



Faculté des Sciences Appliquées

Année Académique 2009 – 2010

Interactions avec l'environnement de géopolymères à base de laitier

Travail de fin d'études présenté par

WOLTERS Tanguy

En vue de l'obtention du grade d'Ingénieur Civil des Constructions

Promoteur : Pr. Courard Luc,

Jury : Pr. Dotreppe J-C, Pr. Degeimbre R., Pr. Jaspart J-P ; Dr. Chefneux L.

Remerciements

En préambule à ce mémoire, je souhaitais adresser mes plus vifs remerciements aux personnes qui m'ont apporté leur aide et leur soutien et qui ont, ainsi, contribué à l'élaboration de ce mémoire.

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

Mes remerciements s'adressent également à Messieurs F. Michel et R. Degeimbre ainsi qu'à Madame A. Darimont, pour leurs conseils quotidiens sans oublier Messieurs J-C Dotreppe, J-P Jaspart et L. Chefneux, membres de mon jury.

J'exprime ma gratitude à Amaury, Fabienne, Véronique et Monique pour l'ambiance de travail et l'espace offert dans le laboratoire durant la réalisation du programme expérimental. Merci à vous pour le temps que vous m'avez consacré.

Merci aussi à mes « co-mémorants » Capucine, Julien, William et Anne pour leur bonne humeur durant ces 4 mois de travail et leurs nombreux conseils.

J'exprime ma reconnaissance à Messieurs M. Bustos Hermosilla du Service Mécanique des Solides, des Fluides et des Structures et à F. Lamberg, du centre « Arcelor Research Liege » pour leur collaboration et leur amabilité.

Je n'oublie pas mes parents et mon amoureuse pour leur contribution, leur soutien et leur patience.

Merci à tous et à toutes.

Résumé

Les géopolymères à base de laitier sont constitués de laitiers de haut-fourneau activés par des alcalins, en l'absence de ciment Portland (CP). Les alcalins utilisés dans cette recherche sont des silicates de potassium. Ce travail s'intéresse à l'étude de la porosité des mortiers de laitiers activés aux alcalins (LAA) en fonction de leurs modes de conservation. Pour chacun de ceux-ci, nous avons mesuré les résistances en traction par flexion et en compression ainsi que le retrait. L'étude de la porosité comprend plusieurs essais : perméabilité à l'oxygène, absorption d'eau par capillarité, absorption d'eau par immersion et absorption d'eau sous vide. Chacun de ces résultats est comparé avec ceux obtenus avec un ciment Portland. Cette étude met en exergue la grande sensibilité des LAA à l'humidité relative du milieu dans lequel ils durcissent. Les LAA ont une porosité ouverte plus faible que les CP mais une perméabilité plus importante. De plus, ils présentent un retrait supérieur au CP mais des résistances mécaniques à court et à long terme plus grandes, particulièrement dans les essais de compression. La fissuration importante observable sur les éprouvettes conservées à 21°C et 50% HR et le retrait non négligeable des LAA sont des problèmes qu'il faudra pouvoir solutionner à l'avenir en vue d'une commercialisation future.

Abstract

Alkali activated slag cements (AASC) are made by activating ground granulated blast furnace slag with alkalis without the use of any Portland cement (PC). Alkalis used in this paper are potassium silicates. This study investigates the porosity of alkali activated slag mortar when subjected to various types of curing regimes. For any of these, the corresponding flexure and compressive strength development and the shrinkage were measured. Porosity was evaluated using four different types of tests: oxygen permeability, capillary absorption, absorption of water by immersion and water absorption under vacuum. Each result is compared with corresponding Portland cement results. This study shows that AASC have high sensitivity to lack of moist curing. AASC have an open porosity lower than PC but a higher permeability. Moreover, AASC shows significantly higher shrinkage than PC and higher short and long term mechanical resistance, especially in compressive strength tests. High cracking observed on sample cured to 21°C and 50% RH and the high value of shrinkage seem to be the principal barrier for a future commercialization.

Interactions avec l'environnement de géopolymères à base de laitier

2009 – 2010

Wolters Tanguy

Ingénieur Civil des Constructions – Université de Liège

Table des matières

Introduction.....	6
Chapitre 1 – Etat de l'art	8
1.1. Problématique de la production de CO ₂	8
1.1.1. Les gaz à effet de serre et le changement climatique.....	8
1.1.2. Les émissions de gaz à effet de serre	9
1.1.3. Actions gouvernementales contre le changement climatique	10
1.1.4. L'industrie cimentière.....	11
1.1.5. Mesures prises par l'industrie cimentière.....	12
1.2. Les ciments alcalins	16
1.2.1. Les géoplymères	16
1.2.2. Les laitiers activés aux alcalins	17
1.2.3. Propriétés	17
1.2.4. Prospective et développement durable	18
Chapitre 2 : Partie expérimentale	19
2.1. Produits utilisés	19
2.1.1. Sable normalisé	19
2.1.2. Sable du Rhin	19
2.1.3. Sable concassé calcaire	20
2.1.4. Ciment	20
2.1.5. Laitier.....	22
2.1.6. Métasilicate de potassium	23
2.1.7. Hydroxyde de K.....	24
2.2. Préparation des éprouvettes.....	25
2.3. Programme expérimental	26
2.3.1. Temps de prise	26
2.3.2. Perméabilité à l'oxygène	28
2.3.3. Absorption capillaire	31
2.3.4. Absorption d'eau par immersion	32
2.3.5. Absorption d'eau sous vide	32
2.3.6. Mesure de retrait	34
2.3.7. Résistance en traction par flexion.....	36

2.3.8. Résistance en compression	37
2.3.9. Observations au microscope électronique.....	38
2.4. Résultats.....	39
2.4.1. Temps de prise	39
2.4.2. Perméabilité à l'oxygène	40
2.4.3. Absorption capillaire	42
2.4.4. Absorption d'eau par immersion	50
2.4.5. Absorption d'eau sous vide	52
2.4.6. Retrait.....	53
2.4.7. Résistance en traction par flexion	58
2.4.8. Résistance en compression	59
2.4.9. Observation microscopie électronique	62
Chapitre 3 : Analyses et interprétations.....	63
3.1. Porosité	63
3.2. Retrait.....	65
3.3. Résistances mécaniques.....	66
Conclusions provisoires et perspectives	67
Bibliographie	69
Annexes	
Annexe I : Caractérisation physique du ciment et du laitier	71
I.1. Pycnomètre à l'hélium.....	71
I.2. Granulométrie par diffraction laser.....	72
Annexe II : Résultats expérimentaux	75
II.1. Surface spécifique de Blaine.....	75

Introduction

Depuis près de trente ans, les instances internationales s'intéressent particulièrement au concept de développement durable. Celui-ci vise à répondre aux besoins des générations actuelles sans compromettre la capacité des générations futures à répondre aux leurs. Nous sommes aujourd'hui conscient qu'il faut agir, et agir rapidement, s'il on veut léguer à nos enfants une Terre où il est agréable de vivre.

Le monde scientifique se penche depuis une vingtaine d'années sur des alternatives au ciment Portland traditionnel. En effet, en tant que grand consommateur de matières calcaires naturelles et grand producteur de CO₂, sa fabrication ne s'inscrit pas dans le concept de développement durable.

Les « ciments alcalins » aussi appelés « ciments activés aux alcalins » font partie de ces alternatives. Ceux-ci sont formés de deux grandes catégories de produits. D'une part, les géopolymères, développés par J. Davidovits dans les années 80. Ceux-ci sont synthétisés à partir d'argile kaolinique calcinée et d'alcalins. D'autre part, les laitiers activés aux alcalins. Cette deuxième catégorie, basée sur le laitier de haut-fourneau pousse plus loin la réflexion écologique en utilisant un sous-produit de la sidérurgie. Ce dernier, activé en milieu alcalin, conduit à la formation d'un matériau cimentaire.

Ces ciments alcalins allient certaines propriétés des polymères et des ciments. Ainsi, ils sont synthétisés à une température inférieure à 100°C et font prise en une à deux heures. Ils sont également très simples à mettre en œuvre et réunissent de nombreuses propriétés intéressantes : résistance à la compression élevée, aux attaques chimiques, au feu, au cycle gel/dégel,...

Dans ce cadre, nous pensons à les utiliser dans différentes applications industrielles comme les produits de réparation ou encore la préfabrication. Dans ces deux secteurs d'activité, la rapidité de prise pourrait grandement améliorer les rendements de production.

Malgré bon nombre de publications scientifiques sur le sujet, les ciments alcalins requièrent encore l'optimisation de nombreux paramètres avant une potentielle commercialisation.

Dans le premier chapitre, nous aborderons la problématique du réchauffement planétaire à la lumière des gaz à effet de serre. Nous décrirons ensuite brièvement les deux grandes familles de ciments alcalins à savoir les géopolymères et les laitiers activés aux alcalins.

Le deuxième chapitre sera consacré à l'étude expérimentale principalement centrée sur la porosité des laitiers activés aux alcalins. Nous commencerons par décrire les différents produits utilisés avant d'exposer les types d'essais réalisés et la manière de les exécuter. Enfin, nous présenterons et commenterons les résultats.

Le troisième chapitre sera employé à l'analyse et à l'interprétation de ces derniers. Nous recouperons ainsi les différents essais de manière à émettre des hypothèses sur les effets observés. Pour valider nos observations, nous les confronterons avec des publications scientifiques appropriées.

Ce travail a pour objectif l'étude de la durabilité de géopolymères à base de laitier. De manière à s'assurer que nous sommes, malgré tout, en présence d'un matériau qui pourrait avoir une application future dans le monde industriel, il nous faudra encore évaluer la durée de prise des mortiers, leurs retraits ainsi que leurs caractéristiques mécaniques.

« Au-dessus du sujet, au-delà de l'objet, la science moderne se fonde sur le projet »
G.Bachelard.

Ce faisant, nous tenterons d'identifier d'éventuels points forts et points faibles des laitiers activés aux alcalins dans l'espoir de pouvoir, dans un avenir proche, détrôner le ciment Portland au profit d'un matériau cimentaire présentant de meilleures performances et plus respectueux de l'environnement.

Chapitre 1 – Etat de l'art

1.1. Problématique de la production de CO₂

En retracant les progrès réalisés durant toute l'histoire de l'humanité, nous pouvons constater que les êtres humains ont changé le monde dans lequel ils vivent pour en tirer toujours plus de profit. A cause des trop nombreuses émissions de gaz à effet de serre (GES), nous devons faire face aujourd'hui à un changement climatique notoire. Grâce aux signaux d'alarme tirés par de nombreuses organisations internationales, les populations du monde entier ont pu prendre conscience de la nécessaire et urgente protection de l'environnement. Cette problématique est passée, pour une grosse majorité des citoyens, au premier plan de leurs réflexions.

1.1.1. Les gaz à effet de serre et le changement climatique

La vie sur Terre est possible grâce à l'effet de serre, procédé naturel selon lequel l'atmosphère emprisonne une certaine quantité d'énergie solaire afin de réchauffer la Terre. Lorsque l'énergie solaire atteint la planète, une partie de celle-ci est réfléchie par l'atmosphère directement dans l'espace alors que l'autre est absorbée par la surface terrestre, les continents et les océans. La partie du rayonnement absorbée par la surface terrestre lui apporte de la chaleur, autrement dit de l'énergie, qu'elle restitue à son tour sous forme de rayons infrarouges. Une partie de cette énergie va retourner dans l'espace mais certains gaz atmosphériques, appelés gaz à effet de serre, absorbent la chaleur des rayons infrarouges. Les molécules du gaz ainsi réchauffé sont excitées et vont alors émettre à leur tour de l'énergie infrarouge dans toutes les directions. Une fois de plus, une partie de cette énergie va retourner directement dans l'espace alors que l'autre partie se dirigera vers la Terre pour réchauffer sa surface (Figure 1). Sans cet effet de serre naturel, la Terre aurait une température glaciale d'approximativement -19°C alors qu'elle présente aujourd'hui une température agréable de 14°C [1].



Figure 1 : Température atmosphérique et échange de rayonnement sur Terre sans l'effet de serre à gauche et avec celui-ci à droite – Rayonnements exprimés en W/m² [2]

Avec l'avènement de l'industrialisation massive, les activités humaines ont largement augmenté la concentration atmosphérique en gaz à effet de serre. Dès lors, le climat s'est indiscutablement réchauffé au vu de l'augmentation des températures de l'air et des océans, de la fonte des glaciers et de la montée générale du niveau des mers. Le groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC) a conclu en 2007 [1] que la plupart des variations de température moyenne

observées depuis des milliers d'années concorde avec l'observation des variations des concentrations en gaz à effet de serre de l'atmosphère¹ (Figure 2).

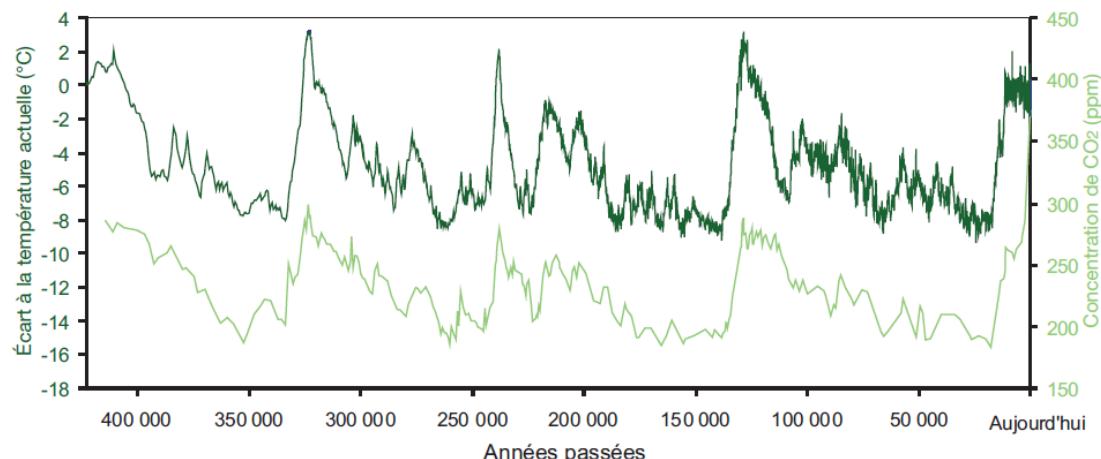


Figure 2 : Température et concentration du CO₂ dans l'atmosphère des 400 000 dernières années [2]

1.1.2. Les émissions de gaz à effet de serre

D'après le GIEC [1], les principaux GES sont la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone (émis par l'utilisation de combustibles fossiles et par la déforestation), le méthane (présent dans tous les gaz hydrocarbonés, il est également lié à l'élevage et à l'agriculture), l'oxyde nitreux (libéré principalement par l'agriculture), et les gaz fluorés (utilisés comme réfrigérant et pour la fabrication des semi-conducteurs). Leur contribution au réchauffement global peut être déterminée par leur abondance, leur durée de vie dans l'atmosphère (défini comme le temps moyen que met une molécule présente dans l'atmosphère avant de disparaître par réaction chimique ou déposition) et leur potentiel de réchauffement global ou PRG (mesure de l'impact que le gaz a sur la balance énergétique de l'atmosphère de la Terre). Toutes ces données sont reprises dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Origine, abondance, durée de vie et PRG des 6 GES repris par le protocole de Kyoto [2]

Gaz à effet de serre	Origine	Abondance	Durée de vie (an)	PRG
Vapeur d'eau : H₂Ov	Naturel	0,01 – 3,5 %	0,02	8
Gaz carbonique : CO₂	Nat. et ant.	367 ppm ²	50 à 200	1
Méthane : CH₄	Nat. et ant.	1745 ppb	12	23
Oxyde nitreux : N₂O	Nat. et ant.	314 ppb	200	296
Perfluorocarbones : CF₄, C₂F₆	Anthropique	80 ppt, 3ppt	> 50000, 10000	5700, 11900
Hexafluorure de soufre : SF₆	Anthropique		3200	22200
Hydrofluoro carbones : CHF₃, CH₃CHF₂,...	Anthropique		1,4-260	120 à 12000

¹ Ces résultats ont été obtenus suite à l'analyse de carottages de glace à Vostok (Antarctique).

² Ppm : part par million ; ppb : part par milliard ; ppt : part par trillion

En terme de proportion des émissions des gaz à effet de serre, le dioxyde de carbone est le plus important. Les émissions de CO₂ totalisaient 76,7% des émissions de gaz à effet de serre en 2004 (Figure 3), où les énergies fossiles contribuaient à hauteur de 56,6%. Les autres gaz à effet de serre n'étaient responsables que de moins de 24% des émissions totales [1].

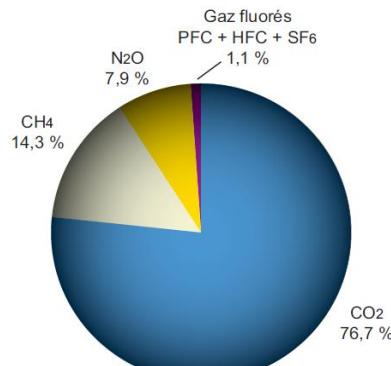


Figure 3 : Parts respectives des 6 GES anthropiques dans les émissions totales de 2004, en équivalent-CO₂ [2]

1.1.3. Actions gouvernementales contre le changement climatique

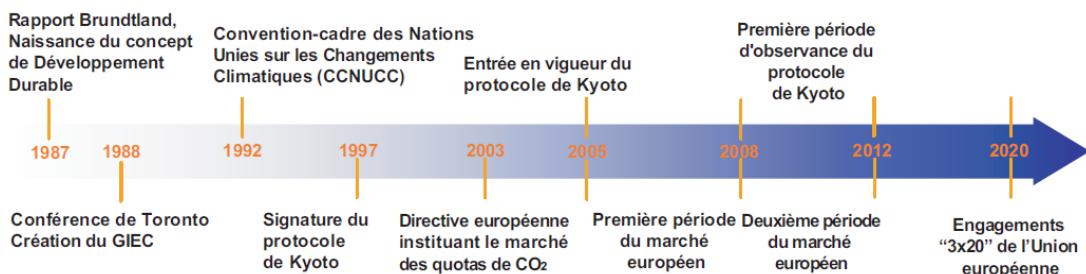


Figure 4 : Etapes de la prise de conscience internationale [2]

La Belgique est désormais fermement déterminée à combattre les changements climatiques. Cette résolution est née en 1992, lors d'une conférence des Nations Unies centrée sur l'environnement et le développement. Celle-ci s'est déroulée à Rio de Janeiro du 3 au 14 juin, elle est mieux connue sous le nom de Sommet « Planète Terre ». De ce sommet a débouché la Convention-cadre des Nations Unies sur le changement climatique (CCNUCC) [3] avec pour objectif de « stabiliser les concentrations de gaz à effet de serre dans l'atmosphère à un niveau qui empêche toute perturbation anthropique dangereuse du système climatique ». Cette convention est entrée en vigueur en Belgique le 15 avril 1996. Lorsqu'ils adoptèrent la Convention, les gouvernements savaient que leurs engagements ne seraient pas suffisants pour lutter efficacement contre les changements climatiques. À COP 1¹ (Berlin, mars/avril 1995), dans une décision connue sous le nom de Mandat de Berlin, les Parties entamèrent un cycle de négociations en vue de décider d'engagements plus solides et plus détaillés pour les pays industrialisés. Après deux années et demie d'intenses négociations, le Protocole de Kyoto fut adopté à COP 3 à Kyoto, Japon, le 11 décembre 1997. Ses objectifs visent une réduction totale d'émission de gaz à effet de serre d'au moins 5% par rapport aux niveaux de 1990 durant la période d'engagement 2008-2012. Le protocole est entré en vigueur en Belgique le 16 février 2005 [4,3]. La Belgique s'est en outre engagée à diminuer ses émissions de GES de 7,5% sous le niveau de 1990, c'est-à-dire descendre ses émissions jusqu'à 135 874 millions de tonne équivalent CO₂ par an [5].

¹ 1^{ère} conférence des parties

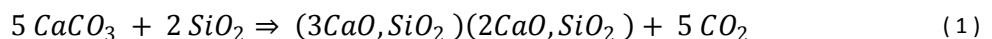
1.1.4. L'industrie cimentière

Les émissions de gaz à effet de serre peuvent être réparties en différentes catégories suivant leur source comme nous le montre le Tableau 2. Nous remarquons que le secteur qui émet le plus de GES est le secteur de la production d'énergie. La production de ciment se place en deuxième position et est responsable à elle seule de 7% des émissions anthropiques de CO₂ [6].

Tableau 2 : Répartition des émissions de CO₂ dans le monde selon le secteur d'activité [6]

Sources	Nombre de sources	Emissions totale (Mt CO ₂ par an)	Pourcentage du total
Production d'énergie	4942	10539	78,8%
Production de ciment	1175	932	7,0%
Raffineries	638	798	6,0%
Industrie sidérurgique	269	646	4,8%
Industrie pétrochimique	470	379	2,8%
Fabrication pétrole	-	50	0,4%
Autres sources	90	33	0,2%

Les émissions de CO₂ provenant de la production du ciment résultent à la fois de la décarbonatation du calcaire lors du processus de fabrication du clinker mais aussi de la combustion des énergies fossiles requise afin d'obtenir une température de 1450°C, indispensable à la réaction chimique [7].



D'après R. Rehan et M. Nehdi [8], la production d'une tonne de clinker entraîne l'émission d'à peu près une tonne de CO₂ dont 50% provient de la réaction chimique donnant naissance au clinker et 40% de la combustion d'énergie fossile. Le transport et l'utilisation d'électricité¹ sont responsables des 10 % restant.

Malgré les efforts mis en place pour diminuer le besoin en énergie fossile de la production de clinker, un producteur majeur pense qu'il serait difficile, à cause du procédé de calcination lui-même, de réduire les émissions de CO₂ sous les 610kg par tonne de ciment [9].

Enfin, bien que les émissions par tonne pourraient fort probablement diminuer, la production globale de ciment devrait quant à elle augmenter significativement suite aux besoins croissants des pays en voie de développement. Dans ce cadre, il est clair que les émissions continueront à être au centre des préoccupations [10].

¹ Energie nécessaire pour actionner le broyeur à boulets par exemple.

1.1.5. Mesures prises par l'industrie cimentière

Malgré l'impossibilité de diminuer de manière importante les émissions de CO₂, l'industrie cimentière à tout de même fait des efforts pour s'inscrire dans un programme de développement durable. Ceux-ci sont de divers types : remplacement d'installations vieillissantes contre de nouvelles à rendement plus élevé, substitution partielle du ciment Portland par des matériaux issus de déchets industriels et utilisation de combustibles alternatifs.

1.1.5.1. *Les combustibles alternatifs*

Différents déchets sont utilisés comme combustibles de substitution dans les fours des cimenteries. Les effets positifs sont doubles : D'une part des économies sont réalisées grâce à la réduction de la consommation de combustibles fossiles, d'autre part une série de déchets requérant une température extrêmement élevée pour leur incinération peuvent être évacués ; c'est le cas des pneus usagers non réutilisables (PUNR). La société Aliapur [11] annonce que le pneu usagé possède un pouvoir calorifique élevé, très proche de celui du charbon et comparable à celui du coke de pétrole comme le montre le Tableau 3.

Tableau 3 : Pouvoir calorifique et émission de CO₂ des PUNR [11]

	PUNR VL ¹	PUNR PL ²	Charbon	Coke de pétrole
PCI (MJ/kg)	30,2	26,4	26,0	32,0
Carbone	69,0 %	61,1 %	64,0 % - 68,0 %	84,0 % - 97,0 %

Un autre type de combustible alternatif est la biomasse c'est-à-dire l'ensemble des matières organiques : bois, papiers, résidus de l'agriculture, huiles usagées, sciures de bois imprégnées, etc.

Tableau 4 : Pouvoir calorifique des biomasses [12]

Type de combustible	Humidité	PCI (MJ/kg)
Paille « jaune »	15 %	14,4
Colza	9 %	24,5
Ecorces de sapin	50 %	6,7
Granulés bois	20 %	17,6
Textiles	20 %	14 ;0
Matières plastiques	2 %	32,6

La Febelcem publie dans son rapport environnemental de 2006 [13] que tous ces combustibles alternatifs ont permis à l'industrie cimentière belge d'économiser près de 30% d'énergie fossile en 2005.

¹ VL : Véhicule Léger

² PL : Poids lourd

1.1.5.2. La fumée de silice

La fumée de silice est une poudre extrêmement fine obtenue comme sous-produit dans l'industrie du ferro-silicium. Elle est essentiellement composée de silice réactive et présente des propriétés pouzzolaniques, c'est-à-dire qu'à température ambiante et en présence d'eau, elle peut réagir avec la chaux libérée par la réaction d'hydratation du clinker pour former des composés hydratés stables [14].

Le ciment Portland à la fumée de silice est repris dans la norme NBN EN 197-1 [15] sous l'appellation CEM II/A-D. Il est composé en masse de 90 à 94% de clinker, 6 à 10% de fumée de silice et 0 à 5 % de constituants secondaires. Ce type de ciment présente des propriétés intéressantes comparé à un ciment Portland de type CEM I c'est-à-dire avec 95 à 100% de clinker [16]:

- Utilisation d'un sous-produit ;
- Amélioration de la résistance et de la durabilité du béton ;
- Joue un rôle de filler¹ dû à l'extrême finesse de la fumée [17].

1.1.5.3. Les cendres volantes

Les cendres volantes (CV) sont issues de la combustion du charbon dans des centrales électriques. Pour augmenter l'efficacité de la combustion du charbon, celui-ci est finement moulu (<0,1mm) et pulvérisé dans l'air de combustion. Lors de cette ignition, de fines particules sont entraînées avec les gaz de combustion. Avant extraction par les cheminées, les fumées passent par un système de dépoussiérage qui extrait les fines particules par précipitation électrochimique ou mécanique.

Les CV présentent des propriétés pouzzolaniques ou hydrauliques suivant qu'elles sont respectivement de nature siliceuse (V) ou calcique (W). Elles prennent la forme de sphères creuses d'environ 1 à 125 µm [14]. Leur utilisation dans la composition d'un mortier permet donc une meilleure ouvrabilité de celui-ci. En Belgique, ce sont les cendres volantes de nature siliceuse qui sont le plus répandues. Une composition chimique type est reprise au Tableau 5.

Tableau 5 : Exemple de composition chimique moyenne de cendres volantes de charbon pulvérisé [14]

Liaison	Moyenne (%)	Ecart-type (%)
SiO_2	51,1	1,4
Al_2O_3	26,1	0,9
Fe_2O_3	7,8	1,3
CaO	5,2	0,6
MgO	1,6	0,2
K_2O	1,4	0,2
Carbone (C)	4,4	0,4
< 30 µm	63,1	8,3

¹ Les fillers sont des matières inorganiques minérales, naturelles ou artificielles spécialement sélectionnées, qui après une préparation appropriée en fonction de leur granulométrie, améliorent les propriétés physiques des ciments.

On retrouve dans la norme NBN EN 197-1 [15] les ciments Portland aux cendres volantes.

Tableau 6 : Composition des ciments Portland aux cendres volantes

Type de ciment	Composition (pourcentage en masse)			
	Clinker	CV siliceuses	CV calciques	Constituants secondaires
CEM II/A-V	80-94	6-20	-	0-5
CEM II/B-V	65-79	21-35	-	0-5
CEM II/A-W	80-94	-	6-20	0-5
CEM II/B-W	65-79	-	21-35	0-5

L'observation de ce tableau nous permet d'apprécier l'intérêt des cendres volantes car l'utilisation d'un CEM II/B-V réduit la quantité de ciment Portland de maximum 35%.

Ce type de ciment présente des propriétés intéressantes comparé à un ciment Portland de type CEM I [16]:

- Chaleur d'hydratation du ciment plus faible ;
- Utilisation d'un sous-produit de la combustion du charbon qui aurait dû être mis en décharge avec un coût important ;
- Amélioration de la résistance et de la durabilité du béton ;
- Moins cher que du clinker.

