le rapport liquide/liant a une grande influence sur le développement du retrait. L'augmentation de ce rapport génère une augmentation du retrait de dessiccation.

###### -Les granulats

Les granulats empêchent la pâte de se déformer librement. Ainsi, le retrait de dessiccation diminue avec l'accroissement du pourcentage de granulats.

##### C. Dans le cas de géopolymère à base de métakaolin

Contrairement aux matériaux à base de ciment, la majorité de l'eau contenue dans le liant de géopolymère est de l'eau libre résidant dans le gel N-A-S-H, et qui ne se lie pas chimiquement avec le gel géopolymérique. Cela signifie qu'une grande quantité d'eau du liant du géopolymère peut être perdue par évaporation pendant le processus de séchage qui induit des dépressions capillaires résultant en un retrait de dessiccation (Künzel et al. 2012). La déformation du retrait de dessiccation du géopolymère est importante pendant le premier jour du séchage (Yang, Zhu, et Zhang 2017). Si et al., (Si et al. 2020) ont étudié la déformation de retrait de dessiccation de mortiers de géopolymère à base de métakaolin contenant 0-20% de poudre de verre recyclé. Les solutions d'activation utilisées sont du silicate de sodium ( $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O} = 3,22$ ,  $\text{H}_2\text{O} = 62,4$  %) et de la soude (NaOH). Les sables utilisés présente une taille maximale de 4 mm. Les échantillons prismatiques (1 x 1 x 11,25 pouces) sont démoulés après 24 h et soumis à une cure à température ambiante ( $T = 23 \pm 2$  °C et  $\text{HR} = 50 \pm 4$  %). Ils ont observé que la perte de masse de tous les échantillons (Figure 137(A)) était la plus rapide pendant les premiers jours de séchage et devenait presque stables après 14 jours de séchage. Le retrait de dessiccation du mortier de géopolymère avec différents teneurs de poudre de verre recyclé sont montrés à la Figure 137 (B). On voit que les échantillons se contractent rapidement au cours des 14<sup>iers</sup> premiers jours pour tous les échantillons. Après 14 jours, la variation de longueur est stable. Il faut noter que l'ajout de la poudre de verre recyclé peut réduire la perte de masse et le retrait de dessiccation du mortier de géopolymère. La relation entre la perte de masse et le retrait du séchage est présenté dans la Figure 137 (C). On observe deux zones dans ces courbes : une première comprise avant 6-7% de perte de masse et une seconde au-delà de 6-7%. Dans cette seconde zone, le retrait croît rapidement pour une petite variation de la perte de masse (Figure 137 (C)). En effet, l'eau a d'abord été évaporée des macropores sans générer une pression capillaire importante dans la phase gel des échantillons (Künzel et al. 2012). Après l'élimination de l'eau dans les macropores, l'eau dans les pores à l'échelle mésoscopique a tendance à s'évaporer, ce qui peut générer de grandes dépressions capillaires et augmenter le retrait de dessiccation.

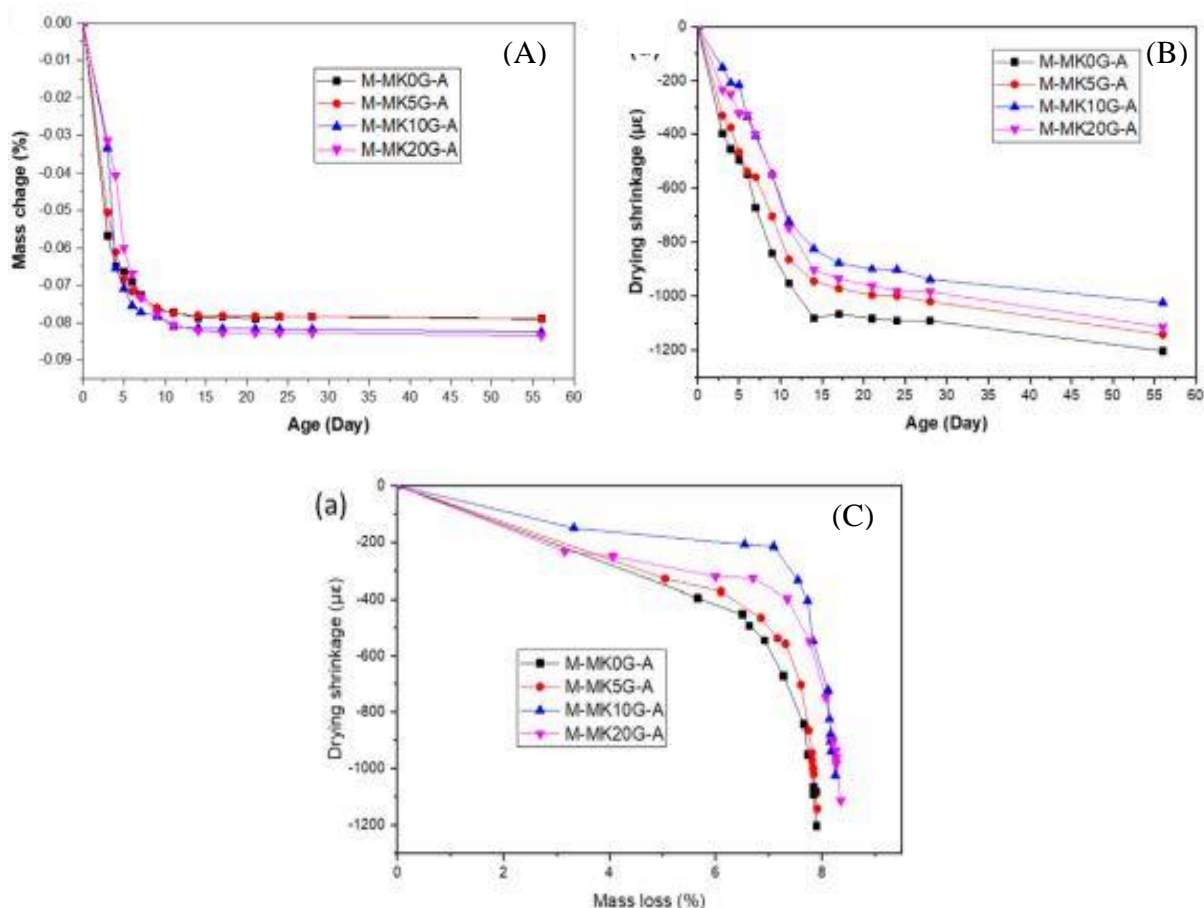


Figure 137 : Les pertes de masse (A) et les retraits de dessiccation (B) en fonction du temps de mortiers de géopolymère à base de métakolin avec 0-20% de la poudre de verre recyclé (M-MK0G-A = 100% de métakaolin ; MK5G-A = 5% de la poudre de verre recyclé ; MK10G-A = 10% de la poudre de verre recyclé et MK20G-A = 20% de la poudre de verre recyclé) et l'évolution des retraits de dessiccation en fonction de la perte de masse (C) (Si et al. 2020)

## I.2 Fluage de dessiccation

### A. Mécanisme général

Le fluage de dessiccation n'existe que lorsque le matériau sèche sous charge, c'est le complément par rapport au fluage propre de la part de déformation due au chargement (Baron et Ollivier 1992). Il s'agit probablement de la part de déformation la plus délicate à modéliser dans la mesure où elle résulte de plusieurs mécanismes difficiles à identifier entre lesquels de nombreux couplages existent. Néanmoins, il y a deux grands types de phénomènes proposés dans la littérature (Baron et Ollivier 1992) afin d'expliquer le fluage de dessiccation. Ils sont le fluage de dessiccation via un effet de structure ou le fluage de dessiccation structurel et le fluage de dessiccation intrinsèque.

#### A.1 Fluage de dessiccation structurel

Le mécanisme du fluage de dessiccation structurel (endommagement) est directement lié à l'état de contraintes non uniforme qui accompagne la dessiccation d'une éprouvette (Hilaire 2014). Lors du séchage, un gradient d'humidité relative interne s'est créé et induit de fortes contraintes de traction à la surface de l'éprouvette. L'intensité de ces contraintes est suffisante

pour fissurer le matériau de manière diffuse (Grassl et al., 2010). Par contre, s'il y a un chargement de compression sur le matériau, le gradient de contrainte diminue fortement et toute la section de l'éprouvette est sollicitée en compression comme montré à la Figure 138. Ainsi, la micro-fissuration en peau d'éprouvette diminue éprouvette (Hilaire 2014). La décomposition classique des déformations différées est par conséquent biaisée : elle compare les déformations d'éprouvettes qui n'ont ni le même état de contraintes ni le même état de fissuration (Hilaire 2014). Le retrait de dessiccation mesuré sur des éprouvettes classiques est alors réduit par les déformations visco-élastiques en traction et la micro-fissuration de peau et ne représente qu'une partie de la vraie déformation de retrait. D'ailleurs, même si l'état d'équilibre hydrique est atteint, plusieurs des phénomènes qui apparaissent durant la période de séchage sont caractérisés par leur irréversibilité : le fluage en traction est partiellement recouvrable et les micro-fissures ne se referment que partiellement lors d'une décharge (Hilaire 2014). Le processus de séchage a été affecté par cette micro-fissuration via deux mécanismes : auto-cicatrisation et augmentation de la perméabilité.

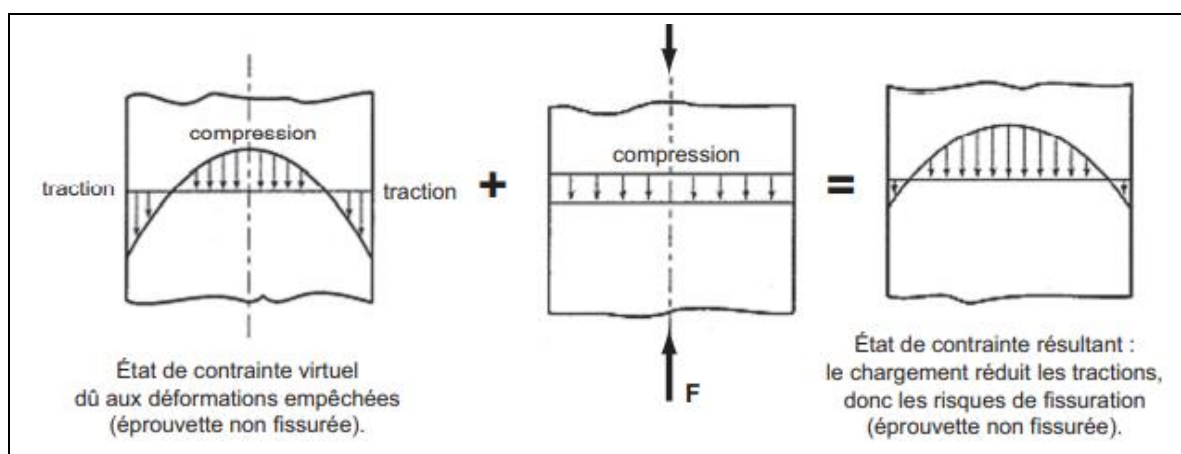


Figure 138 : Effet d'un chargement de compression sur un béton en dessiccation par Pon, 1998 tiré de (Baron et Ollivier 1992)

Le fluage de dessiccation constitue la mobilisation d'un retrait de dessiccation complémentaire par rapport à celui mesuré sur une éprouvette non chargée. Cependant, la mobilisation d'un retrait complémentaire ne permet pas d'expliquer la totalité du fluage de dessiccation (GRA, 1997 tiré de Baron et Ollivier 1992). Il y a en complément, un mécanisme de fluage de dessiccation intrinsèque qui est détaillé ci-après.

