



HAL
open science

Formulation et étude d'un géopolymère accumulateur d'énergie thermique dans le cadre de l'éco-construction des bâtiments

Bouha El Moustapha

► To cite this version:

Bouha El Moustapha. Formulation et étude d'un géopolymère accumulateur d'énergie thermique dans le cadre de l'éco-construction des bâtiments. Matériaux. HESAM Université; Université de Nouakchott, 2023. Français. NNT : 2023HESAE001 . tel-03965505

HAL Id: tel-03965505

<https://pastel.hal.science/tel-03965505>

Submitted on 31 Jan 2023

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

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

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES DES MÉTIERS DE L'INGÉNIEUR
[LCPI – Campus de PARIS]

THÈSE

En cotutelle pour l'obtention du grade de : **Docteur d'HESAM Université**

préparée à : **École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers et**

l'Université de Nouakchott

présentée par : **Bouha EL MOUSTAPHA**

soutenue le : **06 janvier 2023**

Spécialité : **Matériaux (AM)**

**Formulation et étude d'un géopolymère
accumulateur d'énergie thermique dans le
cadre de l'éco-construction des bâtiments**

THÈSE dirigée par : **Daniel FROELICH** puis **Nicolas MARANZANA** et **Isselmou AHMEDOU BABAH**

et co-encadrée par : **Carole CHARBUILLET**

Jury

M. Amor BEN FRAJ, Directeur de recherche, Dr., Cerema
Mme Céline PERLOT BASCOULES, Prof. Dr., SIAME, Université de Pau
Mme Elhem GHORBEL, Prof. Dr., L2MGC, Université de Cergy Pontoise
Mme Stéphanie BONNET, Dr. HDR, Gem, Nantes Université
M. Daniel FROELICH, Prof. Dr. CPI, Arts et Métiers
M. Mohamed Vadel DEIDA, Prof. Dr., UCME, Université de Nouakchott
M. Abderahmane KHALIFA, Directeur de Magma, Dr., Magma
M. Abdelhafid KHELIDJ, Prof. Dr., Gem, Nantes Université
Mme Carole CHARBUILLET, Dr., I2M Chambéry, Arts et Métiers
M. Isselmou AHMEDOU BABAH, Prof. Dr., UCME, Université de Nouakchott
M. Nicolas MARANZANA, Dr., HDR, LCPI, Arts et Métiers

Président
Rapporteuse
Examinatrice
Examinatrice
Examinateur
Examinateur
Examinateur
Invité
Co-encadrante
Co-directeur de thèse
Directeur de thèse

‘La détermination d'aujourd'hui mène au succès de demain’

Bonheur citation- 15 mai 2020

Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé à l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers de Paris/Chambéry et partiellement à l'Université de Nouakchott.

En préambule, je tiens à remercier sincèrement les membres du jury, en particulier M. Amor BEN FRAJ pour avoir accepté de présider ma soutenance et de rapporter cette thèse avec Mme Céline PERLOT BASCOULES. Je les remercie pour leurs lectures attentives et leurs remarques et recommandations en tant que rapporteurs de cette thèse. Je remercie également Mme Elhem GHORBEL, Mme Stéphanie BONNET, M. Mohamed Vadel DEIDA, M. Abderahmane KHALIFA et M. Abdelhafid KHELIDJ pour leur travail d'examineurs et leurs sages conseils.

Je tiens à remercier particulièrement M. Daniel FROELICH (professeur, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers) qui a initié la direction de ce travail puis à M. Nicolas MARANZANA (maître de conférences, HDR, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers) et Mme Carole CHARBUILLET (enseignant-chercheur, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers) qui ont accordé la poursuite de l'encadrement de cette thèse au niveau des Arts et Métiers. Je remercie également M. Isselmou AHMEDOU BABAH (professeur, Université de Nouakchott) qui a pris en charge la codirection de la thèse au sein de l'Université de Nouakchott. Merci à vous quatre pour votre confiance, vos précieux conseils et votre investissement.

La partie expérimentale a été réalisée au sein de l'équipe de recherche Interaction Eau-Géomatériaux (IEG) de l'institut de recherche en génie civil et mécanique (GeM) de Saint Nazaire dans le cadre d'une collaboration financée par le Groupe Magma Internationale. Les membres de cette équipe m'ont accueilli chaleureusement pendant 2 ans et m'ont accompagné dans la partie expérimentale. A cette occasion, je tiens à exprimer ma gratitude à M. Abdelhafid KHELIDJ (professeur, Université de Nantes) et Mme Stéphanie BONNET (maître de conférences, HDR, Université de Nantes) qui m'ont accordé la partie de la supervision scientifique de cette thèse. Merci pour votre confiance et votre patience et pour vos conseils pertinents. Merci pour les efforts que vous avez menés afin que ce travail puisse être réalisé dans les meilleures conditions.

Je n'oublie pas de remercier M. Nordine LEKLOU (professeur, Université de Nantes) qui m'a aidé à analyser et interpréter les mesures des microscopes électroniques à balayage et les analyses par diffraction des rayons X. Je remercie également Mme Laurence GUIHENEUF, Philippe LEROY qui m'ont apporté le soutien technique lors de la réalisation de la partie expérimentale.

Je désire remercier le Groupe International Magma représenté par son directeur M. Abderahmane KHALIFA, pour leur soutien financier à la réalisation de la partie expérimentale de cette thèse.

Un grand merci à l'équipe R&D des Arts et Métiers de Chambéry : M. Alain CORNIER, Mme Nathalie Garnier et à Mme Mylène BASSET pour leur aide et leurs précieux conseils.

Je remercie mes honorables collègues et je souhaite également bonne chance à ceux qui vont bientôt soutenir leur thèse. Finalement, je tiens à exprimer ma gratitude à ma famille qui m'a encouragé pendant que je travaillais sur cette thèse.

Résumé

L'incorporation de matériaux à changement de phase microcapsulés (MCPM) dans des matériaux à base de ciment ou des géopolymères est l'une des technologies efficaces pour répondre à la demande énergétique finale. Cependant, compte tenu du taux élevé d'impacts environnementaux associés à la fabrication du ciment, l'utilisation de géopolymères a suscité un grand intérêt de la part des chercheurs en raison de leur faible empreinte carbone et de leurs propriétés mécaniques et de durabilité supérieures à celles des matériaux à base de clinker.

En revanche, l'incorporation de MCPM dans les géopolymères induit des effets négatifs sur leurs performances mécaniques et thermiques. L'utilisation de ce dernier nécessite encore des investigations approfondies sur leurs indicateurs de durabilité (diffusivité des chlorures, porosité, perméabilité, etc.). Ce travail de thèse s'inscrit parfaitement dans cette problématique, et traite de l'effet de la combinaison du gel NASH (aluminosilicate de sodium hydraté) et du gel CASH (silicate de calcium- aluminium hydraté) pour surmonter les effets négatifs de l'incorporation de MCPM sur les performances des géopolymères à base de laitier de haut fourneau. Pour atteindre cet objectif, douze mortiers ont été étudiés (trois à base de ciment et neuf à base de géopolymère) en variant le pourcentage d'ajout de métakaolin (0%, 10% et 20%) dans les mortiers géopolymères, et le taux d'incorporation de MCPM (0%, 5% et 10%) dans les deux types de mortiers : mortiers géopolymère (MGP) et mortiers de ciment (MC).

La première partie de cette étude est consacrée à la caractérisation des propriétés des MGP et des MC : au jeune âge et microstructurales, physiques, mécaniques et thermiques. Les résultats obtenus ont montré que la coexistence du gel NASH et CASH a apporté des améliorations en termes de propriétés mécaniques et de conductivité thermique par rapport au MGP-MCPM sans ajout de métakaolin. En effet, l'ajout de 10 et 20% de métakaolin était suffisant pour obtenir cette coexistence. Avec une concentration de MCPM allant jusqu'à 10% dans les mortiers géopolymères, la résistance en compression a été augmentée d'environ 21% et la conductivité thermique a été augmentée d'environ 31%, ce qui a conduit à une amélioration de la capacité thermique spécifique allant jusqu'à 1280 J/Kg.K.

La seconde partie du travail porte sur l'étude de l'effet de l'incorporation de MCPM sur les propriétés de transfert des MGP et MC. Les résultats indiquent que l'incorporation de MCPM augmente la porosité totale, ceci provoque une augmentation de l'absorption d'eau par capillarité et une diminution de la résistivité électrique du MGP et du MC. Par contre, l'inclusion de MCPM diminue le diamètre critique, ce qui diminue généralement la connectivité des pores. D'autre part, le MCPM augmente la capacité de fixation des ions chlorure, ce qui conduit à une diminution du coefficient de migration des chlorures en régime permanent.

En outre, il convient de noter que les MGP présentent des pores de plus grande taille par rapport aux MC. Cet effet est dû au retrait de séchage élevé des MGP qui est susceptible d'induire plus de microfissures dans le gel géopolymère. Cependant, en présence de ces microfissures, l'étude a révélé que la réaction chimique des MGP contrôle les mécanismes de transport des ions chlorure plus que leur porosité.

Mots clés : Géopolymère ; Matériaux à changement de phase Microcapsulés ; Laitier de haut fourneau ; Métakaolin, propriétés mécaniques, propriétés thermiques, indicateurs de durabilité, diffusion des chlorures.

Résumé en anglais

The incorporation of microcapsulated phase change materials (MPCM) into cement-based materials or geopolymers is one of the effective technologies to meet the final energy demand. However, given the high rate of environmental impacts associated with cement manufacturing, the use of geopolymers has attracted great interest from researchers due to their low carbon footprint and superior mechanical and durability properties compared to clinker-based materials.

On the other hand, the incorporation of MPCM in geopolymers induces negative effects on their mechanical and thermal performances, the use of the latter still requires in-depth investigations on their durability indicators (chloride diffusivity, porosity, permeability etc.). This thesis work is perfectly in line with this problematic, and deals with the effect of the combination of NASH (sodium alumina silicate hydrate) and CASH (calcium alumina silicate hydrate) gel to overcome the negative effects of MPCM incorporation on the performance of geopolymers based on blast furnace slag. To achieve this objective, twelve mortars were studied (three cement-based and nine geopolymer-based) by varying the percentage of metakaolin addition (0%, 10% and 20%) in geopolymer mortars, and the rate of MPCM incorporation (0%, 5% and 10%) in both types of mortars: geopolymer mortars (GPM) and cement mortars (CM).

The first part of this study is devoted to the characterization of the microstructure, physical, mechanical and thermal properties of GPM and CM. The results obtained showed that the coexistence of NASH and CASH gel brought improvements in terms of mechanical properties and thermal conductivity compared to GPM-MPCM without metakaolin addition. Indeed, the addition of 10 and 20% metakaolin was sufficient to achieve this coexistence. With a concentration of MPCM up to 10% in the geopolymer mortars, the compressive strength was increased by about 21% and the thermal conductivity was increased by about 31%, leading to an improvement in the thermal capacity up to 1280 J/Kg.K.

The second part of the work deals with the study of the effect of MPCM incorporation on the transfer properties of GPM and CM. The results indicate that the incorporation of MPCM

increases the total porosity, which induces an increase in the water absorption by capillarity and a decrease in the electrical resistivity of the GPM and the CM. On the other hand, the inclusion of MPCM decreases the critical diameter, which generally leads to a decrease in pore connectivity. Alternatively, MPCM increases the chloride ion binding capacity, which leads to a decrease in the steady-state chloride migration coefficient.

In addition, it should be noted that GPM exhibit larger pore sizes compared to CM. This is due to the high drying shrinkage of GPM which is likely to induce more microcracks in the geopolymer gel. However, in the presence of these microcracks, the study revealed that the chemical reaction of GPM controls the chloride ion transport mechanisms more than their porosity.

Keywords: Geopolymer; Microcapsulated phase change materials; Blast furnace slag; Metakaolin, mechanical properties, thermal properties , transfer properties, chlorides diffusion.

Table des matières

Remerciements	3
Résumé	5
Résumé en anglais	7
Table des matières	9
Liste des tableaux	13
Liste des figures	14
Liste des nomenclatures	21
Introduction générale	1
Chapitre 1 : Contexte des travaux	6
1.1 Introduction	6
1.2 Contexte général.....	6
1.3 Contexte industriel	8
1.3.1 Phase de fabrication des matériaux de construction.....	8
1.3.2 Phase d'exploitation du bâtiment	10
1.4 Synthèse	12
Chapitre 2 : Etat de l'art sur les géopolymères et les matériaux à changement de phase	13
2.1 Introduction	13
2.2 Utilisation de géopolymères.....	13
2.2.1 Définition et historique.....	13
2.2.2 Terminologie et nomenclature des géopolymères.....	14
2.2.3 Matériaux constitutifs des géopolymères	16
2.2.4 Processus de géopolymérisation.....	20
2.2.5 Elaboration d'une formulation de géopolymère à base d'un mélange binaire.....	21
2.2.6 Propriétés du géopolymère à l'état frais.....	23
2.2.7 Propriétés du géopolymère à l'état durci.....	27
2.2.8 Facteurs affectant la conception du géopolymère	45
2.2.9 Impact environnemental des geopolymères par rapport au ciment Portland	47
2.2.10 Applications du géopolymère dans le domaine de construction	48
2.3 Utilisation de matériaux à changement phase dans le domaine de la construction.....	50
2.3.1 Stockage d'énergie thermique.....	50

2.3.2 Matériaux à changement de phase (MCP)	52
2.3.3 Incorporation de MCP dans le bâtiment.....	56
2.3.4 Incorporation de MCPM dans les matériaux cimentaires et géopolymères.....	57
2.4. Synthèse	60
Chapitre 3 : Problématique scientifique et objectif	62
3.1 Introduction	62
3.2 Problématique scientifique.....	62
3.3 Objectif de la thèse.....	66
Chapitre 4 : Matériaux utilisés et procédures expérimentales	69
4.1 Introduction	69
4.2 Caractéristiques des matériaux de base.....	71
4.2.1 Matériaux à Changement de Phase Microencapsulés (MCPM).....	71
4.2.2 Liant	73
4.2.3 Solution d'activation pour le géopolymère	76
4.2.4 Sable normalisé	76
4.3 Formulations et cure.....	77
4.3.1 Formulations étudiées	77
4.3.2 Préparation des éprouvettes.....	79
4.3.3 Cure des échantillons	82
4.4 Méthodes de caractérisation des mortiers	83
4.4.1. Mesure de la chaleur d'hydratation.....	83
4.4.2 Essais de maniblimètre à mortier	84
4.4.3 Microscopie électronique à balayage et microanalyse (MEB/EDS).....	85
4.4.4 Diffractométrie des rayons X.....	86
4.4.5 Porosité accessible à l'eau et masse volumique apparente	86
4.4.6 Résistance en compression.....	87
4.4.7 Module d'Young dynamique	87
4.4.8 Propriétés thermiques.....	88
4.4.9 Porosimétrie par intrusion au mercure	90
4.4.10 Absorption d'eau par capillarité.....	91
4.4.11 Résistivité électrique	92
4.4.12 Isothermes de fixation des ions de chlorure de sodium	93
4.4.13 Coefficient de migration des ions de chlorure de sodium en régime stationnaire	94