1.1.5.4. *Les laitiers de haut-fourneau*

Les laitiers de haut-fourneau sont des sous-produits de l'industrie sidérurgique. Lorsque le minerai de fer est porté à une température de 1500°C dans un haut-fourneau (Figure 5), celui-ci produit de la fonte ainsi qu'une gangue constituée des autres minéraux [18].

L'utilisation de fondant (chaux et dolomie) permet l'abaissement du point de fusion de la gangue (composée de chaux, d'oxyde de magnésium apporté par la dolomie, d'oxyde de silicium et d'oxyde d'aluminium apportés par le minerai) à une température d'environ 1300°C. De cette manière, on obtient une fonte complète à une température plus basse [19].

La fonte et la gangue se retrouvent toutes deux sous forme liquide dans le fond du haut-fourneau. Etant donné que la gangue a une masse volumique inférieure à celle de la fonte¹, elles peuvent être isolées par écoulement séparé, la gangue se trouvant au-dessus de la fonte.

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

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

¹ Densité de la gangue : 2,6 g/cm³. Densité de la fonte : 7 g/cm³

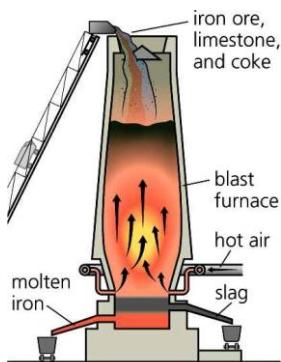


Figure 5 : Schéma de fonctionnement d'un haut-fourneau [20]

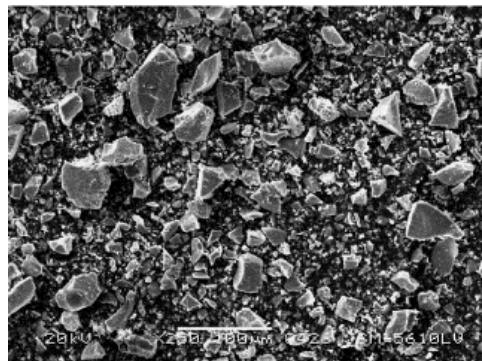


Figure 6 : Micrographie électronique de particules de laitier de haut-fourneau broyés [21]

Les laitiers refroidis à l'eau présentent quant à eux une structure vitreuse¹ possédant des propriétés hydrauliques latentes². Ce sont des sables de couleur jaune/beige qui présentent généralement une granulométrie 0/8 mm. Si ces matériaux sont broyés en une fine poudre, ils deviennent d'excellents liants hydrauliques. Ce broyage va conduire à une rupture brutale des liaisons, ce qui donnera naissance à des particules d'aspect anguleux avec des arêtes vives (Figure 6). Leur hydraulicité est inférieure à celle du ciment étant donné leur teneur plus faible en chaux, ce qui se traduit par une réaction peu exothermique.

C'est ce dernier type de laitier qui sera utilisé dans l'industrie cimentière. Il est important, pour former un composant de ciment à part entière, que le laitier soit à l'état vitreux et comporte suffisamment de chaux et d'oxyde de magnésium.

Malgré des propriétés hydrauliques similaires, le clinker Portland et le laitier sont chimiquement différents, ce qui se traduit par des proportions différentes dans des liaisons communes aux deux produits.

Tableau 7 : Comparaison de la composition chimique du clinker Portland et du laitier de haut fourneau

Liaison	Clinker Portland		Laitier de haut fourneau	
	%	%	%	%
CaO	65		40	
SiO₂	22		35	
Al₂O₃	5		15	
MgO	1		10	
Fe₂O₃	3		< 1	

La chaux (CaO) prend la place de constituant principal dans le procédé de fabrication du clinker alors qu'elle est utilisée comme fondant dans l'industrie sidérurgique, ce qui explique cette différence dans les compositions.

L'alumine (Al₂O₃) est ajoutée en tant que fondant lors de la cuisson du clinker et ne contribue pratiquement pas au développement de la résistance. Par contre, dans le laitier de haut-fourneau, elle contribue pour une part importante à sa réactivité.

¹ C'est-à-dire que la quasi-totalité des composants se trouvent sous forme non cristalline et que l'énergie de cristallisation ne sera libérée que lors de l'hydratation.

² Le laitier doit être stimulé par des substances d'activation telles que le clinker ou un agent basique.

Le pourcentage maximum en magnésie (MgO) dans le clinker doit être inférieur à 5%. En effet la magnésie se présente comme matière indésirable dans le clinker Portland car sa réaction d'hydratation implique des phénomènes d'expansion dans le béton durci. Par contre, elle ne présente aucun danger dans le laitier et participe même au développement de sa résistance.

La norme NBN EN 197-1 [15] décrit les ciments à base de laitiers de haut-fourneau (Tableau 8).

Tableau 8 : Composition des ciments aux laitiers de haut-fourneau

Type de ciment	Composition (pourcentage en masse)		
	Clinker	Laitier de haut fourneau	Constituants secondaires
CEM II/A-S	80-94	6-20	0-5
CEM II/B-S	65-79	21-35	0-5
CEM III/A	35-64	36-65	0-5
CEM III/B	20-34	66-80	0-5
CEM III/C	5-19	81-95	0-5

Selon cette norme, les CEM II ci-dessus sont repris sous l'appellation de ciment Portland au laitier tandis que les CEM III sont des ciments de haut-fourneau.

De par l'économie possible de clinker, l'utilisation de laitier permet cette fois un avantage encore plus important que dans le cas des cendres volantes.

1.2. Les ciments alcalins

1.2.1. Les géopolymères

Au début des années '70, divers incendies de grande importance mettant en jeu des polymères organiques, ont conduit Joseph Davidovits [22] à mener des recherches sur des matériaux plastiques inflammables et incombustibles. C'est en 1978 qu'il mit en exergue le fait qu'une solution alcaline pouvait réagir avec du silicium et de l'aluminium d'origine géologique pour former un liant. La réaction chimique qui eut lieu dans ce cas fut une réaction de polymérisation¹, ce qui a conduit Davidovits à baptiser ce nouveau liant « Géopolymère ».

Les géopolymères font partie de la famille des polymères inorganiques. Leur comportement est similaire aux matériaux minéraux naturels que sont les zéolites et les feldspaths tout en étant différents par leur microstructure qui est amorphe dans le cas des géopolymères et cristalline pour les minéraux naturels [23,22].

La géopolymérisation est une réaction chimique, exothermique, entre un précurseur (un aluminosilicate) et un activateur (des hydroxydes alcalins et/ou des silicates alcalins) pour former des liaisons polymériques Si-O-Al.

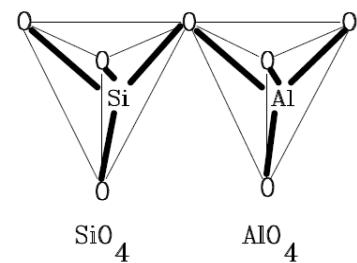


Figure 7 : Tétraèdres SiO_4 et AlO_4 [23]

¹ Réaction qui se produit à une température inférieure à 100°C

Les géopolymères à base d'aluminosilicate sont désignés par le terme polysialate. Le réseau sialate est constitué de tétraèdre SiO_4 et AlO_4 alternativement liés par des atomes d'oxygène (Figure 7). La formule empirique des polysialates est

$$M_n\{-(\text{SiO}_2)_z - \text{AlO}_2\}_n \cdot w\text{H}_2\text{O} \quad (2)$$

Où M est le cation alcalin, n le degré de polymérisation et z est égal à 1, 2 ou 3.

La famille des aluminosilicates est constituée principalement de kaolinite $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ que l'on retrouve dans les argiles kaoliniques ou les aluminosilicates naturels. La kaolinite doit être calcinée à une température modérée de 650 à 900 °C afin de faire apparaître la coordination tétraédrique de l'aluminium, ce qui lui conférera une réactivité maximum. On obtient alors l'aluminosilicate anhydre appelé métakaolin ($\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2\text{O}_2$).

L'activateur est une solution alcaline concentrée en hydroxyde alcalin MOH et/ou en métasilicate alcalin $\text{M}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (appelé également verre soluble) ; il s'agit donc d'une solution fortement basique présentant un pH supérieur à 12 [24].

1.2.2. Les laitiers activés aux alcalins

Cette nouvelle alternative aux mortiers de ciment Portland se base sur les propriétés d'hydraulicité latente du laitier. Grâce à l'utilisation d'une solution aqueuse d'activateurs alcalins, il est possible d'accélérer la vitesse d'hydratation du laitier.

Le mécanisme de formation des laitiers activés aux alcalins (LAA) répond à des réactions compliquées développées ailleurs par D. Krizan et B. Zivanovic [25]. Nous retiendrons que la réaction donne principalement lieu à la formation d'un produit d'hydratation bien connu, le gel C-S-H. A.A. Melo Neto et al. [26] mettent en évidence le fait que la quantité de C-S-H augmente lorsque la concentration en alcalins de la solution aqueuse d'activateurs alcalins augmente.

La méthode de synthèse est semblable à celle des géopolymères. Le mélange du laitier et de l'activateur alcalin permet l'obtention d'une pâte fluide et homogène qu'il est possible de couler dans des moules de formes variées.

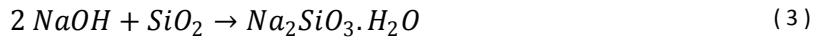
1.2.3. Propriétés

D'après J. Davidovits [22], les propriétés de ce nouveau type de liant seraient les suivantes : résistance à la compression de l'ordre de 20 MPa après seulement 4h à 20°C (et de l'ordre de 70 à 100 MPa à 28 jours), faible retrait, bon comportement au gel-dégel, résistance aux sulfates, ... Il s'agit donc d'un liant similaire aux résines organiques mais stable jusqu'à des températures de l'ordre de 1100°C.

I. Lecomte [24] souligne que du point de vue chimique, le ciment Portland traditionnel et les ciments alcalins présentent une différence importante : le pH du milieu réactionnel. En effet, le pH du milieu réactionnel du ciment Portland est de l'ordre de 12,5 alors que celui des ciments alcalins est plus proche de 14. C'est la teneur en alcalins qui est responsable de cette différence car dans le ciment Portland, ceux-ci sont limités à 1-2% de manière à éviter des phénomènes d'alcali-réaction. Par contre on retrouve jusqu'à 15% en masse de Na_2O et K_2O dans les ciments alcalins. Il est

important que le milieu réactionnel soit fortement basique dans le cas d'application du type béton armé car un milieu basique permet une passivation des aciers d'armatures.

La réaction alcali-silice désigne la réaction, en présence d'humidité, entre des silices réactives provenant de certains constituants des granulats et des alcalis (Na_2O et K_2O) issus des constituants du LAA.

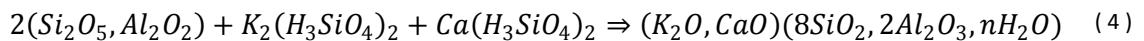


La réaction donne lieu à un gel expansif, appelé gel alcali-silice, qui a la capacité d'attirer l'eau. Par conséquent, le gel gonfle et exerce des contraintes internes pouvant entraîner la fissuration.

F. Puertas et al. [27] ont réalisé une étude sur la réaction alcali-silice dans les laitiers activés aux alcalins. Il ressort de cette étude que ceux-ci sont plus résistants à cette réaction que les ciments Portland ordinaires et ce, quel que soit le type d'agrégats utilisé.

1.2.4. Prospective et développement durable

Ce sont pour toutes ces propriétés mais également dans une optique de développement durable que nous allons nous attarder sur l'étude des géopolymères et plus précisément des laitiers activés aux alcalins. Comme nous l'avons déjà dit, la demande en ciment, surtout pour les pays en voie de développement, ne va cesser d'augmenter dans les prochaines années. Aussi, après 150 ans de bons et loyaux services, il semble raisonnable de trouver une alternative au ciment Portland et celle-ci pourrait bien être les laitiers activés aux alcalins. En effet, la réaction de polymérisation conduit à un matériau à faible émission de CO_2 et présentant de meilleures propriétés que le ciment Portland classique [22].



Nous n'avons cette fois plus besoin de dépenses énergétiques colossales pour atteindre de très hautes températures et la réaction chimique de polymérisation ne produit pas de CO_2 . Si on ajoute à cela que le ciment Portland est entièrement remplacé par des sous-produits industriels, nous réalisons des économies à tous les niveaux.

D'après Davidovits [22], pour une production équivalente de CO_2 , la chimie des géopolymères permettrait la production de 5 à 10 fois plus de ciment que la technologie Portland classique pour un investissement similaire et des dépenses énergétiques moindre. Par conséquent, le passage du ciment Portland aux géopolymères devrait réduire les émissions de CO_2 de l'industrie cimentière de 80 à 90% de leur valeur actuelle.

Chapitre 2 : Partie expérimentale

2.1. Produits utilisés

2.1.1. Sable normalisé

Le sable normalisé CEN EN 196-1 [28] est un sable naturel, siliceux notamment dans ses fractions les plus fines. Il est propre, les grains sont de forme généralement isométrique et arrondie.

Ce sable, conditionné en sachets de polyéthylène contenant chacun 1350 ± 5 g, doit avoir une courbe granulométrique à l'intérieur du fuseau indiqué à la Figure 8.

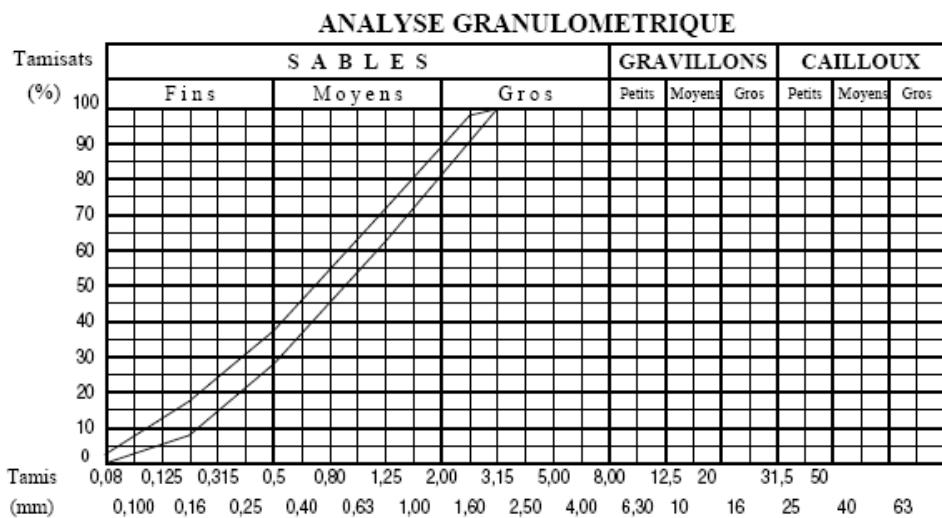


Figure 8 : Composition granulométrique du sable de référence CEN [29]

Sa teneur en eau, définie comme la perte de masse d'un échantillon représentatif de sable¹ après séchage à masse constante à une température comprise entre 105°C et 110°C, est exprimée en pourcentage en masse de l'échantillon sec et ne peut excéder 0,2 %.

2.1.2. Sable du Rhin

Le sable normalisé est utilisé uniquement en laboratoire. Dans le milieu de la construction, il est courant d'utiliser un sable similaire qui est le sable du Rhin.

Ce type de sable est un sable de rivière d'origine siliceux. Stocké à l'extérieur dans un big bag, il faut, préalablement à son utilisation en laboratoire, le sécher jusqu'à masse constante dans une étuve à 105°C². La masse constante est définie comme une variation de masse inférieure à 0,1% en un jour.

¹ Échantillon dont la masse totale est au moins égale à 1345g

² Le séchage est nécessaire de manière à ne pas ajouter au mélange de l'eau contenue dans le sable et difficilement quantifiable.

Nous avons réalisé une granulométrie sur deux échantillons de 1350g jugés comme représentatifs du stock disponible. Avant cette granulométrie, le sable a été passé au tamis de 6,3mm de manière à enlever les granulats trop grands qui n'ont pas lieu de se trouver dans un sable (Figure 9).

Dans un but comparatif, une courbe granulométrique du sable du Rhin sera fournie ultérieurement, lors de la défense orale de ce travail.



Figure 9 : Granulats de sable du Rhin

2.1.3. Sable concassé calcaire

Ces dernières années, nous avons pu observer un intérêt croissant pour l'utilisation de sables concassés, provenant de carrières calcaires, destinés au monde de la construction. L'objectif visé étant de combler le manque en sable de rivière, rencontré par certains pays à travers le monde [30].

Les concassés calcaires sont des sous-produits de l'exploitation de carrières. Leur demande est relativement faible vu leur haute teneur en fines¹ qui excède généralement la limite admise qui est de 5%.

Stocké à l'extérieur dans un big bag, il faut, préalablement à son utilisation en laboratoire, le sécher jusqu'à masse constante dans une étuve à 105°C.

Dans un but comparatif, une courbe granulométrique du sable concassé calcaire sera fournie ultérieurement, lors de la défense orale de ce travail.

2.1.4. Ciment

Le ciment utilisé pour réaliser les éprouvettes de mortier normalisé est un CEM I 52,5 N de l'entreprise Holcim.

Celui-ci est un ciment Portland composé de 95 à 100% en masse de clinker. Sa classe de résistance 52,5 N signifie qu'à 2 jours, la résistance en compression d'un mortier normalisé est supérieure à 20MPa alors qu'à 28 jours, elle est supérieure à 52,5 MPa.

La densité de ce ciment a été mesurée à l'aide d'un pycnomètre à l'hélium dont le principe de fonctionnement est disponible en annexe 1. Sa surface spécifique de Blaine a quant à elle été déterminée à l'aide d'un « appareil de Blaine », conformément à la norme EN 196-6 [31]. Selon cette norme, la finesse du ciment est déterminée sous forme de surface massique. L'idée est de mesurer le temps mis par une quantité fixée d'air, pour traverser un lit de ciment compacté à des dimensions et une porosité spécifiées.

Nous obtenons les résultats suivants :

- Densité : 3,10 g/cm³
- Surface spécifique de Blaine : 422 m²/kg

¹ Les particules fines sont définies comme des particules dont le diamètre est inférieur à 80 µm.

Nous avons également déterminé la granulométrie. Celle-ci influence l'évolution des propriétés mécaniques des matériaux cimentaires. Le développement précoce des propriétés mécaniques (7 jours) est favorisé par une teneur importante en particules inférieures à 3 μm qui ont pour effet d'accélérer les réactions d'hydratations. Les particules de 3 à 20 μm de diamètre contribuent au développement des résistances à long terme (28 jours) en permettant aux produits d'hydratation de se répartir de manière homogène dans la porosité ainsi créée. Les plus grosses particules, c'est-à-dire celles dont le diamètre est supérieur à 20 μm , ont pour seul effet la formation de micro-agrégats [24].

La courbe granulométrique du ciment, obtenue à l'aide d'un granulomètre par diffraction laser¹, est représentée à la Figure 10 pour son passant partiel et à la Figure 11 pour son passant cumulé. L'approximation de Fraunhofer a été utilisée pour réaliser cette courbe.

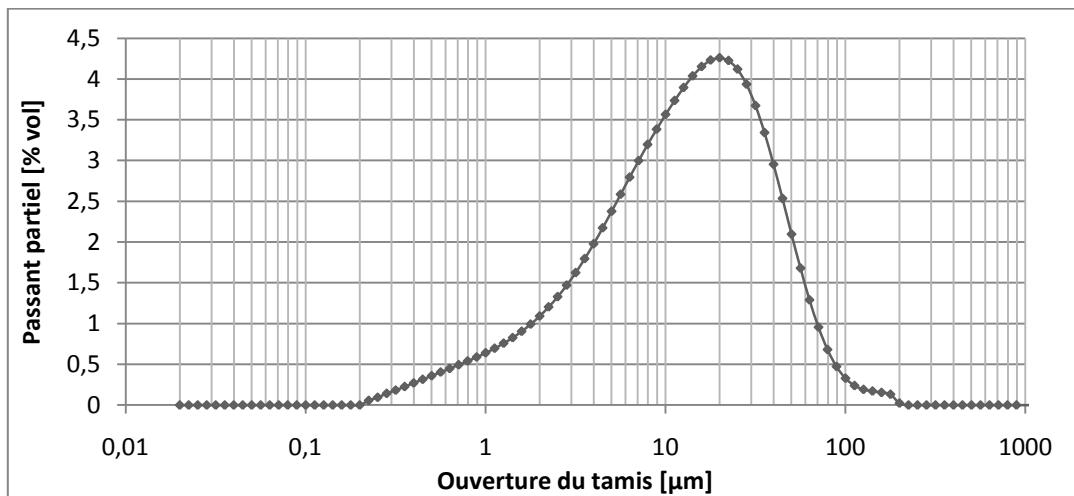


Figure 10 : Courbe granulométrique du ciment CEM I 52,5 N – Passant partiel

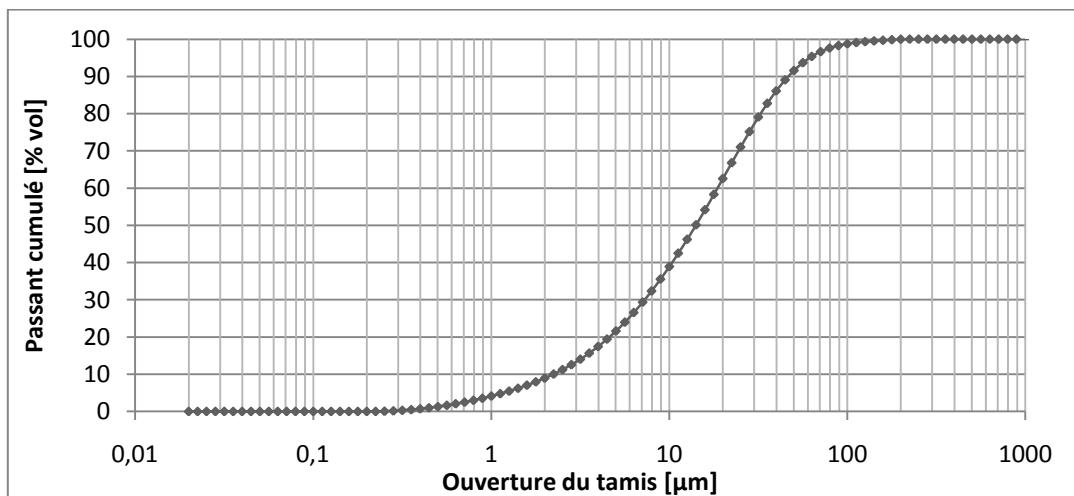


Figure 11 : Courbe granulométrique du ciment CEM I 52,5 N – Passant cumulé

¹ Le principe de fonctionnement du granulomètre par diffraction laser est disponible à l'annexe 1.

2.1.5. Laitier

Le laitier utilisé nous a été fourni par le département recherche et développement de la société Arcelor-Mittal, basé à Liège.

Les caractéristiques physiques du laitier broyé sont les suivantes :

- Densité : 2,92 g/cm³
- Surface spécifique de Blaine : 350 m²/kg

Le laitier a une surface spécifique plus faible que le ciment, ce qui signifie qu'il contient moins de particules fines. Ce constat est observable sur la Figure 12. Bien que les deux courbes soient très proches, il existe tout de même des différences significatives. En effet, l'échelle des ordonnées est graduée en pourcentage en volume ce qui signifie, étant donné la taille des particules, qu'une différence de 6% comme celle observée à 10 µm, représente une différence énorme en terme du nombre de particules.

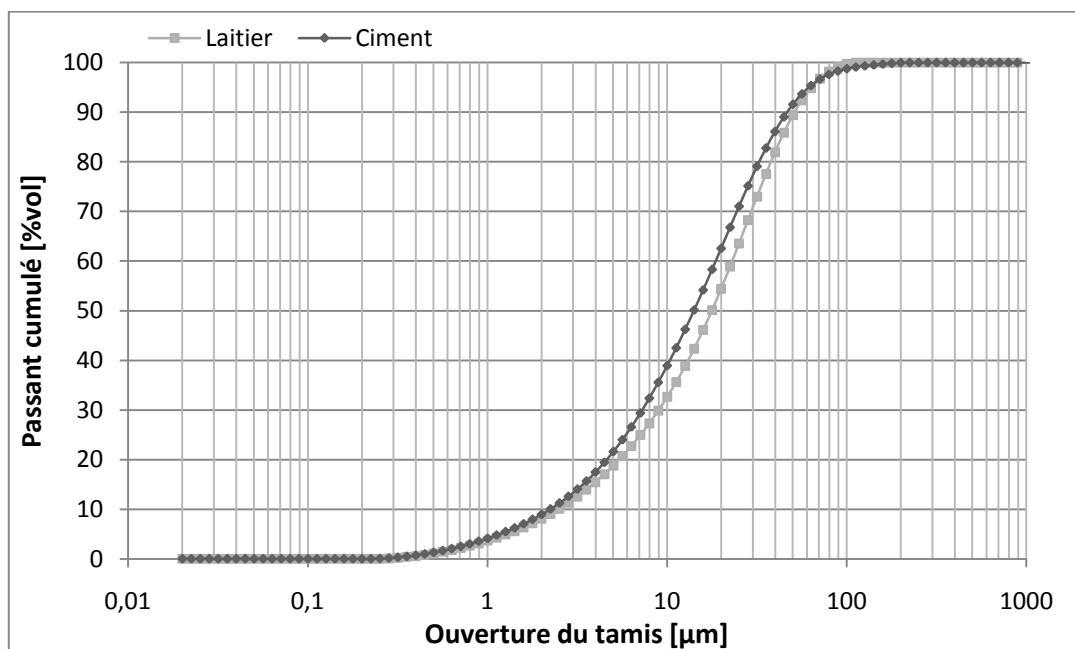


Figure 12 : Courbe granulométrique du laitier – Passant cumulé

Le Tableau 9 ci-dessous permet également une comparaison des deux poudres. Le D₅₀ signifie que 50% du volume total des particules correspond au volume des particules de diamètre inférieur au D₅₀.

Tableau 9 : D₁₀, D₅₀ et D₉₀ du ciment et du laitier

	D ₁₀ [µm]	D ₅₀ [µm]	D ₉₀ [µm]
Ciment CEM I 52,5 N	2,24	14,16	47,51
Laitier	2,49	17,76	51,34

2.1.6. Métsilicate de potassium

Les solutions de métasilicate ou verre soluble sont généralement à base de sodium ou de potassium. Celles-ci sont produites dans une large gamme de compositions. Elles sont caractérisées par leur rapport $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ où M désigne Na ou K.

La méthode de synthèse qui semble s'être développée de nos jours, consiste à mettre en œuvre la réaction directe de NaCl et de sable en milieux aqueux. Celle-ci est entretenue par le dégagement de HCl gazeux.



D'après C. Shi [32], le verre soluble conduit à de meilleurs résultats que des solutions d'hydroxyde alcalin. I. Lecomte [24] précise encore que l'utilisation de métasilicate de sodium conduirait à de moins bons effets que l'utilisation du métasilicate de potassium¹. Dans ce travail, nous utiliserons donc ce dernier. Celui-ci a été acheté à la société Radermecker Interchimie S.A. à Liège.

Lors de la campagne d'essais, nous avons été contraints de travailler avec deux solutions de silicate de potassium différentes. En effet, lors d'une nouvelle commande, nous avons reçu du fournisseur un produit distinct. Etant donné l'inexistence de fiches techniques de ces solutions, nous avons réalisé différents essais de manière à caractériser celles-ci. Le Tableau 10 ci-dessous reprend les caractéristiques des deux solutions.