### A.2 Fluage de dessiccation intrinsèque

Le mécanisme de fluage de dessiccation intrinsèque ou «Effet Pickett » a lieu lors de la mise sous chargement d'une éprouvette dans une ambiance ayant une humidité relative inférieure à celle de l'éprouvette d'essai conduisant ainsi à une déformation différée plus importante que celle mesurée sur une éprouvette chargée en équilibre hygrométrique (Figure 139) (Darquennes 2009). Ce phénomène semble être opposé à celui du fluage propre qui diminue avec une diminution de la teneur en eau, alors que le fluage de dessiccation augmente avec la diminution de la teneur en eau par déséquilibre hygrométrique (Yurtdas 2003). Ainsi, le fluage de dessiccation sera fonction de la quantité d'eau libre évaporée : plus la quantité d'eau libre évaporable est importante, plus le fluage de dessiccation est élevé (Darquennes 2009). Le fluage est principalement causé par la pâte de ciment. Les granulats sont généralement inertes, et ont pour fonction de restreindre le fluage de la pâte de ciment. Par conséquent, la

teneur en granulats dans le béton est un facteur important qui influence le fluage du béton car le fluage diminue avec l'augmentation de la quantité de granulats.

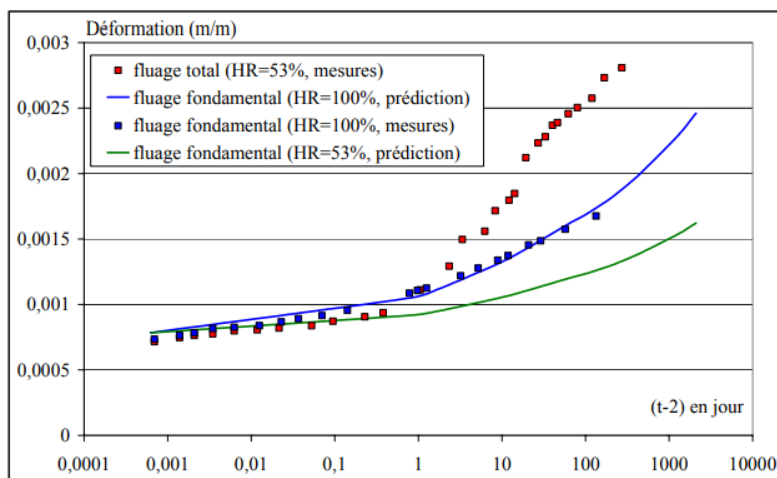


Figure 139 : Illustration de l'effet Pickett pour des petites éprouvettes chargées à 2 jours à  $\sigma = 0,5f_{c,2}$  (Staquet 2004)

### B. Dans le cas de géopolymère

Dans le cas du béton de géopolymère, le composant principal qui est responsable du fluage est la pâte qui se forme lorsque les particules de la source aluminosilicate entrent en contact avec la solution d'activation. Ainsi, le rapport entre l'activateur et la source d'aluminosilicate a un effet significatif sur le comportement de fluage du géopolymère. Plus ce rapport est élevé, plus le coefficient de fluage est important (Islam 2015).

Le comportement de fluage de dessiccation d'un béton géopolymère à base de cendres volantes (class F) a été étudié par Wallah (2010) pendant une période d'un an. La solution d'activation utilisée est une combinaison d'hydroxyde de sodium et de silicate de sodium ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2$ ). Les proportions des mélanges de béton de géopolymère à base de cendres volantes utilisées sont données dans le Tableau 47.

Tableau 47 : Les proportions des mélanges de béton de géopolymère à base de cendres volantes (Wallah 2010)

Matériaux	Masse ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	
	Mélange 1	Mélange 2
Granulats 20 mm	277	277
Granulats 14 mm	370	370
Granulats 7 mm	647	647
Sable fine	554	554
Cendre volante (Class F-ASTM)	408	408
Solution d'hydroxyde de sodium	41 (8 M)	41 (14 M)
Solution de silicate de sodium (A53)	103	103
Superplastifiant	6	6
Eau supplémentaire	Aucun	22,5

Les éprouvettes cylindriques ( $\phi 150 \times 300$  mm) testées sont soumises à une cure thermique à 60 °C pendant 24 heures. Deux types de la cure ont été appliqués : la cure sèche et la cure à la vapeur. Après durcissement (24 h), les éprouvettes sont séchées à l'air dans le laboratoire pendant 6 jours. Les essais de fluage ont commencé à l'âge de 7 jours et la contrainte appliquée était de 40 % de la résistance à la compression à 7 jours. Quatre séries d'éprouvettes (2/compositions) ont été préparées comme indiqué dans le Tableau 48. Les résultats du fluage spécifique des quatre séries de béton de géopolymère à base de cendres volantes sont présentés à la Figure 140.

Tableau 48 : Les éprouvettes et les charges appliquées pour l'essai de fluage (Wallah 2010)

Eprouvette	Mélange	Type de la cure	Résistance en compression à 7 jours (MPa)	Charge appliquée pour essai du fluage (MPa)
1 CR	1	Sec	67	27
2 CR	1	Vapeur	57	23
3 CR	2	Sec	47	19
4 CR	2	Vapeur	40	16

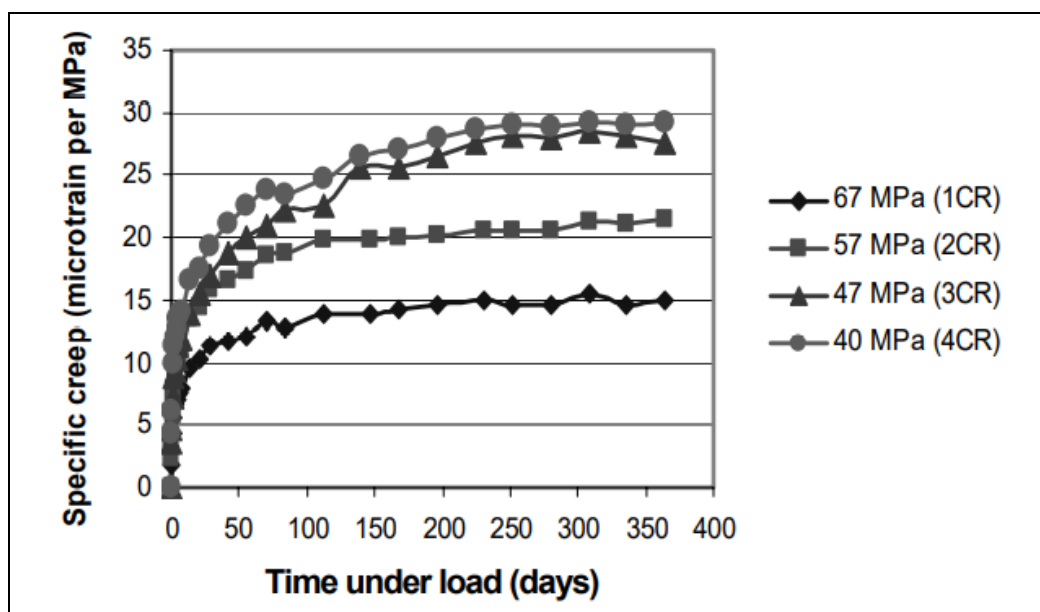


Figure 140 : Fluage spécifique d'un béton géopolymère à base de cendres volantes (Wallah 2010)

Ils indiquent que le fluage spécifique du béton géopolymère à base de cendres volantes diminue avec l'augmentation de la résistance en compression. Cela est similaire à ce qui est observé dans le cas du béton à base de ciment Portland (Gilbert 1988; Warner 1998). Cependant, les résultats montrent généralement que les géopolymère à base de cendres volantes sont moins sensible au fluage que le béton OPC dont la valeur de fluage spécifique trouvée était environ 50 à 60  $\mu\text{m}/\text{m}/\text{MPa}$  pour une résistance en compression de 60 MPa (Warner 1998). Ce plus faible fluage du géopolymère à base de cendres volantes peut être lié

à un effet de micro-agrégation des particules de cendres volantes non réagies dans le liant (Wallah 2010).

## II. Résultats

### II.1 Retrait de dessiccation du géopolymère

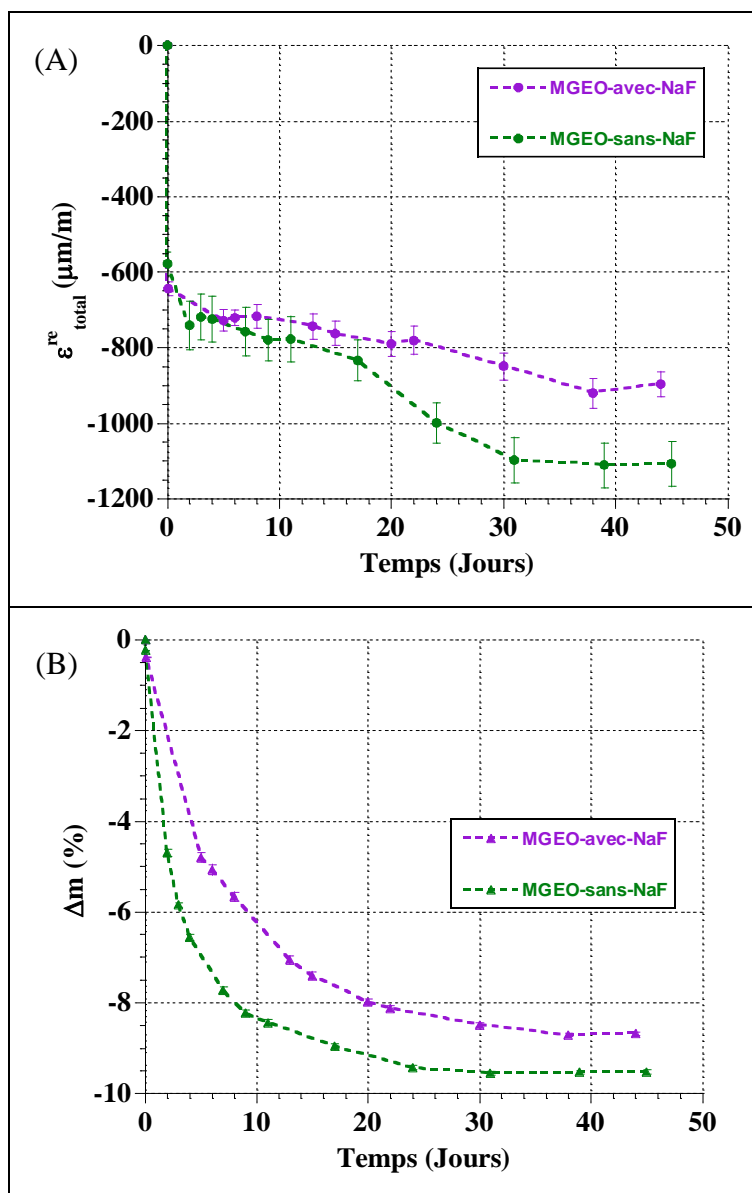


Figure 141 : Evolution du retrait total (A) et de la perte de masse (B) au cours du temps de MGEO-avec-NaF et MGEO-sans-NaF pour une mise en dessiccation à 28 jours.