4.4.14 Coefficient de migration des ions de chlorure de sodium en régime non-stationnaire	95
4.4.15 Retrait de séchage et perte de masse	96
4.4.16 Perméabilité au gaz	97
4.5 Synthèse	99
Chapitre 5 : Caractérisation de la microstructure, des propriétés physiques, mécaniques et thermiques des mortiers	100
5.1 Introduction	100
5.2 Jeune âge et microstructure	101
5.2.1 Ouvrabilité.....	101
5.2.2 Chaleur d'hydratation.....	103
5.2.3 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB/EDS)	105
5.2.4 Analyse par diffraction des rayons X.....	109
5.3 Propriétés physiques, mécaniques et thermiques	110
5.3.1 Porosité accessible à l'eau et densité apparente.....	110
5.3.2 Résistance en compression.....	111
5.3.3 Module d'Young dynamique	116
5.3.4 Propriétés thermiques	118
5.4 Synthèse	123
Chapitre 6 : Etude de propriétés de transferts des mortiers.....	125
6.1 Introduction	125
6.2 Porosimétrie par intrusion au mercure (MIP)	126
6.3 Absorption d'eau par capillarité	129
6.4 Résistivité électrique	131
6.5 Équilibre et propriétés de transport du chlorure de sodium	133
6.5.1 Isothermes de fixation des ions de chlorure de sodium	133
6.5.2 Coefficient de migration des ions de chlorure de sodium en régime stationnaire	135
6.5.3 Coefficient de migration des ions de chlorure de sodium en régime non-stationnaire	137
6.6 Retrait de séchage.....	142
6.7 Perméabilité au gaz	144
6.8 Synthèse	147
Conclusion générale et perspectives	149

Conclusion générale	149
Perspectives des travaux.....	153
Publications associées à cette thèse	155
Références bibliographiques	156

Liste des tableaux

Tableau 1. Quantité de ciment produite dans le monde en 2016 [11].....	9
Tableau 2. Propriétés générales du MCPM (données du fabricant).....	72
Tableau 3. Composition chimique et propriétés physiques du CEM II, du laitier et du MK.	74
Tableau 4. Formulations des MC et des MGP (g).	79
Tableau 5. Compositions élémentaires du MGP _{100/0/0} , MGP _{100/0/10} , MGP _{80/20/0} , MGP _{80/20/10}	108
Tableau 6. Relation entre la résistivité du béton et la vitesse de corrosion [205].....	131

Liste des figures

Figure 1. Taux de croissance moyen de la température terrestre entre 1850 et 2019 [3].....	7
Figure 2. Tétraèdres SiO_4 et AlO_4 [15].	14
Figure 3. Classe des différents géopolymères en fonction du rapport molaire Si/Al [15].	15
Figure 4. Diagramme ternaire $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ des matières premières de géopolymère et d'autres liants traditionnels [24].....	16
Figure 5. Fabrication de fonte et récupération de laitier de haut fourneau [28].....	17
Figure 6. Mécanisme de réaction simplifié pour la géopolymérisation selon Duxson et al. [16].	21
Figure 7. Différents gels observés par le MEB et EDS dans une matrice à base des cendres volantes et de laitier de haut fourneau [52].	23
Figure 8. Évolution de la chaleur d'hydratation des cendres volantes, métakaolin et le laitier activé par NaOH à différentes concentrations.....	25
Figure 9. Comparaison de l'ouvrabilité des mortiers de ciment et des mortiers géopolymères avec l'effet du rapport Matière primaire/solution alcaline sur l'ouvrabilité des mortiers géopolymères [29].....	26
Figure 10. Résistance en compression des bétons géopolymères avec des rapports laitier / (laitier + MK) : A (1,0), B (0,9) et C (0,8) [35].	28
Figure 11. (A) : Images MEB du géopolymère préparé avec 5% de nano- SiO_2 ; (B) : analyse de l'EDS du géopolymère préparé avec 5% de nano- SiO_2	29
Figure 12. Microstructure d'un géopolymère à base d'un mélange binaire de laitier de haut fourneau et du métakaolin : (a) $5000\times$; (b) $5000\times$; (c) $1000\times$; (d) cartographie des éléments à $1000\times$ [49].	30
Figure 13. Analyse quantitative par diffraction des rayons des géopolymères à 28 jours [44].	31
Figure 14. Porosité apparente (saturation en eau et MIP) des mortiers géopolymères : REF (100% MK), G1-G5 (MK/Laitier) [49].....	33
Figure 15. Volume poreux cumulé à différents échéances d'un géopolymère à base de laitier [76].	34
Figure 16. Percolation d'un gaz à travers un disque de béton lors d'un essai de perméabilité au gaz [82].	35

Figure 17. Résultat de la perméabilité au gaz du béton de laitier de haut fourneau en fonction de différents paramètres de formulation (concentration de silicate de sodium, rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, temps de cure et température) [86].	37
Figure 18. Représentation schématique du flux d'ions (Na^+) à travers des mélanges de bétons saturés : (gauche) microstructure très poreuse ; (droite) microstructure dense [89].	38
Figure 19. Résistivité électrique des mortiers géopolymère à l'âge de 7 et 28 jours [94].	39
Figure 20. Résultats des tests rapides de perméabilité aux ions chlorure pour des bétons géopolymères à base de laitier/MK : A (après 28 jours de cure) et B (après 90 jours de cure) [35]. S/A : Rapport silicium et aluminium.	40
Figure 21. Schéma de la cellule de migration des ions chlorure de sodium.	41
Figure 22. Limite de pénétration des chlorures dans le béton durci à 28 jours à la fin de la méthode 'NordTest method NT Build 492', en fonction du rapport laitier/cendres volantes : (A) 100 % en poids de laitier, (B) 75 % en poids de laitier/25 % en poids de cendres volantes, (C) 50 % en poids de laitier/50 % en poids de cendres volantes, (D) OPC [106].	42
Figure 23. Isothermes de fixation du chlorure des pâtes géopolymères cendres volantes/métakaolin avec différents ratios cendres volantes/métakaolin et types d'alcalins [110].	43
Figure 24. Retrait de séchage en fonction du temps : géopolymère et béton de ciment Portland [114].	44
Figure 25. Effet des rapports $\text{R}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{R}_2\text{O}$ sur la résistance en compression (MPa) des ciments géopolymères à base de métakaolin (R représente le métal alcalin) [120].	46
Figure 26. Comparaison des émissions totales du carbone entre bétons Portland (OPC) sans et avec additifs minéraux (SCM) et les bétons géopolymères à base de laitier (GGBFS), des cendres volantes (FA) ou de métakaolin (MK), pour la même classe de résistance mécanique [125].	48
Figure 27. Première structure en béton géopolymère a été construite en 1994 à Lipetsk, en Russie, [84].	49
Figure 28. L'institut GCI (The Global Change Institute) à l'Université du Queensland, Australie, 2013 [126].	50
Figure 29. Parpaings fabriqués à base d'un béton géopolymère [128].	50

Figure 30. Comparaison d'énergie stockée sous forme de chaleur sensible et de chaleur latente en fonction de la température [129].	52
Figure 31. Comparaison de la capacité de stockage de chaleur d'une sélection de MCP commerciaux avec des matériaux de construction classiques [130].	53
Figure 32. Classification des différents groupes de MCP en fonction de leur température de fusion et de leur chaleur latente [132].	54
Figure 33. Image de MCP micro encapsulé (MCPM) [139].	56
Figure 34. Comparaison des inerties thermiques en fonction de l'épaisseur et de la nature des matériaux [139].	57
Figure 35. Bâtiments d'essai et panneaux composites de béton-MCPM [141].	58
Figure 36. Comparaison des températures de surface à l'intérieur de l'armoire de la cellule [143].	59
Figure 37. Effet de l'augmentation de la concentration de MCPM sur la porosité et la densité du béton géopolymère [146].	63
Figure 38. Relation entre la résistance en compression et la porosité des pâtes, mortiers et béton géopolymères [149].	64
Figure 39. Conductivité thermique du géopolymère à base de cendres volantes en fonction de la concentration de MCPM [148].	65
Figure 40. Matériaux géopolymères à base de cendres volantes, de laitier de haut-fourneau et de métakaolin mentionnés dans des revues scientifiques [51].	67
Figure 41. Programme expérimental.	70
Figure 42. Morphologies de poudres de MCPM.	72
Figure 43. Morphologies de : Laitier (A) ; Métakaolin (B) et CEM II (C) ; Spectre EDS de : Laitier (a) ; Métakaolin (b) et CEM II (c).	74
Figure 44. Diagrammes DRX du laitier et du métakaolin.	75
Figure 45. Distribution de la taille des particules de métakaolin, laitier, CEM II et MCPM.	76
Figure 46. Procédure et temps de malaxage (a : MC ; b: MGP).	81
Figure 47. Matériels utilisés pour la préparation des échantillons étudiés : A (malaxeur- norme NF 196-1) ; B (table à chocs- norme NF 196-1) ; C (moule prismatique - norme NF 196-1) ; D (moules cylindriques).	83
Figure 48. Calorimètre TAM AIR.	84
Figure 49. Maniabilimètre à mortier.	84

Figure 50. Microscope électronique à balayage (MEB) ZEISS CVO®4 combiné à une spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) BRUKER markeer.....	85
Figure 51. Essai de porosité accessible à l'eau et densité apparente.	87
Figure 52. Essais de résistance en compression des mortiers.	87
Figure 53. Mesures non-destructives du module d'Young dynamique à l'aide de l'équipement Grindosonic des mortiers.	88
Figure 54. Dispositif de mesure thermique, (A) : chambre climatique et hot disk ; (B) : vue intérieure de la chambre climatique ; (C) : capteur de mesure.....	89
Figure 55. Essai de porosimétrie par intrusion au mercure.....	91
Figure 56. Configuration de l'essai d'absorption d'eau par capillarité.....	92
Figure 57. Mesures non-destructives : Méthode 'The Wenner resistivimeter'.....	93
Figure 58. Dispositif illustrant l'essai de migration des ions de chlorure de sodium sous champ électrique en régime stationnaire et non stationnaire.	96
Figure 59. Dispositif de mesure du retrait de séchage.	97
Figure 60. Dispositif de mesure de la perméabilité au gaz.	99
Figure 61. Caractérisation de la microstructure, des propriétés au jeune âge, physiques, mécaniques et thermiques des mortiers.....	101
Figure 62. Ouvrabilité des MC et de MGP en fonction du taux d'incorporation de MCPM.	102
Figure 63. Évaluation de la chaleur d'hydratation des MC et de MGP en fonction du taux d'incorporation du MCPM et du MK : (A) MC ; (B) MGP avec 0% de MK ; (C) MGP avec 10% de MK ; (D) MGP avec 20% de MK.	105
Figure 64. Microstructures des MGP après 28 jours de durcissement, (A) : MGP _{100/0/0} ; (B) : MGP _{80/20/0}	107
Figure 65. Diffraction des rayons X des MGP (MGP _{100/0/0} ; MGP _{90/10/0} ; MGP _{80/20/0}) après 28 jours de durcissement.	109
Figure 66. Porosité accessible à l'eau et densité apparente des MC et de MGP en fonction du taux d'incorporation de MCPM : (A, C) : après 28 jours de durcissement ; (B, D) : après 90 jours de durcissement.	111
Figure 67. Résistance en compression des MC et de MGP en fonction du taux d'incorporation de MCPM : (A) : après 28 jours de durcissement ; (B) : après 90 jours de durcissement.	113

Figure 68. Module d'Young des MC et MGP en fonction du taux d'incorporation de MCPM et du temps de durcissement, (A) : MC ; (B) : MGP avec 0% MK ; (C) : MGP avec 10% MK ; (D) : MGP avec 20% MK.....	117
Figure 69. Corrélation entre le module d'Young dynamique et la résistance en compression après 28 jours de durcissement.....	118
Figure 70. Propriétés thermiques des MC et MGP après 28 jours de durcissement en fonction de la température de mesure pour différents taux d'incorporation de MCPM; (A) : MC ; (B) : MGP avec 0% MK; (C) : MGP avec 10% MK ; (D) : MGP avec 20% MK.....	120
Figure 71. Conductivité thermique des MGP à 15°C en fonction du taux d'incorporation de MCPM avant et après l'ajout de MK.....	121
Figure 72. Cohésion de la pâte géopolymère avec le MCPM.....	122
Figure 73. Corrélation entre le module d'Young dynamique et la conductivité thermique après 28 jours de durcissement.....	123
Figure 74. Caractérisation des propriétés de transfert des mortiers.....	125
Figure 75. Porosité totale (saturation en eau et MIP) des MC et MGP en fonction du taux d'incorporation de MCPM après 28 jours de durcissement.....	126
Figure 76. Distribution de la taille des pores des MC et MGP en fonction du taux d'incorporation de MCPM après 28 jours de durcissement ; (A) : MC ; (B) : MGP avec 0% MK; (C) : MGP avec 10% MK ; (D) : MGP avec 20% MK.....	127
Figure 77. Diamètre critique "dcr" mesuré par les mesures MIP pour les MC et MGP en fonction du taux d'incorporation de MCPM après 28 jours de durcissement.....	129
Figure 78. (A) : Absorption d'eau par capillarité des MC et MGP en fonction du taux d'incorporation de MCPM après 28 jours de durcissement ; (B) : corrélation entre l'absorption d'eau par capillarité et la porosité totale accessible à l'eau.....	130
Figure 79. Résistivité électrique des MC et MGP en fonction du taux d'incorporation de MCPM et du temps de durcissement, (A) : MC, (B) : MGP avec 0% MK; (C) : MGP avec 10% MK ; (D) : MGP avec 20% MK.....	132
Figure 80. (A) : Isothermes de fixation du chlorure en fonction du chlorure libre des MC et MGP en fonction du taux d'incorporation de MCPM après 28 jours de durcissement ; (B) : Isothermes de fixation du chlorure à 1 mol/l de chlorure.....	134
Figure 81. Image MEB illustrant les agglomérations de MCPM dans la matrice géopolymère.....	135