Tableau 10 : Caractérisation² des solutions de métasilicate de potassium

	[K] en g/L	[K ₂ O] en g/L	[Si] en g/L	[SiO ₂] en g/L	Densité	[K ₂ O]/[SiO ₂]	Extrait sec sur solution initiale pH=14	Extrait sec sur solution initiale	[eau] en g/L	pH de la solution initiale
Ancien Lot	95,0	114,4	116,9	250,0	±1,20	0,46	-	44,55%	±835,6	11,57
Nouveau Lot	307,0	370,0	363,0	776,8	1,38	0,48	54,23%	48,95%	153,2	11,65

Plusieurs données sont manquantes ou imprécises. En effet, ayant une mauvaise connaissance du silicate de potassium, nous ne pensions pas qu'il pouvait y avoir de différences entre des lots distincts. C'est la raison pour laquelle nous n'avons pas, dans un premier temps, cherché à caractériser complètement le produit. Une fois le nouveau lot reçu, nous avons perçu de manière évidente des différences de densité et de viscosité. Nous avons donc cherché à caractériser le produit mais nous n'avions déjà plus, à ce moment là, de solution issue du premier lot.

La solution telle que reçue du fournisseur ne permet pas de fabriquer des géopolymères. En effet, souhaitant créer un matériau à prise rapide, le pH est trop bas que pour permettre une

¹ Aussi appelé silicate de potasse, silicate de potassium

² Le dosage de la concentration en K_2O et SiO_2 a été réalisé par absorption atomique. La densité a quant à elle été mesurée à l'aide d'un pycnomètre. L'extrait sec consiste à placer 2 grammes de la solution pendant 3h en étuve à 105°C.

dissolution aisée des ions Ca^{2+} qui a pour effet d'accélérer les vitesses de réaction et ainsi diminuer le temps de prise [24]. Nous choisissons donc d'élever le pH jusqu'à 14. L'agitation de la solution est réalisée par un agitateur magnétique et la prise de pH est faite par un pH-mètre électronique (Figure 13).



Figure 13 : pH-mètre électronique (à gauche)
Agitateur magnétique (à droite)



Figure 14 : Pastilles de KOH

2.1.7. Hydroxyde de K

L'hydroxyde de potassium se présente sous la forme solide de petites pastilles (Figure 14).

Pour éléver le pH de la solution de silicate de potassium à 14, il faut dissoudre 215 grammes de KOH par litre de silicate. Notons que la dissolution de l'hydroxyde de potassium est une réaction fortement exothermique et que la mesure du pH ne peut se faire à haute température. Il faut donc laisser reposer le mélange suffisamment longtemps pour obtenir une mesure stable.



Nous voyons que des ions hydroxyde (OH^-) sont libérés [33]. On peut dire qu'ils sont responsables du caractère basique de la solution. En réalité, ils le sont indirectement car ils neutralisent les ions hydronium (H_3O^+) qui, eux, sont directement responsables du caractère acide.



Nous constatons que la réaction chimique de dissolution du KOH libère deux molécules d'eau ce qui aura pour effet de diluer les concentrations en K_2O et en SiO_2 renseignées précédemment. Ainsi, le second lot de métasilicate élevé à pH=14 présente une concentration en K_2O de 268,3 g/L et une concentration en SiO_2 de 327,9 g/L

2.2. Préparation des éprouvettes

Le malaxage du mortier est réalisé en accord avec la méthode reprise dans la norme EN 196-1 [28]. Le matériel utilisé est celui illustré à la Figure 15.



Figure 15 : Malaxeur Hobart



Figure 16 : Moule à barrettes 4x4x16 cm disposé sur la table à chocs

Les différentes étapes sont reprises ci-dessous :

- Placer le silicate de potassium ainsi que l'eau (si nécessaire) dans la cuve du malaxeur ;
- Ajouter le laitier et malaxer à petite vitesse pendant 30 secondes ;
- Introduire le sable régulièrement pendant 30 secondes alors que le malaxage continue ;
- Malaxer à vitesse rapide pendant 30 secondes ;
- Arrêter le malaxeur et laisser reposer pendant 1 minute 30. Pendant les 15 premières secondes, racler les bords du récipient ;
- Malaxer à vitesse rapide pendant 1 minute.

Il faut mouler les éprouvettes immédiatement après la préparation du mortier.

Pour la plupart des essais, il est nécessaire de serrer le mortier dans le moule. Ce serrage est réalisé à l'aide d'une table à chocs (Figure 16).

2.3. Programme expérimental

Pour émettre un avis sur la durabilité des mortiers, le programme expérimental porte principalement sur la mesure de leur porosité. Dans ce cadre, nous allons effectuer les essais suivants sur différentes éprouvettes :

- Perméabilité à l'air ;
- Absorption capillaire ;
- Absorption d'eau par immersion ;
- Absorption d'eau sous vide.

Ces essais sont réalisés successivement de sorte qu'une même éprouvette subisse tous les tests.

De manière à s'assurer que nous sommes, malgré tout, en présence d'un matériau qui pourrait avoir une application future dans le monde industriel, il nous faut encore évaluer la durée de prise des mortiers, leurs retraits ainsi que leurs caractéristiques mécaniques. Par ailleurs, nous réaliserons également une étude au microscope électronique afin d'observer les composés hydratés formés lors de la réaction de prise.

L'objectif de ce travail n'est pas de chercher à optimiser une composition de laitier activé aux alcalins par rapport à un essai en particulier. Nous proposons de reprendre une composition type déterminée par I. Lecomte [24] c'est-à-dire :

- 70g de laitier de haut-fourneau ;
- 30g de métasilicate de potassium à pH=14 ;
- 50% de sable¹ en masse.

Cette composition convient telle quelle pour réaliser des mortiers à base du métasilicate issu du premier lot. Par contre pour le second lot, il n'en est pas de même. En effet, le second lot contient moins d'eau (Tableau 10). L'ajout du laitier et du sable dans ce métasilicate ne permet pas le mélange à l'aide du malaxeur ; sa puissance n'est pas suffisante pour faire tourner le batteur dans le bol. Il a donc fallu ajouter de l'eau pour améliorer la maniabilité.

2.3.1. Temps de prise

Dès que le laitier est mélangé avec le métasilicate de potassium, la réaction de polymérisation commence et les propriétés de la pâte ainsi obtenue évoluent dans le temps. Dans un premier temps, la pâte est malléable et il est possible de lui faire épouser les parois d'un moule donné. Au bout d'un certain temps, la réaction s'est développée à un point tel que la viscosité du mélange change et celui-ci se raidit. On dit que le mortier fait prise.

¹ Les sables utilisés seront ceux présentés précédemment à savoir le sable normalisé, le sable du Rhin et le sable concassé calcaire.

2.3.1.1. Principe et matériel

Le temps de prise est caractérisé par deux valeurs : le début de prise et la fin de prise. Celles-ci sont déterminées grâce à un essai normalisé [34] réalisé à l'aide de l'appareil de Vicat.

Celui-ci est constitué d'une plaque support en verre et d'une partie mobile sur laquelle est fixée une aiguille de 1 mm^2 de section. La masse totale des parties mobiles est de 300 gr. Un moule tronconique normalisé contenant le mortier à étudier est disposé sous l'aiguille. Les dimensions du moule sont données à la Figure 17.

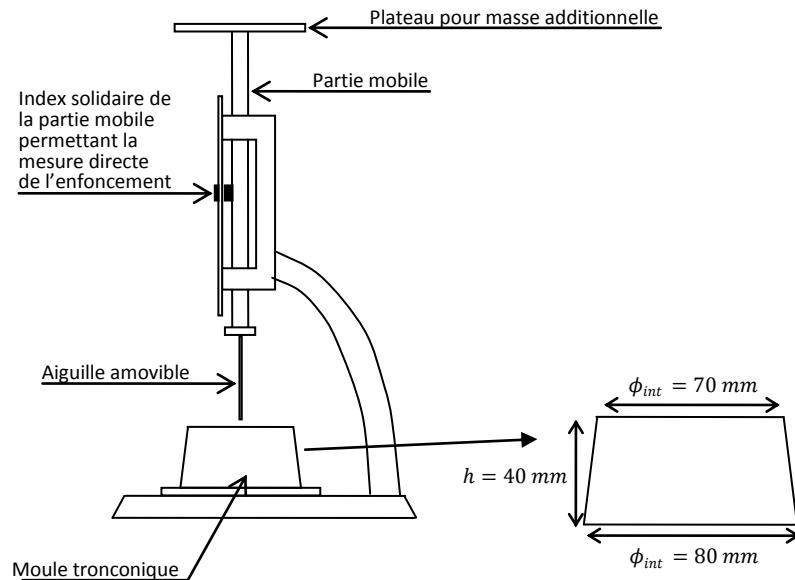


Figure 17 : Appareil de Vicat

2.3.1.2. Mode opératoire

Le moule, préalablement placé sur une plaque en verre, est rempli, en une traite, de mortier. Celui-ci n'est pas tassé et la surface libre est arasée. Notons qu'il faut maintenir correctement le moule sur la plaque en verre sans quoi le tronc de cône se soulève et le mortier s'échappe par-dessous. Le moule ainsi rempli est placé sur l'appareil de Vicat.

L'aiguille suspendue au-dessus du moule est amenée à la surface du mortier puis libérée. Elle s'enfonce alors librement dans le mortier, sans vitesse initiale. La profondeur de pénétration est relevée en fonction du temps à la fin de la pénétration ou 30 secondes après la libération de la sonde. L'essai est répété toutes les minutes à partir de la cinquième minute. Entre chaque essai, l'éprouvette est conservée dans le laboratoire, sous film plastique, à une température de 20°C et une humidité relative de 50%. Le temps de début de prise correspond à une distance d'au moins 4mm entre l'aiguille et le fond du moule.

Le temps de fin de prise correspond, quant à lui, au temps relevé lorsque l'aiguille ne s'enfonce plus que de 0,5mm. Pour le déterminer, il faut reprendre l'éprouvette utilisée précédemment et retourner le moule rempli, de sorte que l'essai de fin de prise soit réalisé sur la face qui était initialement en contact avec la plaque de verre. Le mode opératoire est le même que pour le début de prise.

2.3.2. Perméabilité à l'oxygène

L'essai de perméabilité au gaz permet une mesure de la porosité ouverte du matériau. Il est réalisé avec de l'oxygène de manière à travailler avec un gaz qui est neutre vis-à-vis des mortiers et bétons traditionnels. L'air contenant du CO₂ ne pourrait pas être utilisé pour réaliser cet essai.

2.3.2.1. Préparation des échantillons

Le moule utilisé est un moule cylindrique à béton de 160mm de diamètre et 300mm de hauteur. Il n'est pas rempli complètement mais uniquement jusqu'à une hauteur d'environ 170mm¹. Le moule est rempli en 3 couches avec, entre chaque couche, un serrage à l'aide de 60 coups à la table à chocs.

Afin d'évaluer l'influence de la méthode de serrage du mortier sur la porosité du matériau, nous avons également réalisé des éprouvettes serrées à l'aide d'une table vibrante. Là encore, deux variantes ont été envisagées : remplissage en une fois et serrage du tout pendant 20 secondes ou remplissage en trois fois avec, entre chaque couche, 15 secondes de serrage.

Les éprouvettes sont moulées et serrées, couvertes d'un film pendant 1h puis démoulées. Elles sont ensuite conservées pendant 7 ou 14 jours², soit en laboratoire (21°C et 50% d'humidité relative) soit en chambre humide (21°C et 90% d'humidité relative). La conservation sous eau n'a pas été envisagée car selon C. Shi [32], elle pourrait conduire à l'extraction de l'activateur alcalin hors de l'éprouvette, ce qui conduirait à une diminution de la réaction de prise.

Après cette période de durcissement, un carottage (Figure 18) est réalisé de manière à obtenir les 150mm de diamètre requis. Nous découpons (Figure 19) ensuite des tranches de 50mm d'épaisseur pour réaliser les différents essais. Ainsi, nous pouvons extraire 3 éprouvettes par cylindre, situées à différents niveaux : bas, moyen et haut.



Figure 18 : Carottage $\phi 150\text{mm}$



Figure 19 : Découpe à la scie circulaire

¹ Le volume de mortier correspondant est celui de 4 gâchées. Une gâchée correspond à 945g de laitier, 405g de métasilicate et 675g de sable.

² De cette manière, nous verrons si la porosité du LAA évolue

Les éprouvettes sont soigneusement nettoyées à l'eau puis à l'air comprimé de manière à ce que les pores visibles soient bien propres. Nous procémons ensuite à un relevé de différentes grandeurs : masse de l'éprouvette, deux diamètres et quatre hauteurs pour obtenir respectivement un diamètre moyen et une hauteur moyenne. Il faut ensuite étancher leur pourtour, afin d'assurer un écoulement unidirectionnel du gaz pendant l'essai. L'étanchéité est réalisée à l'aide d'une peinture époxy.

Avant l'essai proprement dit, il faut encore ramener les éprouvettes à un niveau d'humidité bas et stable en les séchant dans une étuve à 60 °C¹. De cette manière, elles auront un poids constant, défini comme une variation de poids inférieure ou égale à 0,1% en un jour.

Les différents essais qui vont suivre seront donc réalisés sur 3 éprouvettes issues d'une même carotte. Le mélange est strictement identique et la seule variable est la position de l'éprouvette dans la carotte initiale.

La comparaison porte alors sur deux modes de conservation (chambre humide et laboratoire), sur deux sables (sable normalisé et sable du Rhin) et sur deux périodes de durcissement (7 jours ou 14 jours).

2.3.2.2. *Mode opératoire*

Le matériel disponible au laboratoire est constitué de deux cellules 150 x 50 mm permettant ainsi la mesure simultanée de deux éprouvettes. Ce matériel est représenté à la Figure 20.

L'éprouvette est placée dans une membrane étanche en polyuréthane, située à l'intérieur d'une cellule du perméamètre. Le couvercle est ensuite posé et serré à l'aide de 6 écrous papillons de manière à fermer la cellule. Afin d'assurer un bon confinement latéral, une chambre à air gonflée à la pression de 9 bars, applique une pression sur le pourtour de l'éprouvette. Sous la cellule vient se brancher un tube servant à introduire le gaz dans la cuve. Le couvercle, muni d'un orifice sur lequel est branché un tube, permet son évacuation.

L'essai consiste à soumettre l'éprouvette à différentes pressions de gaz de manière à déterminer la perméabilité intrinsèque du matériau. Les paliers retenus sont au nombre de quatre : 0,2-0,3-0,4 et 0,5 MPa.

Avant de commencer l'essai, il faut mesurer la pression atmosphérique, la température et l'humidité relative du local ainsi que la masse de l'éprouvette.

¹ Température relativement basse de manière à réduire les risques de fissurations engendrées par un retrait de séchage trop rapide

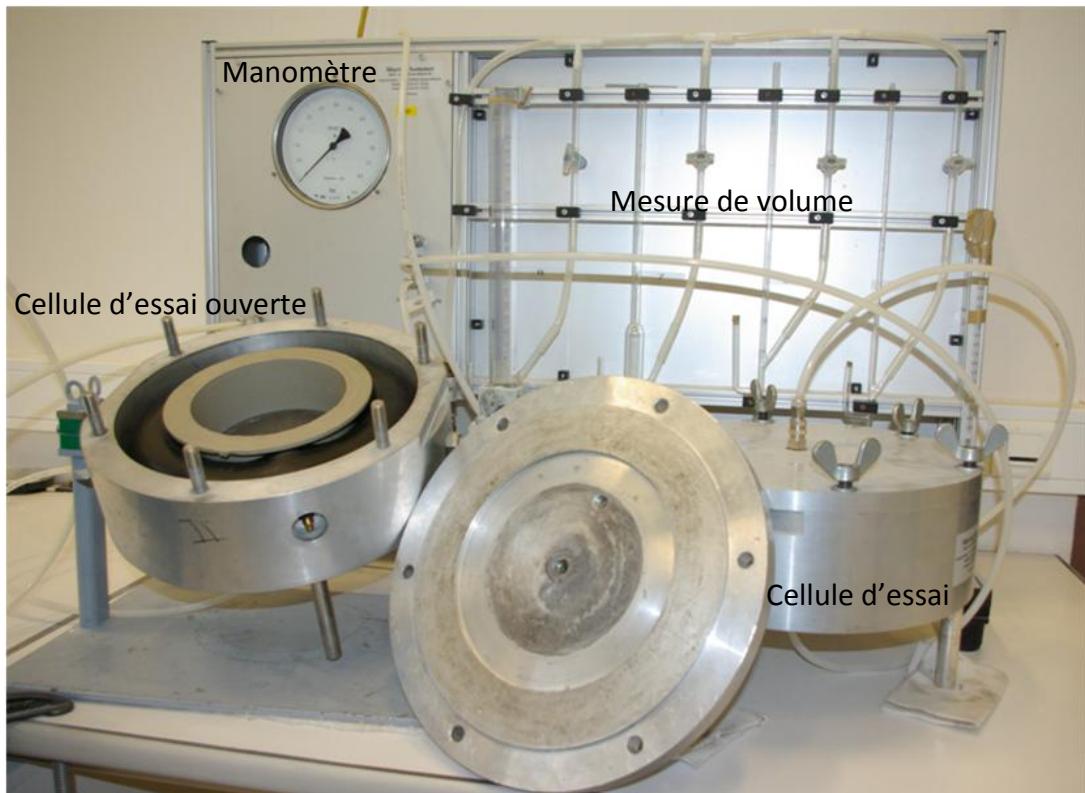


Figure 20 : Perméamètre « CEMBUREAU »

L'hypothèse de régime permanent est adoptée c'est pourquoi, à chaque changement de pression, il est nécessaire d'attendre 30 minutes avant de réaliser une mesure. Celle-ci va s'effectuer de la manière suivante :

- Créer une bulle de savon en écrasant la poire qui se trouve sous le tube (préalablement lubrifié à l'aide du même savon) ;
- Lorsque la bulle arrive à hauteur de la graduation zéro du tube, déclencher le chronomètre ;
- Attendre minimum 30 secondes avant de réaliser la lecture du volume ;
- Calculer le débit en divisant la mesure de volume par le temps qu'il a fallu à la bulle pour atteindre cette mesure.

Le débit calculé correspond au débit d'oxygène traversant l'éprouvette, débit exprimé en cm^3/s . Cette mesure doit encore être validée 15 minutes plus tard. Si la variation entre les deux débits se trouvait être supérieure à 3%, il faudrait à nouveau attendre 15 minutes pour valider la deuxième mesure et ainsi de suite.

A la fin de l'essai il faut remesurer la masse de l'éprouvette et calculer sa variation exprimée en gramme.

2.3.2.3. Expression des résultats

La perméabilité au gaz est caractérisée par le coefficient de perméabilité spécifique k . Si l'on tient compte de la compressibilité du gaz s'écoulant, il résulte de la loi de Hagen-Poiseuille pour l'écoulement de fluides gazeux au travers de corps poreux à capillaires serrés [35] :

$$k = \eta \frac{2Qp_{atm} l}{A(p^2 - p_{atm}^2)} \quad [m^2] \quad (8)$$

Avec

- Q le débit d'oxygène [m³/s]
- A la section de l'éprouvette [m²]
- l l'épaisseur de l'éprouvette dans la direction de l'écoulement [m]
- η la viscosité dynamique de l'oxygène [Ns/m²]
- p la pression absolue à l'entrée [N/m²]
- p_{atm} la pression atmosphérique du local [N/m²]

2.3.3. Absorption capillaire

La perméabilité du réseau capillaire détermine dans quelle mesure les fluides peuvent pénétrer et se déplacer dans le mortier. Lorsqu'un pore est mis en contact avec une surface d'eau, l'adsorption entraîne la formation d'un ménisque remontant le long des parois. Si les pores sont suffisamment petits, il en résulte une force ascensionnelle qui aspire l'eau dans les pores. Cette force ainsi que la hauteur de remontée est inversement proportionnelle au rayon tandis que la quantité d'eau absorbée est proportionnelle à celui-ci [14].

2.3.3.1. Préparation des échantillons

Aucune préparation particulière n'est réalisée. L'éprouvette ayant servi à l'essai de perméabilité à l'oxygène est directement utilisée pour réaliser cet essai.

2.3.3.2. Mode opératoire

Après avoir été pesée et mesurée, l'éprouvette est placée sur une grille reposant dans un bac rempli d'eau de distribution, de manière à ce que la face inférieure de l'éprouvette soit située à 2 (\pm 1) mm dans l'eau [36]. Le niveau de l'eau est maintenu constant grâce à une bouteille renversée dans le bac. Celle-ci relâche de l'eau dès que le niveau baisse (Figure 21).



Figure 21 : bac d'eau pour absorption capillaire

Lorsque l'éprouvette entre en contact avec l'eau, un chronomètre est déclenché. Une mesure du poids de l'éprouvette est effectuée à 12, 30 minutes et à 1, 2, 4,6 et 24 heures. Préalablement à chaque mesure, il importe d'essuyer les parties qui ont été en contact avec l'eau à l'aide d'un papier absorbant. De cette manière, l'eau excédentaire est éliminée. Une fois la mesure effectuée, l'éprouvette est replacée sur la grille. Le temps de manipulation de l'éprouvette doit être inférieur à 2 minutes.

2.3.3.3. Expression des résultats

Le coefficient d'absorption d'eau par unité de surface doit être calculé à chaque incrément de temps, à partir du poids de l'eau absorbé (kg) divisé par la surface de la face de l'éprouvette (m^2). Ce coefficient indique avec quelle facilité un matériau sec absorbe de l'eau.

Cette grandeur est reportée en ordonnée d'un graphique qui a pour abscisse la racine carrée du temps. Le gradient de la ligne qui en découle, ou le cas échéant de sa partie linéaire, est défini comme le coefficient de sorption S exprimé en $kg/(m^2 \cdot \sqrt{h})$.

2.3.4. Absorption d'eau par immersion

Un mortier en immersion dans l'eau l'absorbe d'abord par ascension capillaire et ensuite par pression hydrostatique [14].

2.3.4.1. Préparation des échantillons

Aucune préparation particulière n'est réalisée. L'éprouvette ayant servi au test d'absorption capillaire est directement utilisée pour réaliser cet essai.

2.3.4.2. Mode opératoire

Les éprouvettes sont immergées dans de l'eau potable dont la température est de $20 \pm 2^\circ C$ jusqu'à masse constante. La surface libre est située à 5cm au-dessus de la face supérieure de l'éprouvette. La masse est considérée comme constante lorsque la variation relative de la masse de l'éprouvette est inférieure à 0,1% sur une période de 24h.

Avant chaque pesée, il est une fois encore nécessaire d'essuyer les éprouvettes à l'aide d'un papier absorbant de manière à les débarrasser de leur eau superficielle.

2.3.4.3. Expression des résultats

L'absorption d'eau par immersion A_i , exprimée en %, est obtenue par la formule suivante :

$$A_i = \frac{M_1 - M_2}{M_2} \cdot 100 \quad (9)$$

Où

- M_1 est la masse humide constante de l'éprouvette ;
- M_2 est la masse sèche de l'éprouvette.

2.3.5. Absorption d'eau sous vide

La dernière étape de la caractérisation de la porosité des éprouvettes est l'absorption d'eau sous vide. Cette fois, en plus des forces capillaires et hydrostatiques, il y a une force due à la mise sous vide. L'eau pourra ainsi pénétrer dans des pores plus fins.

2.3.5.1. Préparation des échantillons

Aucune préparation particulière n'est réalisée. L'éprouvette ayant atteint une masse constante dans le test d'absorption par immersion est directement utilisée pour réaliser cet essai.

2.3.5.2. Mode opératoire

L'éprouvette est placée « verticalement » dans un caisson à vide (Figure 22) c'est-à-dire posée sur sa face latérale de manière à ce que l'eau ait libre accès à toutes les faces perméables.

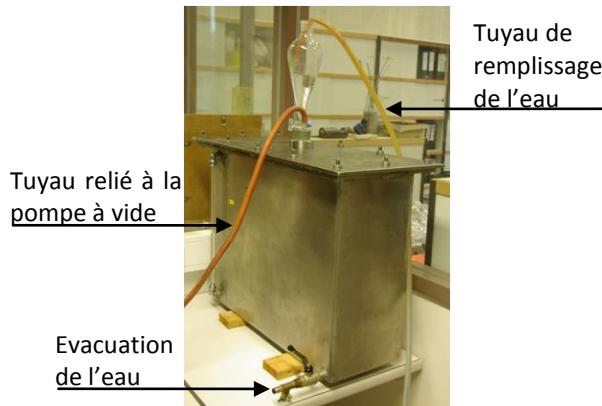


Figure 22 : Caisson à vide

Après avoir vérifié la valeur de la pression atmosphérique, il faut réaliser le vide tel que la pression résiduelle soit égale à 2,7 kPa. Cet état de vide est à maintenir pendant 2h30. Ensuite, tout en maintenant ce vide, l'eau est envoyée dans le caisson en réglant le débit afin que son niveau monte régulièrement dans l'appareil, à raison de 5cm/h, et ce jusqu'à immersion complète de l'éprouvette.

Après 4h, la pression atmosphérique est rétablie dans l'enceinte alors que l'éprouvette est encore laissée en immersion pendant 24h. Une fois sortie, l'eau superficielle est essuyée à l'aide d'un papier absorbant et l'éprouvette est pesée endéans les 60 ± 5 secondes.

2.3.5.3. Expression des résultats

L'absorption d'eau sous vide A_v , exprimée en %, est obtenue par la formule suivante :

$$A_v = \frac{M_1 - M_2}{M_2} \cdot 100 \quad (10)$$

Où

- M_1 est la masse humide constante de l'éprouvette ;
- M_2 est la masse sèche de l'éprouvette.

2.3.6. Mesure de retrait

2.3.6.1. Préparation des échantillons

Le moule est de forme parallélépipédique. Ses dimensions sont 25x25x285 mm. Il doit être équipé de plots de retrait. Les plots sont vissés au moule avant la mise en place du mortier puis désolidarisés du moule avant démoulage [37].

Le moulage se fait en deux fois : une première couche de mortier est disposée dans le moule et serrée grâce à 60 coups induits par l'appareil à chocs. La seconde couche peut alors être introduite et serrée à son tour à l'aide de 60 percussions. Les éprouvettes sont moulées, couvertes d'un film plastique pendant 1h puis démoulées.



Figure 23 : Moule pour essai de retrait

L'opération de démoulage est particulièrement délicate car les laitiers activés aux alcalins collent extrêmement fort aux moules en acier et ce, malgré une couche maximum d'huile de décoffrage. Ce constat, déjà bien présent dans le cas d'un mortier de géopolymères à base de sable normalisé, est amplifié avec l'utilisation de sable du Rhin. A tel point qu'il a fallu emballer dans un film plastique, chaque barreau du moule en contact avec le mortier (Figure 23).

Après démoulage, plusieurs modes de conservation ont été envisagés :

- Conservation en laboratoire à température de 21°C et à humidité relative de 50%. Pour assurer l'échange uniforme d'humidité autour des éprouvettes, celles-ci ne peuvent être placées à moins de 100mm l'une de l'autre. On mesure ainsi le retrait total ;
- Conservation sans échange avec le milieu extérieur.

Pour ce faire, les éprouvettes sont emballées dans un film plastique (Figure 24), puis dans de l'aluminium (Figure 25). Pour finir une couche de peinture époxy est appliquée sur l'aluminium (Figure 26). Ce faisant, on mesure le retrait endogène.