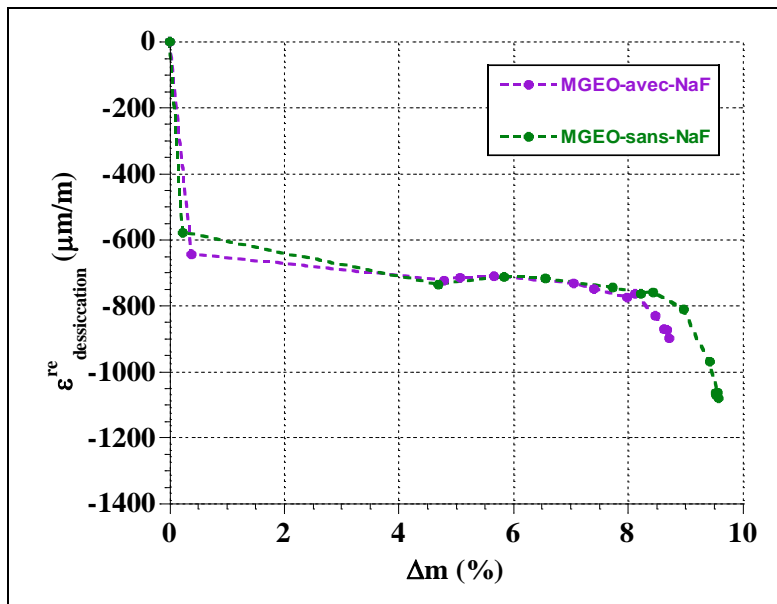


Figure 142 : Evolution du retrait total au cours du temps de MGeo-avec-NaF et MGeo-sans-NaF, pour une mise en dessiccation à 28 jours.

## ANNEXE 5 : Fluage propre

## A. MCEMI

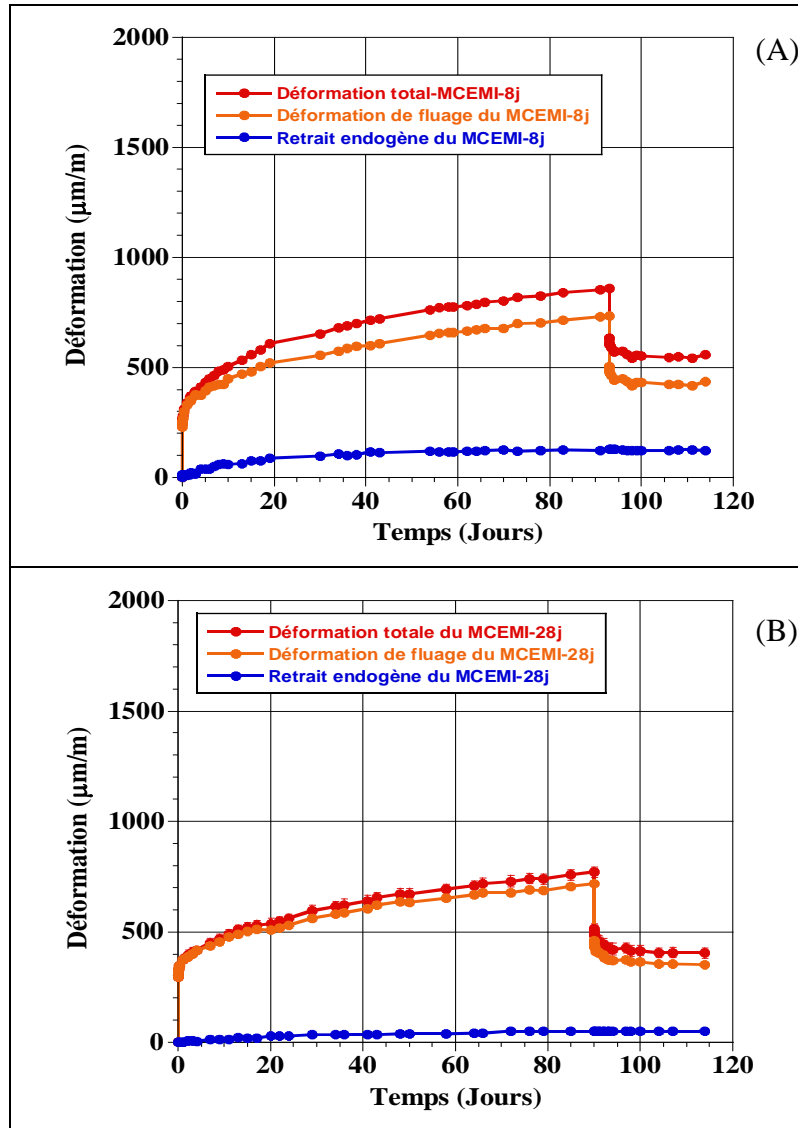


Figure 143 : La déformation totale, déformation de fluage et déformation de retrait du MCEMI à 8 jours (A) et à 28 jours (B)

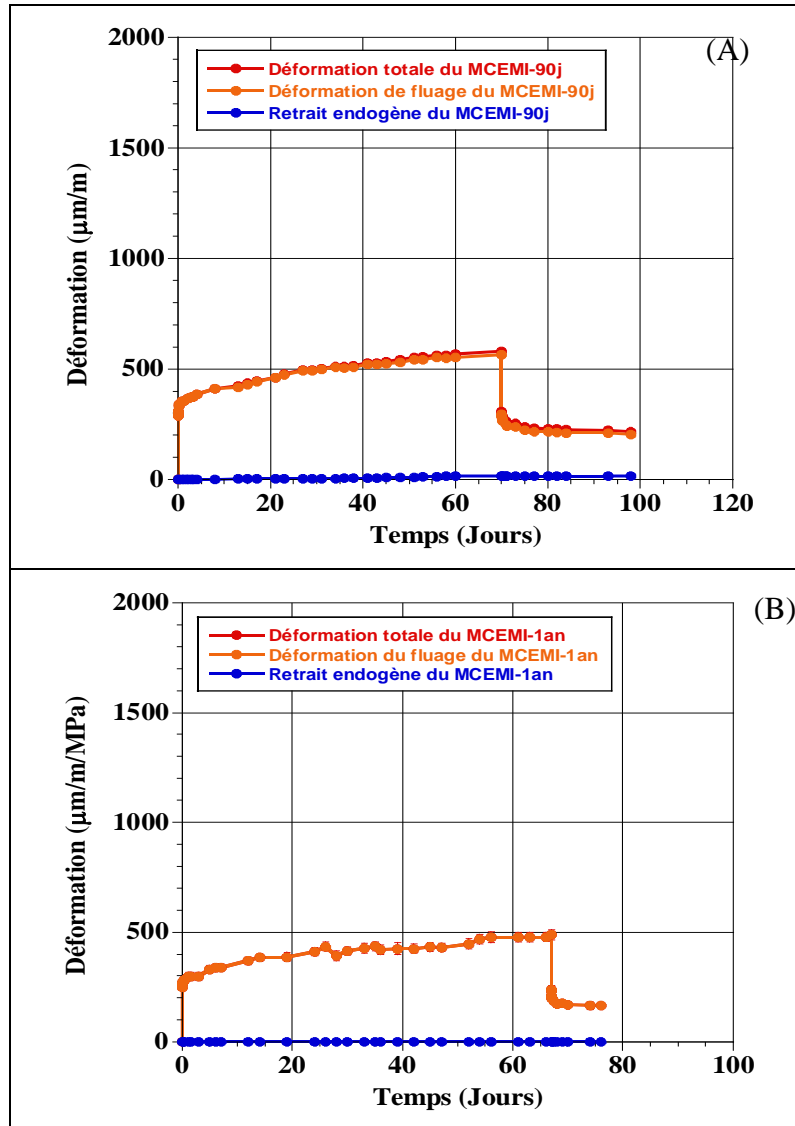


Figure 144 : La déformation totale, déformation de fluage et déformation de retrait du MCEMI à 90 jours (A) et à 1 an (B)