Figure 82. Mesure de la migration des ions de chlorures de sodium en régime stationnaire des MC et des MGP en fonction du taux d'incorporation de MCPM après 28 jours de durcissement : (A) concentration cumulée de chlorures en fonction du temps, (B) coefficient de migration en régime stationnaire ' D_{ss} '.	137
Figure 83. Mesure de la profondeur de pénétration des ions chlorure " X_d " par application de $AgNO_3$ sur le MC et le MGP avec 10% de MCPM après 28 jours de durcissement : (A) $MCI_{0/0/10}$; (B) $MGP_{100/0/10}$; (C) $MGP_{90/10/10}$; (D) $MGP_{80/20/10}$	138
Figure 84. Coefficient de migration des chlorures en régime non stationnaire des MC et des MGP en fonction du taux d'incorporation de MCPM après 28 jours de durcissement : ' D_{nss} '.	138
Figure 85. (A) : D_{nss} calculé ; (B) : Corrélation entre D_{ss} et D_{nss} calculée à partir des équations 22, 23 et D_{nss} mesuré.	142
Figure 86. Retrait de séchage des mortiers MC et MGP en fonction du taux d'incorporation de MCPM et du temps de durcissement, (A) :MC ; (B) :MGP avec 0% MK ; (C) :MGP avec 10% MK ; (D) :MGP avec 20% MK.....	143
Figure 87. Perte de masse des mortiers MC et MGP en fonction du taux d'incorporation de MCPM et du temps de durcissement, (A) : MC ; (B) : MGP avec 0% MK; (C) : MGP avec 10% MK ; (D) : MGP avec 20% MK.....	144
Figure 88. Evolution de la perméabilité apparente K_A en fonction de l'inverse de la pression moyenne pour les MC.	145
Figure 89. Evolution de l'inverse de la perméabilité apparente en fonction du débit global de gaz 'Q' pour les MGP ; (A) : MGP avec 0% MK; (B) : MGP avec 10% MK; (C) : MGP avec 20% MK.....	146
Figure 90. Perméabilité intrinsèque ' K_v ' en fonction du taux d'incorporation MCPM après 28 jours de durcissement : (A) :MC ; (B) : MGP.	147
Figure 91. Propriétés au jeune âge, physiques, mécaniques, thermiques et de transfert du géopolymère-MCPM.....	152

Liste des nomenclatures

CEM II : Ciment Portland CEM II/A-L 32,5

Laitier : Laitier de haut fourneau granulé

MK : Métakaolin

SS : Solution de silicate de sodium

NaOH : Hydroxyde de sodium

Activateur : Partie solide de la solution alcaline = Somme de silicates de sodium solides et d'hydroxyde de sodium

MC : Mortier de ciment

MGP : Mortier de géopolymère

OPC : Béton de ciment Portland

MCPM : Matériaux à changement de phase microencapsulés

MCI_{x/y/z} : Formulations de mortiers de ciment ; où "x" est le pourcentage de laitier, "y" est le pourcentage de métakaolin et "z" est le pourcentage de MCPM

MGP_{x/y/z} : Formulations de mortier géopolymère ; où "x" est le pourcentage de laitier, "y" est le pourcentage de métakaolin et "z" est le pourcentage de MCPM

NASH : Aluminosilicate de sodium hydrate

CASH : Silicate de calcium- aluminium hydraté

MEB : Microscope à balayage électronique

EDS : Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie

DRX : Diffraction des rayons X

n : Porosité accessible à l'eau (%)

ρ_a : Masse volumique apparente (kg/m³)

Rc : Résistance en compression (MPa)

E_d : Module d'Young dynamique (GPa)

f_r : Fréquence de flexion (Hz)

m : Masse de l'échantillon en (g)

L : Longueur de l'échantillon en (mm)

b : Largeur de l'échantillon en (mm)

t : Epaisseur de l'échantillon en (mm)

T_1 : Facteur de correction

$C_{a,x}$: Coefficient d'absorption capillaire (kg/m^2)

M_x : Masse de l'éprouvette à un moment donné (g)

M_0 : Masse de l'éprouvette après le séchage et l'enrobage avec l'aluminium (g)

C_b : Concentration de chlorure fixée par unité de masse de matériau (mg/g)

M_{Cl} : Masse molaire du chlorure (g/mol)

C_0 : Concentration initiale en chlorure de la solution (mol/l)

C_f : Concentration en chlorure à l'équilibre (mol/l)

V : Volume de la solution (ml)

D_{ss} : Coefficient de diffusion effectif en régime stationnaire (m^2/s)

D_{nss} : Coefficient de diffusion apparent en régime non-stationnaire (m^2/s)

J : Flux des ions chlorure ($\text{mol/m}^2 \text{ s}$)

F : Constante de Faraday ($96480 \text{ J}/(\text{V}\cdot\text{mol})$)

E : Champ électrique mesuré (V/m)

ΔE : Différence de potentiel aux bornes du corps d'épreuve (V)

L : Epaisseur de l'échantillon (m)

R : Constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$)

T : Température absolue ($293,15 \pm 2 \text{ K}$)

X_d : Profondeur moyenne de pénétration des ions chlorure mesurée (mm)

Δt : Durée de l'essai (s)

ε : Retrait de séchage (mm/m)

K_A : La perméabilité apparente (m^2)

A : Surface de la section transversale (m^2)

Q : Débit de gaz (m^3/s)

μ : Coefficient de viscosité ($1,78 \cdot 10^{-5}$ Pa.s pour l'azote gazeux à 20 °C)

P_i : Pression absolue appliquée (Pa)

P_{atm} : Pression atmosphérique (Pa)

β : Coefficient de Klinkenberg (Pa)

K_v : Perméabilité intrinsèque (m^2)

Introduction générale

Le secteur du bâtiment est le plus grand consommateur d'énergie au monde, représentant 40 % de la consommation finale d'énergie et 30 % des émissions de GES [1]. La plupart des impacts environnementaux de ce secteur sont liés à la phase de fabrication des matériaux tels que le ciment Portland et à la phase d'exploitation du bâtiment pour assurer un confort thermique souhaité en saison chaude et froide. Pour cela, il convient de mettre en place une stratégie globale intégrant plusieurs éléments, tels que les économies d'énergie et l'utilisation de matériaux de construction ayant un impact réduit sur l'environnement.

L'incorporation des matériaux à changement de phase microcapsulés (MCPM) dans le géopolymère peut être une solution pour diminuer les impacts environnementaux sur les deux phases du cycle de vie du bâtiment (phase de fabrication du ciment Portland et phase d'exploitation du bâtiment). Les MCPM stockent à une température constante (température ambiante proche du confort humain) une grande quantité d'énergie sous forme de chaleur latente pendant leur changement de phase (solide-liquide), ce qui empêche le flux de chaleur de pénétrer dans le bâtiment pendant les heures de pointe. Cette quantité de chaleur est stockée pendant la journée et libérée la nuit. Cette technologie assure le confort thermique souhaité et réduit les besoins en climatisation et en chauffage, ainsi que les émissions de CO₂ liées à la consommation d'énergie dans le bâtiment. D'autre part, le géopolymère est le résultat de l'activation de matériaux aluminosilicates par des solutions alcalines. Les matériaux aluminosilicates sont des déchets industriels, des sous-produits ou des types d'argiles tels que le laitier granulé de haut fourneau, le métakaolin, les cendres volantes, la boue rouge, etc. L'utilisation de ces matériaux pour remplacer le ciment Portland permettra de réduire les émissions de CO₂ et les déchets causés par les industries, contribuant ainsi à réduire l'impact sur l'environnement. Les émissions de CO₂ causées par la production de géopolymère sont

Introduction générale

réduites d'environ 70 à 80 % par rapport à la production du ciment. De plus, le géopolymère présente plusieurs avantages par rapport aux matériaux traditionnels à base de ciment, tels qu'une résistance mécanique initiale plus élevée, une grande résistance au feu, un temps de durcissement plus court, une plus grande résistance aux attaques acides.

En revanche, à ce jour, et sur la base de toutes les recherches actuelles, la plupart des études montrent que malgré que le MCPM améliore la capacité thermique de la matrice étudiée, il provoque un effet négatif sur les performances mécaniques, physiques et de conductivité thermique de la matrice cimentaire et/ou de géopolymère. En outre, il existe encore peu d'études sur les effets du MCPM sur la durabilité des géopolymères, et en particulier sur la pénétration des ions chlorure de sodium. En effet, la dégradation des armatures en béton par les ions de chlorures de sodium est le facteur le plus largement évalué dans la durabilité du béton. Ils provoquent la corrosion des armatures du béton après leur dépassivation, ce qui entraîne une réduction de la capacité portante du béton et une détérioration potentielle de la structure.

Cependant, les formulations qui ont été proposées dans la littérature de la combinaison géopolymère-MCPM utilisent souvent un seul précurseur solide tel que le laitier, le métakaolin ou les cendres volantes. Ces dernières années, des chercheurs ont montré qu'une combinaison binaire de deux précurseurs solides comme le laitier/métakaolin peut présenter des avantages par rapport à l'activation d'un seul précurseur solide, tel que l'accélération de la réaction de condensation (donc le durcissement), une amélioration significative de la résistance mécanique et une amélioration de la durabilité du géopolymère. Cette dernière résulte de la coexistence du gel CASH et du gel NASH. En effet, le gel CASH provient de l'activation du laitier tandis que le gel NASH provient de l'activation du métakaolin.

Le premier objectif du travail de recherche de cette thèse est d'optimiser une formulation du géopolymère MCPM à base de laitier et de métakaolin en utilisant la coexistence du gel CASH et du gel NASH afin de surmonter les effets négatifs de l'incorporation du MCPM dans la

Introduction générale

matrice géopolymère. En parallèle, un second objectif est d'étudier l'effet de l'incorporation du MCPM sur les propriétés de transfert (durabilité) du géopolymère.

Le manuscrit de cette thèse est organisé en 6 chapitres qui répondent à ces objectifs.

Le chapitre 1 présente le contexte environnemental général lié aux émissions de CO₂, ainsi que le contexte industriel du secteur du bâtiment, qui est divisé en deux phases, notamment la phase de fabrication des matériaux de construction et la phase de l'utilisation du bâtiment.

Le chapitre 2 présente un état de l'art qui est divisé en deux parties :

La première partie est consacrée à l'utilisation des géopolymères dans le domaine de la construction, tandis que la seconde partie traite de l'utilisation des matériaux à changement de phase. Un résumé des connaissances sur l'histoire, la définition, la terminologie, les différents matériaux constitutifs et le processus de géopolymérisation des géopolymères est réalisé dans cette partie. De plus, un état de l'art détaille l'avantage de l'utilisation de la coexistence du gel CASH et NASH d'un système géopolymère binaire sur les propriétés à l'état frais et durci, et en particulier sur les propriétés de transfert du géopolymère. Une comparaison de l'impact environnemental des géopolymères par rapport au ciment Portland et des différentes applications dans le domaine de la construction des géopolymères sont présentées à la fin de cette partie.

La deuxième partie de ce chapitre aborde le concept de stockage d'énergie thermique, les avantages de l'utilisation des matériaux à changement de phase et leur méthode d'incorporation. Pour conclure cette partie, des travaux antérieurs ont été présentés sur l'incorporation de MCPM dans les matériaux cimentaires et les géopolymères.

Le chapitre 3 présente la pertinence du sujet et introduit la problématique et les objectifs de la thèse.

Introduction générale

Le chapitre 4 présente le programme expérimental suivi au cours de cette thèse, les matériaux utilisés et les différentes méthodes de caractérisation réalisées.

Le chapitre 5 présente les résultats de la caractérisation de la microstructure, des propriétés physiques, mécaniques et thermiques des mortiers étudiés.

Le chapitre 6 présente les résultats des propriétés de transfert étudiées dans cette thèse. En particulier, l'effet de l'incorporation du MCPM sur la structure des pores, l'absorption capillaire de l'eau, la résistivité électrique, les propriétés d'équilibre et de transport du chlorure de sodium, le retrait de séchage et la perméabilité au gaz des mortiers étudiés.

Le manuscrit se termine par une conclusion générale récapitulant les principaux résultats obtenus et quelques perspectives pour la suite de la thèse.

Chapitre 1 : Contexte des travaux

1.1 Introduction

Le chapitre 1 présente d'abord le contexte environnemental global lié aux émissions de CO₂. Un bref rappel du contexte industriel du secteur du bâtiment est effectué. Ce contexte fera l'objet de deux phases en raison de leur importante empreinte environnementale, à savoir la phase de fabrication des matériaux de construction et la phase d'exploitation du bâtiment. Ce chapitre se limite à la présentation de solutions alternatives telles que l'utilisation de géopolymères et de matériaux à changement de phase pour répondre à ce contexte.

1.2 Contexte général

En 2019, les émissions de gaz à effet de serre (GES) dues aux activités humaines ont atteint 59,1 milliards de tonnes de CO₂ (Gt CO₂ e q). Ces émissions ont augmenté de 68 % entre 1990 et 2019 (soit 15,3 Gt CO₂). En effet, les trois quarts de ces émissions proviennent du dioxyde de carbone (CO₂), contre un quart pour les autres GES. Les rejets de dioxyde de carbone contribuent à accroître le taux de réchauffement de la planète, ce qui provoque le changement climatique, la dégradation de l'environnement et menace notre avenir [2].

L'édition 2020 du Commissaire général au développement durable (chiffres clés du climat) présente sur la figure 1 l'augmentation de la température moyenne de l'air à la surface de la terre avec un taux d'augmentation très important entre 1850 et 2019. Elle souligne que les cinq dernières années ont été les plus chaudes de l'histoire des données de température [3].