Figure 24 : Eprouvettes sous film plastique

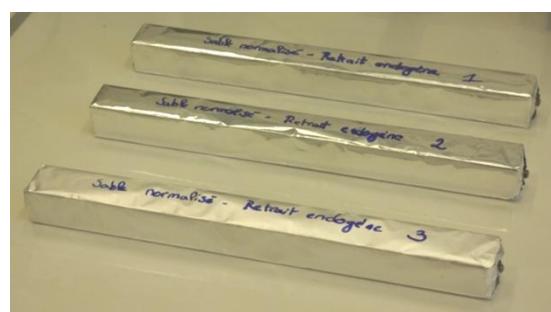


Figure 25 : Eprouvettes sous film d'aluminium

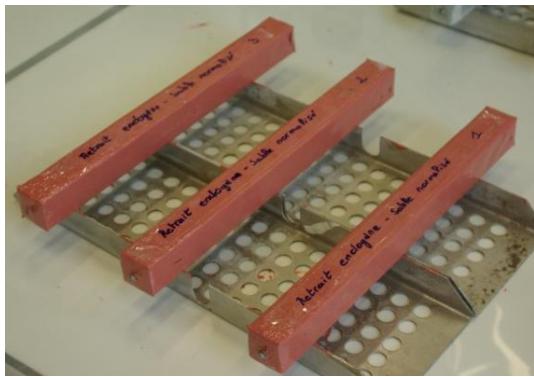


Figure 26 : Eprouvettes recouvertes de peinture époxy



Figure 27 : Déformètre

D'après A.A. Melo Neto et al. [26], le retrait endogène peut être défini comme un résultat macroscopique causé, d'une part, par le retrait chimique et d'autre part par l'auto-dessiccation. Le retrait chimique est une réduction de volume résultant de la réaction entre le réactif et l'eau. L'auto-dessiccation correspond, quand à elle, à la consommation d'eau interne par les produits d'hydratation entraînant la formation de pores remplis d'air. Ce phénomène conduit à des pressions capillaires, ce qui engendre un retrait rapide dans toute la masse du mortier.

2.3.6.2. Mode opératoire

Les éprouvettes sont disposées dans un déformètre (Figure 27). Appareil équipé d'un comparateur permettant de réaliser des mesures avec une précision de 1 µm. L'appareil est étalonné à l'aide d'une tige de référence en invar, matériau peu sensible aux variations thermiques. L'étalonnage est réalisé avant et après la mesure de chaque groupe d'échantillon. Si une différence est relevée entre ces deux mesures, il faut vérifier la propreté de l'appareillage et recommencer les mesures des éprouvettes.

Le temps de manipulation des éprouvettes doit être aussi court que possible et, dans tous les cas, ne pas excéder 2 minutes. Les mesures seront réalisées toutes les heures dans un premier temps puis une fois par jour et plus tard deux fois par semaine.

2.3.6.3. Expression des résultats

La variation de longueur ΔL , exprimée en millimètre, est calculée par la différence entre la mesure réalisée au temps t et la mesure au temps initial t_0 . Le retrait est alors calculé comme suit :

$$Retrait = \frac{\Delta L \cdot 1000}{L_0} \text{ [mm/m]} \quad (11)$$

Les résultats sont exprimés sous forme graphique en portant en ordonnée la valeur du retrait [mm/m] et en abscisse le temps [h]. Pour compléter les résultats, chaque mesure de retrait est accompagnée d'une mesure de masse. La variation de la masse spécifique est, elle aussi, représentée sous forme graphique et définie par

$$m = \frac{\Delta M \cdot 100}{M_0} \text{ [%]} \quad (12)$$

2.3.7. Résistance en traction par flexion

La méthode la plus couramment utilisée pour déterminer expérimentalement la résistance d'un mortier à la traction est l'essai de flexion 3 points sur des éprouvettes prismatiques de section carrée.

2.3.7.1. Préparation des échantillons

Le moule est de forme parallélépipédique. Ses dimensions sont 40x40x160 mm. Une première couche de mortier est disposée dans le moule et serrée grâce à 60 coups induit par l'appareil à chocs. La seconde couche peut alors être introduite et serrée à son tour à l'aide de 60 percussions.

Les éprouvettes sont moulées, serrées, couvertes d'un film plastique pendant 1h puis démoulées. Après démoulage, plusieurs modes de conservation ont été envisagés :

- Conservation en laboratoire (21°C et 50% HR);
- Conservation dans une pochette plastique ;
- Conservation en chambre humide (21°C et 90% HR).

Cet essai a été réalisé avec le métasilicate issu du premier lot. De manière à confirmer les résultats obtenus avec ce premier lot, nous réalisons de nouvelles éprouvettes avec le métasilicate issu du deuxième pour confirmer les essais à 14 jours.

Les essais mécaniques sont principalement réalisés sur des éprouvettes à base de sable normalisé. Toutefois, nous réalisons également un jeu d'éprouvettes à base de sable de Rhin que nous testerons à 14 jours.

2.3.7.2. Mode opératoire

Les faces latérales de l'éprouvette sont posées sur un dispositif de flexion, constitué de deux appuis en acier distants l'un de l'autre de 100mm et d'un appui de mise en charge, en acier également et équidistant des deux premiers. La longueur de ces appuis est de 50mm. Ce dispositif est représenté à la Figure 28.



Figure 28 : Dispositif de flexion 3 points



Figure 29 : Dispositif de compression

Sur la Figure 28, l'éprouvette soumise à l'essai de flexion n'est pas parfaitement parallélépipédique. En effet, lors du démoulage une partie du mortier est restée collée au moule. Ce défaut peut être évité lorsque le démoulage est exécuté avec soin.

2.3.7.1. Expression des résultats

La résistance en traction par flexion est calculée par la formule suivante :

$$R_f = \frac{1,5 \cdot F_f \cdot l}{b^3} \quad [MPa] \quad (13)$$

Avec

- b le côté de la section carrée du prisme [mm]
- F_f la charge appliquée au milieu du prisme à la rupture [N]
- l la distance entre les appuis [mm]

La résistance en traction par flexion est mesurée à 1, 4h et 1, 3, 7, 14, 28 jours.

2.3.8. Résistance en compression

2.3.8.1. Préparation des échantillons

Aucune préparation particulière n'est réalisée. Les deux morceaux d'éprouvette résultant de l'essai de flexion sont réutilisés pour l'essai de compression. On comptabilise donc 6 essais de compression pour 3 essais de flexion.

2.3.8.2. Mode opératoire

Les faces latérales de l'éprouvette sont posées sur un dispositif de compression (Figure 29). Celui-ci est composé d'une partie fixe et d'un piston mobile rotulé sur lequel il est possible d'appliquer une charge. Les supports qui transmettent la charge à l'éprouvette sont carrés, de dimension 40 x 40 mm.

2.3.8.3. Expression des résultats

La résistance en compression est calculée par la formule suivante :

$$R_c = \frac{F_c}{1,6} \quad [MPa] \quad (14)$$

Il faut réaliser la moyenne des résultats obtenus pour chacun des 6 échantillons, arrondis à 0,1 MPa près. Si l'un des 6 résultats diffère de plus de 10% de la moyenne, il est rebuté et une nouvelle moyenne est calculée sur base des 5 échantillons restant. Si à nouveau un des 5 échantillons restant diffère de plus de 10% de cette nouvelle moyenne, c'est l'essai complet qui doit être rebuté.

La résistance en compression sera, elle aussi, mesurée à 1, 4h et 1, 3, 7, 14, 28 jours.

2.3.9. Observations au microscope électronique

2.3.9.1. Préparation des échantillons

Les échantillons sont prélevés sur des barrettes de retrait LAASREX et LAASRPL. Ils sont polis légèrement de manière à enlever les « griffes de sciage » puis placés dans un dessicateur pour les sécher. Les échantillons sont collés avec une glu conductrice sur une pastille métallique avant d'être métallisés au platine (recouvrant la face supérieure de l'échantillon d'une couche de ± 20 nm).

2.3.9.2. Type de microscope

Le microscope électronique utilisé est un ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope), c'est-à-dire un microscope électronique à balayage (MEB) environnemental (Figure 30). Un système EDX est couplé au microscope. Il permet de représenter la carte d'identité élémentaire sur un spectre, en fonction des énergies de dispersion.

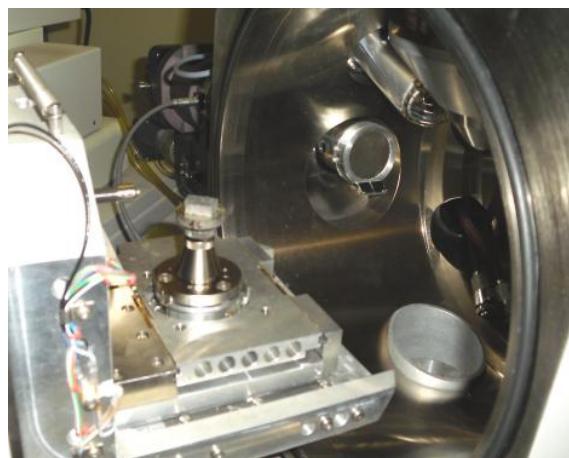


Figure 30 : Echantillon placé sur le socle du tiroir de la chambre du microscope électronique

2.4. Résultats

Notons dès à présent qu'aucun résultat à base de sable concassé calcaire n'a pu être fourni. En effet, lors de l'ajout du sable concassé calcaire à la pâte de laitier, la maniabilité du mortier diminue immédiatement à un point tel qu'il devient impossible de le malaxer. La seule façon de permettre le malaxage est d'ajouter une quantité d'eau supplémentaire, ce qui n'est pas nécessaire avec les sables siliceux. En agissant de la sorte, la composition de base change et il ne nous est donc plus possible de comparer l'influence du sable sur les propriétés physiques et mécaniques. Ce changement de comportement par rapport aux sables normalisés et du Rhin pourrait être dû à la grande teneur en fines du sable concassé calcaire (à confirmer une fois granulométrie du sable concassé calcaire réalisée). En effet, s'il y a plus de fines, il y a plus d'adsorption d'eau à la surface des granulats et donc moins d'eau disponible pour assurer la maniabilité du mélange.

Dans les résultats qui suivent, ces abréviations ont été utilisées :

- | | |
|-------------------------------------|--|
| - LAA : Laitier activé aux alcalins | - CH : conservation en chambre humide (21°C et 90% HR) |
| - SN : sable normalisé | - PL : Conservation sous film plastique |
| - SR : sable du Rhin | - EX : Conservation en laboratoire (21°C et 50% HR) |

Rappelons que le métasilicate issu du premier lot a été utilisé pour réaliser l'ensemble des essais mécaniques des mortiers à base de sable normalisé. Les autres essais ont été réalisés avec le second lot.

2.4.1. Temps de prise

Dans le Tableau 11, les dénominations des compositions correspondent aux mélanges suivant :

- Mortier normalisé : 450g de ciment, 225g d'eau, 1350g de sable
- LAASNO : 70g de laitier, 30g de silicate, 50g de sable normalisé
- LAASN4 : 70g de laitier, 30g de silicate (dont 4% d'eau), 50g de sable normalisé
- LAASN8 : 70g de laitier, 30g de silicate (dont 8% d'eau), 50g de sable normalisé
- LAASN10 : 70g de laitier, 30g de silicate (dont 10% d'eau), 50g de sable normalisé
- LAASN15 : 70g de laitier, 30g de silicate (dont 15% d'eau), 50g de sable normalisé
- LAASR8 : 70g de laitier, 30g de silicate (dont 8% d'eau), 50g de sable du Rhin

Tableau 11 : Temps de début et de fin de prise de différentes compositions

Composition	Temps de début de prise	Temps de fin de prise
Mortier normalisé	2h25	3h55
LAASNO	9'30" ± 30"	10'30" ± 30"
LAASN4	9'30" ± 30"	10'30" ± 30"
LAASN8	9'30" ± 30"	10'30" ± 30"
LAASN10	9'30" ± 30"	10'30" ± 30"
LAASN15	9'30" ± 30"	10'30" ± 30"
LAASR8	9'30" ± 30"	10'30" ± 30"

Nous observons que le temps de prise ne dépend pas de la quantité d'eau présente dans le mélange. Par contre, selon I. Lecomte [24], elle influence les résistances mécaniques. Le type de sable n'influence pas non plus le temps de prise. Nous avons donc choisi d'ajouter la quantité d'eau minimum nécessaire pour que le malaxeur puisse mélanger le mortier. Après différents essais, nous sommes arrivés à une teneur en eau de 8% en masse de silicate à pH=14. Cette dilution du métasilicate est réalisée préalablement au mélange de mortier de sorte que, pour le second lot de métasilicate, nous retrouvons 27,6g de métasilicate et 2,4g d'eau.

Dans la suite des résultats, nous ne préciserons plus la teneur en eau des mortiers qui est prise comme une constante.

Seule l'influence du type de sable et des modes de conservation sera étudiée. Il n'est donc pas question de nous centrer sur l'influence de la quantité d'eau ou encore du type de solution alcaline, même s'il est vrai qu'elles ont des influences sur la porosité du matériau [24,26].

2.4.2. Perméabilité à l'oxygène

Aucun résultat n'a pu être obtenu suite à cet essai. En effet, pour réaliser une mesure il faut attendre minimum 30 secondes après que la bulle de savon ait passé le zéro. Dans notre cas, la bulle est sortie du tube en moins de 30 secondes malgré l'utilisation d'un modèle permettant de mesurer le plus gros débit possible.

Plusieurs observations sont tout de même intéressantes à signaler : Les éprouvettes conservées en laboratoire laissent passer un débit d'oxygène tellement important (à une pression de 0,2 bars) que la bulle de savon traverse le tube en à peine une à deux secondes. Par contre, celles qui ont durci en chambre humide, opposent plus de résistance ; la bulle traverse le tube en une vingtaine de secondes.

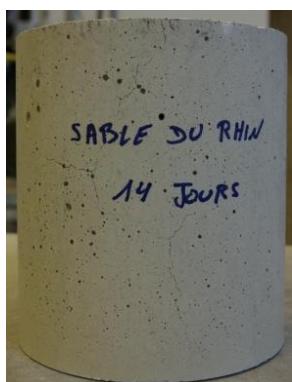


Figure 31 : Cylindre LAASREX durci 14 jours en laboratoire



Figure 32 : Cylindre carotté LAASREX durci 14 jours en laboratoire



Figure 33 : Partie intermédiaire d'un cylindre carotté LAASREX durci 14 jours en laboratoire

En voyant la fissuration sur la surface extérieure des éprouvettes ayant durci en laboratoire, le résultat était prévisible. En effet, la peau extérieure du cylindre apparaît fissurée en surface (Figure 31). Une fois la couche extérieure détruite par le carottage, nous observons une fissuration nettement plus marquée (Figure 32, Figure 33). La conservation en chambre humide conduit quant à elle à un matériau apparemment moins fissuré (Figure 34, Figure 35, Figure 36).



Figure 34 : Cylindre LAASRCH durci 14 jours en chambre humide



Figure 35 : Cylindre carotté LAASRCH durci 14 jours en chambre humide



Figure 36 : Partie intermédiaire d'un cylindre LAASNCH durci 14 jours en chambre humide

Un second constat concerne la couleur des échantillons. Comme le montre la Figure 37, celle-ci est différente suivant le mode de conservation et la période de durcissement. Rappelons que le laitier de haut-fourneau est de couleur blanche et le métasilicate de potassium transparent. Il n'y a donc, à priori, aucune raison d'avoir un mortier durci de couleur verte.

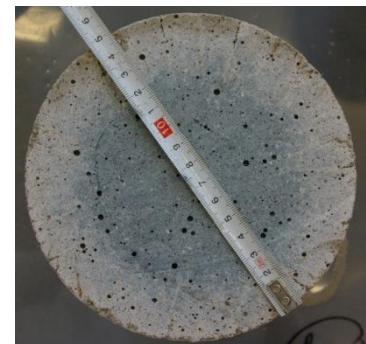
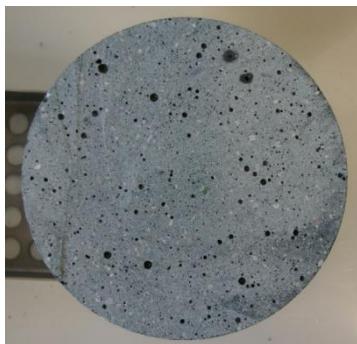


Figure 37 : De gauche à droite : Eprouvette conservée 7 jours en chambre humide, 7 et 14 jours en laboratoire

D'après I. Lecomte [24], ce phénomène de coloration est dû au fer et aux sulfures présents dans le laitier de haut-fourneau. Ceux-ci réagissent à haute température pour former des sulfures ferreux. Lorsque le ciment sèche et que l'oxygène de l'air diffuse dans la matrice hydratée, les sels ferreux sont oxydés en sels ferriques. On observe alors un changement de coloration du bleu-vert au brun.

Les éprouvettes maintenues en chambre humide (Figure 37 à gauche) ne changent pas de couleur, elles sont vertes dans la masse dès le démolage et conservent leur teinte. Celles conservées en laboratoire sont vertes lors du démolage mais blanchissent de l'extérieur vers le centre, sur une certaine profondeur. Ce phénomène est dû à l'oxydation du LAA. Cette profondeur d'oxydation est d'autant plus grande que la période de conservation est grande : 1 à 2 cm après 7 jours (Figure 37 au centre) contre 2 à 3 cm après 14 jours (Figure 37 à droite).

Il semble toutefois que cette réaction d'oxydation agisse surtout lors de la prise du mortier. En effet, les éprouvettes conservées en chambre humide pendant 28 jours sortent vertes de celle-ci et conservent leur teinte, même après une exposition prolongée à l'air du laboratoire.

Nous observons enfin à la Figure 37 qu'il y a une grande quantité de trous laissés par des bulles d'air emprisonnées dans la matrice cimentaire. Il semblerait que ces bulles n'aient pas été capables de remonter jusqu'à la surface durant le serrage du matériau. Ce phénomène serait dû à la grande viscosité de la pâte de mortier qui formerait une barrière à l'ascension des bulles d'air. Visuellement,

la quantité de gros trous est plus importante lorsque l'éprouvette provient de la partie supérieure du cylindre initial. Ceci s'explique par le fait que les bulles d'air emprisonnées dans le bas du cylindre parviennent à se déplacer vers le haut sous l'effet du serrage mais pas suffisamment que pour sortir de la matrice cimentaire.

2.4.3. Absorption capillaire

Comme signalé précédemment, nous avons envisagé deux périodes de durcissement, soit 7 ou 14 jours avant carottage, découpe et placement en étuve. Le temps de séchage en étuve, nécessaire à la validation du critère de masse sèche constante, est de 14 jours. Les éprouvettes sont âgées de 21 ou 28 jours lors des essais.

2.4.3.1. *Eprouvettes en partie basse du cylindre*

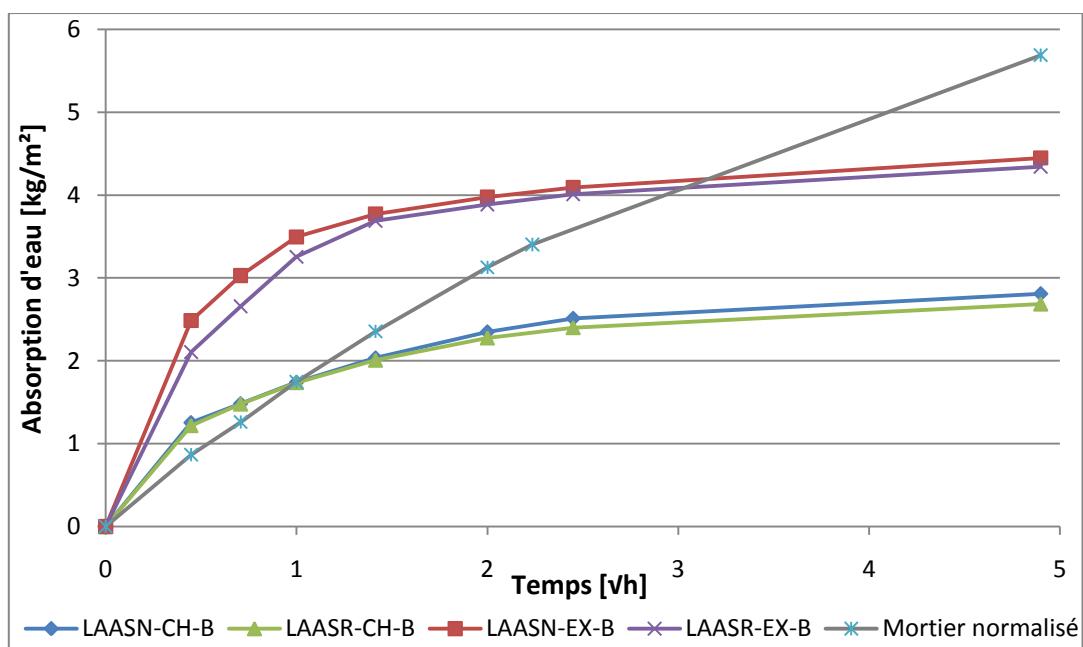


Figure 38 : Absorption capillaire – Durcissement 7 jours – Eprouvettes en partie basse du cylindre

Nous observons un comportement très différent durant les premières minutes de l'essai suivant que l'éprouvette ait durci en laboratoire ou en chambre humide et ce, aussi bien pour une période de durcissement de 7 jours (Figure 38) que de 14 jours (Figure 39). En effet, la quantité d'eau absorbée dans les deux premières heures par les éprouvettes durcies en laboratoire est nettement plus importante. Ce résultat est confirmé par le calcul des coefficients de sorption repris dans le Tableau 12. Les éprouvettes conservées en laboratoire ont un coefficient de sorption comparable à celui du mortier normalisé, qui vaut le double de celles conservées en chambre humide. Ceci traduit la présence d'un plus grand nombre de pores plus gros, pour les éprouvettes conservées en laboratoire, étant donné que la quantité d'eau absorbée par capillarité est proportionnelle au rayon des pores.

Par la suite, les courbes sont parallèles entre elles, ce qui signifie qu'elles évoluent de façon proportionnelle. Par contre, aucune différence n'apparaît de manière significative, entre les mortiers à base de sable normalisé et ceux à base de sable du Rhin.

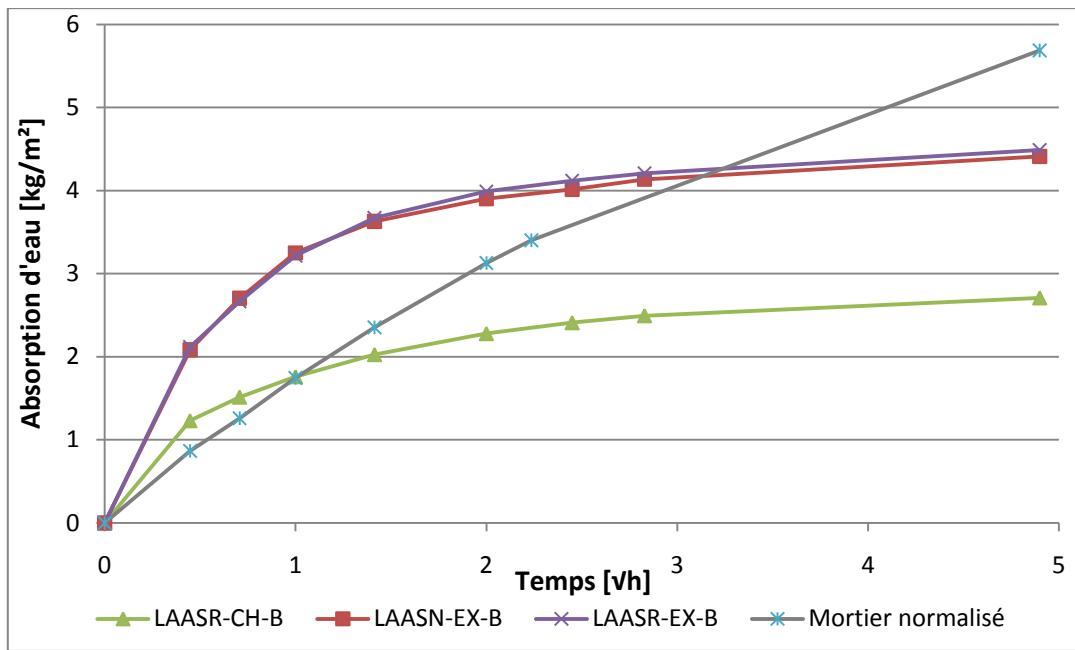


Figure 39 : Absorption capillaire – Durcissement 14 jours – Eprouvettes en partie basse du cylindre

Les courbes d'absorption d'eau par capillarité des éprouvettes de LAA tendent vers un palier, elles sont saturées après 24h. Le mortier normalisé présente, quant à lui, un coefficient d'absorption d'eau par capillarité évoluant quasi linéairement avec le temps, sur la période d'observation de 24h.

La quantité d'eau absorbée par capillarité par les LAA est donc inférieure à celle absorbée par les mortiers normalisés. Ceci implique qu'il y aurait moins d'eau susceptible de geler en cas d'exposition du mortier à des températures négatives.

Tableau 12 : Coefficients de sorption des éprouvettes en partie basse du cylindre

Mode de conservation	Période de durcissement	Type de sable	Coefficient de sorption [kg/(m² vh)]
En laboratoire	7 jours	SN	1,33
		SR	1,63
	14 jours	SN	1,59
		SR	1,60
En chambre humide	7 jours	SN	0,80
		SR	0,81
	14 jours	SN	-
		SR	0,82
Mortier normalisé ¹			1,54

Notons qu'aucun résultat n'est disponible pour l'éprouvette LAASN-CH-B à 14 jours car lors de la découpe, une erreur de manipulation a engendré la destruction de l'éprouvette.

Etant donné l'allure des courbes, nous choisissons de définir le coefficient de sorption comme le coefficient angulaire de la droite passant par les points de la courbe à 12 minutes et 2 heures.

¹ Le mortier normalisé a une période de maturation de 28 jours sous eau avant découpage et mise à l'étuve.

La hauteur de remontée capillaire est, elle aussi, différente suivant le milieu dans lequel l'éprouvette a durci et ce, quel que soit son emplacement initial dans le cylindre (bas, moyen, haut). Nous ne pouvons pas la mesurer car la surface latérale de l'éprouvette est recouverte de peinture époxy. Cependant, les éprouvettes durcies en laboratoire laissent très rapidement apparaître des traces d'humidité sur leur face supérieure alors que rien n'est visible sur les éprouvettes provenant de la chambre humide, même après plusieurs heures (Figure 40).

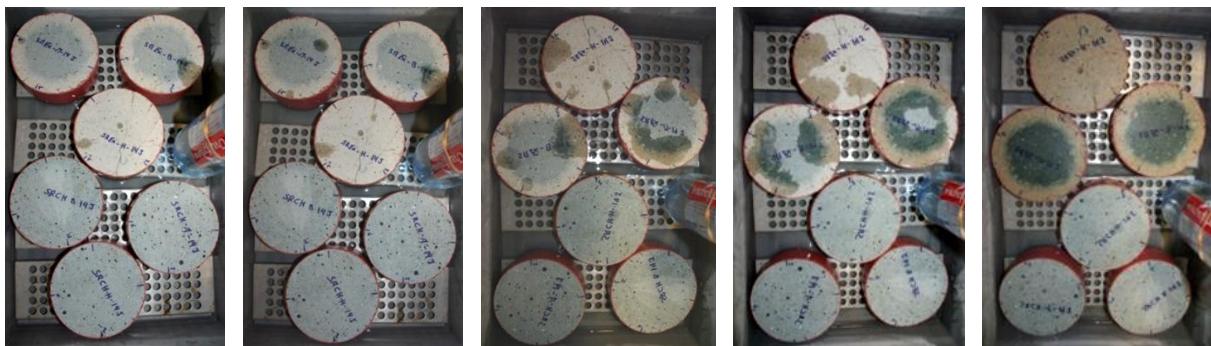


Figure 40 : Evolution de l'ascension capillaire dans le LAASR durci 14 jours – Photos prises à 5, 12, 30, 60 et 240 minutes¹

Selon la norme NBN EN 13057 [36], si des éprouvettes présentent des traces d'humidité en partie supérieure avant la 3^e lecture, il faut annuler les résultats obtenus et recommencer l'essai avec des éprouvettes d'épaisseur au moins double à celle des éprouvettes rebutées. Puisque que nous travaillons déjà avec des éprouvettes de 50 mm au lieu des 25 mm, recommandées par cette même norme, nous avons validé les essais malgré les traces d'humidité visibles rapidement.

Les mauvais résultats obtenus à l'essai de perméabilité à l'oxygène nous ont poussé à réaliser des éprouvettes serrées à l'aide d'une table vibrante plutôt que d'une table à chocs. Cet appareil de serrage est plus énergique que la table à chocs et pourrait diminuer la porosité du géopolymère durci. Le but étant de diminuer la porosité, nous avons travaillé uniquement avec une conservation en chambre humide, vu que celle-ci donnait de meilleurs résultats. Nous n'avons pas non plus fait varier le type de sable car la différence de comportement précédemment observée était négligeable.