## B. MGEO-avec-NaF

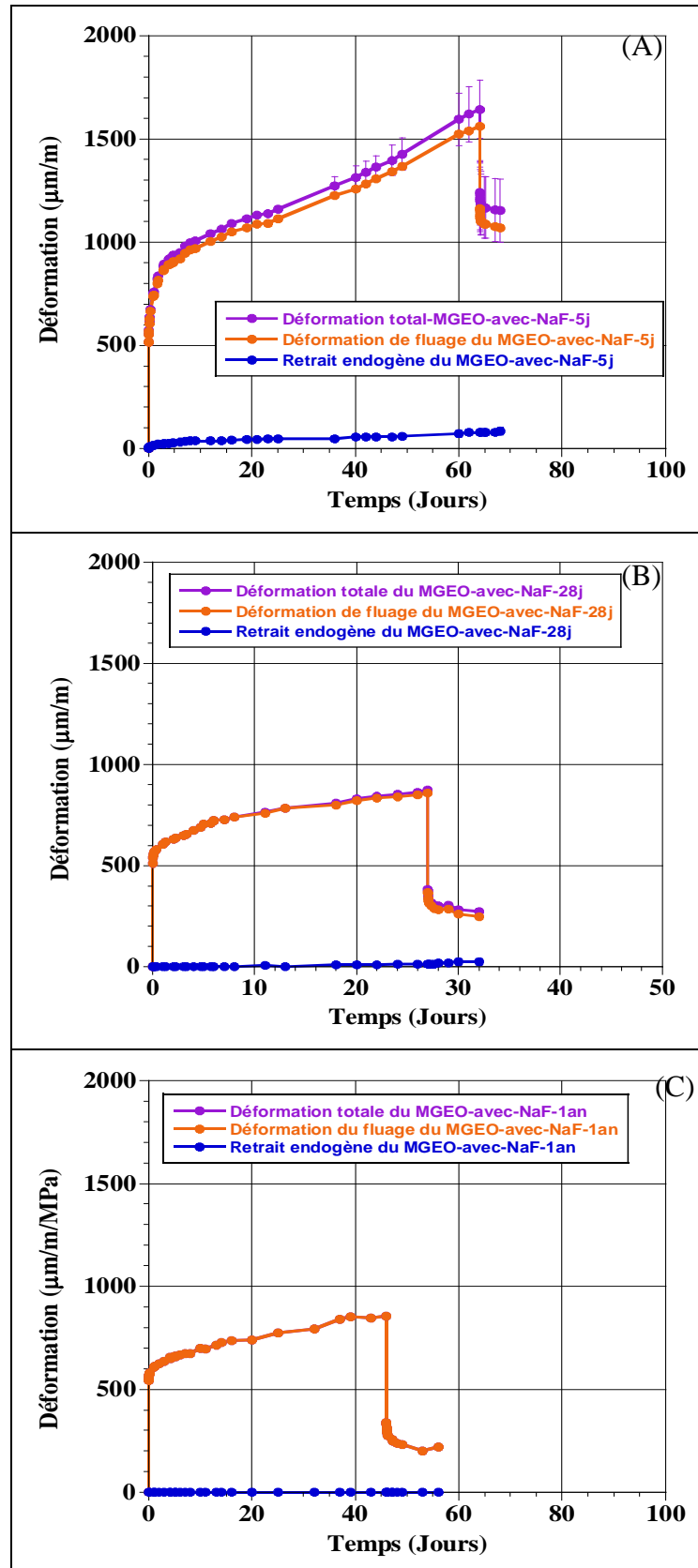


Figure 145 : La déformation totale, déformation de fluage et déformation de retrait du MGEO-avec-NaF à 5 jours (A) ; à 28 jours (B) et à 1 an (C)

## C. MGEO-sans-NaF

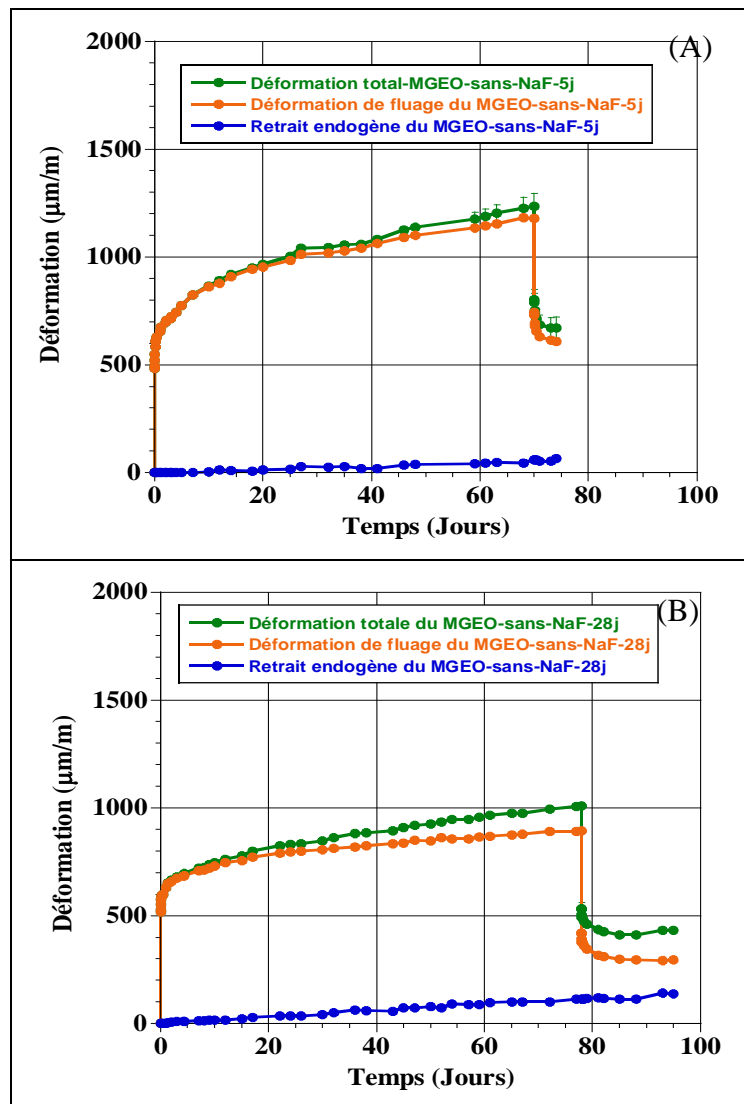


Figure 146 : La déformation totale, déformation de fluage et déformation de retrait du MGEO-sans-NaF à 5 jours (A) et à 28 jours (B)

## ANNEXE 6 : Modèle de Fluage propre (Développé par F. Benboudjema)

### ❖ Modèle de Kelvin-Voigt

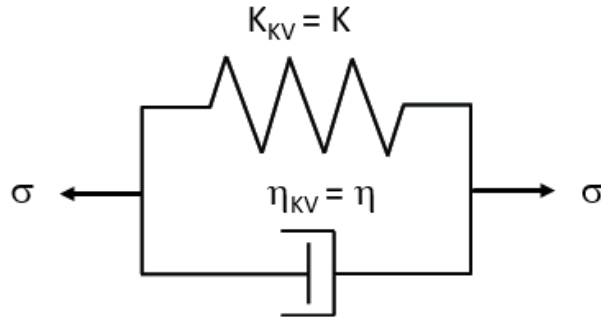


Figure 147 : Modèle de Kelvin-Voigt

On a

$$\sigma = \sigma_{\eta} + \sigma_K \quad (88)$$

$$\dot{\sigma}_K = K \dot{\varepsilon} \quad (89)$$

$$\sigma_{\eta} = \eta \dot{\varepsilon} \quad (90)$$

Avec  $\varepsilon$  : la déformation de fluage propre

$\sigma$  : La contrainte

$$\text{Entre } t = t_n \text{ et } t = t_{n+1} \rightarrow t = \frac{t_n + t_{n+1}}{2} \quad (91)$$

$$\rightarrow \sigma = \frac{\sigma_n + \sigma_{n+1}}{2} \quad \text{et} \quad \sigma_{n+1} = \sigma_n + \Delta\sigma$$

$$\rightarrow \sigma = \sigma_n + \frac{\Delta\sigma}{2} \quad (92)$$

En prenant les équations (89) et (90), on obtient :

$$\sigma_{\eta} = \frac{\eta}{K} \dot{\sigma}_K = \tau \dot{\sigma}_K \quad \text{où} \quad \tau = \frac{\eta}{K}$$

En considérant que l'équation (88) = l'équation (92)

$$\rightarrow \sigma_n + \frac{\Delta\sigma}{2} = \tau \dot{\sigma}_K + \sigma_K \quad (93)$$

$$\rightarrow \sigma_K = \sigma_n + \frac{\Delta\sigma}{2} + \lambda e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (94)$$

Quand  $t = t_n$

$$\rightarrow \sigma_{K_n} = \sigma_n + \frac{\Delta\sigma}{2} + \lambda e^{-\frac{t_n}{\tau}} \quad (95)$$

$$\rightarrow \lambda = \left[ \sigma_{K_n} - \sigma_n - \frac{\Delta\sigma}{2} \right] e^{\frac{t_n}{\tau}} \quad (96)$$

Selon l'équation (89), on peut écrire

$$\Delta\varepsilon = \frac{\Delta\sigma}{K} \approx \frac{\dot{\sigma}_K}{K} \Delta t \quad (97)$$

Selon l'équation (95)  $\rightarrow \dot{\sigma}_K = -\frac{\lambda}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}}$  est remplacé à l'équation (97)

$$\rightarrow \Delta\varepsilon = -\frac{\lambda}{\tau K} e^{-\frac{t}{\tau}} \Delta t = -\frac{\lambda}{\eta} e^{-\frac{t}{\tau}} \Delta t \quad (98)$$

En remplaçant  $\lambda$  par l'équation (96)

$$\rightarrow \Delta\varepsilon = -\frac{\Delta t}{\eta} e^{-\frac{t}{\tau}} \left[ \sigma_{K_n} - \sigma_n - \frac{\Delta\sigma}{2} \right] e^{\frac{t_n}{\tau}} \quad (99)$$

$$\text{Et } t = \frac{t_n + t_{n+1}}{2}$$

$$\rightarrow \Delta\varepsilon = -\frac{\Delta t}{\eta} \left[ \sigma_{K_n} - \sigma_n - \frac{\Delta\sigma}{2} \right] e^{\frac{t_n}{\tau}} \cdot e^{-\frac{t_n + t_{n+1}}{2\tau}} \quad (100)$$

$$\rightarrow \Delta\varepsilon = -\frac{\Delta t}{\eta} \left[ \sigma_{K_n} - \sigma_n - \frac{\Delta\sigma}{2} \right] e^{\frac{t_n - t_{n+1}}{2\tau}}$$

$$\rightarrow \Delta\varepsilon = -\frac{\Delta t}{\eta} \left[ \sigma_{K_n} - \sigma_n - \frac{\Delta\sigma}{2} \right] e^{-\frac{\Delta t}{2\tau}}$$

$$\text{En posant } \beta = \frac{\Delta t}{\eta} e^{-\frac{\Delta t}{2\tau}}$$

$$\rightarrow \Delta\varepsilon = \beta (\sigma_n - \sigma_{K_n}) + \frac{\beta}{2} \Delta\sigma \quad (101)$$