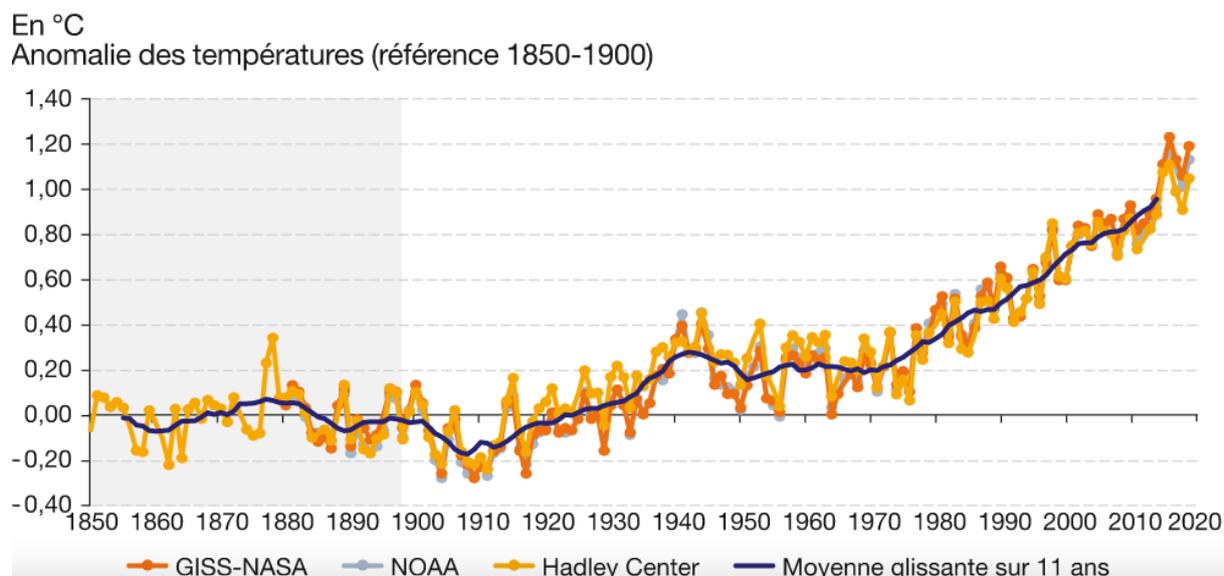


Figure 1. Taux de croissance moyen de la température terrestre entre 1850 et 2019 [3].

L'élévation du niveau de la mer est également l'un des problèmes majeurs qui menacent notre planète, il a été cité dans la même édition du Commissaire général au développement durable que le niveau moyen de la mer s'était élevé de $1,7 \text{ mm} \pm 0,3/\text{an}$ dans la période 1901- 2010 [3]. L'augmentation du niveau de la mer s'explique par la fonte de la glace sous l'effet de l'augmentation de la température de surface de l'océan.

Le dernier rapport du GIEC (Groupe Intergouvernemental d'Experts sur l'évolution du Climat) indique que les émissions de GES continuent d'augmenter, donc si nous n'avons pas accès à des solutions pour réduire ces émissions, nous aurons atteint un réchauffement climatique de $1,5^\circ\text{C}$ dans vingt ans ; $1,5^\circ\text{C}$ est le chiffre que la communauté internationale a prévu pour l'année 2100 [4].

La consommation d'énergie augmente chaque année avec l'augmentation de la population, selon les Nations Unies, la population mondiale a dépassé les 7,6 milliards d'habitants et il est prévu qu'elle atteigne 9,8 milliards dans les années 2050 [5]. Le nombre de ressources que nous utilisons chaque année est supérieur à celui que la planète est capable de produire [6]. L'expansion démographique ne fait qu'accélérer cette tendance, à savoir que l'humanité vit à crédit. L'humanité est sur le point de connaître une perturbation de son progrès en raison de la crise écologique provoquée par la surutilisation, la surconsommation et la pollution de notre environnement.

Les besoins des générations actuelles et futures ne sont donc pas limités par la disponibilité des ressources naturelles, mais plutôt par l'état des méthodes utilisées pour les exploiter. Il n'est donc pas nécessaire d'insister sur la capacité finie de la planète à répondre aux besoins, mais plutôt de se concentrer sur la capacité du progrès technologique [7].

Selon ce raisonnement, les besoins des générations actuelles et futures pourraient être satisfaits par le développement rapide de nouvelles technologies. Par conséquent, la diffusion de l'idée de développement durable encourage la création de technologies environnementales avancées. Ceci constitue le contexte général dans lequel s'inscrit cette thèse de doctorat.

1.3 Contexte industriel

Afin de lutter contre les problèmes environnementaux et protéger les ressources naturelles, il faut trouver des solutions pour réduire les émissions de CO₂. En effet, une stratégie clé pour tenter de limiter les effets de ce problème à moyen et long terme est le développement durable et la mise en œuvre d'une législation efficace.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du secteur de la construction des bâtiments qui représente 40 % de la consommation d'énergie dans le monde et 30 % des émissions de GES [1]. Ce secteur est identifié comme le secteur le plus consommateur, devant le transport, l'industrie, etc [1]. Des recherches soulignent que la consommation d'énergie liée à ce secteur continuera à augmenter de 50 % jusqu'à 2030 [8].

La plupart des impacts environnementaux de ce secteur sont liés aux trois phases du cycle de vie du bâtiment : la fabrication des matériaux de construction, l'exploitation du bâtiment (phase d'utilisation) et la fin de vie [9].

Nous nous concentrons dans cette thèse sur les deux premières phases à cause de leur empreinte carbonique élevée : la fabrication des matériaux de construction et l'exploitation du bâtiment.

1.3.1 Phase de fabrication des matériaux de construction

L'industrie du bâtiment englobe toutes les industries qui fabriquent les matériaux de construction tels que le béton, les métaux, le plastique et le polymère, etc.

Chapitre 1 : Contexte des travaux

Nous détaillerons les impacts de l'industrie du béton et plus particulièrement l'industrie cimentière, en raison de son importante empreinte carbone élevée par rapport aux autres matériaux de construction.

Le ciment ou le béton sont considérés comme l'un des matériaux de construction les plus utilisés dans le monde. Environ 5 % des émissions anthropiques de CO₂ et 14 % de la consommation énergétique mondiale totale du secteur industriel sont attribués à la fabrication du ciment pour produire le béton [10]. En 2016, la production mondiale de ciment s'est élevée à 4,2 milliards de tonnes, dont 57 % proviennent de la production en Chine [11]. Les données du tableau 1 démontrent l'importance mondiale du secteur du ciment.

Tableau 1. Quantité de ciment produite dans le monde en 2016 [11].

Pays	Production de ciment (en million tonnes)
Chine	2410
Inde	290
Etats-Unis	85,9
Turquie	77
Vietnam	70
Indonésie	63
Arabie Saoudite	61
Brésil	60
Russie	56
Japon	56
Corée du sud	55
Egypte	55
Iran	53
Reste du monde	810
Total	4200

En général, une tonne de ciment Portland fabriquée entraîne le rejet d'une tonne de CO₂ dans l'atmosphère [12]. Cette énorme émission de CO₂ est due à un certain nombre de facteurs,

notamment l'énergie nécessaire au processus de production et la calcination nécessaire du calcaire à une température de 1450°C [12]. Notons que le calcaire représente 80 % des constituants du ciment alors que le reste étant de l'argile et du gypse.

Il est donc essentiel de choisir des matériaux de construction à faible impact environnemental et dont la fabrication ou l'extraction ne nécessite pas beaucoup d'énergie.

Des chercheurs ont commencé à étudier d'autres matériaux plus respectueux de l'environnement. Il a été suggéré que l'ajout de certaines additions au ciment peut réduire le besoin en ciment et donc minimiser les émissions associées [13]. En général, ces ajouts cimentaires sont les cendres volantes, le laitier granulé de haut fourneau et la fumée de silice. L'utilisation de ces ajouts réduit la quantité de déchets produits. Selon une estimation, le ciment mélangé à ces additifs pourrait réduire les émissions de CO₂ d'environ 13 à 22 % [14].

Cependant, il existe un autre type de liant, appelé géopolymère, qui a été introduit pour remplacer totalement le ciment. Le liant géopolymère est décrit comme un matériau inorganique riche en silicium (Si) et en aluminium (Al) provenant de l'activation de déchets industriels, de sous-produits ou de certains types d'argiles tels que les cendres volantes, le laitier de haut fourneau et le métakaolin, etc [15]. Les solutions d'activation courantes sont un mélange d'une source de solution alcaline forte, comme l'hydroxyde de sodium ou l'hydroxyde de potassium. Des chercheurs ont montré que la réduction des émissions de CO₂ du géopolymère par rapport au ciment est estimée entre 70 et 80 % [16], [17].

L'utilisation de géopolymère sera donc adoptée dans le cadre de cette thèse afin de développer un nouveau matériau avec des émissions de CO₂ plus faibles par rapport aux matériaux traditionnels utilisés.

1.3.2 Phase d'exploitation du bâtiment

Pendant la phase de l'exploitation du bâtiment, celui-ci a besoin d'énergie pour l'éclairage, le chauffage, la climatisation et la production d'eau chaude sanitaire. 80 % des émissions de GES tout au long du cycle de vie du bâtiment sont liées à cette phase d'utilisation lorsque l'électricité est utilisée pour les besoins du bâtiment [1]. La plupart de l'énergie consommée pendant cette phase est réservée au confort thermique, comme le chauffage en hiver et la climatisation en été. La question de l'efficacité énergétique est une préoccupation majeure dans les stratégies

Chapitre 1 : Contexte des travaux

énergétiques de nombreux pays comme dans le cas en France. En effet, le secteur du bâtiment représente 44 % de la consommation d'énergie en France, dépassant largement le secteur des transports (31,3 %) et génère plus de 123 millions de tonnes de CO₂ par an [18]. De nouvelles contraintes politiques ont été mises en place pour répondre à cette problématique afin d'améliorer les performances thermiques des bâtiments et d'assurer un meilleur contrôle et une rationalisation de la consommation d'énergie dans cette industrie.

Les émissions mondiales de gaz à effet de serre doivent être réduites de moitié avant 2050, selon la communauté mondiale [18]. D'ailleurs, le gouvernement français a mis en place des normes, des labels et des réglementations en plus des nombreuses règles thermiques qui répondent aux enjeux du Grenelle de l'environnement (la réglementation thermique RT 2005, 2012 et 2020).

Le secteur du bâtiment est censé atteindre un certain nombre d'objectifs élevés dans le cadre des lois n° 2015-992 du 17 août 2015 relatives à la transition énergétique pour la croissance verte. Ces lois visent à atteindre le niveau de basse consommation d'énergie pour toutes les structures françaises d'ici 2050. Depuis 2017, 500 000 améliorations énergétiques par an ont été réalisées pour y parvenir [18].

Augmenter l'efficacité énergétique d'un bâtiment peut être un véritable défi. L'utilisation de matériaux de construction conventionnels est parfois inadaptée aux besoins pour permettre l'émergence d'une voie autonome vers les futures structures que nous souhaitons moins énergivores et plus conviviales pour l'homme et son environnement. Différentes approches ont été explorées, comme l'utilisation de matériaux intelligents pour les enveloppes légères de bâtiments. Grâce à l'utilisation de la chaleur latente, ces matériaux ont la capacité de stocker de l'énergie, qu'ils peuvent ensuite restituer lors des changements de phase. Ces matériaux sont appelés matériaux à changement de phase. Ils permettent également à la structure d'un bâtiment d'avoir une plus grande inertie thermique et favorisent un meilleur confort thermique des occupants [19].

Dans ce contexte, notre travail vise à utiliser ces matériaux avec le géopolymère pour produire un nouveau matériau qui peut répondre aux problèmes liés à la consommation d'énergie dans les bâtiments et à l'utilisation du ciment dans le béton.

1.4 Synthèse

Il ressort clairement de toutes les informations rapportées dans les paragraphes précédents que le secteur du bâtiment représente une industrie à forte intensité énergétique. Il s'agit d'une industrie responsable de la production d'une grande quantité d'émissions de CO₂ qui menacent la poursuite de la vie sur la planète.

Il a été mentionné que l'origine de cette grande quantité des émissions de CO₂ est causée pendant la phase d'utilisation du bâtiment pour améliorer le confort thermique et la phase de fabrication du ciment pour produire du béton.

Cependant, l'utilisation d'autres solutions alternatives développées récemment comme l'utilisation de matériaux à changement de phase et de géopolymères peut être une solution pour limiter l'influence négative du secteur du bâtiment sur l'environnement. Cette solution incontournable s'intègre dans le domaine de l'éco-construction et de la construction durable, qui utilise des matériaux ayant un faible impact environnemental et ne nécessitant pas beaucoup d'énergie pour être produits ou extraits. Dans le prochain chapitre, nous présenterons un état de l'art sur les deux solutions proposées ci-dessous.

Chapitre 2 : Etat de l'art sur les géopolymères et les matériaux à changement de phase

2.1 Introduction

La première partie de ce chapitre présente une description générale des géopolymères, notamment son histoire, sa définition, sa terminologie, ses différents matériaux constitutifs et le processus de géopolymérisation. De plus, une revue des études précédentes sur l'avantage d'utiliser la coexistence des gels CASH et NASH sur la performance du géopolymère à l'état frais et durci est discutée. Enfin, les propriétés de transfert du géopolymère et en particulier la diffusion des ions chlorure de sodium sont abordées dans cette partie.

La deuxième partie présente des notions sur le stockage de l'énergie thermique, une définition des matériaux à changement de phase avec ses différentes catégories et les différentes méthodes de leur incorporation dans les matériaux de construction. Ce chapitre conclut les avantages de l'utilisation des matériaux à changement de phase sur les performances thermiques des matrices à base de ciment Portland et des matrices à base de géopolymères.

2.2 Utilisation de géopolymères

2.2.1 Définition et historique

Le géopolymère est identifié comme un matériau amorphe d'aluminosilicate (silicium et aluminium) activé par des solutions alcalines telles que l'hydroxyde de sodium ou le potassium. Il représente une large gamme de matériaux caractérisés par des réseaux de molécules inorganiques [20]. Le géopolymère a été inventé en 1979 par le chimiste français Joseph Davidovits en réponse à un incendie survenu en France entre 1970 et 1973 au collège Edward-Pailleron à Paris. Cet incendie avait été causé par des matériaux polyester inflammables. À la

suite de cet accident, Davidovits a décidé de trouver un moyen de remplacer les plastiques inflammables par des alternatives ininflammables. Au cours de son enquête, il a découvert qu'il existe une réaction chimique minérale appelée polymères minéraux. Ces derniers sont similaires aux polymères inorganiques. Le nom de géopolymère est donc apparu en 1979 pour être identifié comme des polymères inorganiques [20].