Les méthodes alternatives de serrage sont un moulage en une fois, suivi d'un serrage pendant 20 secondes à la table vibrante (LAASN-CH-B-1x) et un moulage en trois fois avec, après chaque couche, 15 secondes de serrage à la table vibrante (LAASN-CH-B-3x).

Ces méthodes ne donnent pas de meilleurs résultats (Figure 41), que du contraire. Après 4h, nous voyons même apparaître de l'eau en face supérieure des éprouvettes (Figure 42) alors que pour celles qui ont été conservées en chambre humide (le jeu de trois éprouvettes inférieures de la Figure 40), nous n'avions jamais eu de remontée aussi importante.

¹ Sur ces photos, une des trois éprouvettes durcies en laboratoire a la face supérieure toute blanche. Cette face est la face supérieure de l'éprouvette issue de la partie haute du cylindre initial. La teinte est simplement due au phénomène d'oxydation qui ne se produit pas uniquement sur les faces latérales mais sur toutes les faces exposées à l'air.

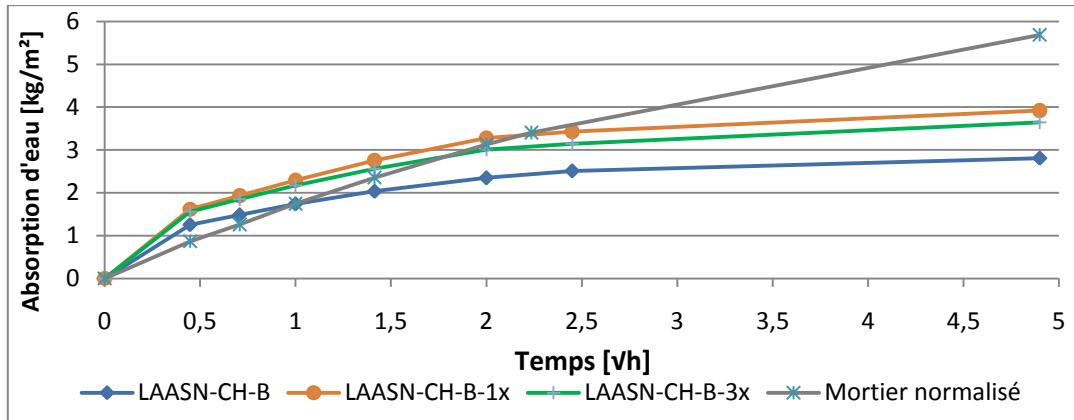


Figure 41 : Absorption capillaire – Durcissement 7 jours – Eprouvettes en partie basse du cylindre – Comparaison des méthodes de serrage



Figure 42 : Evolution de l'ascension capillaire dans le LAASN-CH-1x et 3x – Photos prises à 4 et 24h

2.4.3.2. Eprouvettes en partie intermédiaire du cylindre

Les mêmes commentaires que ceux émis pour les éprouvettes en partie basse sont applicables ici (Figure 43, Figure 44). Nous ne remarquons par ailleurs pas de différences significatives avec les précédents résultats.

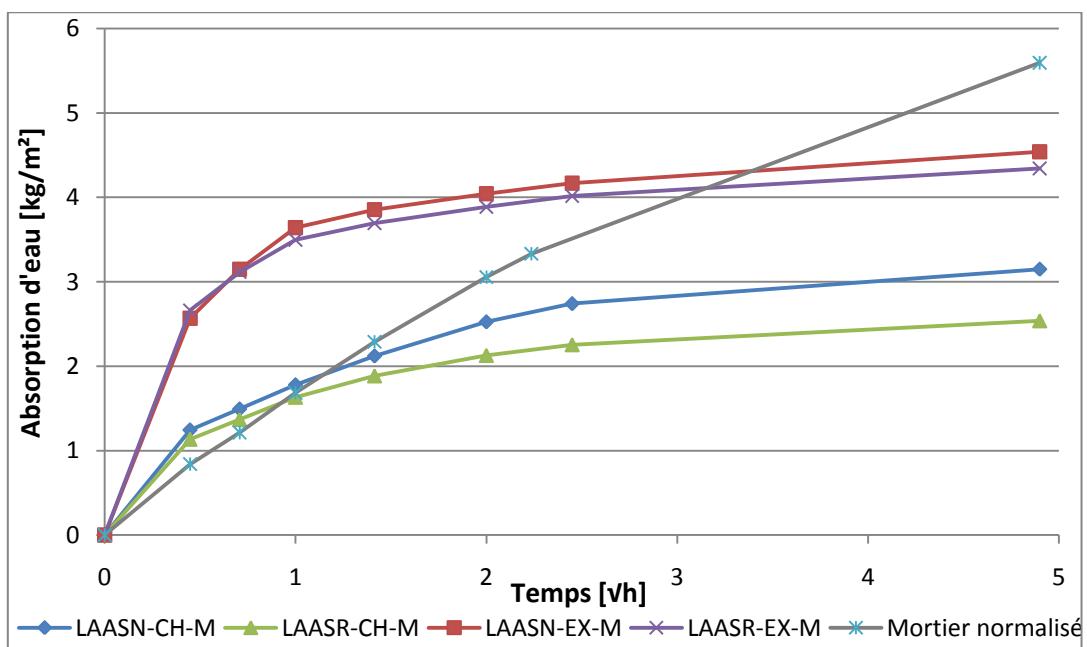


Figure 43 : Absorption capillaire – Durcissement 7 jours – Eprouvettes en partie centrale du cylindre

La quantité d'eau absorbée, dans les deux premières heures, par les éprouvettes durcies en laboratoire, est nettement plus importante. Ce résultat est confirmé par le calcul des coefficients de sorption repris dans le Tableau 13. Les éprouvettes conservées en laboratoire ont un coefficient de sorption, comparable à celui du mortier normalisé, qui vaut le double de celles conservées en chambre humide. Ceci traduit la présence d'un plus grand nombre de pores plus gros étant donné que la quantité d'eau absorbée par capillarité est proportionnelle au rayon des pores.

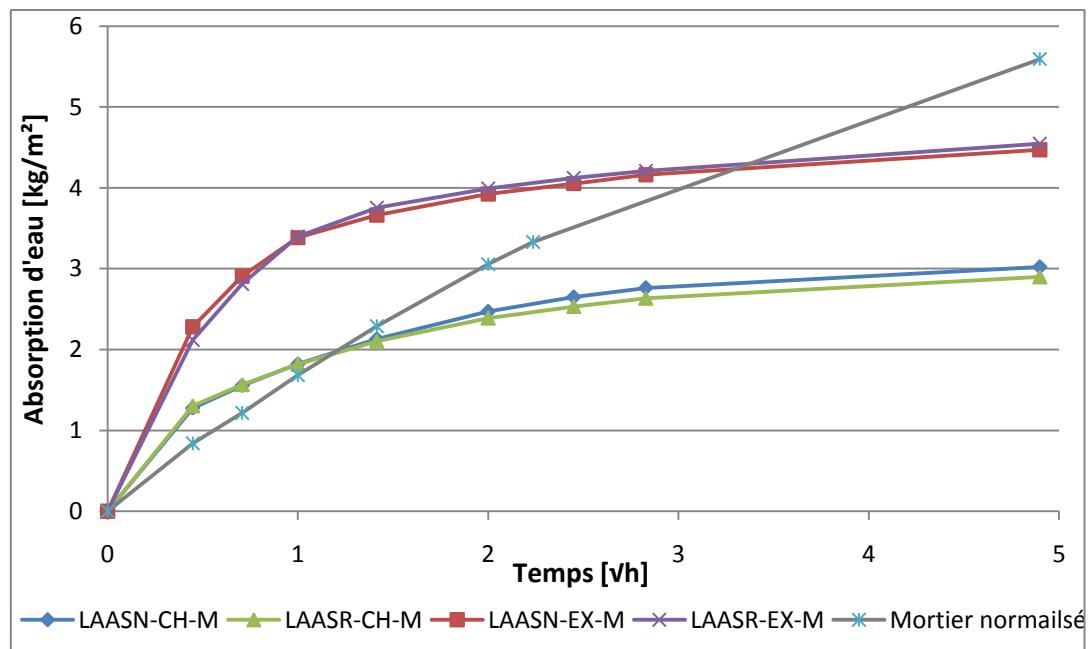


Figure 44 : Absorption capillaire – Durcissement 14 jours – Eprouvettes en partie centrale du cylindre

Les courbes d'absorption d'eau par capillarité des éprouvettes de géopolymères tendent vers un palier, elles sont saturées après 24h. Le mortier normalisé présente, quant à lui, un coefficient d'absorption d'eau par capillarité évoluant quasi linéairement avec le temps.

Tableau 13 : Coefficients de sorption des éprouvettes en partie intermédiaire du cylindre

Mode de conservation	Période de durcissement	Type de sable	Coefficient de sorption [kg/(m² vh)]
En laboratoire	7 jours	SN	1,33
		SR	1,06
	14 jours	SN	1,42
		SR	1,69
En chambre humide	7 jours	SN	0,90
		SR	0,77
	14 jours	SN	0,82
		SR	0,82
		Mortier normalisé	1,50

2.4.3.3.Éprouvettes en partie haute du cylindre

Les mêmes commentaires que ceux émis pour les éprouvettes en partie basse sont applicables ici (Figure 45, Figure 46). Nous ne remarquons par ailleurs pas de différences significatives avec les précédents résultats.

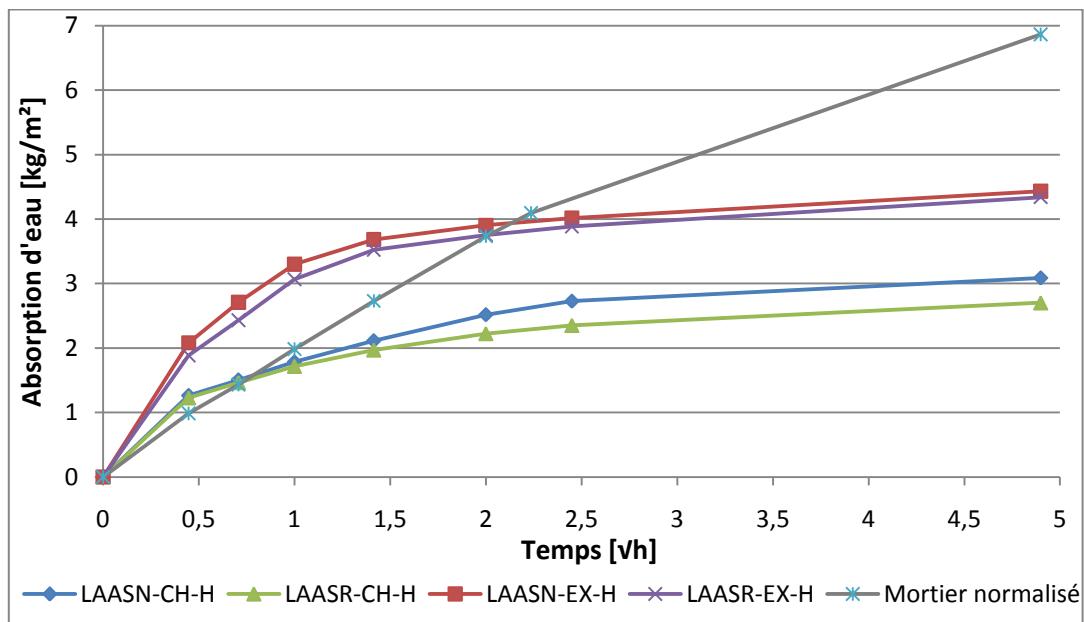


Figure 45 : Absorption capillaire – Durcissement 7 jours – Eprouvettes en partie haute du cylindre

La quantité d'eau absorbée dans les deux premières heures, par les éprouvettes durcies en laboratoire, est nettement plus importante. Ce résultat est confirmé par le calcul des coefficients de sorption, repris dans le Tableau 14. Les éprouvettes conservées en laboratoire ont un coefficient de sorption comparable à celui du mortier normalisé, qui vaut le double de celles conservées en chambre humide. Ceci traduit la présence d'un plus grand nombre de pores plus gros étant donné que la quantité d'eau absorbée par capillarité est proportionnelle au rayon des pores.

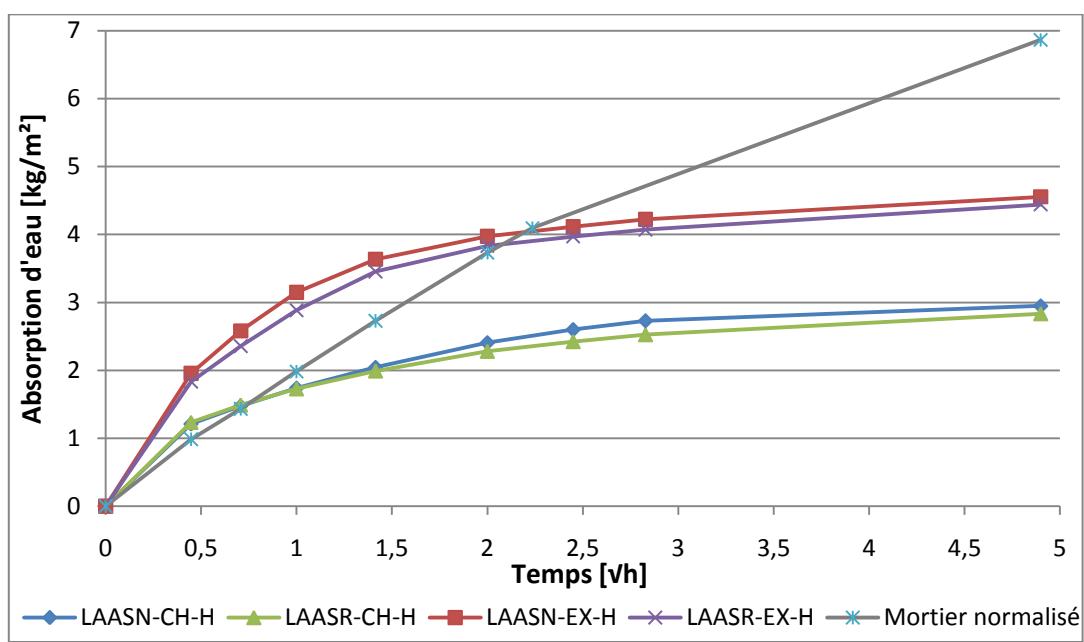


Figure 46 : Absorption capillaire – Durcissement 14 jours – Eprouvettes en partie haute du cylindre

Les courbes d'absorption d'eau par capillarité des éprouvettes de géopolymères tendent vers un palier, elles sont saturées après 24h. Le mortier normalisé présente quant à lui un coefficient d'absorption d'eau par capillarité évoluant quasi linéairement avec le temps.

Tableau 14 : Coefficients de sorption des éprouvettes en partie haute du cylindre

Mode de conservation	Période de durcissement	Type de sable	Coefficient de sorption [kg/(m ² ∙ h)]
En laboratoire	7 jours	SN	1,65
		SR	1,69
	14 jours	SN	1,73
		SR	1,67
En chambre humide	7 jours	SN	0,87
		SR	0,76
	14 jours	SN	0,86
		SR	0,78
Mortier normalisé			1,80

2.4.3.4. Comparaison des résultats d'absorption d'eau par capillarité sur base du coefficient exprimé en [%]

Dans le but de comparer les résultats des essais d'absorption d'eau par capillarité et ceux d'absorption d'eau par immersion et d'absorption d'eau sous vide, nous exprimons les précédents résultats, non plus à l'aide d'un coefficient d'absorption exprimé en kg/m², mais avec un coefficient d'absorption exprimé en pourcent indiquant le gain en masse de l'éprouvette à la fin de l'essai.

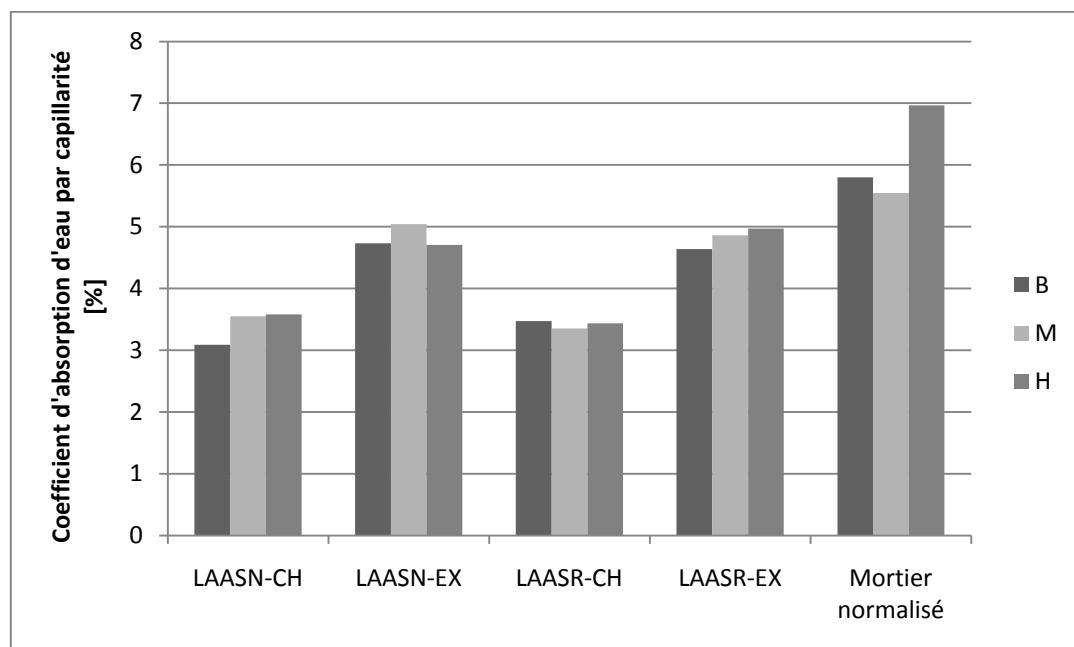


Figure 47 : Coefficient d'absorption d'eau par capillarité [%] sur les éprouvettes durcies pendant 7 jours

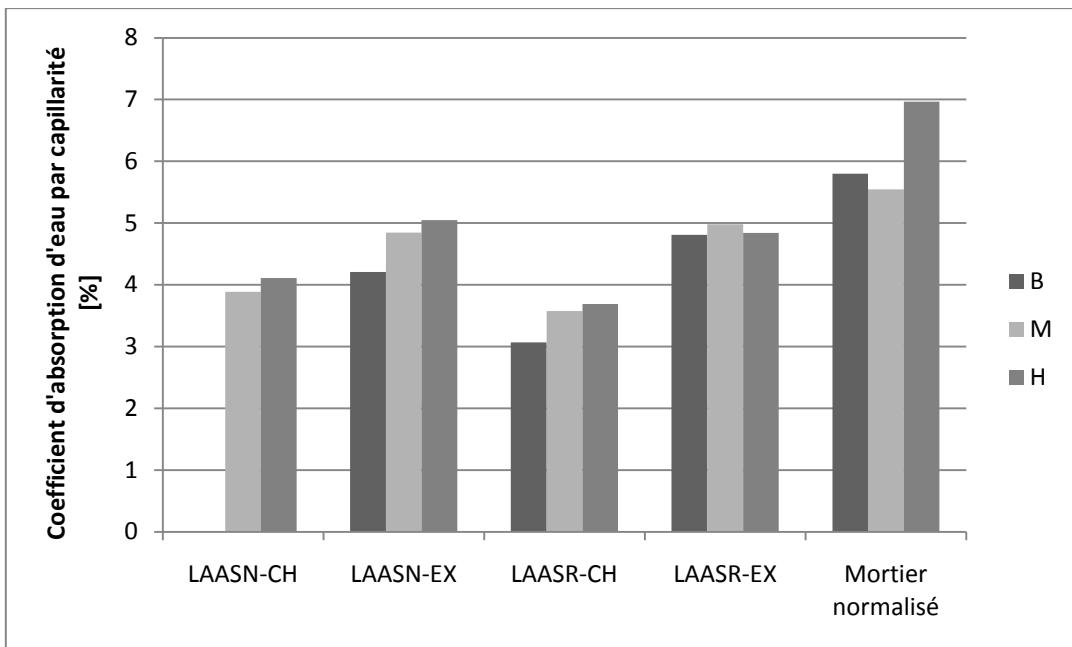


Figure 48 : Coefficient d'absorption d'eau par capillarité [%] sur les éprouvettes durcies pendant 14 jours

Dans quatre cas sur huit, il semble qu'une tendance se dégage : la quantité d'eau absorbée augmente légèrement si l'éprouvette est prélevée plus haut dans le cylindre initial. Les éprouvettes en partie supérieure présenteraient donc un plus grand volume de pores. Toutefois, ce constat se base sur des grandeurs très proches les unes des autres. Il serait donc intéressant de réaliser une batterie d'essais plus conséquente, afin de voir si cette tendance se confirme. Le mortier normalisé respecte également cette tendance.

Les mélanges réalisés avec la variante de méthode de serrage se comportent similairement aux autres (Figure 49). Comme nous l'avions commenté au point 2.4.3.1, l'absorption d'eau par capillarité de ces éprouvettes est supérieure à celle des éprouvettes serrées à l'aide de la table à chocs, pour une même conservation en chambre humide.

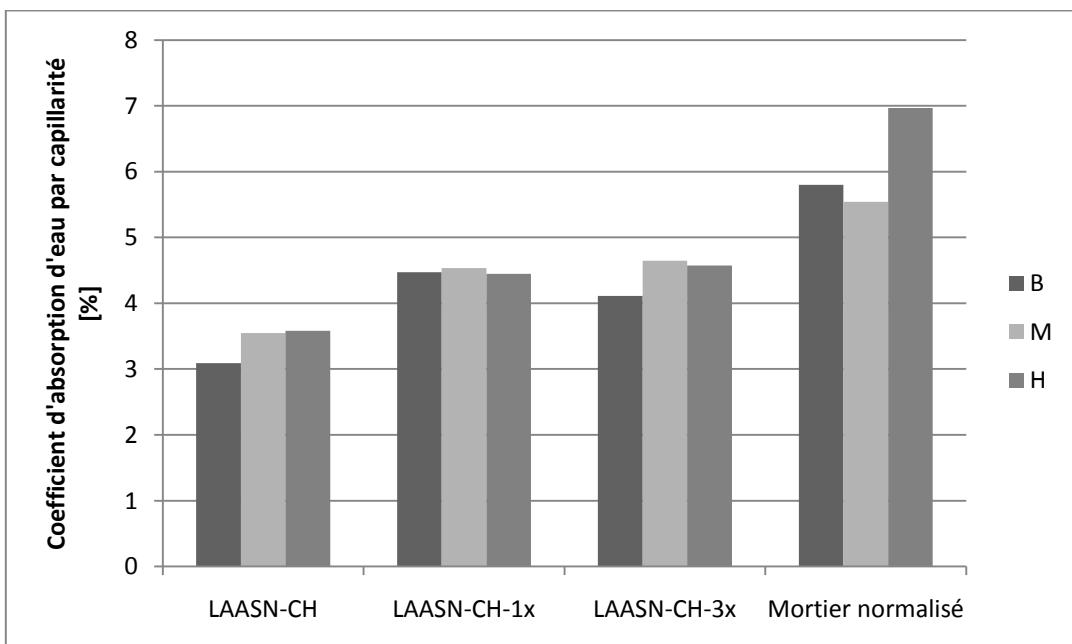


Figure 49 : Coefficient d'absorption d'eau par capillarité [%] sur les éprouvettes serrées à l'aide de la table vibrante

2.4.4. Absorption d'eau par immersion

Après l'essai de capillarité, les mêmes éprouvettes sont placées en immersion dans l'eau jusqu'à masse constante.

Le critère de masse constante est respecté après deux jours pour les éprouvettes conservées en laboratoire et pour celles serrées à l'aide de la table vibrante. Le mortier normalisé ainsi que les éprouvettes conservées en chambre humide respectent ce critère au bout de trois jours.

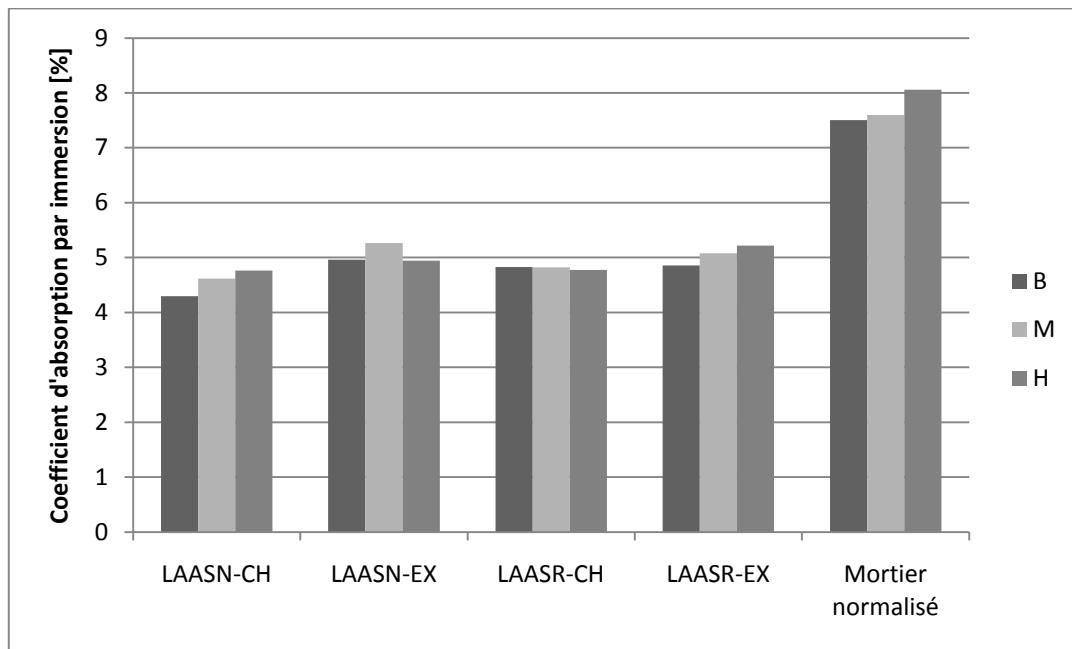


Figure 50 : Coefficient d'absorption d'eau par immersion sur les éprouvettes durcies pendant 7 jours¹

Suite à l'essai de capillarité, les éprouvettes conservées en laboratoire sont déjà presque à leur absorption maximum. Le gain en masse, engendré par l'essai d'absorption d'eau par immersion, est de l'ordre de 0,2%. Par contre, les éprouvettes conservées en chambre humide ont encore une capacité d'absorption de l'ordre de 1%. Ces valeurs sont à mettre en comparaison avec le mortier normalisé qui accepte encore, en moyenne, une augmentation de sa masse de 1,5%.

Cette saturation rapide des éprouvettes conservées en laboratoire pose problème car en cas d'exposition au gel, l'eau contenue à l'intérieur du mortier n'a plus accès à une porosité ouverte qui lui permettrait d'absorber une partie de son expansion. Dans ce cas, comme tous les pores sont saturés, c'est directement la résistance en traction du mortier qui est mise à contribution. Il reste cependant une réserve éventuelle dans les pores plus difficilement accessibles que nous mettrons en évidence par l'essai d'absorption d'eau sous vide.

In fine, le coefficient d'absorption d'eau par immersion est à peu près identique, quel que soit le type d'éprouvette ou la période de durcissement (Figure 50, Figure 51). Ce constat traduit une porosité semblable des éprouvettes quelle que soit le mode de conservation.

¹ Les résultats sur les mortiers normalisés n'ont pas été obtenus après 7 jours mais après 28 jours de maturation sous eau.