❖ **Modèle de Maxwell**

Figure 148 : Modèle de Maxwell

On a

$$\Delta\sigma = \Delta\sigma_e = \Delta\sigma_M \quad (102)$$

$$\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon_e + \Delta\varepsilon_M \quad (103)$$

$$\Delta\varepsilon_e = \frac{\Delta\sigma}{E} \quad (104)$$

$$\Delta\varepsilon_M = \frac{\sigma}{\eta_M} dt \quad (105)$$

$$\eta_M = \eta_{M28} \frac{t}{t_{28}} \quad (106)$$

Avec

$\varepsilon$  : La déformation de fluage propre

$\sigma$  : La contrainte totale

$$\text{Entre } t = t_n \text{ et } t = t_{n+1} \rightarrow t = \frac{t_n + t_{n+1}}{2} \quad (107)$$

$$\rightarrow \sigma = \frac{\sigma_n + \sigma_{n+1}}{2} \text{ et } \sigma_{n+1} = \sigma_n + \Delta\sigma$$

$$\rightarrow \sigma = \sigma_n + \frac{\Delta\sigma}{2} \quad (108)$$

$$\text{Selon (105)} \rightarrow \Delta\varepsilon_M = \frac{(2\sigma_n + \Delta\sigma)}{2} \frac{t_{28}}{\eta_{M28}} \frac{dt}{t}$$

$$\text{Ainsi } \Delta\varepsilon = \frac{\Delta\sigma}{E} + \frac{(2\sigma_n + \Delta\sigma)}{2} \frac{t_{28}}{\eta_{M28}} \frac{dt}{t}$$

$$\rightarrow \Delta\varepsilon = \sigma_n \frac{t_{28}}{\eta_{M28}} \frac{dt}{t} + \left( \frac{1}{E} + \frac{t_{28}}{2\eta_{M28}} \frac{dt}{t} \right) \Delta\sigma \quad (109)$$



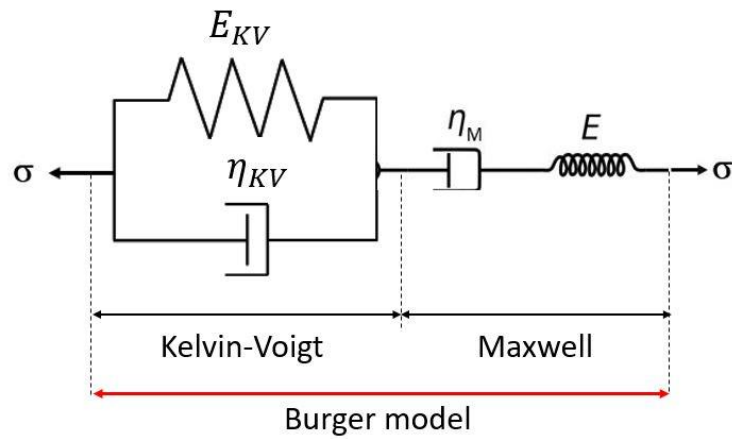
❖ **Modèle de Burger**

Figure 149 : Modèle de Burger

Le modèle de Burger est une combinaison en série du modèle de Kelvin-Voigt et du modèle de Maxwell. Ainsi, la déformation de ce modèle est égale à la somme de la déformation calculée par la chaîne Kelvin (Eq.(101)) et la déformation calculée par la chaîne Maxwell (Eq.(109)).

## ANNEXE 7 : Conductivité thermique et diffusivité thermique

Les valeurs moyennes de la conductivité et diffusivité thermique avec ses écarts-types moyens pour les 3 cas d'étude sont résumés dans les Tableau 49 et Tableau 50 respectivement pour MCEMI et MGEO-avec-NaF.

Tableau 49 : Synthèse des valeurs de conductivité et diffusivité thermique moyennes avec les écart-types moyens pour les trois cas d'étude pour MCEMI.

MCEMI						
Age (Jours)	Conductivité thermique (W/m.°K)			Diffusivité thermique (mm <sup>2</sup> /s)		
	Partie centrale	Partie extrémité	Prismatique	Partie centrale	Partie extrémité	Prismatique
1	-	2,18 ± 0,04	1,99 ± 0,08	-	0,85 ± 0,03	0,85 ± 0,03
3	2,07 ± 0,03	2,19 ± 0,05	2,00 ± 0,03	0,91 ± 0,07	0,87 ± 0,03	0,88 ± 0,02
7	2,08 ± 0,06	2,17 ± 0,08	2,01 ± 0,04	0,85 ± 0,04	0,86 ± 0,02	0,91 ± 0,01
14	2,09 ± 0,07	2,18 ± 0,06	1,99 ± 0,02	0,88 ± 0,06	0,88 ± 0,03	0,95 ± 0,02
28	2,12 ± 0,01		1,98 ± 0,05	0,89 ± 0,03	-	0,95 ± 0,01

Tableau 50 : Synthèse des valeurs de conductivité et diffusivité thermique moyennes avec les écart-types moyens pour les 3 cas d'étude pour MGEO-avec-NaF.

MGEO-avec-NaF						
Age (Jours)	Conductivité thermique (W/m.°K)			Diffusivité thermique (mm <sup>2</sup> /s)		
	Partie centrale	Partie extrémité	Prismatique	Partie centrale	Partie extrémité	Prismatique
1	-	1,79 ± 0,12	1,83 ± 0,02	-	0,69 ± 0,03	0,7 ± 0,05
3	-	1,78 ± 0,11	1,84 ± 0,03	-	0,75 ± 0,02	0,72 ± 0,02
7	1,78 ± 0,03	1,79 ± 0,12	1,86 ± 0,05	0,60 ± 0,04	0,75 ± 0,02	0,75 ± 0,03
14	1,80 ± 0,06	1,80 ± 0,11	1,87 ± 0,02	0,63 ± 0,06	0,76 ± 0,03	0,76 ± 0,04
28	1,78 ± 0,04	-	1,83 ± 0,01	0,59 ± 0,05	-	0,76 ± 0,03

## ANNEXE 8 : Détermination de l'énergie d'activation apparente

### A. Méthode superposition par voie thermique

#### A.1 MGEO-avec-NaF

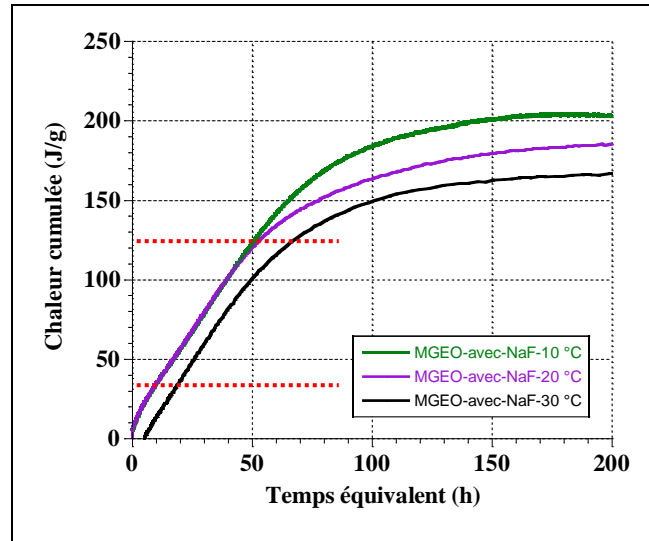


Figure 150 : Evolution de la chaleur cumulée de MGEO-avec-NaF à trois température (10 °C, 20 °C et 30 °C) en fonction de temps équivalent pour  $E_a = 87,33$  kJ/mol trouvée sur l'intervalle 10-20 °C

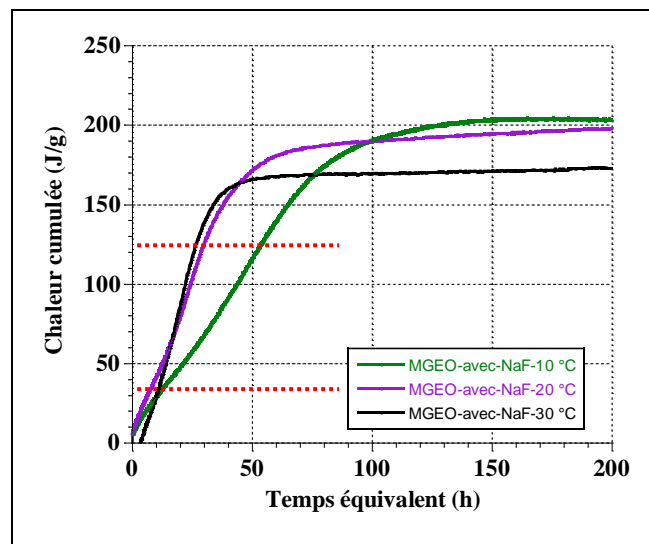


Figure 151 : Evolution de la chaleur cumulée de MGEO-avec-NaF à trois température (10 °C, 20 °C et 30 °C) en fonction de temps équivalent pour  $E_a = 55,88$  kJ/mol trouvée sur l'intervalle 10-20 °C

A.2 MCEMI

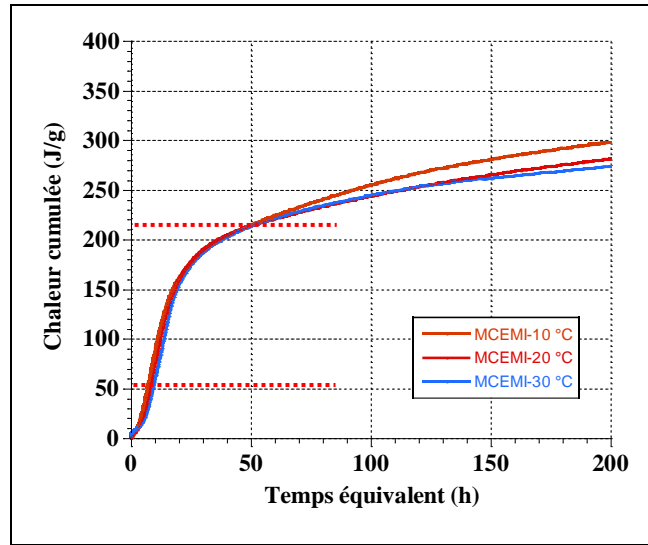


Figure 152 : Evolution de la chaleur cumulée de MCEMI à trois température (10 °C, 20 °C et 30 °C) en fonction de temps équivalent pour  $E_a = 45,84$  kJ/mol trouvée sur l'intervalle 10-20 °C

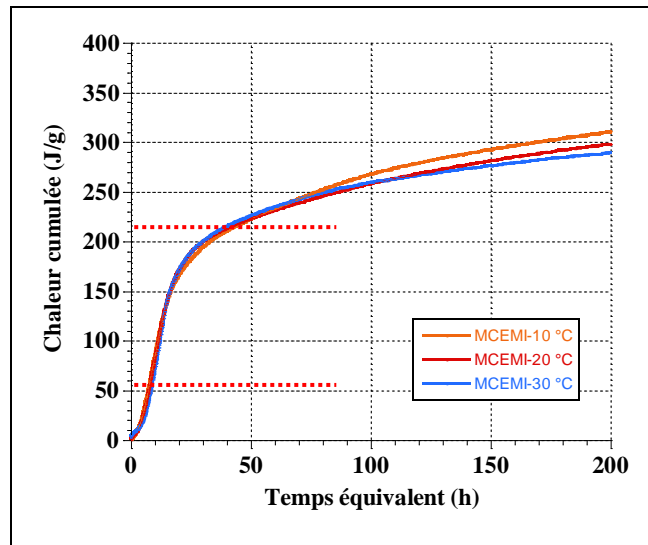


Figure 153 : Evolution de la chaleur cumulée de MCEMI à trois température (10 °C, 20 °C et 30 °C) en fonction de temps équivalent pour  $E_a = 40,63$  kJ/mol trouvée sur l'intervalle 20-30 °C