Le géopolymère possède une grande performance mécanique et durcit rapidement à une température ambiante. Une résistance en compression a été observée par Davidovits de 20 MPa après seulement 24 heures à une température de 20°C et des résistances d'environ 70 et 100 MPa après 28 jours [15]. D'autre part, le géopolymère est capable de résister au feu, à la chaleur et aux attaques agressives (acides ou atmosphériques) pendant plusieurs années [16].

2.2.2 Terminologie et nomenclature des géopolymères

Le géopolymère est un polymère inorganique qui se comporte de manière similaire aux matériaux minéraux naturels comme les zéolites, à l'exception de sa microstructure, qui est amorphe alors que la microstructure des zéolites est cristalline.

La réaction chimique du géopolymère est une réaction exothermique entre des matériaux aluminosilicates et des activateurs alcalins (KOH, NaOH... sous forme de solution aqueuse) afin de former des liaisons polymères Si-O-Al.

Les géopolymères sont sous le terme de poly(sialate) qui est une abréviation de solico-oxo-aluminate et qui sont constitués de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 . Ces tétraèdres sont reliés entre eux par des atomes d'oxygène (figure 2).

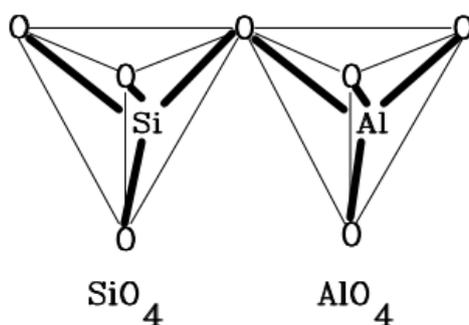


Figure 2. Tétraèdres SiO_4 et AlO_4 [15].

La formule empirique des polysialates est :



Où M est le cation alcalin, n le degré de polymérisation et z est le rapport molaire Si/Al et peut être égal à 1, 2 ou 3, w est la quantité d'eau dans le matériau.

La présence de l'aluminium dans les milieux habituellement occupés par le silicium (figure 2) entraîne un déséquilibre de charge compensé par les cations M^+ (Na^+ ou K^+), ce qui est indispensable pour assurer la neutralité de la matrice.

La figure 3 montre quelques enchaînements d'occupation des sites tétraédriques et une notation basée sur le rapport molaire Si/Al. La valeur de ce rapport influence à la fois la structure des géopolymères et leurs propriétés physico-chimiques. Davidovits classifie la forme polymère de Si-O-Al en trois classes qui varient en fonction de z et qui sont comme suit :

- (i) Si/ Al = 1 nommé le Poly Sialate (PS)
- (ii) Si/ Al = 2 nommé le Poly Sialate Siloxo (PSS)
- (iii) Si/ Al = 3 nommé le Poly Sialate DiSiloxo (PSDS)

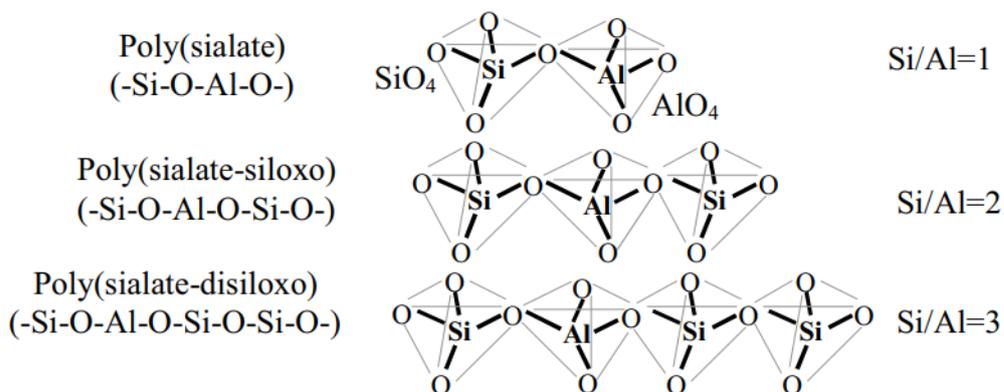


Figure 3. Classe des différents géopolymères en fonction du rapport molaire Si/Al [15].

2.2.3 Matériaux constitutifs des géopolymères

Les géopolymères peuvent être obtenus par activation alcaline d'un aluminosilicate (matériau ayant une teneur élevée en SiO_2 et d' Al_2O_3) inorganique solide. Ils ont la possibilité d'être formulés à partir d'une large gamme de minéraux tels que les cendres volantes [21], [22], le laitier de haut fourneau, le métakaolin ou d'autres minéraux naturels [23]. La figure 4 illustre les différents matériaux qui peuvent constituer des précurseurs pour la synthèse des géopolymères [24]. Avec cette diversité de matériaux, le terme géopolymère inclut toutes les réactions chimiques entre un solide riche en aluminosilicates et les solutions alcalines pour produire le gel géopolymère.

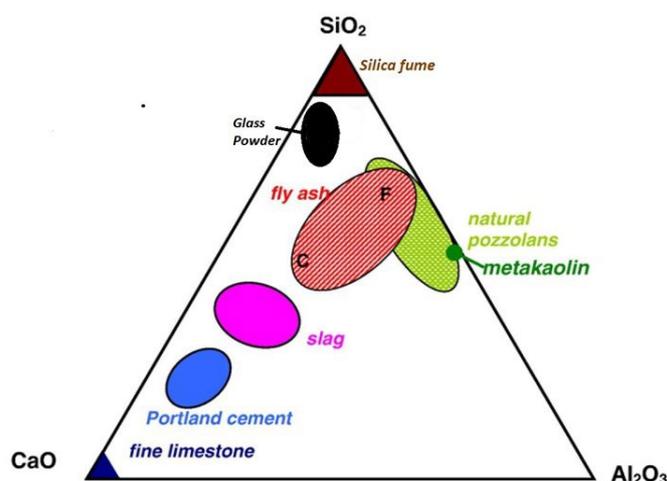


Figure 4. Diagramme ternaire CaO-Al₂O₃-SiO₂ des matières premières de géopolymère et d'autres liants traditionnels [24].

2.2.3.1 Matériaux primaires

a. Cendres volantes

Les cendres volantes (FA) sont obtenues par précipitation électrostatique ou mécanique de particules de poussière provenant de gaz de combustion du charbon dans les chaudières industrielles. La composition chimique est principalement composée de silicate (SiO_2), d'alumine (Al_2O_3), d'oxyde calcium (CaO) et d'oxyde fer (Fe_2O_3) [25].

Il existe deux classes de cendres volantes selon la norme ASTM C618 (classe F et classe C). Ces classes sont distinguées en fonction de leur composition chimique. Les cendres volantes de classe C possèdent une forte teneur en calcium, tandis que les cendres volantes de classe F à faible teneur en calcium sont considérées comme une source pouzzolanique, elles sont également riches en silice (SiO_2) et en alumine (Al_2O_3) [26].

Pour la formulation de géopolymères, les cendres volantes de classe F sont les plus favorisées en raison de leur pourcentage élevé en silice (SiO_2) et en alumine (Al_2O_3).

b. Laitier de haut fourneau

Le laitier granulé de haut fourneau est un type de laitier métallurgique. Il s'agit d'un sous-produit de la fabrication de l'acier à partir duquel il est obtenu par refroidissement rapide (trempe) d'une partie des scories fondues provenant de la fusion du minerai de fer dans le haut fourneau (figure 5). Ses principaux composants sont la silice (SiO_2), l'alumine (Al_2O_3) et l'oxyde de calcium (CaO). Les réactions du laitier de haut fourneau activé sont similaires à celles du ciment Portland [27].

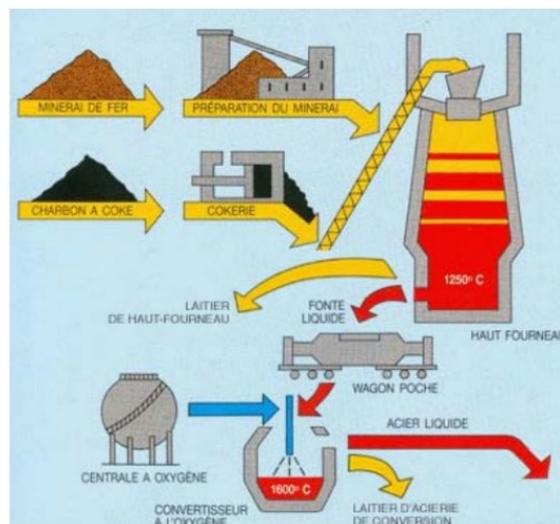


Figure 5. Fabrication de fonte et récupération de laitier de haut fourneau [28].

Il existe différents types de laitier, en particulier le laitier de haut fourneau cristallisé, le laitier expansé et le laitier granulé, dont la production dépend de la méthode utilisée [29].

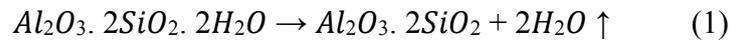
- Le laitier cristallisé : dans ce cas, le laitier est obtenu par un refroidissement lent qui donne une roche dure, dense et chimiquement stable. Ce produit est utilisé pour diverses applications telles que la constitution de remblais, le ballast ferroviaire, la stabilisation des ballasts, la stabilisation des chaussées et la formulation de bétons et d'enrobés sous forme de granulats.
- Laitier expansé : ce laitier est produit par un traitement mécanique et des quantités relativement faibles d'eau de refroidissement pour former un matériau léger. Il est employé pour la fabrication de blocs de construction légers et de briques, de même que pour l'isolation et la formulation de béton léger.
- Laitier granulé : celui-ci est le résultat d'un refroidissement brutal du laitier en fusion à l'aide de jets d'eau à haute pression, ce qui leur donne une structure vitreuse. En effet, ce type de laitier est principalement utilisé dans la fabrication de ciments. Ce laitier est aussi utilisé pour la fabrication de mortiers et bétons en remplacement direct du ciment Portland. Ce type de laitier est généralement utilisé pour produire du géopolymère [30].

Dans le secteur de la construction, l'utilisation des laitiers apporte une réponse écologique et économique très intéressante. En effet, pour chaque tonne de fonte produite, 200 à 400 kg de laitier sont générés. De plus, la production d'une tonne de laitier moulu 'Ecocem' en France émet en moyenne 16 kg de CO₂, soit 45 fois moins qu'une tonne de ciment traditionnel [31].

c. Métakaolin

Le recours aux argiles calcinées est connu depuis l'époque romaine. Le métakaolin est obtenu à partir d'argile kaolinique de haute pureté par calcination à des températures comprises entre 650 et 800°C. Le kaolin est un matériau qui peut être extrait à partir de gisements naturels, ou obtenu en tant que composant de résidus miniers ou de déchets de l'industrie papetière. Par ailleurs, il est disponible dans le monde entier [32].

La calcination est un processus endothermique au cours duquel la kaolinite est soumise à une grande quantité de chaleur pour éliminer les ions hydroxyles et déformer le réseau de liaisons [33]. En effet le processus de cette dernière est un facteur important pour la production de matériaux pouzzolaniques hautement réactifs. L'eau est extraite de l'argile kaolinite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et la structure du matériau s'effondre, résultant en un aluminosilicate amorphe ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) appelé métakaolin. Le processus porte le nom de déshydroxylation, et peut être décrit par l'équation 1 [34] :



Le métakaolin représente une excellente source d'alumine et de silice. Il a une grande réactivité au contact des solutions alcalines par rapport à d'autres matériaux aluminosilicates, ce qui accélère et améliore le processus de géopolymérisation [35]. Parallèlement à son utilisation pour la fabrication de géopolymères, il est principalement utilisé comme additif au ciment Portland et du béton en raison de sa forte teneur en silice et en alumine sous une forme active, qui interagit avec le $Ca(OH)_2$ en présence d'eau et permet d'améliorer les propriétés du béton [33].

2.2.3.2 Solutions d'activation

Les activateurs alcalins constituent le deuxième composant indispensable pour la synthèse des géopolymères. En effet, le type de solution alcaline joue un rôle très important dans la synthèse des géopolymères. Le mélange d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ou de potassium avec du silicate de sodium ou de potassium est la solution alcaline la plus couramment utilisée pour la préparation des matériaux à base de géopolymère. Davidovits et al. [36] ont souligné que la réaction de géopolymérisation est accélérée par la présence d'une solution alcaline contenant à la fois du silicate de sodium et/ou de potassium et une solution d'hydroxyde alcalin par rapport à celle contenant uniquement de l'hydroxyde alcalin.

Cependant, Xu et van Deventer [37] ont également démontré que la présence de silicate de sodium (Na_2SiO_3) dans la solution alcaline améliore la formation de précurseurs de géopolymères lors du contact entre les aluminosilicates et la solution. De même, Fernández Jimenez et al. [38] ont démontré qu'une amélioration significative de la résistance mécanique a été obtenue lorsque la solution alcaline contenait du silicate de sodium par rapport à l'utilisation de l'hydroxyde alcalin comme seul produit de base. En effet, ceci est attribué à l'augmentation de la densité de la pâte due à la présence de silice soluble dans la solution alcaline [38].

D'autre part, l'utilisation de l'hydroxyde de sodium (NaOH) a montré une efficacité à produire une meilleure dissolution de l'aluminosilicate que celle de l'hydroxyde de potassium [39], [40]. Abdul Brahim et al. [40] ont conclu que la résistance en compression la plus élevée (65,28

MPa) a été obtenue en utilisant le NaOH alors que la résistance obtenue avec KOH n'était que de 28,73 MPa.

2.2.4 Processus de géopolymérisation

A ce jour, les mécanismes de la géopolymérisation ne sont toujours pas compris ; ceci est dû à la rapidité de la réaction entre les aluminosilicates et la solution d'activation. Dans les années 1950, Glukhovsky a été le premier à suggérer un mécanisme général pour l'activation alcaline des matériaux contenant principalement de la silice et de l'alumine réactive [41]. Dans son modèle, le processus est divisé en trois étapes : (a) destruction-coagulation ; (b) coagulation-condensation ; et (c) condensation-cristallisation. Différents auteurs ont récemment étendu les théories de Glukhovsky pour décrire l'ensemble du processus de géopolymérisation [17], [42], ce qui a conduit Duxson et al. [16] à proposer un mécanisme de réaction de géopolymérisation beaucoup plus simple. Les principaux processus qui se produisent lors de la transformation d'une source d'aluminosilicate solide en un aluminosilicate alcalin synthétique sont décrits dans ce mécanisme réactionnel (Figure 6).