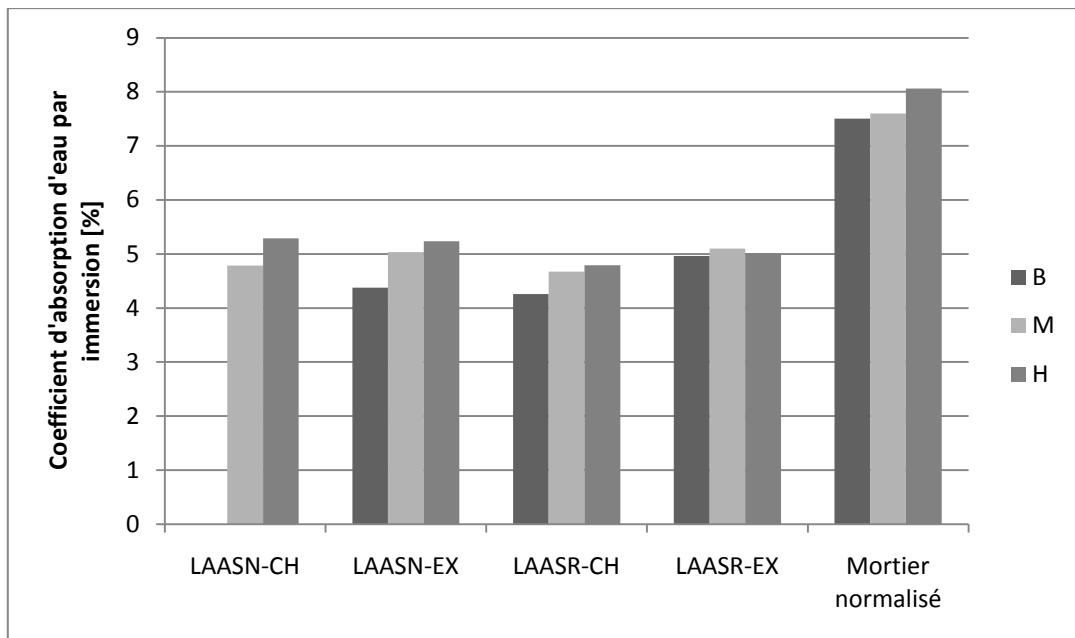


Figure 51 : Résultats de l'essai d'absorption d'eau par immersion sur les éprouvettes durcies pendant 14 jours

Dans quatre cas sur huit, il semble qu'une tendance se dégage : la quantité d'eau absorbée augmente légèrement si l'éprouvette est prélevée plus haut dans le cylindre initial. Ce constat est observable aussi bien après une période de durcissement de 7 ou de 14 jours.

Il faut toutefois rester prudent face à cette remarque car nous nous basons sur des grandeurs très proches les unes des autres. Il serait donc intéressant de réaliser une batterie d'essais plus conséquente afin de voir si cette tendance se confirme. Le mortier normalisé respecte également à cette tendance.

Si nous nous penchons à présent sur le comportement des éprouvettes serrées avec la table vibrante, nous n'observons pas de changements significatifs par rapport à l'autre méthode de serrage (Figure 52).

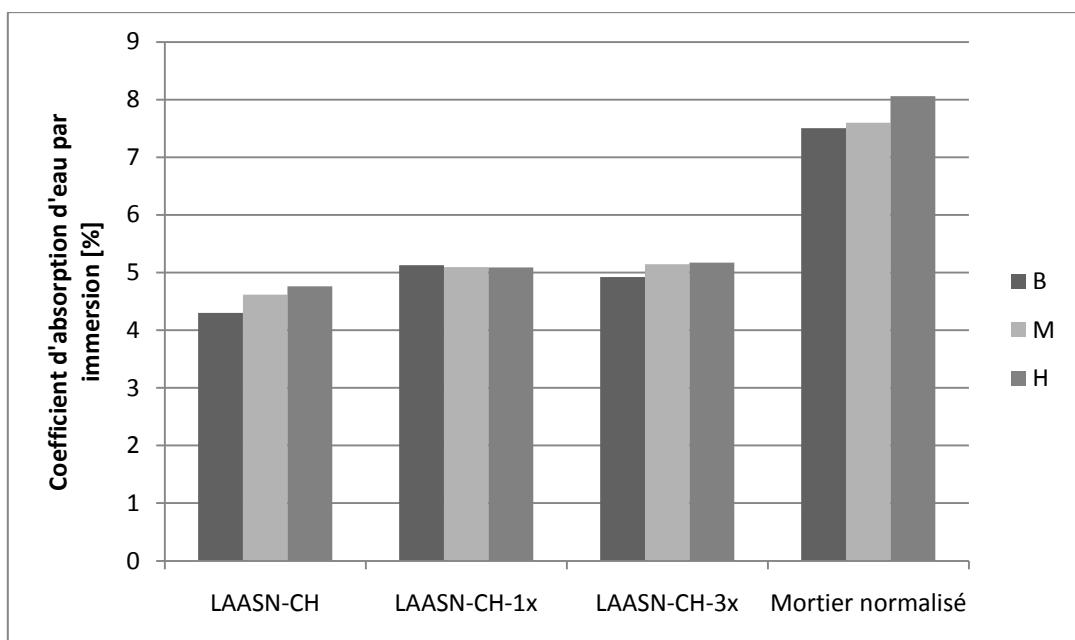


Figure 52 : Absorption d'eau par immersion sur les éprouvettes serrées à l'aide de la table vibrante

2.4.5. Absorption d'eau sous vide

Une fois que les éprouvettes placées en immersion sont à masse constante, nous les plaçons dans un caisson à vide, de manière à mesurer l'absorption d'eau sous vide.

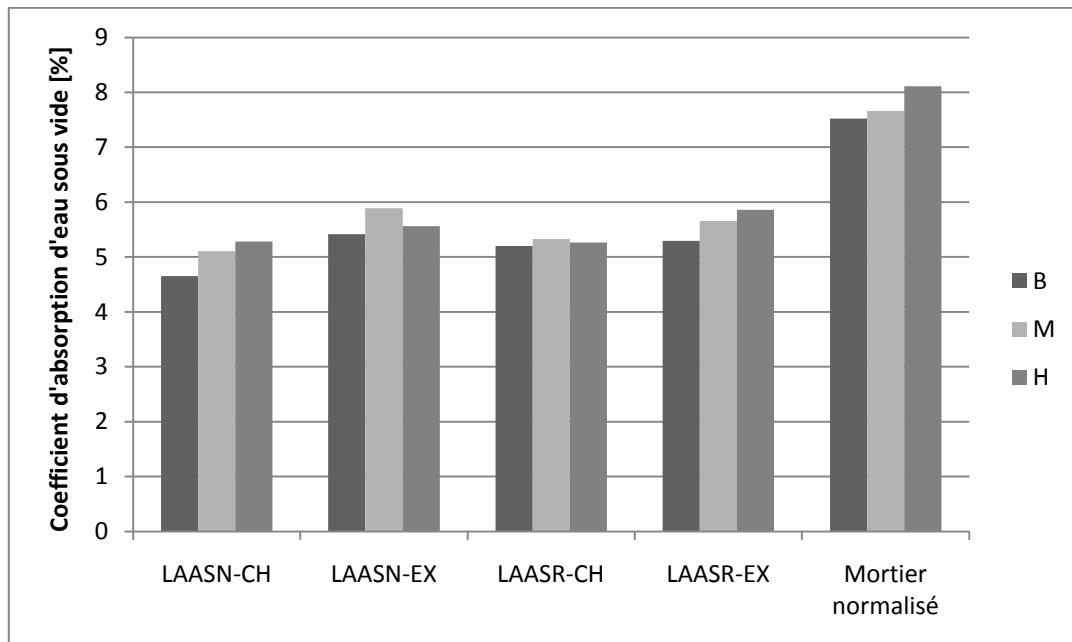


Figure 53 : Absorption d'eau sous vide sur les éprouvettes durcies pendant 7 jours

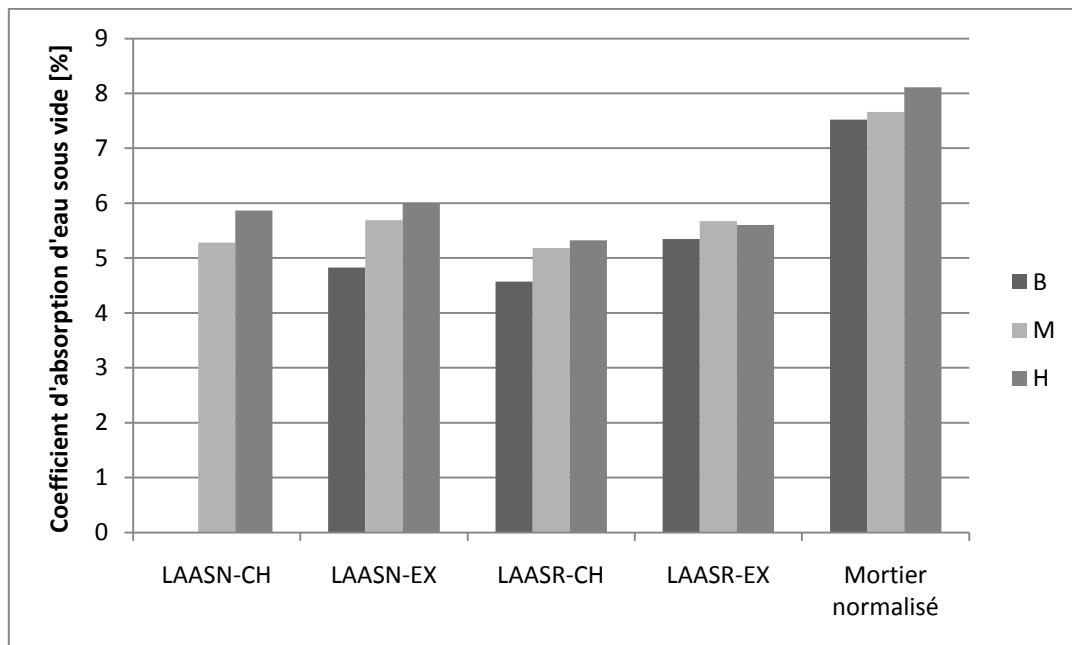


Figure 54 : Absorption d'eau sous vide sur les éprouvettes durcies pendant 14 jours

Grâce à la force supplémentaire exercée par la mise sous vide, il est possible d'atteindre des pores plus petits, jusqu'ici inaccessibles. Nous pouvons ainsi augmenter la masse des éprouvettes de laitiers activés aux alcalins d'environ 0,5%, alors que celle des mortiers normalisés n'augmente que d'environ 0,04 %. Ces valeurs sont des moyennes prises sur l'ensemble des échantillons respectivement de LAA et de mortiers normalisés.

Dans cinq cas sur huit, il semble qu'une tendance se dégage : la quantité d'eau absorbée augmente légèrement si l'éprouvette est prélevée plus haut dans le cylindre initial. Ce constat est observable aussi bien après une période de durcissement de 7 (Figure 53) ou de 14 jours (Figure 54).

Il faut toutefois rester prudent face à cette remarque car nous nous basons sur des grandeurs très proches les unes des autres. Il serait donc intéressant de réaliser une batterie d'essais plus conséquente afin de voir si cette tendance se confirme. Le mortier normalisé respecte également cette tendance.

Si nous nous penchons à présent sur le comportement des éprouvettes serrées avec la table vibrante (Figure 55), nous n'observons pas de changements significatifs par rapport à l'autre méthode de serrage. Ici aussi une augmentation de masse de 0,5% est rendue possible par la mise sous vide des éprouvettes.

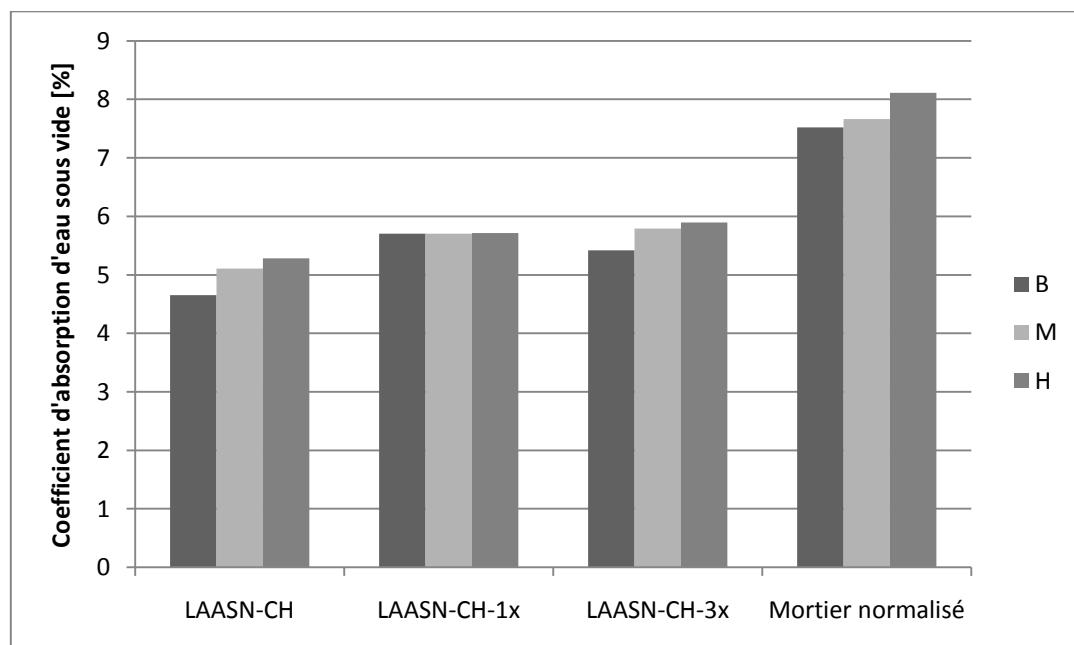


Figure 55 : Absorption d'eau sous vide sur les éprouvettes serrées à l'aide de la table vibrante

2.4.6. Retrait

Une première remarque générale aux essais de retrait concerne la courbure prise par certaines éprouvettes. Ce sont les barrettes de retrait total (Figure 56, Figure 57) qui se courbent rapidement après le démoulage. Cette courbure n'apparaît pas dans le moule mais dès sa sortie car les barrettes de retrait endogène, protégées du retrait de séchage dès la sortie du moule, ne présentent aucune courbure (Figure 58). Sur les figures suivantes, le quadrillage en arrière plan est composé de carrés de 30x30 mm.

La courbure prise par les éprouvettes se produit systématiquement de la même manière. On observe un retrait différentiel plus important au niveau de ce qui était la face supérieure de l'éprouvette dans le moule et ce, quelle que soit l'orientation de la barrette pendant sa conservation.

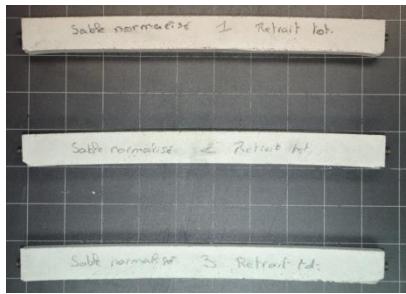


Figure 56 : Barrettes de retrait total LAASN

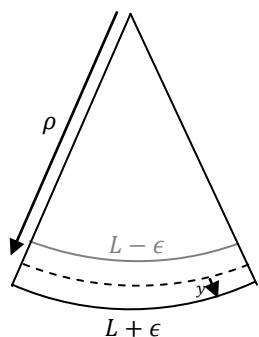


Figure 57 : Barrettes de retrait total LAASR



Figure 58 : Barrettes de retrait endogène LAASN

Nous pouvons déterminer le rayon de courbure pris par les éprouvettes (Figure 59) grâce à la formule suivante, où y vaut la demi-hauteur de l'éprouvette et ϵ est la déformation d'une face supérieure ou inférieure par rapport à l'axe neutre.



$$\rho = \frac{y}{\epsilon} \quad (15)$$

Figure 59 : Rayon de courbure d'une poutre fléchie

A 28 jours, nous obtenons un rayon de courbure identique d'une valeur de 176 cm sur l'ensemble des éprouvettes.

Par conséquent, la validité des résultats de retrait total n'est plus assurée car les plots de retrait ne se trouvent plus alignés sur un même axe.

Il serait cependant possible d'apporter une correction sur les mesures de retrait. En effet, nous calculons en moyenne, un déplacement horizontal d'une valeur de 350 μm , dû à la courbure. Cependant, la précision de cette valeur dépend de la précision de la mesure de la déformation ϵ qui a été réalisée à 0,5 mm près. Etant donné que la mesure du retrait est déterminée à 1 μm , nous ne travaillons donc pas avec des échelles de grandeur comparables, si bien que cette correction ne sera pas appliquée aux résultats qui suivent.

2.4.6.1. Mortier de géopolymère à base de sable normalisé

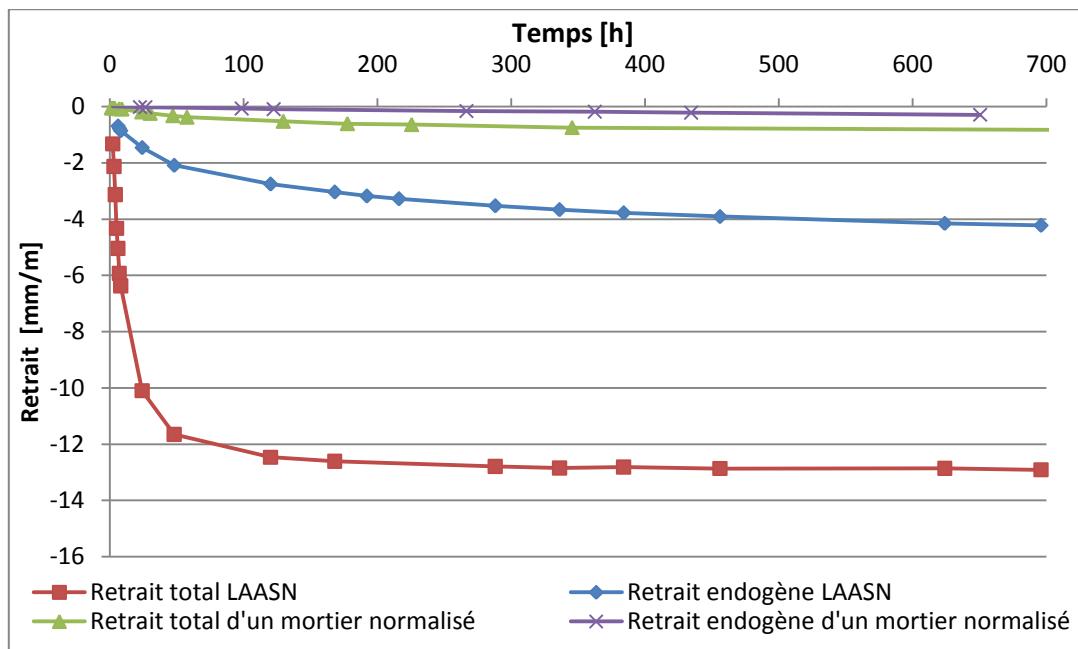


Figure 60 : Retrait total et endogène d'un mortier de géopolymère à base de sable normalisé

Nous observons une différence importante entre le retrait des géopolymères et celui des mortiers normalisés (Figure 60). Cette différence apparaît aussi bien pour le retrait total qu'endogène. Il existe entre eux, un facteur multiplicatif qui évolue avec le temps (Figure 61). L'essentiel du retrait total à moyen terme, c'est-à-dire environ 90% de sa valeur à 28 jours, a lieu dans les 48 premières heures.

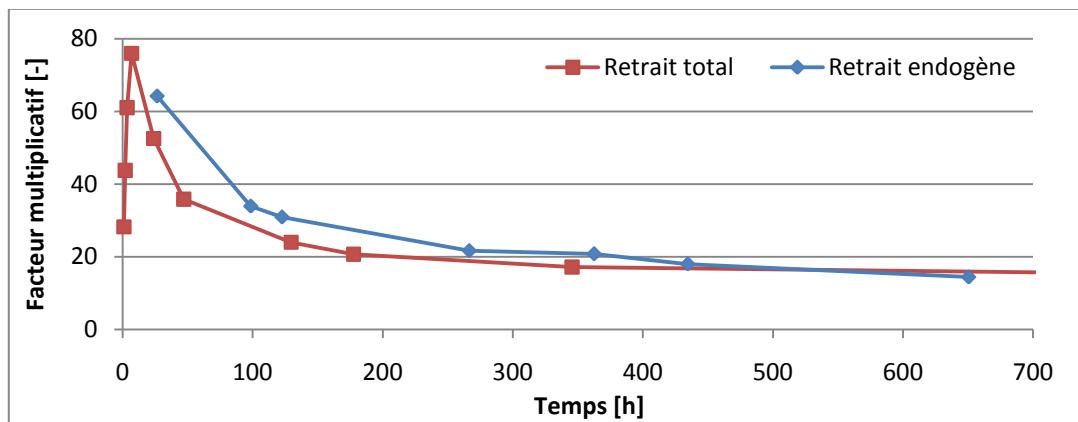


Figure 61 : Evolution du facteur multiplicatif existant entre les géopolymères et les mortiers normalisés avec le temps

Par contre, l'évolution de la masse des LAA et des mortiers normalisés est fort semblable (Figure 62).

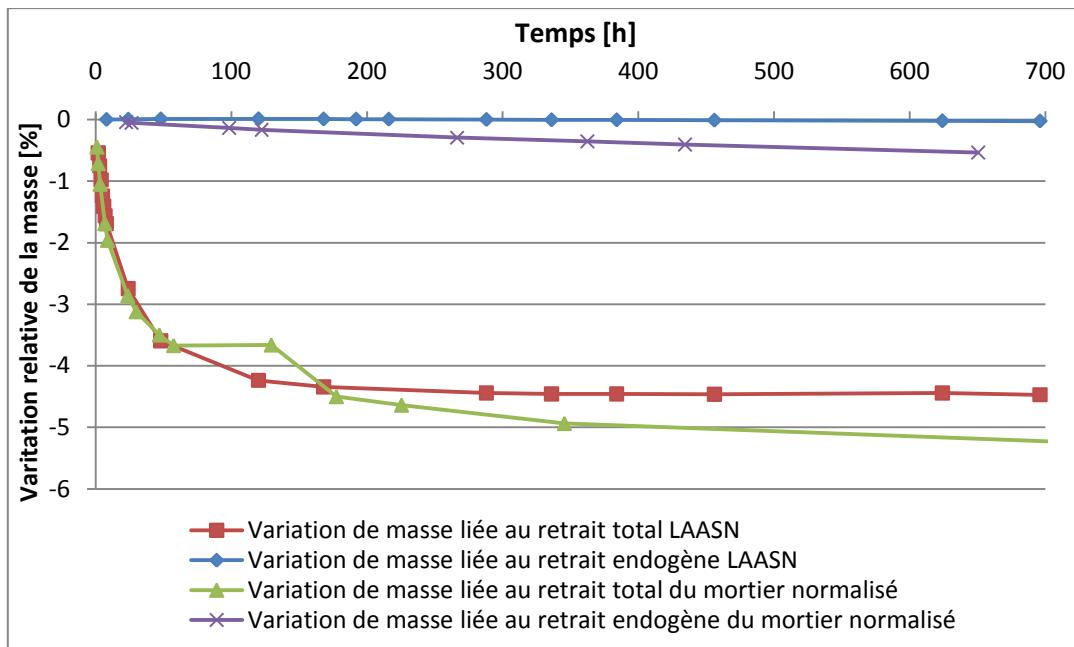


Figure 62 : Variation de masse des barrettes de retrait d'un mortier de géopolymère à base de sable normalisé

Notons que la décroissance de la masse liée au retrait endogène du mortier normalisé provient d'un défaut d'étanchéité dans l'enveloppe de l'éprouvette. En effet, si l'étanchéité était parfaite, aucun échange avec l'extérieur ne serait possible et il n'y aurait aucune perte de masse (c'est ce que nous observons d'ailleurs avec le LAA). Il y a donc lieu de garder cet obstacle à l'esprit dans l'évaluation du retrait endogène du mortier normalisé qui est certainement légèrement surévalué.

2.4.6.2. Mortier de géopolymère à base de sable du Rhin

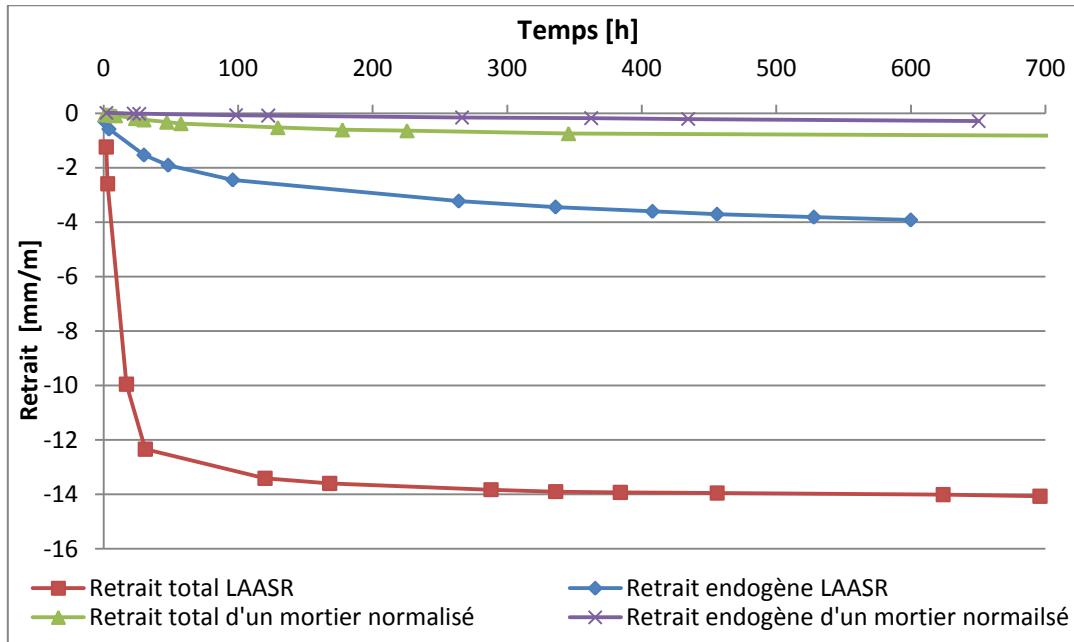


Figure 63 : Retrait total et endogène d'un mortier de géopolymère à base de sable du Rhin

Les éprouvettes de LAA à base de sable du Rhin se comportent comme celles à base de sable normalisé (Figure 63, Figure 64).

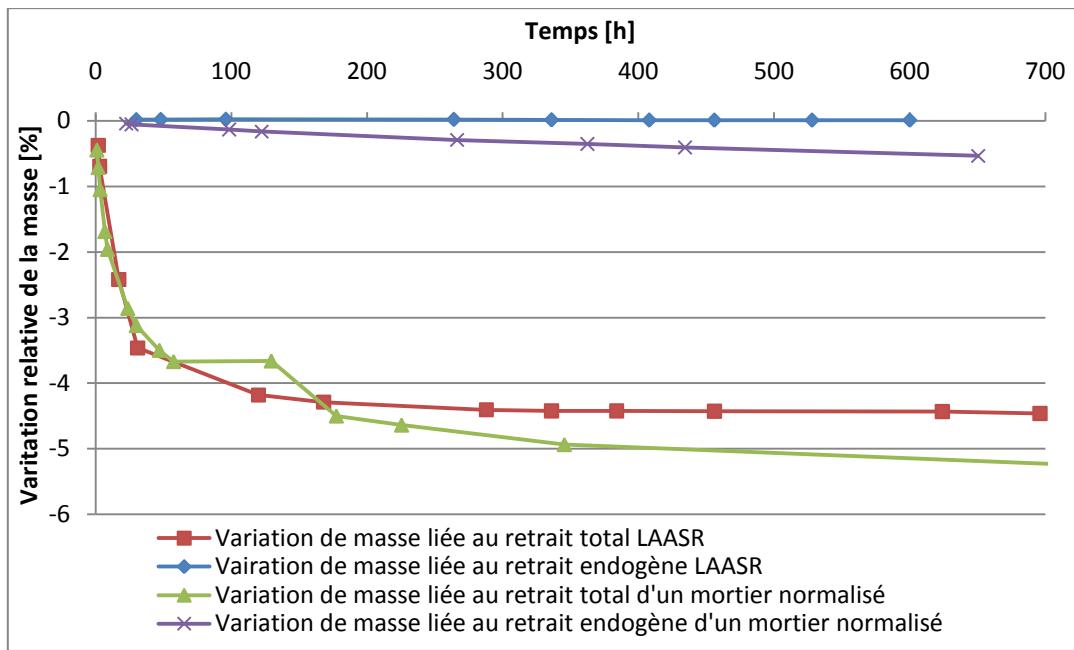


Figure 64 : Variation de masse des barrettes de retrait d'un mortier de géopolymère à base de sable du Rhin

Nous avons également réalisé un essai de retrait sur des éprouvettes conservées dans un film plastique (Figure 65) de manière à évaluer le retrait de ce mode de conservation également utilisé pour les essais mécaniques.