## B. Méthode superposition par voie mécanique

### B.1 MGEO-avec-NaF

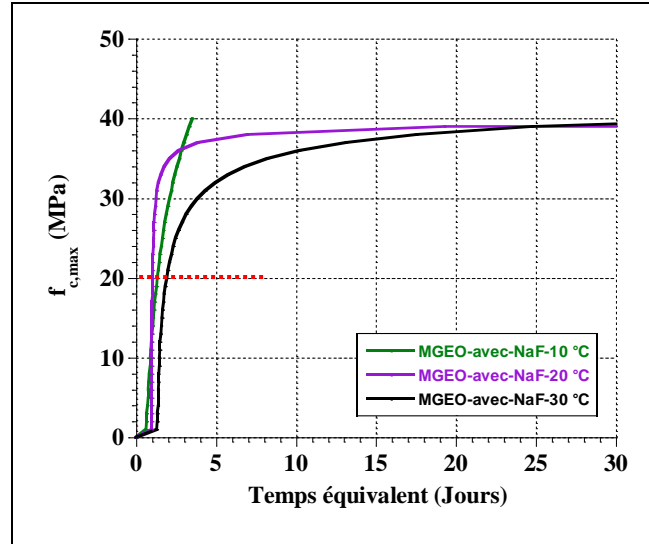


Figure 154 : Evolution de la chaleur cumulée de MGEO-avec-NaF à trois température (10 °C, 20 °C et 30 °C) en fonction de temps équivalent pour  $E_a = 135,84$  kJ/mol trouvée sur l'intervalle 10-20 °C

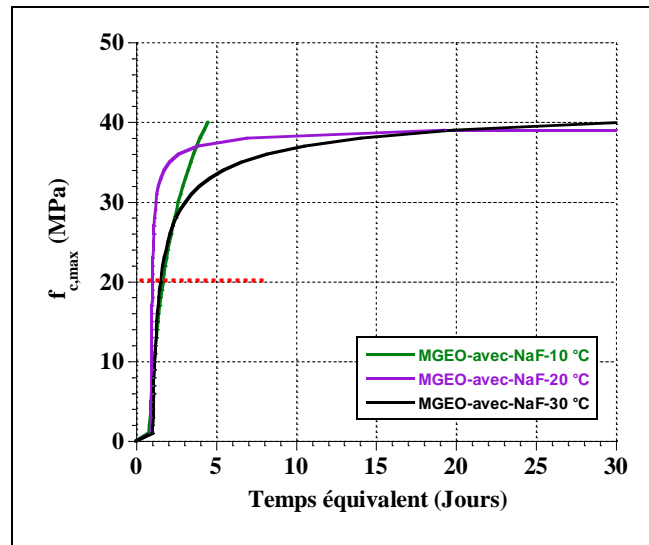


Figure 155 : Evolution de la chaleur cumulée de MGEO-avec-NaF à trois température (10 °C, 20 °C et 30 °C) en fonction de temps équivalent pour  $E_a = 119,52$  kJ/mol trouvée sur l'intervalle 10-30 °C

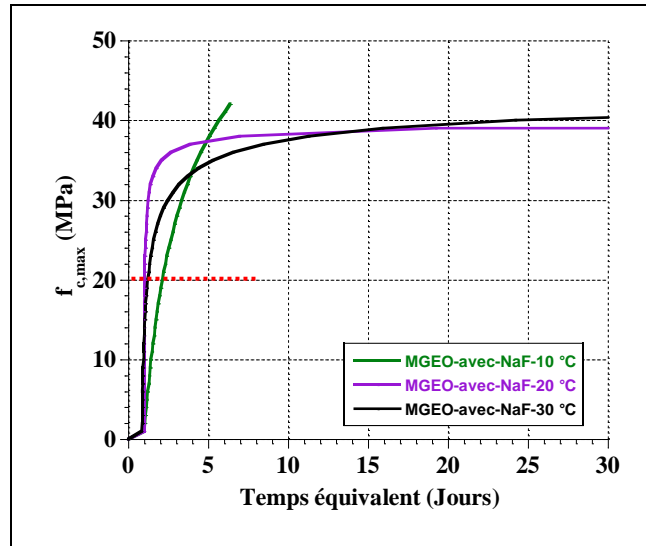


Figure 156 : Evolution de la chaleur cumulée de MGEO-avec-NaF à trois température (10 °C, 20 °C et 30 °C) en fonction de temps équivalent pour  $E_a = 103,36$  kJ/mol trouvée sur l'intervalle 10-20 °C

### B.1 MCEMI

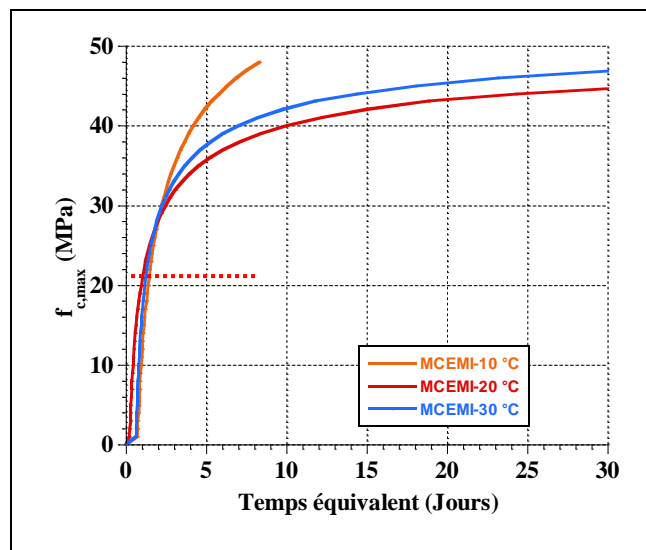


Figure 157 : Evolution de la résistance en compression de MCEMI à trois température (10 °C, 20 °C et 30 °C) en fonction de temps équivalent pour  $E_a = 41,51$  kJ/mol trouvée sur l'intervalle 10-20 °C

ANNEXE 8 : Détermination de l'énergie d'activation apparente

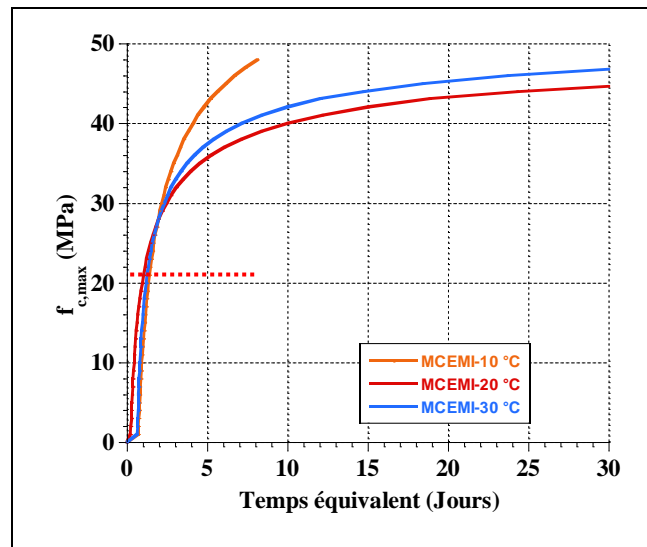


Figure 158 : Evolution de la résistance en compression de MCEMI à trois température (10 °C, 20 °C et 30 °C) en fonction de temps équivalent pour  $E_a = 43,17$  kJ/mol trouvée sur l'intervalle 10-30 °C

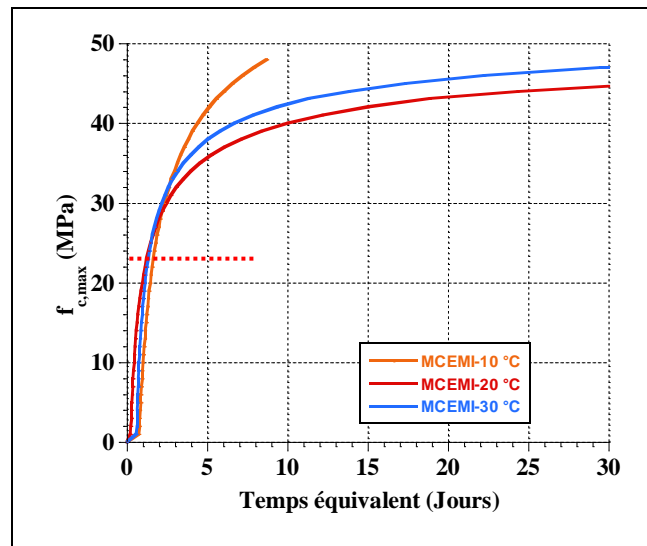


Figure 159 : Evolution de la chaleur cumulée de MCEMI à trois température (10 °C, 20 °C et 30 °C) en fonction de temps équivalent pour  $E_a = 38,36$  kJ/mol trouvée sur l'intervalle 20-30 °C

## ANNEXE 9 : Modèle de retrait restreint (Développé par F. Benboudjema)

Un élément montré dans la Figure 160, c'est un cas de la déformation totale est complètement restreint.