Xu et al. [37] ont divisé ce modèle en trois étapes de réaction simultanées et partiellement réversibles :

- La dissolution de la source d'aluminosilicate pour former des précurseurs réactifs $\text{Si}(\text{OH})_4$ et $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.
- Restructuration et réarrangement des précurseurs des aluminosilicates vers un état plus stable.
- Gélification/Polycondensation : polymérisation et précipitation du système, c'est-à-dire la condensation de mono-silicates et de mono-aluminates pour former Si-O-Si et Si-O-Al.

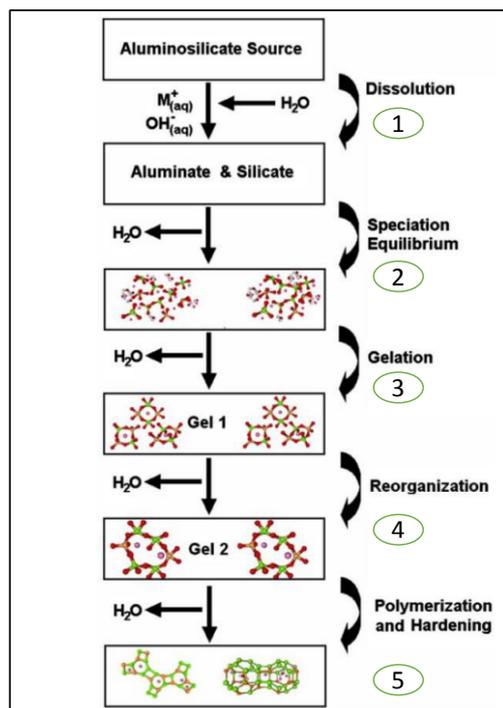


Figure 6. Mécanisme de réaction simplifié pour la géopolymérisation selon Duxson et al. [16].

2.2.5 Elaboration d'une formulation de géopolymère à base d'un mélange binaire

La conception du géopolymère est classée en fonction du nombre de matériaux primaires utilisés. Parathi et al. [43] ont classé cette dernière sous la forme de trois classes : unaire, binaire et ternaire.

Le géopolymère unaire est conçu à partir d'un seul matériau aluminosilicate tandis que le géopolymère binaire peut être obtenu en combinant deux matériaux aluminosilicates.

Enfin, le géopolymère ternaire peut être ensuite développé en combinant trois matériaux d'aluminosilicates [43].

Le géopolymère unaire est composé d'un seul gel tel que le NASH (aluminosilicate de sodium hydraté) ou le gel CASH (silicate de calcium- aluminium hydraté). Le gel NASH est l'origine de l'activation de métakaolin ou des cendres volantes (classe F) [44], ce gel est le résultat de la réaction chimique des composants suivants entre eux: $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. D'autre part, le gel CASH peut être formé par la réaction chimique des composants suivants entre eux : $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ [45]–[47]. Le gel CASH est formé de l'activation du laitier de haut fourneau [35] ou/et des cendres volantes (classe C) qui sont riche en calcium, silice et alumine.

Ces dernières années, plusieurs chercheurs ont montré qu'il est possible d'avoir dans une seule matrice de géopolymère la coexistence de gel NASH et CASH, ce qui donne un gel stable appelé CNASH [35], [45]–[47]. Le gel CASH est plus dense et possède une capacité de remplissage des pores par rapport au gel NASH [48], [49], donc une matrice qui a un grand pourcentage en laitier a montré des performances mécaniques élevées [50].

Cependant pour faire coexister le gel CASH avec le gel NASH dans une seule matrice, un petit pourcentage des cendres volantes ou du métakaolin doit être utilisé. En effet, l'utilisation des cendres volantes nécessite un traitement thermique élevé qui s'avère coûteux en termes de consommation d'énergie contrairement au métakaolin qui peut être produit à une température ambiante (environ 20 °C). Nous soulignons également que l'utilisation du laitier de haut fourneau activé en tant que principal matériau de base dans une matrice (100 % laitier) accélère le temps de prise, car il s'agit de matériaux qui ont un temps de prise très court [51], ce qui rend leur utilisation un peu difficile dans le cas réel de la construction de bâtiments.

Cependant, l'utilisation de laitier de haut fourneau riche en calcium avec l'inclusion d'une petite quantité de métakaolin (MK) riche en silice (SiO_2) et en alumine (Al_2O_3) contribue à une meilleure ouvrabilité, un temps de prise amélioré et une structure binaire principalement composée de gels coexistants mentionnés ci-dessus. Cette coexistence des gels, une fois obtenue, améliore les performances mécaniques et la durabilité du géopolymère [35].

La figure 7 montre un exemple des compositions de gels qui ont été observées par microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) dans une matrice qui contient le laitier de haut fourneau et des cendres volantes.

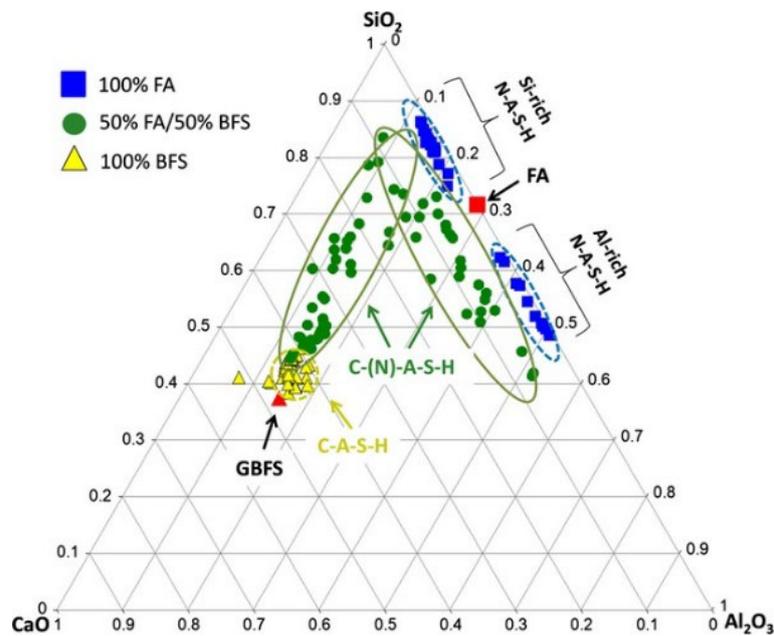


Figure 7. Différents gels observés par le MEB et EDS dans une matrice à base des cendres volantes et de laitier de haut fourneau [52].

2.2.6 Propriétés du géopolymère à l'état frais

2.2.6.1 Chaleur d'hydratation

La chaleur d'hydratation des matériaux à base de ciment se déclenche lors du premier contact de l'eau avec le ciment. Elle comprend toutes les réactions chimiques qui se sont produites au cours de ce processus. Il est important de mesurer la quantité de cette chaleur car l'hydratation du ciment provoque une réaction exothermique, ce qui génère une élévation de température lors de la construction de structures massives. Il en résulte des contraintes thermiques et mécaniques lorsque la température baisse, ce qui favorise la formation de fissures dans la structure elle-même. La durabilité à long terme de celle-ci est contrôlée généralement par la présence des fissures et des pores connectés ce qui facilite la pénétration d'éléments agressifs provenant de l'extérieur, tels que les chlorures ou les sulfates [53]. Il existe des paramètres de formulation qui contrôlent la chaleur d'hydratation dégagée pendant l'hydratation des matériaux à base de ciment, tels que le choix du type de ciment, le dosage du ciment et l'ajout d'autres additifs qui ont une faible chaleur d'hydratation [53].

Par ailleurs, Burciaga-Díaz et al. [54] ont souligné que l'hydratation d'un géopolymère basé sur un mélange binaire (laitier et MK) a montré un dégagement de chaleur totale plus faible comparé à celui des matériaux à base de ciment respectivement. Sun et al. [55] ont comparé les mesures de la chaleur d'hydratation des différents géopolymères produits avec les cendres volantes, métakaolin et le laitier en étudiant l'effet de trois concentrations de NaOH 6, 9 et 12 mol/l.

La figure 8 (a, c et e) montre la présence d'un pic exothermique (1^{er} pic) qui apparaît au moment où la solution d'activation est mélangée avec le matériau aluminosilicate. Généralement, ce pic est considéré comme le mouillage et la dissolution de précurseur solide. Il est similaire au pic observé dans les matériaux à base de ciment [55].

L'activation des cendres volantes (Figure 8.a) a montré la présence d'un pic de sel exothermique même avec une concentration accrue d'activateur ou un temps de réaction prolongé, contrairement à l'activation de MK et du laitier (Figure 8.c et Figure 8.e). En effet, la formation du gel géopolymère génère des pics de chaleur notables après la période de dissolution [56], [57] ce qui montre qu'il y a un manque de dissolution des précurseurs des cendres volantes selon Sun et al. [55]. Ceci est confirmé par plusieurs chercheurs [58], [58] qui expliquent que l'activation des cendres volantes à une température ambiante de 20 °C induit un faible degré de dissolution des précurseurs solides résultant en une faible résistance en compression. Ce point a été souligné dans le chapitre 2, section **2.2.5** d'où le développement de géopolymère à base des cendres volantes nécessite une demande d'un traitement thermique élevé.

La méthode la plus utilisée pour mesurer la chaleur d'hydratation du ciment et de géopolymère est connue sous le nom de calorimètre isotherme. Cette méthode est l'une des techniques les plus puissantes pour l'analyse thermique de l'hydratation du ciments et des géopolymères car elle est capable de fournir des informations quasiment en temps réel [59].

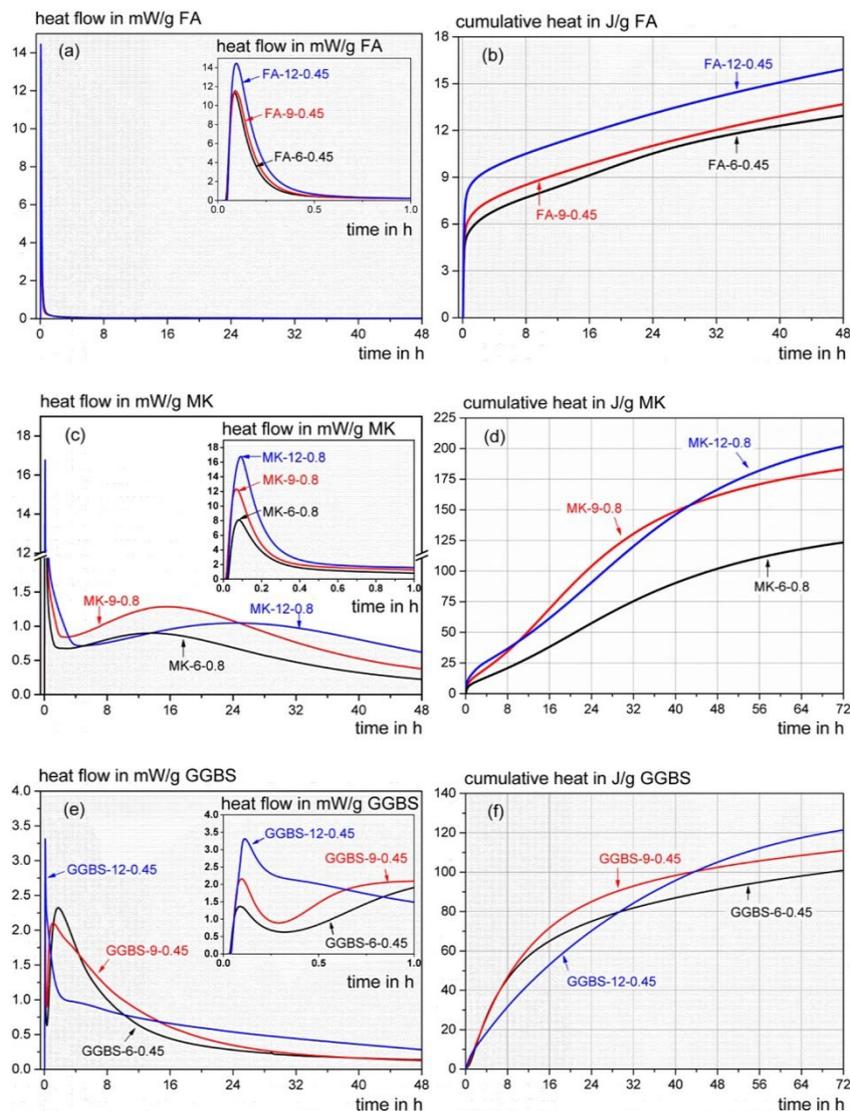


Figure 8. Évolution de la chaleur d'hydratation des cendres volantes, métakaolin et le laitier activé par NaOH à différentes concentrations.

2.2.6.2 Ouvrabilité

Une bonne ouvrabilité facilite le transport et la mise en place du béton, en particulier son placement dans les coffrages et son compactage, ce qui peut jouer sur le coût de ces opérations d'une manière générale. Il est important de noter que l'ouvrabilité du béton influence directement sa résistance mécanique et sa durabilité à long terme. Autrement dit, une bonne ouvrabilité favorise la bonne mise en place du béton, ce qui augmente la compacité du matériau et aide à l'enrobage parfait des armatures.

L'ouvrabilité des matériaux à base de ciment est contrôlée généralement par le rapport E/C alors que l'ouvrabilité des géopolymères est contrôlée par les proportions et les propriétés des matériaux qui forment la pâte géopolymère. Parmi les principaux facteurs qui affectent significativement cette ouvrabilité, on peut citer le rapport E/C, la finesse des poudres d'aluminosilicate et la viscosité de la solution alcaline [29].

En comparant l'ouvrabilité des matériaux à base de ciment et celle des géopolymères, Hasnaoui et al. [29] ont montré que les mortiers géopolymères à base de mélange binaire (laitier et MK) avec un rapport (Matière première/Solution alcaline) de 3 possèdent une très bonne ouvrabilité comparée à celle des mortiers de référence à base de ciment. Ceci est présenté dans la figure 9 qui montre que l'ouvrabilité diminue progressivement avec l'augmentation de ce rapport, ce qui signifie que l'ouvrabilité des mortiers géopolymères diminue avec l'incorporation de matières premières. En fait, cette diminution de l'ouvrabilité est due à la forte demande en eau du métakaolin en raison de sa surface spécifique élevée. A cet effet, Bernal et al. [35] ont indiqué qu'une teneur de 20 % en MK dans une matrice à base de laitier est suffisante pour maintenir une bonne ouvrabilité.