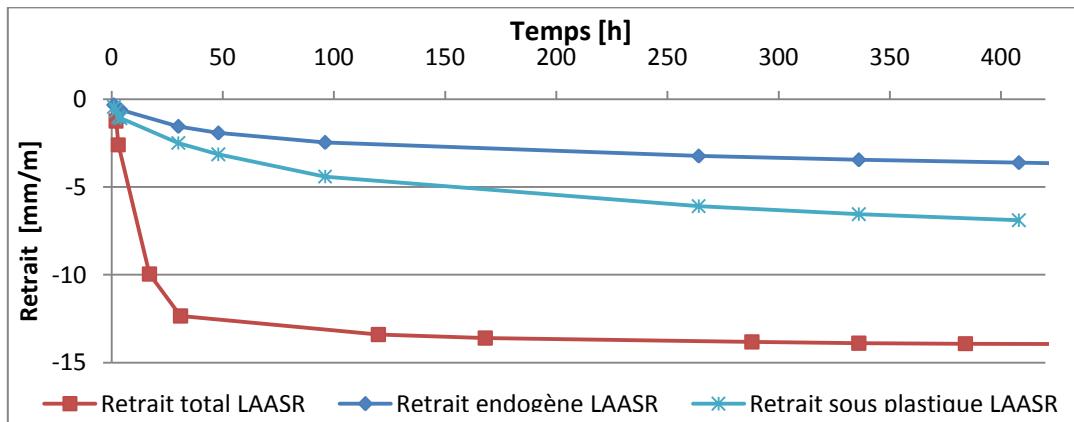


Figure 65 : Retrait total, endogène et sous plastique d'un mortier de LAA à base de sable du Rhin

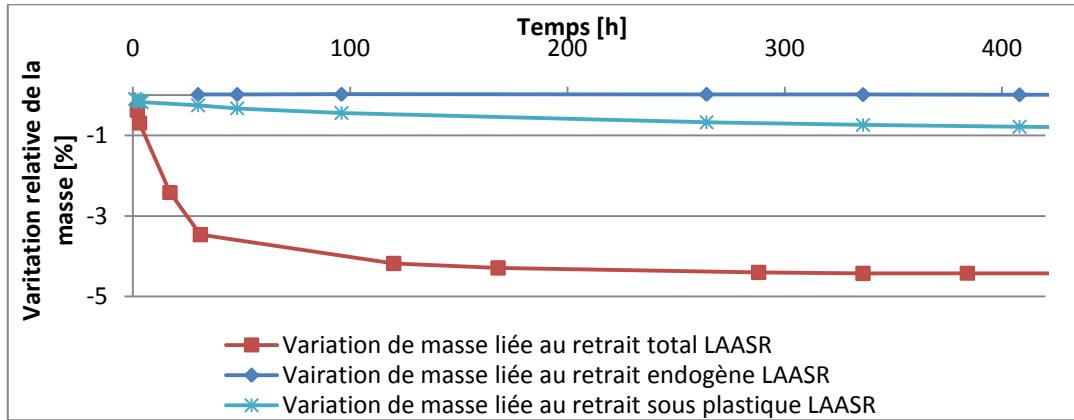


Figure 66 : Variation de masse des barrettes de retrait d'un mortier de LAA à base de sable du Rhin

Nous obtenons, comme attendu, un résultat intermédiaire entre le retrait endogène et le retrait total. Le film plastique est totalement étanche et l'éprouvette n'est sortie que quelques secondes de cet environnement afin d'être mesurée. Le retrait mesuré s'approche donc davantage du retrait endogène que du retrait total.

2.4.7. Résistance en traction par flexion

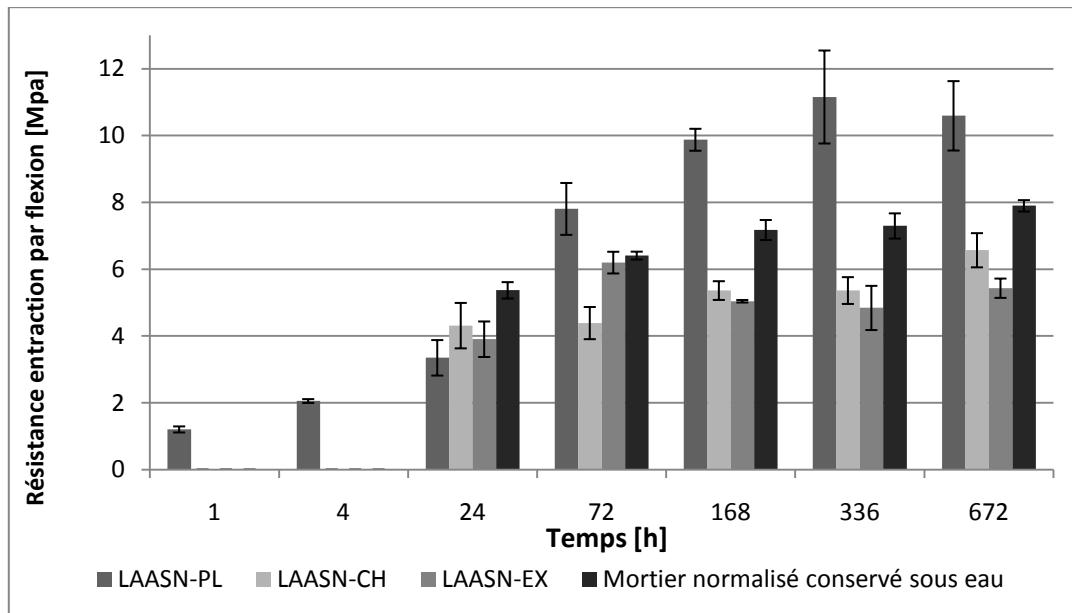


Figure 67 : Histogramme de l'évolution de la résistance en traction par flexion

Nous constatons une dispersion relativement importante des résultats des LAA (Figure 67). Notons que le peu de dispersion dans le cas des mortiers normalisés, implique que la technique de préparation des éprouvettes ne peut être mise en cause. L'explication résiderait alors dans la présence d'un certain nombre de petites bulles d'air emprisonnées dans la matrice. Nous pouvons supposer que si une de ces bulles se trouvait dans une section critique de l'éprouvette, elle viendrait alors affaiblir la section résistante et créerait ainsi une diminution des performances mécaniques.

L'essai comparatif réalisé à 14 jours avec le mortier à base de solution de métasilicate du deuxième lot et de sable normalisé donne comme résultat :

- $R_f = 9,46 \text{ MPa}$ pour les éprouvettes conservées sous plastique ;
- $R_f = 5,91 \text{ MPa}$ pour les éprouvettes conservées en chambre humide ;
- $R_f = 4,58 \text{ MPa}$ pour les éprouvettes conservées en laboratoire ;

L'essai comparatif réalisé à 14 jours avec le mortier à base de solution de métasilicate du deuxième lot et de sable de Rhin donne comme résultat :

- $R_f = 10,42 \text{ MPa}$ pour les éprouvettes conservées sous plastique ;
- $R_f = 7,01 \text{ MPa}$ pour les éprouvettes conservées en chambre humide ;
- $R_f = 6,59 \text{ MPa}$ pour les éprouvettes conservées en laboratoire ;

Ces résultats coïncident avec ceux que nous avions trouvés précédemment.

La résistance en traction par flexion à court terme n'est pas négligeable car, après une heure, il est déjà possible de démouler les éprouvettes qui résistent alors à des contraintes de l'ordre du mégapascal pour atteindre 2 MPa au bout de 4h. Par contre, après un jour, la résistance en traction par flexion du mortier normalisé est légèrement supérieure aux géopolymères. Ce constat reste valable jusqu'à 28 jours, hors mis pour les éprouvettes conservées sous plastique, qui présentent des caractéristiques nettement supérieures (Figure 68).

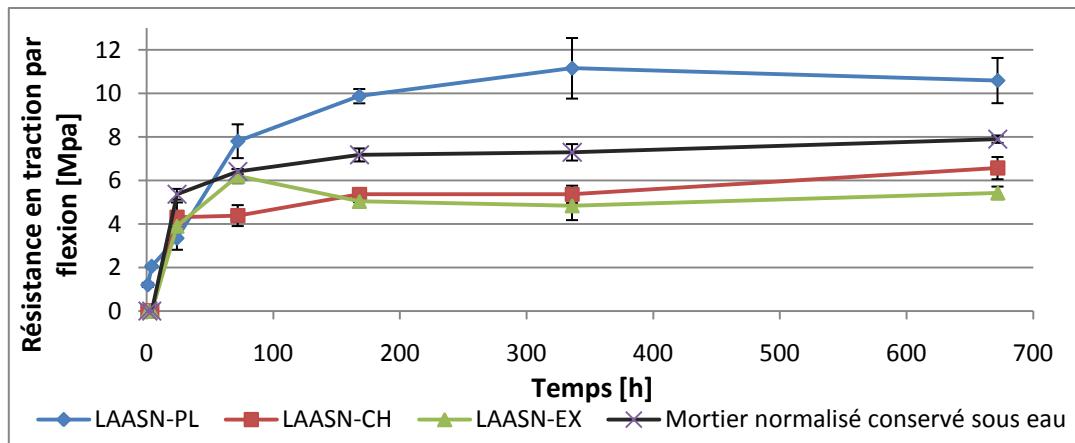


Figure 68 : Evolution de la résistance en traction par flexion

2.4.8. Résistance en compression

Le mode de rupture en compression des géopolymères est identique à celui des mortiers classiques (Figure 70) : Il y a du frettage à proximité des surfaces d'appui et des contraintes de traction transversale au centre de l'éprouvette.

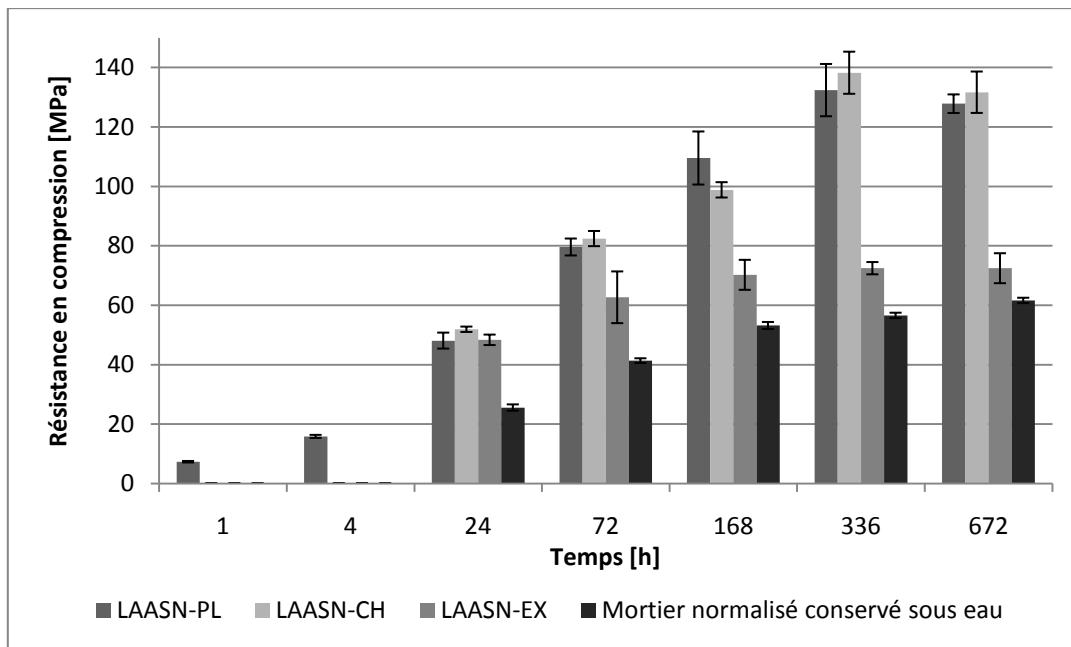


Figure 69 : Essai de compression à 7 jours sur LAASN-EX



Figure 70 : Essai de compression à 3 jours sur LAASN-CH

Nous pouvons également observer la différence de teinte entre les éprouvettes des Figure 69 et Figure 70 conservées respectivement en laboratoire et en chambre humide. Cette profondeur d'oxydation dont nous parlions précédemment, a, dans le cas de la Figure 69, atteint le cœur de l'éprouvette.



Dans cet essai aussi nous remarquons une dispersion importante des résultats pour les géopolymères à partir des essais à 3 jours (Figure 71).

L'essai comparatif réalisé à 14 jours avec le mortier à base de solution de métasilicate du deuxième lot et de sable normalisé donne comme résultat :

- $R_c = 114,25 \text{ MPa}$ pour les éprouvettes conservées sous plastique ;
- $R_c = 125,25 \text{ MPa}$ pour les éprouvettes conservées en chambre humide ;
- $R_c = 71,63 \text{ MPa}$ pour les éprouvettes conservées en laboratoire ;

L'essai comparatif réalisé à 14 jours avec le mortier à base de solution de métasilicate du deuxième lot et de sable de Rhin donne comme résultat :

- $R_c = 116,56 \text{ MPa}$ pour les éprouvettes conservées sous plastique ;
- $R_c = 121,63 \text{ MPa}$ pour les éprouvettes conservées en chambre humide ;
- $R_c = 64,53 \text{ MPa}$ pour les éprouvettes conservées en laboratoire ;

Ces résultats sont similaires à ceux que nous avions trouvés précédemment.

Contrairement aux essais de flexion, la résistance en compression des géopolymères est toujours supérieure à celle des mortiers normalisés. Les conservations sous plastique et en chambre humide améliorent grandement les résistances en compression qui valent, à 28 jours, le double de celles des mortiers normalisés (Figure 72).

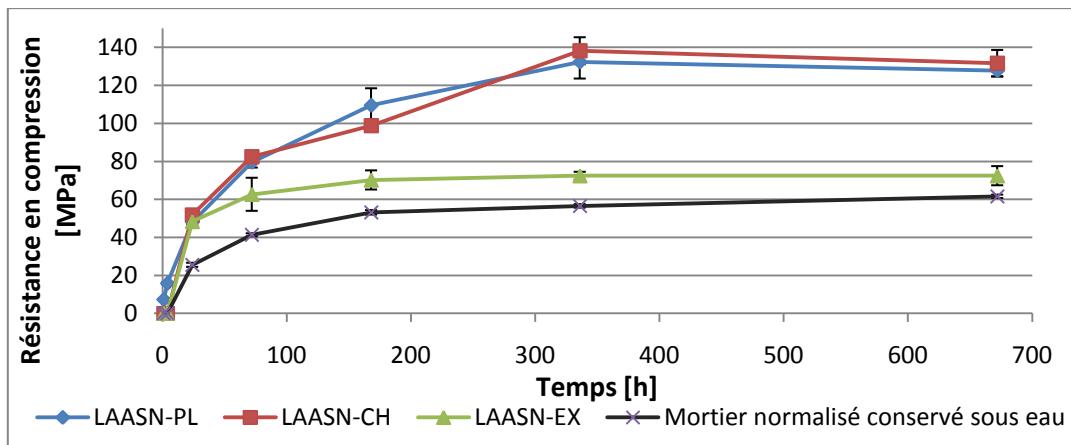


Figure 72 : Evolution de la résistance en compression

Avant chaque essai et régulièrement pendant la période de durcissement, les éprouvettes ont été pesées. L'évolution de cette masse est représentée à la Figure 73.

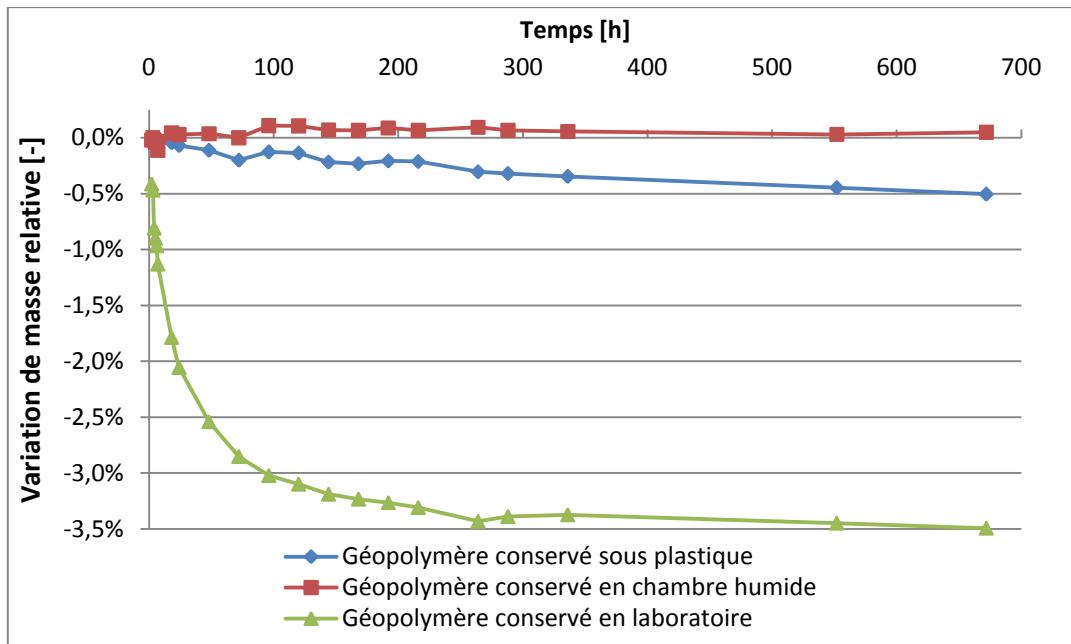


Figure 73 : Variation de la masse relative des barrettes 4x4x16 cm avec le temps

Nous observons une légère augmentation de la masse des éprouvettes conservées en chambre humide qui se chargent tout naturellement d'un peu d'humidité. Les éprouvettes conservées sous plastique perdent, quant à elles, un faible pourcentage de leur masse. Par contre, les éprouvettes conservées en laboratoire affichent une perte très importante dans les dix premiers jours de leur conservation pour ensuite se stabiliser près des 3,5%.

2.4.9. Observation microscopie électronique

Ces résultats seront fournis à posteriori, lors de la défense orale de ce travail.

Chapitre 3 : Analyses et interprétations

3.1. Porosité

Nous avons constaté précédemment que le coefficient d'absorption d'eau par immersion est à peu près égal, quelle que soit le mode de conservation. Les variations du coefficient d'absorption d'eau sous vide ne sont pas non plus significatives. Ainsi, qu'ils aient durcis en laboratoire ou en chambre humide, les laitiers activés aux alcalins présentent à peu près le même volume de porosité ouverte. Bien que cette porosité soit inférieure à celle du mortier normalisé, l'échec de l'essai de perméabilité nous a permis de constater que les laitiers activés aux alcalins étaient extrêmement perméables.

Les résultats de l'absorption capillaire n'étant pas identiques pour les deux modes de conservation, la porosité s'est présentée sous différentes formes. Dans ce cadre, il nous semble pouvoir affirmer que les éprouvettes conservées en laboratoire sont constituées de pores plus larges que celles conservées en chambre humide, leur coefficient de sorption étant supérieur. Cependant, ces types de pores ne sont habituellement pas le siège de remontées capillaires importantes telles que nous les avons observées. En effet, la hauteur des remontées capillaires est inversement proportionnelle aux rayons des pores alors que la quantité d'eau absorbée est proportionnelle aux rayons de ceux-ci.

Une autre explication résiderait dans l'état de fissuration avancé des éprouvettes conservées en laboratoire. Comme le montre la Figure 74, l'humidité apparaît sur la face supérieure des éprouvettes après seulement 12 minutes et arrive, dans un premier temps, par la périphérie.

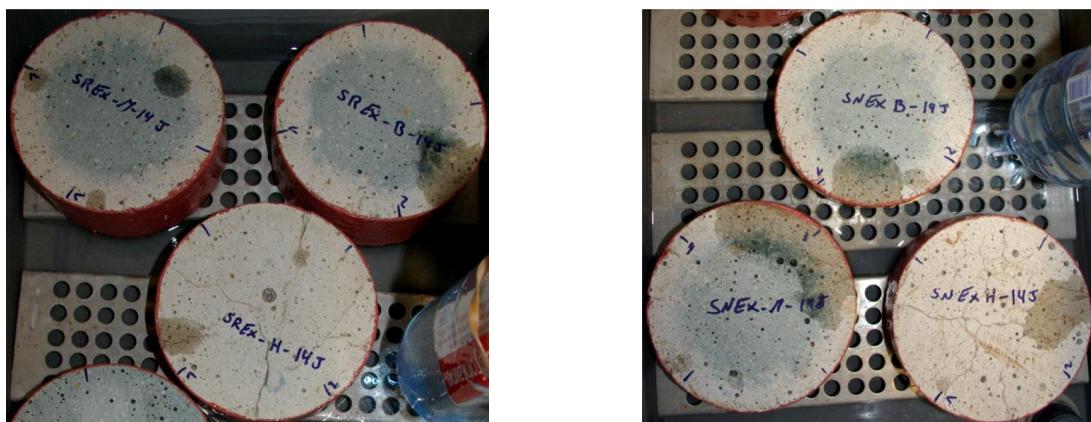


Figure 74 : Remontées capillaires après 12 min sur LAASR-EX (à gauche) et LAASN-EX (à droite)

Cette zone est effectivement plus vulnérable à l'évacuation rapide de l'eau lors du séchage face à son exposition privilégiée à l'air non saturé. On y retrouverait donc un réseau capillaire relativement important. Il se pourrait alors que l'eau remplisse, dans un premier temps, cette porosité qui n'existe pas dans les éprouvettes conservées en chambre humide ; ce qui expliquerait la valeur double du coefficient d'absorption par capillarité. Dans un second temps, l'eau pénétrerait dans les pores plus fins également présents dans les éprouvettes conservées en chambre humide. Dans ce cadre, l'évolution du coefficient d'absorption serait similaire aux deux types de conservation.

Ces constats confirment les résultats publiés par F. Collins et J.G. Sanjayan [38] qui attestent que la couche périphérique des laitiers activés aux alcalins, durcis en laboratoire, présente effectivement un plus grand nombre de pores de gros diamètres qu'à l'intérieur de l'éprouvette. Ils confirment également que les éprouvettes conservées en laboratoire sont bien le siège de remontées capillaires plus importantes que celles conservées dans une atmosphère humide.

Par ailleurs, l'oxygène sous pression pourrait également emprunter ce réseau de capillaires périphériques et ainsi trouver une résistance très faible à son passage.

Si nous traçons un graphe représentant le rapport entre la courbe d'absorption capillaire des éprouvettes conservées en laboratoire et celle des éprouvettes conservées en chambre humide (Figure 75), nous observons que la différence d'absorption entre les deux conservations s'effectue surtout endéans la première mesure à 12 minutes. Ce rapport tend ensuite rapidement vers une constante traduisant le fait que les éprouvettes évoluent proportionnellement.

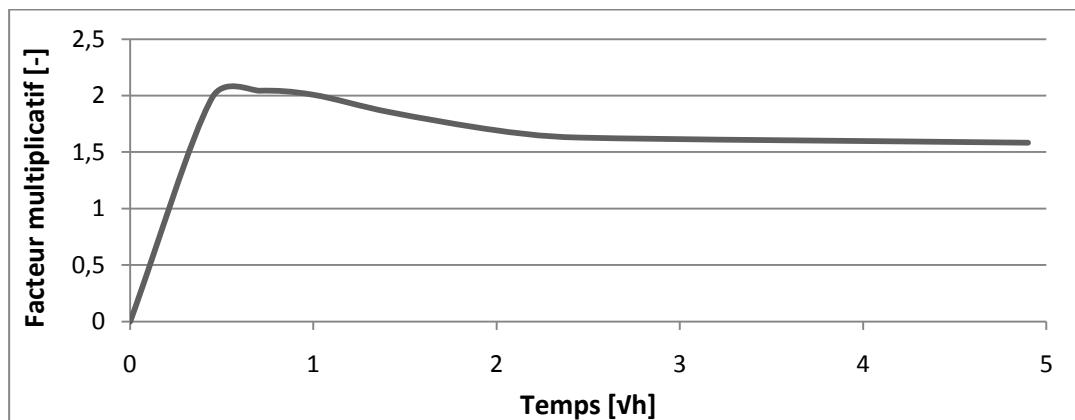


Figure 75 : Evolution du facteur multiplicatif existant entre l'absorption capillaire des éprouvettes conservées en laboratoire et celle conservées en chambre humide

Suite à ces observations, si le LAA devait être utilisé dans la construction, une attention toute particulière serait à apporter à la cure du béton.

Analysons à présent le gain en masse qui existe entre l'essai d'absorption d'eau par immersion et celui d'absorption d'eau sous vide. Notons que suite à l'essai d'absorption sous vide, nous avons pu remplir d'eau des pores très fins, appelés pores de gel. Ce sont eux qui sont, en partie, mis à contribution pour absorber une partie de l'expansion de l'eau lorsqu'elle se transforme en glace.

Les laitiers activés aux alcalins permettent une augmentation d'absorption d'eau en masse de 0,5% en moyenne, capacité 10 fois supérieure au mortier normalisé. Suite à cette observation, il serait intéressant de comparer le comportement des LAA aux cycles gel/dégel déjà annoncé comme meilleur que celui des mortiers à base de ciment Portland par J. Davidovits [22].

3.2. Retrait

Comme E. Douglas et al. [39], nous sommes arrivé au constat que le retrait endogène et total des éprouvettes de LAA est effectivement supérieur à celui mesuré sur les éprouvettes de mortier normalisé.

De nombreuses publications désignent le type d'activateur alcalin comme un paramètre clé dans les propriétés physiques et mécaniques des LAA [24,32,40,41,26]. A.A. Melo Neto et al. [26] ont réalisé une étude sur le retrait des LAA en fonction de la masse de Na_2O (2,5, 3,5 et 4,5% par rapport à la masse de laitier) pour un rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ constant égal à 1,7. Il ressort de cette étude qu'une augmentation de la concentration en Na_2O est directement liée à une augmentation du retrait endogène et de séchage. Cette même cause entraîne également une élévation du degré d'hydratation, qui entraîne un accroissement du volume des C-S-H qui implique à son tour une diminution de la porosité totale. Ces facteurs sont directement liés au mécanisme de retrait.

D'après les travaux de Chen et Brouwers [42] et ceux de A.A. Melo Neto et al [26], le retrait chimique des LAA est supérieur à celui des ciments Portland mais c'est surtout la composante d'auto-dessiccation du retrait endogène qui serait responsable de sa forte augmentation, comparé au ciment Portland.