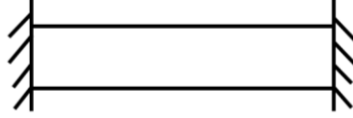


Figure 160 : Restreinte totale d'un élément

Ainsi on a :

$$\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon^{re} + \Delta\varepsilon^e + \Delta\varepsilon^{fd} + \Delta\varepsilon^{fp} = 0 \quad (110)$$

Avec

$\Delta\varepsilon$  : L'incrément de la déformation totale ( $\mu\text{m}/\text{m}$ )

$\Delta\varepsilon^{re}$  : L'incrément de la déformation de retrait ( $\mu\text{m}/\text{m}$ )

$\Delta\varepsilon^e$  : L'incrément de la déformation élastique ( $\mu\text{m}/\text{m}$ )

$\Delta\varepsilon^{fd}$  : L'incrément de la déformation de fluage dessiccation ( $\mu\text{m}/\text{m}$ )

$\Delta\varepsilon^{fp}$  : L'incrément de la déformation de fluage propre ( $\mu\text{m}/\text{m}$ )

$$\Delta\varepsilon^e = \frac{\Delta\sigma}{E(t_e)} \quad (111)$$

$$\Delta\varepsilon^{fd} = \lambda\Delta\varepsilon^{ds} \left( \sigma_n + \frac{\Delta\sigma}{2} \right) \quad (112)$$

$$\Delta\varepsilon^{fp} = \Delta\varepsilon_M^{fp} + \Delta\varepsilon_{KV}^{fp} \quad (113)$$

Et  $\Delta\varepsilon_M^{fp} = \frac{\sigma_n + \frac{\Delta\sigma}{2}}{\eta_M(t_e, T)} \Delta t$  : incrément de la déformation de fluage propre de Maxwell ( $\mu\text{m}/\text{m}$ )

$\Delta\varepsilon_{KV}^{fp} = \beta(\sigma_n - \sigma_{K_n}) + \frac{\beta}{2} \Delta\sigma = \beta' + \frac{\beta}{2} \Delta\sigma$  : incrément de la déformation de fluage propre de Kelvin ( $\mu\text{m}/\text{m}$ )

$$\Delta\varepsilon^{re} = \Delta\varepsilon^{en} + \Delta\varepsilon^{ds} + \Delta\varepsilon^{th} \quad (114)$$

Avec

$\Delta\varepsilon^{en}$  : Incrément de la déformation de retrait endogène ( $\mu\text{m}/\text{m}$ )

$\Delta\varepsilon^{ds}$  : Incrément de la déformation de retrait dessiccation ( $\mu\text{m}/\text{m}$ )

$\Delta\varepsilon^{th}$  : Incrément de la déformation de retrait thermique ( $\mu\text{m}/\text{m}$ )

Alors, l'équation (110) peut écrire :



$$\Delta\varepsilon^{re} + \frac{\Delta\sigma}{E(t_e)} + \frac{\sigma_n}{\eta_M} \Delta t + \frac{\Delta\sigma}{2\eta_M} \Delta t + \beta' + \frac{\beta}{2} \Delta\sigma + \lambda \Delta\varepsilon^{ds} \sigma_m + \lambda \frac{\Delta\varepsilon^{ds}}{2} \Delta\sigma = 0 \quad (115)$$

$$\rightarrow \underbrace{\left( \frac{1}{E(t_e)} + \frac{\Delta t}{2\eta_M} + \frac{\beta}{2} + \lambda \frac{\Delta\varepsilon^{ds}}{2} \right)}_A \Delta\sigma = - \underbrace{\left( \Delta\varepsilon^{re} + \frac{\sigma_n}{\eta_M} \Delta t + \beta' + \lambda \Delta\varepsilon^{ds} \sigma_m \right)}_B \quad (116)$$

$$\rightarrow \Delta\sigma = \frac{B}{A}$$

## ANNEXE 10 : Modèle rhéologique avec déchets

### A. Comportement thermo-élastique + retrait endogène

❖ Déformation du déchet :

$$\varepsilon_d = \varepsilon_d^e + \varepsilon_d^{th}$$

$$\rightarrow \dot{\varepsilon}_d = \dot{\varepsilon}_d^e + \dot{\varepsilon}_d^{th} \quad (1)$$

❖ Déformation du géopolymère :

$$\varepsilon_g = \varepsilon_g^e + \varepsilon_g^{th} + \varepsilon_g^{re}$$

$$\rightarrow \dot{\varepsilon}_g = \dot{\varepsilon}_g^e + \dot{\varepsilon}_g^{th} + \dot{\varepsilon}_g^{re} \quad (2)$$

$$\text{Où } \dot{\varepsilon}_d^e = \frac{\dot{\sigma}_d}{E_d} \text{ et } \dot{\varepsilon}_g^e = \frac{\dot{\sigma}_g}{E_g}$$

$$\dot{\varepsilon}_d^{th} = \alpha_d \dot{T}, \text{ et } \dot{\varepsilon}_g^{th} = \alpha_g \dot{T}$$

❖ Adhérence parfaite :

$$\varepsilon_d = \varepsilon_g \text{ ou } \dot{\varepsilon}_d = \dot{\varepsilon}_g$$

$$(1) = (2) \rightarrow \frac{\dot{\sigma}_d}{E_d} + \alpha_d \dot{T} = \frac{\dot{\sigma}_g}{E_g} + \alpha_g \dot{T} + \dot{\varepsilon}_g^{re} \quad (3)$$

❖ Équation d'équilibre :

$$f_g \dot{\sigma}_g + f_d \dot{\sigma}_d = 0$$

$$\rightarrow \dot{\sigma}_d = -\frac{1-f_d}{f_d} \dot{\sigma}_g \quad (4) \text{ ou } \dot{\sigma}_g = -\frac{f_d}{1-f_d} \dot{\sigma}_d \quad (5)$$

Avec

$f_g = 1 - f_d$  : Fraction surfacique du géopolymère

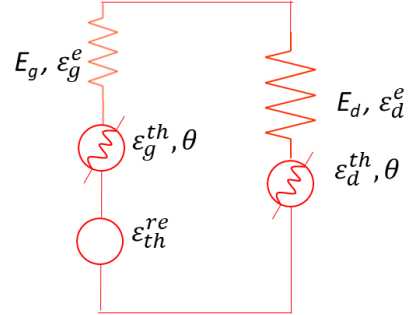
$f_d$  : Fraction surfacique du déchet

❖ Introduction de la relation (4) dans l'équation (3) :

$$\rightarrow -\frac{1-f_d}{f_d E_d} \dot{\sigma}_g + \alpha_d \dot{T} = \frac{\dot{\sigma}_g}{E_g} + \alpha_g \dot{T} + \dot{\varepsilon}_g^{re}$$

$$\rightarrow -\left(\frac{1-f_d}{f_d E_d} + \frac{1}{E_g}\right) \dot{\sigma}_g = \alpha_g \dot{T} - \alpha_d \dot{T} + \dot{\varepsilon}_g^{re}$$

$$\rightarrow -\left(\frac{(1-f_d)E_g + f_d E_d}{f_d E_d E_g}\right) \dot{\sigma}_g = \alpha_g \dot{T} - \alpha_d \dot{T} + \dot{\varepsilon}_g^{re}$$



Vu que  $E = (1 - f_d)E_g + f_d E_d$ , le module de Young du matériau homogénéisé

$$\rightarrow -\left(\frac{E}{f_d E_d E_g}\right) \dot{\sigma}_g = \alpha_g \dot{T} - \alpha_d \dot{T} + \dot{\varepsilon}_g^{re}$$

$$\rightarrow \dot{\sigma}_g = -\frac{E_d E_g}{E} f_d \left[ (\alpha_g - \alpha_d) \dot{T} + \dot{\varepsilon}_g^{re} \right] \text{ ou } \dot{\sigma}_g = \frac{E_d E_g}{E} f_d \left[ (\alpha_d - \alpha_g) \dot{T} - \dot{\varepsilon}_g^{re} \right]$$

❖ Introduction de la relation (5) dans l'équation (3) :

$$\rightarrow \frac{\dot{\sigma}_d}{E_d} + \alpha_d \dot{T} = -\frac{f_d}{(1 - f_d)E_g} \dot{\sigma}_d + \alpha_g \dot{T} + \dot{\varepsilon}_g^{re}$$

$$\rightarrow \left( \frac{1}{E_d} + \frac{f_d}{(1 - f_d)E_g} \right) \dot{\sigma}_d = \alpha_g \dot{T} - \alpha_d \dot{T} + \dot{\varepsilon}_g^{re}$$

$$\rightarrow \left( \frac{(1 - f_d)E_g + f_d E_d}{(1 - f_d)E_d E_g} \right) \dot{\sigma}_d = \alpha_g \dot{T} - \alpha_d \dot{T} + \dot{\varepsilon}_g^{re}$$

$$\rightarrow \left( \frac{E}{f_g E_d E_g} \right) \dot{\sigma}_d = \alpha_g \dot{T} - \alpha_d \dot{T} + \dot{\varepsilon}_g^{re}$$

$$\rightarrow \dot{\sigma}_d = \frac{E_d E_g}{E} f_g \left[ (\alpha_g - \alpha_d) \dot{T} + \dot{\varepsilon}_g^{re} \right]$$

## B. Comportement thermo-viscoélastique

❖ Déformation du déchet :

$$\varepsilon_d = \varepsilon_d^e + \varepsilon_d^{th}$$

$$\rightarrow \dot{\varepsilon}_d = \dot{\varepsilon}_d^e + \dot{\varepsilon}_d^{th} \quad (1)$$

❖ Déformation du géopolymère

$$\varepsilon_g = \varepsilon_g^e + \varepsilon_g^{th} + \varepsilon_g^{re} + \varepsilon_g^{fl}$$

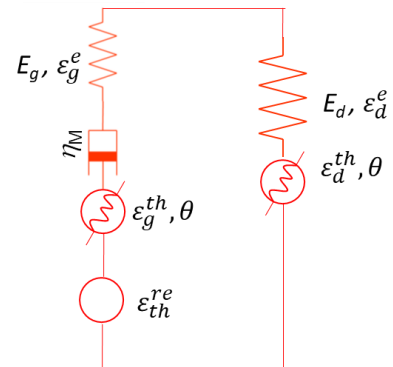
$$\rightarrow \dot{\varepsilon}_g = \dot{\varepsilon}_g^e + \dot{\varepsilon}_g^{th} + \dot{\varepsilon}_g^{re} + \dot{\varepsilon}_g^{fl} \quad (2)$$

$$\text{Où } \dot{\varepsilon}_d^e = \frac{\dot{\sigma}_d}{E_d} \text{ et } \dot{\varepsilon}_g^e = \frac{\dot{\sigma}_g}{E_g}$$

$$\dot{\varepsilon}_d^{th} = \alpha_d \dot{T}, \text{ et } \dot{\varepsilon}_g^{th} = \alpha_g \dot{T}; \dot{\varepsilon}_g^{fl} = \frac{\sigma_g}{\eta_M}$$

❖ Adhérence parfaite :

$$\varepsilon_d = \varepsilon_g \text{ ou } \dot{\varepsilon}_d = \dot{\varepsilon}_g$$



$$(1) = (2) \rightarrow \frac{\dot{\sigma}_d}{E_d} + \alpha_d \dot{T} = \frac{\dot{\sigma}_g}{E_g} + \frac{\sigma_g}{\eta_M} + \alpha_g \dot{T} + \dot{\varepsilon}_g^{re} \quad (3)$$