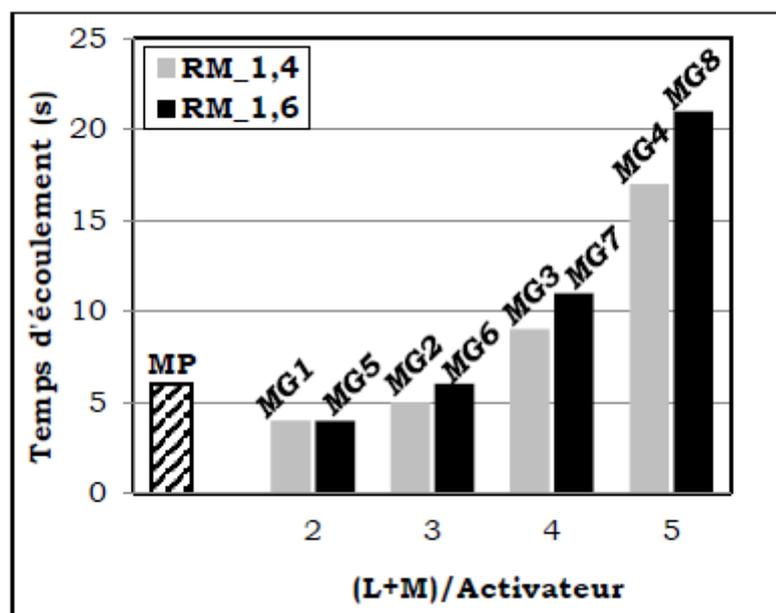


Figure 9. Comparaison de l'ouvrabilité des mortiers de ciment et des mortiers géopolymères avec l'effet du rapport Matière primaire/solution alcaline sur l'ouvrabilité des mortiers géopolymères [29].

2.2.7 Propriétés du géopolymère à l'état durci

2.2.7.1 Résistance mécanique

La résistance mécanique est une propriété indispensable pour un matériau de construction structurel. Le géopolymère peut généralement atteindre environ 70 % de sa résistance finale dans les 4 premières heures de durcissement, alors que le ciment Portland peut atteindre sa résistance finale au moins après 28 jours [15]. Cela suggère que ces liants ont le potentiel d'économiser du temps, de l'énergie et de l'eau, conduisant à une pratique de construction moins coûteuse.

Plusieurs chercheurs ont comparé les performances mécaniques des géopolymères avec celles des matériaux à base de ciment Portland et ont montré qu'ils possèdent une résistance en compression élevée par rapport aux matériaux à base de ciment [60]–[62].

Contrairement aux matériaux à base de ciment, le développement de la résistance de géopolymère ne dépend pas de la formation de silicate de calcium hydraté (CSH), mais plutôt de la qualité et de la quantité de gels CASH et NASH [63], [64]. Ceci a également conduit plusieurs chercheurs ces dernières années à utiliser la coexistence des gels CASH et NASH afin d'améliorer les performances mécaniques du géopolymère [35], [65], [66].

Cependant, pour faire coexister le gel CASH avec le gel NASH, Bernal et al. [35] ont étudié l'effet de l'inclusion de 10 et 20% de métakaolin dans une matrice géopolymère à base de laitier de haut fourneau. Leurs résultats, comme présentés dans la figure 10, montrent que les performances mécaniques ont été améliorées en raison de la très grande réactivité du métakaolin qui était accompagné d'une teneur élevée en activateur. Les mêmes observations ont été présentées par Huseien et al. [65] qui ont montré une amélioration de la résistance en compression d'environ 33% par rapport à la matrice géopolymère à base de laitier de haut fourneau avec une inclusion de 15% de métakaolin. Praveen Kerma et al. [66] ont également rapporté que le taux d'inclusion optimal du métakaolin était de 20% et que la résistance était améliorée d'environ 24% avec ce taux. En effet, la résistance en compression du géopolymère dépend du rapport Si/Al dans le mélange, par conséquent l'augmentation de ce rapport augmente également la résistance en compression. Le métakaolin présente des teneurs élevées en silice et en alumine, ce qui peut expliquer son effet sur l'amélioration de la résistance en

compression en produisant une quantité supplémentaire de gel NASH. Il convient toutefois de souligner que la dissolution du précurseur de métakaolin dépend de la concentration de la solution d'activation utilisée. Bernal et al. [35] ont souligné également que la réaction du métakaolin est conditionnée par la forte alcalinité de la solution alcaline et si cette alcalinité est faible, le métakaolin présente des effets négatifs sur la résistance mécanique et les propriétés de durabilité [67], [68].

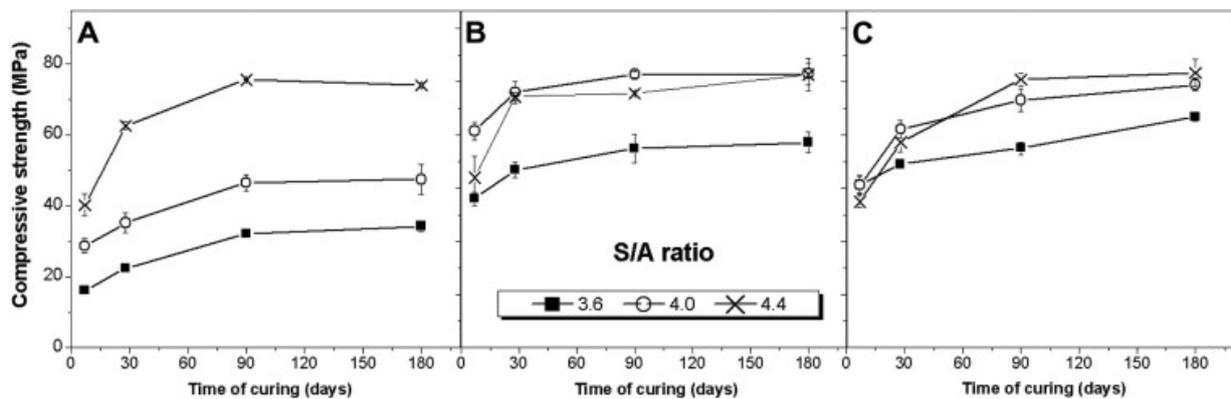


Figure 10. Résistance en compression des bétons géopolymères avec des rapports laitier/(laitier + MK) : A (1,0), B (0,9) et C (0,8) [35].

2.2.7.2 Propriétés microstructurales

a. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB/EDS)

La transformation du précurseur liquide en un gel durci est l'élément le plus critique de la géopolymérisation pour contrôler la nanostructure et la porosité des géopolymères pendant le processus de géopolymérisation. Cette transformation influence également la densification et l'homogénéisation de la microstructure du géopolymère [69]. La gélification résulte de l'hydrolyse-polycondensation des espèces contenant de l'aluminium et du silicium, aboutissant à un réseau tétraédrique complexe entièrement condensé. La résistance des structures de ce réseau augmente de façon monotone avec la teneur en silice [70]. Pour cela, plusieurs chercheurs ont essayé d'augmenter la teneur en silice dans la matrice géopolymère afin d'augmenter la quantité de gel CASH et NASH, cette augmentation se fait soit en ajoutant du métakaolin ou de la nano silice ou/et en augmentant la teneur en activateur de silicate de sodium

[35], [49], [70], [71]. Ibrahim et al. [72] ont ajouté différents taux de nano-SiO₂ pour améliorer la microstructure du géopolymère. Leurs résultats montrent dans la figure 11 (A) que l'ajout de 5 % de nano-SiO₂ a conduit à une microstructure homogène et plus dense avec un minimum de particules non réagies par rapport à celle des autres niveaux de remplacement, cela a augmenté la résistance en compression d'environ 18 % par rapport à celle du mélange de référence. Les analyses EDS présentées dans la figure 11.B ont également indiqué que la quantité de silice augmentait avec l'augmentation du nano-SiO₂. Cette augmentation était accompagnée d'une augmentation du rapport Si/Al.

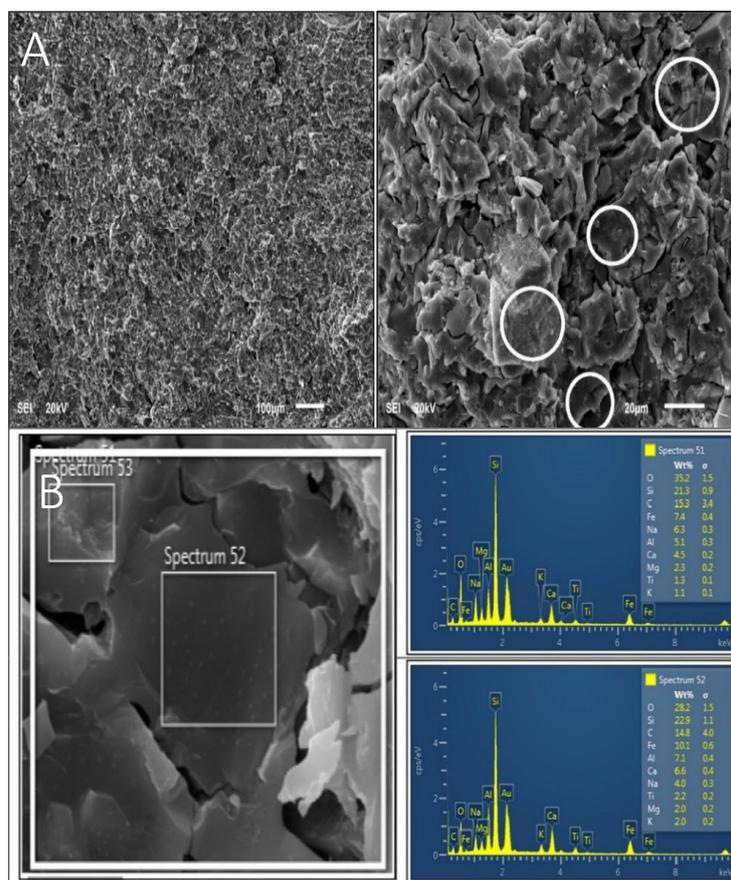


Figure 11. (A) : Images MEB du géopolymère préparé avec 5% de nano-SiO₂ ; (B) : analyse de l'EDS du géopolymère préparé avec 5% de nano-SiO₂.

D'autre part, Borges et al. [49] ont souligné que les gels CASH et NASH formés à partir d'un mélange binaire du laitier de haut fourneau et de métakaolin (Figure 12) avaient un rapport Si/Al plus élevé, ce qui augmentait la résistance en compression par rapport aux autres formulations. Xu et Deventer [37] ont indiqué que la présence de silicates solubles a accéléré le processus de réaction à un taux plus élevé et a aidé à construire des oligomères de silicate à longue chaîne dans la matrice géopolymère et par conséquent a augmenté la résistance mécanique. Fernandez et Palomo. [73] ont révélé que le taux de concentration de silicate soluble est un facteur clé déterminant dans le processus de géopolymérisation.

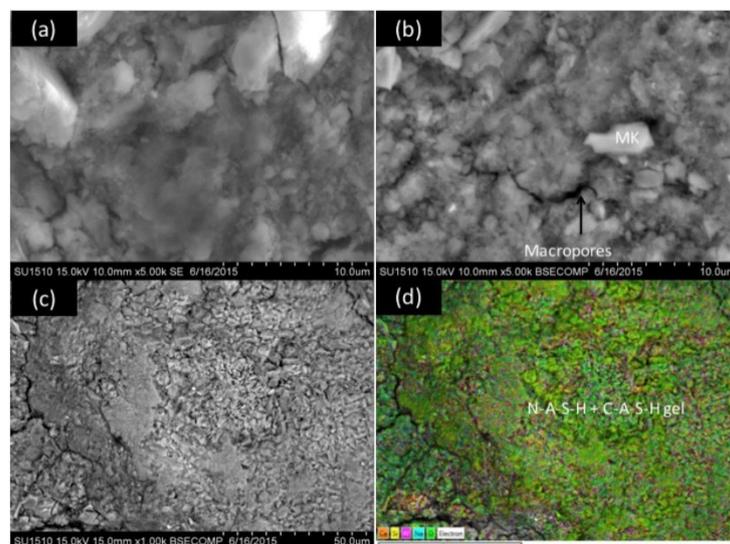


Figure 12. Microstructure d'un géopolymère à base d'un mélange binaire de laitier de haut fourneau et du métakaolin : (a) 5000 \times ; (b) 5000 \times ; (c) 1000 \times ; (d) cartographie des éléments à 1000 \times [49].

b. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'identifier les compositions minéralogiques des géopolymères, dont notamment la présence de gel CASH et NASH. Les géopolymères paraissent généralement comme des amorphes aux rayons X en raison de la caractéristique principale des diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) de la poudre, qui consiste en une "bosse sans caractéristique" centrée à environ 27-29° 2 θ [16].

Mijarsh et al. [44], ont étudié l'effet de l'ajout de différentes concentrations de silicate de sodium sur les propriétés mécaniques du géopolymère. Leur étude montre qu'à moins de 30 jours, la résistance en compression diminue avec l'augmentation de la concentration de Na_2SiO_3 . Cependant, les valeurs de la résistance pour tous les mélanges ont augmenté après 30 jours (jusqu'à 120 jours).

La Figure 13 montre les analyses de diffraction des rayons X après 28 jours de durcissement de l'étude de Mijarsh et al. [44]. Les analyses ont montré la formation de liants géopolymères de hautes performances mécaniques avec la coexistence de gels NASH et CASH. L'étude a également révélé qu'avec l'augmentation de la concentration de silicate de sodium, la quantité de gel CASH et NASH augmente, ce qui accroît la résistance en compression à un temps de cure plus long, jusqu'à 120 jours.