Nous obtenons en moyenne, à 28 jours, un retrait total de 13,5 mm/m et un retrait endogène de 4,2 mm/m. En soustrayant ces deux grandeurs, nous obtenons le retrait de dessiccation qui vaut à 28 jours 9,3 mm/m. Ces grandeurs sont très importantes, comparées à celles d'un mortier normalisé, mais en accord avec les résultats de A.A. Melo Neto et al. [26]. En effet, ils obtiennent, pour un rapport $m_{\text{Na}_2\text{O}}/m_{\text{laitier}}$ de 4,5%, un retrait de dessiccation à 28 jours de 8,4 mm/m et un retrait endogène de 2,5 mm/m. Ces valeurs sont inférieures à nos résultats, cela s'explique par le fait que nous n'ayons pas travaillé avec les mêmes solutions de silicate. En effet, notre solution de métasilicate de potassium, une fois mise à pH=14, présente une concentration en K_2O et en SiO_2 respectivement de 268,3 g/L et 327,9 g/L. Vu les proportions de la composition retenue, nous travaillons avec un mélange qui a un rapport $m_{\text{K}_2\text{O}}/m_{\text{laitier}}$ de 7,67%. Sur base des résultats de A.A. Melo Neto et al [26], il est donc normal que nous obtenions des valeurs de retrait plus importantes.

Les résultats relatifs à l'évolution de la masse des barrettes de retrait total est également en accord avec A.A. Melo Neto et al. Ils ont en effet montré que la perte de masse était également liée à la valeur de ce rapport $m_{\text{Na}_2\text{O}}/m_{\text{laitier}}$. Plus le rapport est élevé et plus la perte en masse est faible. Pour leur solution ayant un rapport de 4,5%, ils ont mesuré une perte en masse d'un peu plus de 6% à 28 jours. Nous obtenons avec la nôtre une perte en masse de 3,5%, ce qui est inférieur à leur résultat mais conforme à leurs observations.

3.3. Résistances mécaniques

Talling et Brandstetr [43] ont mis en évidence le fait que le développement de la résistance des LAA était sensible à l'humidité relative du milieu dans lequel l'éprouvette durcit.

Il est généralement admis que, pour les mortiers et bétons durcis, la porosité du matériau joue un rôle important dans la détermination des résistances mécaniques.

C. Shi [32] met ainsi en exergue qu'il existe une bonne corrélation entre la porosité des LAA et leur résistance à la compression, et ce, quelle que soit la nature de l'activateur alcalin. Nous rejoignons cette conclusion puisque nous avons constaté que les éprouvettes conservées en chambre humide offraient une résistance à la compression à 28 jours qui valait quasi le double des éprouvettes conservées en laboratoire. Les mauvais résultats en absorption capillaire pour les éprouvettes du laboratoire pourraient expliquer cet effet. En effet, en créant des connections entre les vides, la microfissuration de ces éprouvettes réduirait la cohésion du matériau et aussi sa résistance à la compression. F. Collins et J.G. Sanhayan ont également mis en relation l'absorption capillaire des LAA durcis en laboratoire et leurs résistances mécaniques faibles.

A la lumière de ces constats, nous n'arrivons pas, à ce jour, à justifier les mauvais résultats en flexion pour les éprouvettes conservées en chambre humide.

Conclusions provisoires et perspectives

Ce travail avait pour premier objectif l'étude de la durabilité de géopolymères à base de laitier en vue de confronter les résultats obtenus avec ceux du ciment Portland traditionnel.

Suite aux différentes observations, nous pouvons dire que les laitiers activés aux alcalins (LAA) présentent une porosité ouverte plus faible mais formée différemment. Ce point qui semble être plutôt positif est cependant à nuancer. En effet, suivant le mode de conservation envisagé, la forme des capillaires n'est pas identique. Les éprouvettes conservées en laboratoire sont constituées de pores plus larges que celles conservées en chambre humide et ce, particulièrement dans leur zone périphérique. A cause d'un échange privilégié d'humidité avec l'environnement, celle-ci est extrêmement fissurée, ce qui conduit à la formation d'un réseau de capillaires. Quels que furent leur mode de conservation, les éprouvettes de LAA ont eu une perméabilité nettement plus importante que celle des ciments Portland traditionnels.

Ces résultats nous permettent d'introduire le facteur humidité relative du milieu comme un élément essentiel dans le développement des propriétés de durabilité des LAA.

Notre deuxième objectif fut de renforcer cette étude sur la durabilité des LAA par des essais de prise, de retrait et l'évaluation de résistances mécaniques de manière à déterminer dans quelle mesure, ce matériau pourrait concurrencer le ciment Portland traditionnel.

Le temps de prise des LAA est considérablement réduit par rapport aux ciments Portland. Les différents matériaux utilisés nous ont ainsi permis de travailler avec un mortier faisant prise en moins de 15 minutes. Du point de vue économique, cette réduction du temps est une aubaine tant pour les réparations routières que pour la préfabrication. Il faudra cependant encore prendre en compte le retrait et les performances mécaniques pour donner une plus juste mesure de ses qualités.

Nous avons ainsi réalisé des essais de retrait et constaté que le comportement des LAA était totalement différent de celui des ciments Portland. Dans les premières heures suivant la prise des mortiers, le retrait observé fut jusqu'à 80 fois plus important que celui mesuré sur des ciments Portland. Ces valeurs de retrait interdisent donc toute application des LAA dans le secteur de la réparation. En effet, le retrait doit y être le plus bas possible afin de ne pas créer de décollement entre le produit de réparation et la structure à réparer.

Les performances mécaniques sont également très nuancées suivant les modes de conservation. Nous obtenons un moins bon résultat pour les éprouvettes durcies en laboratoire. Les résistances en compression sont de l'ordre de 70 MPa à 14 jours. Malgré la présence d'un réseau de capillaires aux effets négatifs sur la cohésion du matériau, ces résultats sont cependant supérieurs aux ciments Portland. Dans les éprouvettes conservées en chambre humide, la résistance en compression est nettement meilleure puisqu'elle atteint les 130 MPa à 14 jours.

L'humidité relative du milieu influence également les essais de flexion. En effet, les éprouvettes conservées en chambre humide sont légèrement plus résistantes que celles conservées en laboratoire. Leur résistance est cependant inférieure à celle des ciments Portland qui est de 8 MPa à

28 jours. La conservation sous film plastique permet toutefois d'atteindre des résultats intéressants en élevant la résistance en traction par flexion jusqu'à 11 MPa à 28 jours.

Ce travail de recherche nous a permis d'observer quelques caractéristiques intéressantes des laitiers activés aux alcalins comme une faible porosité ouverte, une bonne capacité d'absorption d'eau sous vide annonçant l'espoir d'un bon comportement au cycle gel/dégel ou encore d'excellentes performances mécaniques. Ces dernières sont toutefois nuancées par l'humidité relative du milieu dans lequel l'éprouvette durcit.

Bien que l'humidité relative du milieu semble s'imposer comme étant le paramètre important, nos lectures scientifiques accordent plutôt la prépondérance au type et à la concentration de la solution d'activateurs alcalins.

Ainsi, pour résoudre les problèmes de perméabilité ou de retrait rencontrés, il serait intéressant de réaliser un travail de collaboration avec des théoriciens spécialisés dans le domaine de la chimie. En effet, les résultats que nous avons observés pourraient être à l'origine d'une nouvelle recherche qui viserait à optimiser une composition type d'activateurs alcalins. Une fois cette composition trouvée, les praticiens que nous sommes pourraient à nouveau réaliser une batterie de tests. Ce procédé idéalement itératif pourrait alors aboutir à la fabrication d'un matériau extrêmement intéressant.

Nous rejoignons Roy Lewis quand il dit que « Le secret de l'industrie moderne, c'est l'utilisation intelligente des résidus ». Peu polluants et à haute performance, les laitiers activés aux alcalins pourraient être une bonne alternative face aux problématiques d'environnement et de développement durable.

Il faudra sans conteste encore du temps et de nombreuses recherches pour trouver le matériau qui arrivera à détrôner les ciments Portland qui sont utilisés à échelle mondiale depuis plus de 150 ans.

« C'est par l'expérience que la science et l'art font leur progrès chez les hommes » Aristote.

Bibliographie

- [1] Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat, "Bilan 2007 des changements climatiques - Rapport de synthèse," in , Genève, Suisse, 2008.
- [2] CGDD - SOeS - Sous direction de l'Observation de l'énergie et des matières premières / Caisse des dépôts - Mission climat, "CO2 et Energie - France et Monde," 2009.
- [3] Nations Unies, "Convention-Cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques," 1992.
- [4] (2007, Jan.) Europa. [Online].
http://europa.eu/legislation_summaries/environment/tackling_climate_change/l28060_fr.htm
- [5] Gouvernement Fédéral, Gouvernement Flamand, Gouvernement Wallon et Gouvernement Bruxelles, "DRAFT Belgian National Allocation Plan for CO2-emission allowances 2008-2012," 2006.
- [6] B. Metz, O. Davidson, H. C. d. Coninck, M. Loos, and L. A. M. (eds.), "IPPC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage," 2005.
- [7] J. Davidovits, "Global Warming Impact on the Cement and Aggregates Industries," *World Resource Review*, vol. 6, no. 2, 1994.
- [8] R. Rehan and M. Nehdi, "Carbon dioxide emissions and climate change : policy implications for the cement industry," 2005.
- [9] E. Rosenthal. (2007, Oct.) The New York Times. [Online].
<http://www.nytimes.com/2007/10/26/business/worldbusiness/26cement.html>
- [10] World Business Council for Sustainable Development, "Toward a Sustainable Cement Industry," 2002.
- [11] Aliapur, "Positionnement des pneus usagés parmi les grands combustibles," 2009.
- [12] S. Lemonnier-David and N. Girard, "Discussion sur le PCI de différentes biomasses," 2006.
- [13] Febelcem, "Rapport environnemental de l'industrie cimentière belge," 2006.
- [14] C. Ladang and C. Xhonneux, *Technologie du béton*. Bruxelles: Gouvement belge du béton, 2006.
- [15] Norme européenne EN 197-1, "Ciment - Partie 1: Composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants," 2000.
- [16] C. Meyer, "Cement & Concrete Composites : The greening of the concrete industry," 2009.
- [17] R. Degeimbre, "Technologie des bétons," 2002.
- [18] Centre technique et de promotion des laitiers sidérurgiques, "Laitier de Haut-Fourneau Vitrifié (granulés ou bouletés)," 2004.
- [19] Euroslag. Euroslag. [Online]. <http://www.euroslag.org/pages/blastslags.html>
- [20] SolarNavigator. [Online]. http://www.solarnavigator.net/history/wealden_iron_industry.htm
- [21] H. Wan, Z. Shui, and Z. Lin, "Analysis of geometric characteristics of GGBS particles and their influences on cement properties," *Cement and Concrete Research*, no. 34, 2004.
- [22] J. Davidovits, "Properties of Geopolymer cements," in *Proceedings First International Conference on Alkaline Cements and Concretes*, Scientific Research Institute on Binders and Materials, Kiev, 1994, pp. 131-149.
- [23] J. Davidovits, "NAST award 1994: GEOPOLYMERS: Inorganic polymeric new materials," *J. Materials Education*, vol. 16, no. 2&3, 1994.
- [24] I. Lecomte, *Optimisation de matériaux cimentaires alcalins à base de laitier de haut-fourneau*. Liège: Université de Liège, 2006.

- [25] D. Krizan and B. Zivanovic, "Effects of dosage and modulus of water glass on early hydration of alkali-slag cements," *Cement and Concrete Research*, no. 32, pp. 1181-1188, 2002.
- [26] A. A. M. Neto, M. A. Cincotto, and W. Repette, "Drying and autogenous shrinkage of pastes and mortars with activated slag cement," *Cement and Concrete Research*, no. 38, 2008.
- [27] F. Puertas, M. Palacios, A. Gil-Maroto, and T. Vázquez, "Alkali-aggregate behaviour of alkali-activated slag mortars: Effect of aggregate type," *Cement & Concrete Composites*, no. 31, pp. 277-284, 2009.
- [28] Norme européenne EN 196-1 : 2005, "Méthodes d'essais des ciments - Partie 1: Détermination des résistances mécaniques," 2005.
- [29] V. PHOUMMAVONG. Cours en ligne : Matériaux de construction 1. [Online].
http://www.la.refer.org/materiaux/chapitre_cinq_exp.html
- [30] S. Kenai, Y. Benna, and B. Menadi, "The effect of fines in crushed calcareous sand on properties of mortar and concrete," International conference on infrastructure regeneration and rehabilitation improving the quality of life through better construction, 1999.
- [31] Norme européenne EN196-6, "Méthodes d'essai des ciments - Détermination de la finesse," 1991.
- [32] C. Shi, "Strength, pore structure and permeability of alkali-activated slag mortars," *Cement and Concrete research*, vol. 26, no. 12, pp. 1789-1799, 1996.
- [33] A. St-Onge. (2010,) Chaleur molaire de dissolution. [Online].
<http://mendeleiev.cyberscol.qc.ca/chimisterie/chimie534/diss.htm>
- [34] Norme européenne EN 196-3, "Méthodes d'essais des ciments - Détermination du temps de prise et de la stabilité," 1991.
- [35] Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, "Méthodes d'essai n°58 - Caractéristiques microstructurales et propriétés relatives à la durabilité des bétons".
- [36] Norme européenne EN 13057 : 2002, " Produits et systèmes pour la protection et la réparation des structures en béton - Méthodes d'essai - Détermination de l'absorption capillaire," 2002.
- [37] Norme européenne EN12617-4 : 2002, "Produits et systèmes de protection et de réparation des structures en béton - Méthodes d'essai - Partie 4 : Détermination du retrait et du gonflement," 2002.
- [38] F. Collins and J.G. Sanayan, "Microcracking and strength development of alkali activated slag concrete," *Cement & Concrete Composite*, no. 23, pp. 345-352, 2001.
- [39] E. Douglas, A. Bilodeau, and V. M. Malhotra, "Properties and durability of alkali-activated slag concrete," *ACI Materiels Journal*, Sep. 1992.
- [40] C. Shi, "Some factors affecting early hydration of alkali-activated slag mortars," *Cement and Concrete Research*, vol. 3, no. 26, pp. 439-447, 1996.
- [41] T. Bakharev, J. G. Sanjayan, and Y. Chen, "Alkali activation of Australian slag cements," *Cement and Concrete Research*, vol. 1, no. 29, pp. 113-120, 1999.
- [42] W. Chen and H. J. H. Brouwers, "The hydration of slag, part 1 : reaction models for alkali-activated slag," *Journal of Materials Science*, vol. 2, no. 42, pp. 428-443, 2007.
- [43] B. Talling and J. Brandstetr, "Present State and Future of Alkali-Activated Slag Concretes," *ACI SP*, vol. II, no. 114, pp. 1519-1546, 1989.
- [44] Convention-cadre des Nations Unies sur les changements climatiques. [Online].
http://unfccc.int/portal_françophone/essential_background/kyoto_protocol/items/3274.php
- [45] Norme belge NBN B24-213, "Absorption d'eau sous vide," 1976.
- [46] D. K. Hermann, "Bulletin du ciment - Perméabilité au gaz des bétons," 2000.

Annexes

Annexe I : Caractérisation physique du ciment et du laitier

I.1. Pycnomètre à l'hélium

Description

Le pycnomètre à l'hélium est un moyen rapide de mesurer avec précision la densité et la porosité d'un matériau. Le volume et la densité d'un échantillon sont facilement calculés à l'aide de deux lectures de pression affichées sur l'indicateur digital.

Il y a trois volumes disponibles 5cm^3 ; 35 cm^3 et 150 cm^3 fonction de la taille de l'échantillon à mesurer.

Ce matériel utilise un gaz à 140-170 KPa (20-25psig) (Hélium, Azote). C'est de préférence de l'Hélium pour de meilleure performance, l'Hélium étant stable avec tous matériaux.



Figure 76 : Photo du pycnomètre

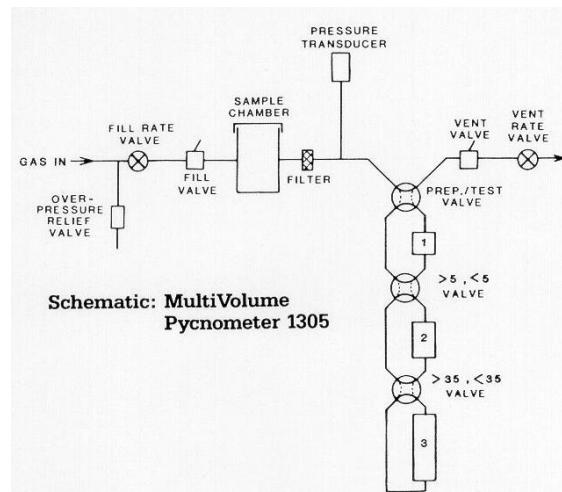


Figure 77 : Schéma de principe du pycnomètre

Mode opératoire

- 1) Allumer l'appareil afin de stabiliser l'électronique (15-20min)
- 2) Prévoir l'alimentation en gaz (Hélium/Azote), stabiliser à 20-25 psig (138-152KPa)
- 3) Choisir la cellule de mesure à utiliser en fonction du type d'échantillon
- 4) Sélection du "volume expanded" correspondant (<5, <35, >35cm 3).
- 5) Vérifier le calibrage avec une bille d'acier

Si ok → on mesure

Si non → on mesure la cellule vide pour le calcul de la calibration

- 6) Calibrer les volumes V_{cell} et V_{exp} grâce au volume calibré approprié
 (Mesure P1, P2, cellule vide).
 (Mesure P1, P2, cellule avec volume calibré).
 Rentrer les valeurs dans l'ordinateur (les P1 et les P2) → calcul V_{cell} , V_{exp} .

7) Réaliser les mesures sur les échantillons:

on mesure P1, P2 ; rentrer les valeurs dans le PC -> calcul V_{solid}
 et éventuellement densité solide (si Poids sec), porosité (si V_{tot})

Remarque : P1 doit être noté juste avant l'ouverture de la vanne "Prep-Test"

P2 doit être noté lorsqu'il est stable (dans les 30 secondes)

Purger l'air de la chambre est très important.

Après plusieurs mesures, calcul de la moyenne, avec possibilité de négliger les valeurs moins valides.

I.2. Granulométrie par diffraction laser

Principe de fonctionnement

La granulométrie par diffusion laser est une technique de mesure indirecte couramment utilisée pour déterminer la distribution de taille des matériaux granulaires finement divisés. Le principe de la méthode est le suivant : un faisceau monochromatique, émis par une source laser HeNe standard, est initialement filtré et élargi par un système de deux lentilles (Figure 78). Ce faisceau traverse ensuite une lentille de Fourier inverse, disposée en amont de la cellule de mesure : les particules en suspension sont exposées au centre d'un faisceau laser convergent et diffusent l'onde électromagnétique incidente. La distance entre la cellule de mesure et les détecteurs centraux est équivalente à la distance focale de la lentille collectrice. De cette manière, le patron de diffusion d'une particule de taille spécifique est envoyé aux mêmes détecteurs indépendamment de sa position relative dans le faisceau. La lumière non diffusée converge quant à elle vers un microperçage localisé au centre de l'écran. Le détecteur disposé dans le plan focal est composé de plusieurs capteurs photosensibles agencés à différents angles. Les capteurs les plus éloignés de l'axe optique enregistrent principalement l'information relative à la diffusion de la lumière sur les petites particules. La forte décroissance de l'intensité diffusée avec l'angle de diffusion nécessite l'utilisation d'un capteur à surface sensible logarithmique, de manière à obtenir la même information pour chaque classe de taille des particules (le même nombre total de photons sont captés par unité de volume de particules, quelle que soit la distribution granulaire de cette unité de volume). D'autres détecteurs, dit "grands angles" sont disposés en dehors du plan focal. Ils collectent les faisceaux diffusés par les particules plus fines. Certains granulomètres sont en outre équipés de détecteurs interceptant la composante rétrodiffusée de l'énergie (Michel et al., 2006).

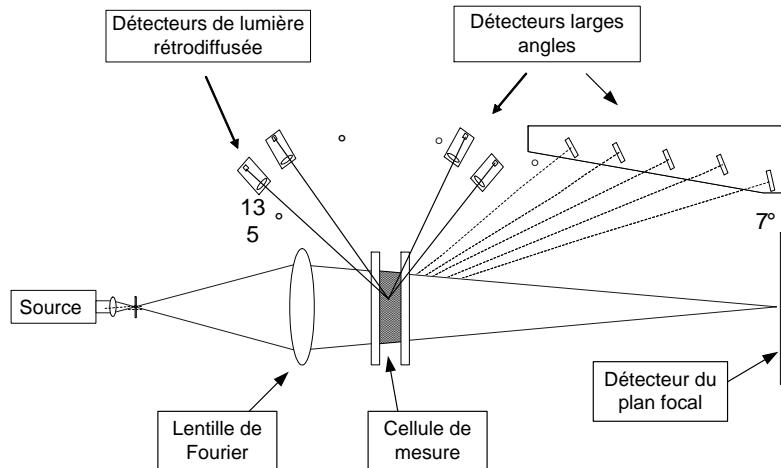


Figure 78 : Schéma d'un granulomètre laser

L'intensité $I(t)$ du signal reçu par un capteur à un instant t est la superposition des signaux émis par toutes les particules traversant la cellule de mesure à l'instant t et dépend de leurs positions relatives. Les particules étant en mouvement perpétuel dans la cellule de mesure, l'intensité recueillie sur le détecteur fluctue avec le temps. En intégrant le signal diffusé sur une échelle de temps suffisamment grande, on obtient une valeur moyenne de l'intensité diffusée. Cette grandeur est une moyenne statistique du signal diffusé et ne contient plus d'information sur la dynamique du signal (Gumbertea et Leal Calderon, 1999).

$$I = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T I(t) \cdot dt \quad (16)$$

L'image enregistrée par les capteurs représente la répartition de l'énergie diffusée par les particules. On génère ainsi un spectre numérique caractéristique de l'échantillon, qui est ensuite analysé mathématiquement. La distribution granulométrique est déduite de la figure de diffusion via l'utilisation d'un modèle théorique en comparant le signal reçu au niveau des capteurs avec celui calculé par le modèle (Figure 79). Les logiciels commerciaux pour granulomètre laser intègrent généralement deux modèles mathématiques (Michel, 2006) :

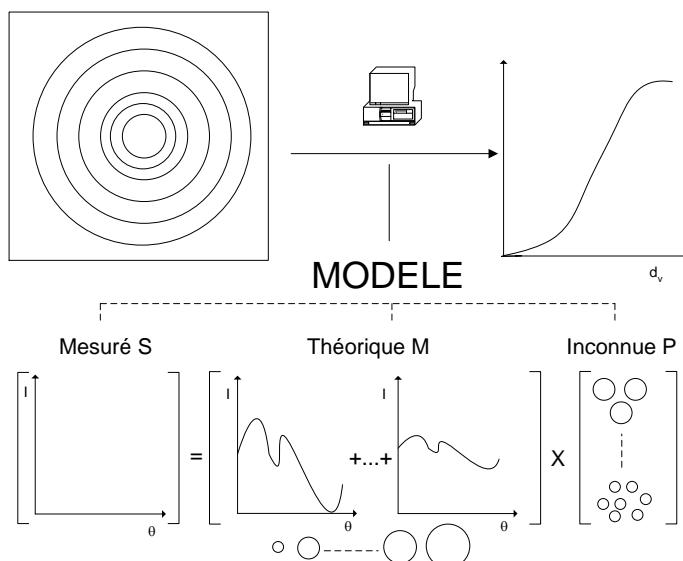


Figure 79 : Détermination de la répartition granulométrique

- le modèle le plus complet est basé sur la théorie de la diffusion de Mie. Il prend en considération l'ensemble des phénomènes optiques liés à la diffusion des particules (diffraction, réfraction, réflexion). Le calcul de l'image de diffusion dépendra dans ce cas non seulement de la distribution granulométrique théorique considérée, mais également de la nature du matériau diffusant, par l'intermédiaire de ses propriétés optiques :

$$m = n - ik \quad (17)$$

avec m , l'indice de réfraction complexe, n la partie réelle de l'indice de réfraction et k la partie complexe de l'indice de réfraction, appelée indice d'absorption.

- l'approximation de Fraunhofer implique par contre des simplifications importantes de la théorie de Mie. Les particules sont considérées par l'algorithme comme des disques plats et opaques : seule la diffraction est prise en compte et la connaissance de la nature du matériau et de ses propriétés optiques n'est pas nécessaire. Van de Hulst (1957) quantifie le domaine de validité du modèle de Fraunhofer à partir d'un paramètre appelé variation de phase p , fonction de la longueur d'onde λ du rayon incident, du diamètre d de la particule et de l'écart entre les indices de réfraction n_s du matériau et n_f du fluide porteur de la suspension. Dans le cas des matériaux courants du génie civil (n_s compris entre 1,5 et 1,7) en suspension dans l'eau, Cyr (1999) calcule que la limite de validité de l'approximation de Fraunhofer est atteinte pour des particules de diamètre compris entre 1 et 10 μm . Dès lors, l'emploi du modèle de Mie se justifie lorsque l'on désire caractériser la distribution de taille d'un matériau constitué de particules microniques.

Le granulomètre est relié en circuit fermé au disperseur par l'intermédiaire de tuyaux circulaires creux. Ce disperseur, d'une capacité de 150 ml, permet d'effectuer les mesures en voie humide. Il est équipé d'une pompe interne et d'un émetteur à ultrasons combinés. La pompe doit assurer un transfert homogène de la suspension de particules dispersées dans la cuve pour que toutes les tailles de particules empruntent la cellule de mesure. La vitesse de rotation de la pompe doit être optimisée pour chaque application. Les particules de grande taille et de densité supérieure à celle du fluide de suspension doivent également être maintenues en mouvement dans les tuyaux et dans la cellule de mesure à une vitesse suffisante pour empêcher leur sédimentation. Il est également nécessaire que les plus grandes particules évoluent dans la cuve de circulation à approximativement la même vitesse que les particules plus petites, de manière à ce que les effets du biais de la vitesse n'influencent pas le résultat final.

Lors du remplissage du disperseur, la vitesse de la pompe est augmentée par étape pour atteindre la vitesse voulue afin d'éviter l'introduction inopinée de bulles d'air dans le circuit. Une courte pause a lieu entre les étapes pour permettre aux bulles de se disperser. Le disperseur est également muni d'un émetteur à ultrasons. Lorsque les particules adhèrent les unes aux autres (forces attractives de Van der Waals, forces électrostatiques), la contrainte de cisaillement induite par les ondes ultrasoniques se propage dans le liquide en suspension et favorise leur déflocculation. L'emploi d'ultrasons doit cependant être utilisé avec prudence : de l'énergie est ajoutée au système sous forme de chaleur et cette chaleur peut paradoxalement favoriser le mécanisme d'agrégation des particules.

Annexe II : Résultats expérimentaux

II.1. Surface spécifique de Blaine

CEM I 52,5 N	$\rho = 3,1016 \text{ g/cm}^3$	Laitier H-F	$\rho = 2,9217 \text{ g/cm}^3$
	$e = 0,5$		$e = 0,5$
	$V = 1,9 \text{ cm}^3$		$V = 1,9 \text{ cm}^3$
	$m = 2,9465 \text{ g}$		$m = 2,7756 \text{ g}$
Temps mesurés	$t_1 = 99,34 \text{ sec.}$	Temps mesurés	$t_1 = 60,54 \text{ sec.}$
	$t_2 = 100,09 \text{ sec.}$		$t_2 = 60,57 \text{ sec.}$
	$t_3 = 97,62 \text{ sec.}$		$t_3 = 60,26 \text{ sec.}$
	$t_{\text{moy}} = 99,02 \text{ sec.}$		$t_{\text{moy}} = 60,46 \text{ sec.}$
Données	$T = 23 \text{ }^{\circ}\text{C}$	Données	$T = 23 \text{ }^{\circ}\text{C}$
	$k = 2,516$		$k = 2,516$
	$\eta = 0,00001834 \text{ Pa.s}$		$\eta = 0,00001834 \text{ Pa.s}$
Surface spécifique de Blaine	$S = 4214,73 \text{ cm}^2/\text{g}$	Surface spécifique de Blaine	$S = 3496,10 \text{ cm}^2/\text{g}$