❖ Équation d'équilibre :

$$f_g \dot{\sigma}_g + f_d \dot{\sigma}_d = 0$$

$$\rightarrow \dot{\sigma}_d = -\frac{1-f_d}{f_d} \dot{\sigma}_g \quad (4) \quad \text{ou} \quad \dot{\sigma}_g = -\frac{f_d}{1-f_d} \dot{\sigma}_d \quad (5)$$

Avec

$f_g = 1 - f_d$  : Fraction surfacique du géopolymère

$f_d$  : Fraction surfacique du déchet

❖ Introduction de la relation (4) dans l'équation (3) :

$$\rightarrow -\frac{1-f_d}{f_d E_d} \dot{\sigma}_g + \alpha_d \dot{T} = \frac{\dot{\sigma}_g}{E_g} + \frac{\sigma_g}{\eta_M} + \alpha_g \dot{T} + \dot{\varepsilon}_g^{re}$$

$$\rightarrow -\left(\frac{1-f_d}{f_d E_d} + \frac{1}{E_g}\right) \dot{\sigma}_g - \frac{\sigma_g}{\eta_M} = \alpha_g \dot{T} - \alpha_d \dot{T} + \dot{\varepsilon}_g^{re}$$

$$\rightarrow -\left(\frac{(1-f_d)E_g + f_d E_d}{f_d E_d E_g}\right) \dot{\sigma}_g - \frac{\sigma_g}{\eta_M} = \alpha_g \dot{T} - \alpha_d \dot{T} + \dot{\varepsilon}_g^{re}$$

Vu que  $E = (1-f_d)E_g + f_d E_d$ , le module de Young du matériau homogénéisé

$$\rightarrow -\left(\frac{E}{f_d E_d E_g}\right) \dot{\sigma}_g - \frac{\sigma_g}{\eta_M} = \alpha_g \dot{T} - \alpha_d \dot{T} + \dot{\varepsilon}_g^{re}$$

$$\rightarrow -\left(\frac{E}{f_d E_d E_g}\right) \dot{\sigma}_g - \frac{\sigma_g}{\eta_M} = -(\alpha_d - \alpha_g) \dot{T} + \dot{\varepsilon}_g^{re} \quad (6)$$

On pose que :

$$A = -\left(\frac{E}{f_d E_d E_g}\right); \quad B = -\frac{1}{\eta_M} \quad \text{et} \quad C = -(\alpha_d - \alpha_g)$$

$$(6) \rightarrow A \dot{\sigma}_g + B \sigma_g = C \dot{T} + \dot{\varepsilon}_g^{re} \quad (7)$$

• Solution de l'équation homogène :

$$A \dot{\sigma}_g + B \sigma_g = 0$$

$$\rightarrow \sigma_g = \lambda e^{-\frac{t}{\tau}} \quad \text{où} \quad \tau = \frac{A}{B}$$

$$\text{Vérification : } A \dot{\sigma}_g + B \sigma_g = A \lambda \left(-\frac{1}{\tau}\right) e^{-\frac{t}{\tau}} + \lambda B e^{-\frac{t}{\tau}} = e^{-\frac{t}{\tau}} \left(-\frac{A}{\tau} \lambda + B \lambda\right) = 0$$

- Solution particulière :

Sur  $t \in [t, t + \Delta t]$

$$\dot{T} = \frac{\Delta T}{\Delta t} \quad \text{et} \quad \dot{\varepsilon}_g^{re} = \frac{\Delta \varepsilon_g^{re}}{\Delta t}$$

On suppose que  $\sigma = cte \rightarrow \dot{\sigma}_g = 0$

$$\rightarrow (7) = B\sigma_g = C\dot{T} + \dot{\varepsilon}_g^{re}$$

$$\rightarrow \sigma_g = \lambda e^{-\frac{t}{\tau}} + \frac{C}{B}\dot{T} + \frac{1}{B}\dot{\varepsilon}_g^{re}$$

À  $t = t$ , problème résolution sur  $[t - \Delta t, t]$

$$\rightarrow \sigma_g(t) = \bar{\sigma}_g$$

$$\rightarrow \bar{\sigma}_g = \lambda e^{-\frac{t}{\tau}} + \frac{C}{B}\dot{T} + \frac{1}{B}\dot{\varepsilon}_g^{re}$$

$$\rightarrow \lambda = e^{\frac{t}{\tau}} \left( \bar{\sigma}_g - \frac{C}{B}\dot{T} - \frac{1}{B}\dot{\varepsilon}_g^{re} \right)$$

$$\rightarrow \sigma_g(t + \Delta t) = \lambda e^{-\frac{t+\Delta t}{\tau}} + \frac{C}{B}\dot{T} + \frac{1}{B}\dot{\varepsilon}_g^{re}$$

## ANNEXE 11 : La fraction surfacique du déchet dans le colis de géopolymère

La fraction surfacique du déchet MgZr incorporé dans le géopolymère est déterminée sur base de la figure 155.

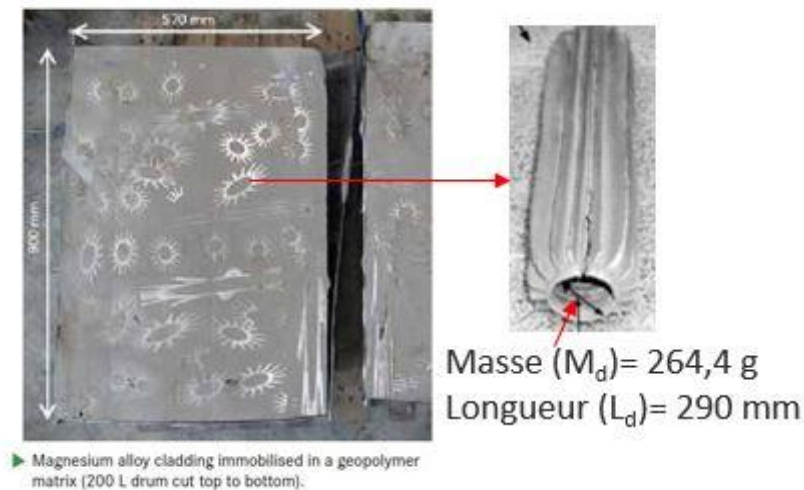


Figure 161 : Les quantités de déchet MgZr inclus dans le géopolymère (Muzeau et al. 2018)

Selon la Figure 161, on peut déterminer :

- Volume de déchets :

$$V_d = \frac{M_d}{\rho_d} = \frac{264,4}{1,738} = 152 \text{ cm}^3$$

- Aire de la section de déchets en considérant une forme cylindrique :

$$S_d = \frac{V_d}{L_d} = \frac{152}{29} = 5,2 \text{ cm}^2$$

- Nombre de déchets dans la section du colis de géopolymère (Figure 161) : 39 déchets

- Aire de la section du colis (Figure 161) :

$$S_m = 90 \text{ cm} \times 57 \text{ cm} = 5130 \text{ cm}^2$$

- Fraction surfacique de déchets  $f_d$

$$f_d = \frac{n_d \times S_d}{S_m} = \frac{39 \times 5,2}{5130} \approx 4\%$$

**Titre :** Etude de la sensibilité à la fissuration de géopolymères

**Mots clés :** Fluage propre, Fissuration, Géopolymère, Inhibiteur de corrosion, Métakaolin, Retrait endogène, Retrait restreint.

**Résumé :**

La sensibilité à la fissuration de mortiers de géopolymère liée à la restriction de leurs déformations différées, en particulier par des déchets métalliques de type MgZr, est étudiée dans le cadre du présent projet de recherche, ainsi que l'effet d'un inhibiteur de corrosion de type NaF sur les performances du géopolymère. En premier lieu, l'ensemble des propriétés affectant la sensibilité à la fissuration du géopolymère sont étudiées expérimentalement. Il s'agit de la cinétique de polymérisation, des performances mécaniques et thermiques, du retrait endogène et du fluage propre. Par rapport à mortier à base de ciment Portland, les réactions chimiques du mortier de géopolymère se caractérisent par un faible dégagement de chaleur. Il présente également un faible module de Young statique, une stabilisation rapide du retrait endogène et une capacité de fluage plus élevée. Ce comportement est positif pour limiter la sensibilité à la fissuration. Cependant, sa résistance en traction est plus faible.

En second lieu, des simulations numériques ont permis de coupler l'évolution de ces différentes propriétés afin d'évaluer le risque de fissuration via l'évolution d'un Indice de Sensibilité à la Fissuration, nommé ISF). En condition endogène, ces simulations numériques montrent que le géopolymère ne présente pas de risque de fissuration -observation confirmée par un essai à l'anneau. En présence de déchets de type MgZr, aucune fissuration n'est prédite pour le colis de géopolymère lors de la prise en compte de son comportement thermo-viscoélastique. Enfin, l'ajout de NaF dans le géopolymère ralentit la cinétique de polymérisation au très jeune âge et réduit le volume et la taille des pores. Cependant, son effet sur les propriétés mécaniques et thermiques est négligeable. Par contre, les simulations montrent que l'ISF du géopolymère sans NaF est plus important que celui avec NaF, ce qui s'explique par ses déformations de retrait endogène et de fluage propre.

**Title :** A cracking sensitivity study of geopolymers

**Keywords :** Basic creep, Cracking, Geopolymer, Corrosion inhibitor, Metakaolin, Autogenous shrinkage, Restrained shrinkage.

**Abstract :**

In the present research project, the cracking sensitivity of geopolymer mortars due to the restriction of their delayed deformations, particularly by the MgZr wastes, is studied as well as the effect of a corrosion inhibitor NaF on the geopolymer. First, an experimental campaign carried out all the properties affecting the cracking sensitivity of a geopolymer such as polymerization kinetics, mechanical and thermal properties, autogenous shrinkage and basic creep. Compared to Portland cement-based mortar, the chemical reactions of geopolymer mortar are characterized by a low heat release. It also presents a low static Young's modulus, a fast stabilization of autogenous shrinkage, and a high creep capacity. This behavior is positive for limiting cracking sensitivity. However, its tensile strength is lower. Secondly, the evolution of these different properties is linked by using numerical simulations to evaluate the cracking risk via the evolution of a Cracking Sensitivity Index (ISF).

These numerical simulations show that the geopolymer mortar does not present any cracking risk in autogenous conditions. This observation is confirmed with a ring test. Moreover, in the presence of MgZr waste, no cracking is predicted for the geopolymer package when taking into account its thermo-viscoelastic behavior. Finally, adding NaF to the geopolymer slows down the polymerization kinetics at an early age and reduces the pores' volume and size. However, its effect on the mechanical and thermal properties is negligible. On the other hand, numerical simulations show that the ISF of the geopolymer without NaF is more significant than that with NaF, which can be explained by its endogenous shrinkage and basic-creep deformations.