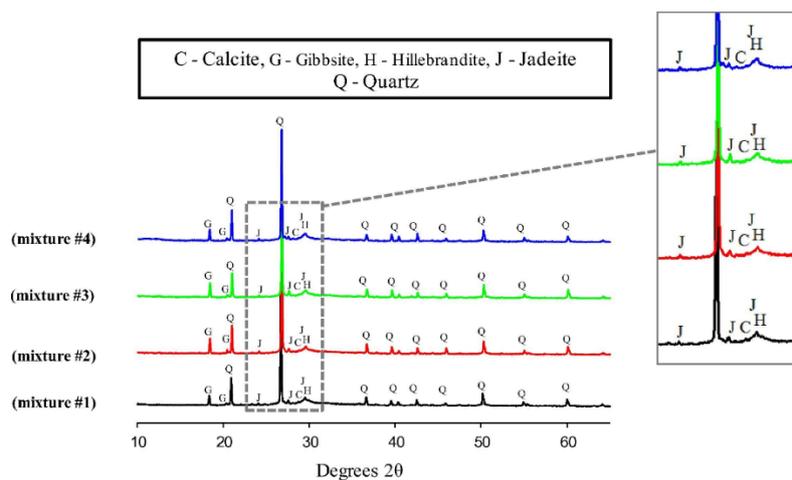


Figure 13. Analyse quantitative par diffraction des rayons des géopolymères à 28 jours [44].

2.2.7.3 Propriétés de transfert du géopolymère (durabilité)

La durabilité du béton est dépendante de sa capacité à résister aux agents extérieurs tels que la carbonatation, la pénétration des chlorures et l'attaque des sulfates. Les paramètres qui caractérisent cette propriété sont, entre autres, l'évaluation de la perméabilité et de la diffusivité du matériau. Ces deux paramètres de transfert sont associés à deux mécanismes bien particuliers de transport de la matière : la perméabilité est en rapport avec le déplacement d'un fluide sous l'effet d'une pression, elle dépend de la taille des espaces poreux où circule le fluide ainsi que

de l'interconnexion du réseau poreux. La deuxième est liée au déplacement d'une espèce chimique à l'échelle moléculaire sous l'effet d'un gradient de concentration.

En effet, il existe plusieurs indicateurs pour évaluer la durabilité du béton, notamment la mesure de la : porosité, la structure poreuse du matériau, l'absorption d'eau, la perméabilité aux gaz ou à l'eau, la résistivité électrique, la diffusion des chlorures, le retrait de séchage, etc.

Dans la suite, nous présentons des recherches antérieures sur ces indicateurs et spécifiquement sur les géopolymères basés sur un système binaire, parallèlement à cela, nous présentons quelques méthodes de tests utilisées.

a. Porosité

La porosité est la proportion du volume total occupé par les vides et est généralement exprimée en pourcentages. Lorsque les pores sont interconnectés, la perméabilité a tendance à être élevée ainsi que la porosité, tandis qu'à l'inverse, lorsque la porosité est faible et que les pores sont isolés, la perméabilité est relativement faible [74].

Le mécanisme de formation des géopolymères, par polycondensation d'espèces de silicate et d'aluminosilicate en solution, aboutit à un matériau présentant une porosité dans laquelle réside la solution alcaline [75]. En effet, la porosité du béton a un caractère très important en raison de son rôle essentiel qui influence directement les performances mécaniques et la durabilité du béton. Les facteurs influençant la porosité du géopolymère sont similaires à ceux des matériaux à base de ciment, tels que les caractéristiques de la matière première utilisée, les paramètres de formulation et les conditions de durcissement [29]. Les géopolymères basés sur un système binaire de laitier de haut fourneau et de métakaolin ont montré dans l'étude de Hasnaoui et al. [29] une porosité plus faible par rapport aux matériaux à base de ciment. Les auteurs de cette étude ont indiqué que la porosité des mortiers géopolymères est due à la combinaison de bulles d'air et de microfissures qui se forment dans la matrice géopolymère d'une part et aux interfaces pâte/sable d'autre part. Cependant, la qualité de l'interface pâte/sable est principalement liée à la finesse des matières premières, à la qualité de la compaction (vibration) pendant le processus de fabrication et à la quantité d'eau dans le mélange.

Parmi les techniques qui caractérisent la structure poreuse des matériaux nous citons la porosimétrie par intrusion au mercure (MIP) qui est une technique très répandue pour caractériser les matériaux poreux. Borges et al. [49] ont utilisé cette technique afin de voir l'influence de l'ajout du laitier de haut fourneau sur la coexistence de gel CASH et NASH dans

des mortiers de géopolymère à base du métakaolin. Les auteurs ont indiqué que l'ajout de laitier de haut fourneau présentait plusieurs avantages, tels qu'une réduction de la porosité totale, comme le montre la figure 14 en utilisant la méthode de saturation en eau et la méthode de porosimétrie au mercure et une réduction des pores perméables, résultant en une sorptivité capillaire plus faible. Ceci est notamment lié à la nature du gel CASH produit par l'activation du laitier de haut fourneau qui sert à remplir les vides dans la matrice géopolymère.

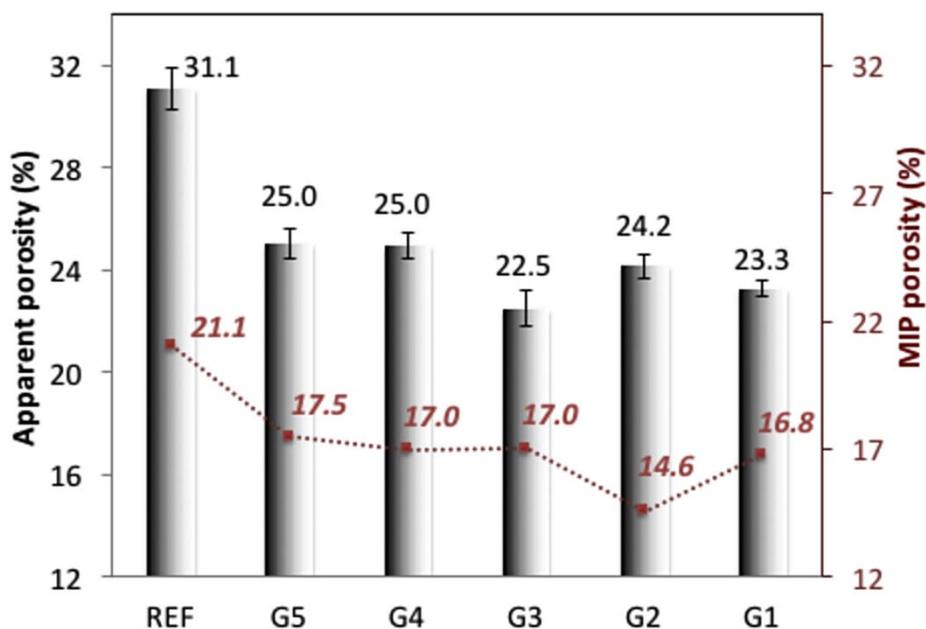


Figure 14. Porosité apparente (saturation en eau et MIP) des mortiers géopolymères : REF (100% MK), G1-G5 (MK/Laitier) [49].

D'autre part, Ye et al. [76] ont étudié l'influence du temps de durcissement sur le volume de pore cumulé d'un géopolymère à base de laitier de haut fourneau en utilisant la porosimétrie au mercure. Leur résultat indique que, sur la base de la comparaison des échantillons de géopolymère à court et long terme, le début de l'élévation de la courbe du volume cumulé des pores a changé à l'échelle nanométrique au lieu de l'échelle micrométrique comme le montre la figure 15 ce qui indique que la géopolymérisation reste continue jusqu'à long terme dans une matrice à base du laitier de haut fourneau.

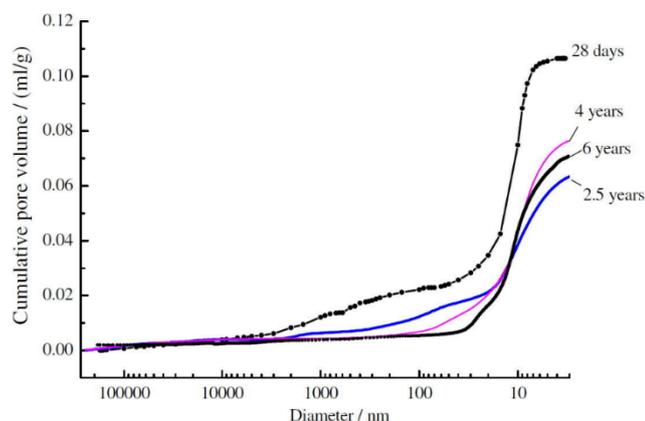


Figure 15. Volume poreux cumulé à différents échéances d'un géopolymère à base de laitier [76].

b. Absorption d'eau par capillarité

Le test de l'absorption d'eau est effectué pour évaluer les qualités de rétention d'eau et évaluer la pénétrabilité de l'eau. La mesure de l'absorption d'eau dans le béton donne des indications sur la composition de la structure des pores et la durabilité du béton [77].

L'absorption d'eau est un paramètre qui est toujours corrélé avec la porosité ouverte du béton. Elle est liée à de nombreux facteurs tels que les caractéristiques de la matière première utilisée, les paramètres de conception du mélange et les conditions de cure. Le géopolymère a généralement une absorption d'eau réduite par rapport aux matériaux à base de ciment [78]. En plus de cela des chercheurs ont montré que la coexistence de gel CASH et NASH a également réduit l'absorption d'eau capillaire du géopolymère [79]–[81]. Bhushan et al. [81] ont conclu que la coexistence du gel CASH et NASH améliorerait les propriétés de perméabilité du géopolymère en ajoutant des particules de laitier ultra-fines. Ceci est dû aux tailles des particules de laitier ultra-fines qui bloquent les micropores en remplissent davantage les vides perméables et réduisent la perméabilité à l'eau.

c. Perméabilité au gaz

La capacité d'un béton à permettre aux fluides sous un gradient de pression de le traverser est définie par sa perméabilité, ce qui est particulièrement intéressant de l'évaluer si ces fluides contiennent des espèces agressives telles que des ions chlorure, des sulfates et des déchets

radionucléides. La loi de Darcy est utilisée pour déterminer la perméabilité du béton, ce qui implique de mesurer le débit d'un gaz évacué à travers le matériau (figure 16) [82].

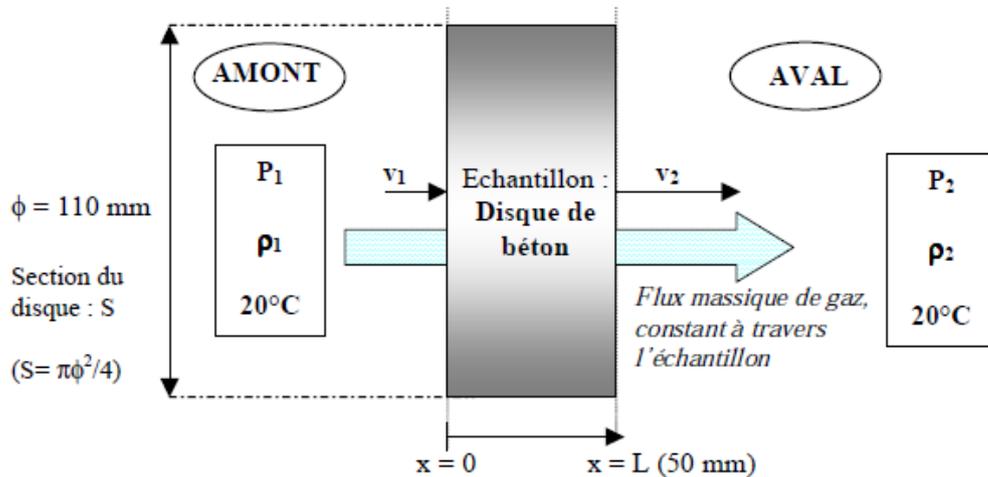


Figure 16. Percolation d'un gaz à travers un disque de béton lors d'un essai de perméabilité au gaz [82].

La perméabilité du béton est une propriété qui est liée aux caractéristiques et à la disposition géométrique des composants du béton. [83]. Les pores capillaires dominent la pénétration des gaz à la valeur initiale de la pression, tandis que les pores de gel la limitent. Cependant, à des pressions plus élevées, ces petits pores agissent dans une certaine mesure pour empêcher l'entrée du gaz.

Il y a peu de recherches sur la perméabilité des bétons géopolymères dans la littérature. Mais sur la base des recherches effectuées, les géopolymères à base de laitier de haut fourneau ou de métakaolin ont montré une perméabilité plus faible que les géopolymères à base de cendres volantes [84]. En plus de cela, il est connu que pour des précurseurs d'aluminosilicate identiques, les liants formés par activation avec une solution de silicate alcalin ont une microstructure significativement plus compacte que ceux obtenus par activation avec une solution d'hydroxyde alcalin. Their et al. [85] ont étudié l'effet de l'ajout de la nano-silice sur la perméabilité au gaz d'un géopolymère à base de laitier de haut de fourneau et de cendres volantes. Selon les résultats de cette étude, l'ajout de la nano-silice a diminué les coefficients de perméabilité au gaz de plusieurs mélanges de géopolymères. A 90 jours, le coefficient le plus bas était de $1.5 \times 10^{-16} \text{ m}^2$. Cette amélioration, selon les auteurs, peut être attribuée à la

réaction pouzzolanique, qui a augmenté avec l'utilisation de nano-silice dans le processus de géopolymérisation, conduisant à une amélioration de la qualité de la matrice avec la création d'une quantité supplémentaire de gel et une amélioration de la zone interfaciale agrégat-matrice. Balcikanli et Ozbay [86] ont étudié l'effet de différents paramètres tels que la concentration en silicate de sodium, le rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, la durée et la température de durcissement sur la perméabilité au gaz d'un géopolymère à base de laitier de haut fourneau. Les résultats ont montré que parmi ces derniers paramètres, la concentration en silicate de sodium et le rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ jouent le rôle le plus important dans la réduction de la perméabilité au gaz. Les valeurs de la perméabilité à l'oxygène des bétons géopolymère variaient entre $1,56 \times 10^{-17} \text{ m}^2$ et $5,33 \times 10^{-17} \text{ m}^2$ (Figure 17). L'augmentation de la concentration en sodium a augmenté la résistance en compression en raison des processus qui ont lieu entre les anions du laitier de haut fourneau et les cations activateurs alcalins qui conduisent à la génération d'un gel de silice et à la réaction ultérieure des ions calcium du laitier de haut fourneau pour produire un gel CASH avec une quantité riche en silice, ce qui réduit remarquablement la porosité et la perméabilité au gaz.

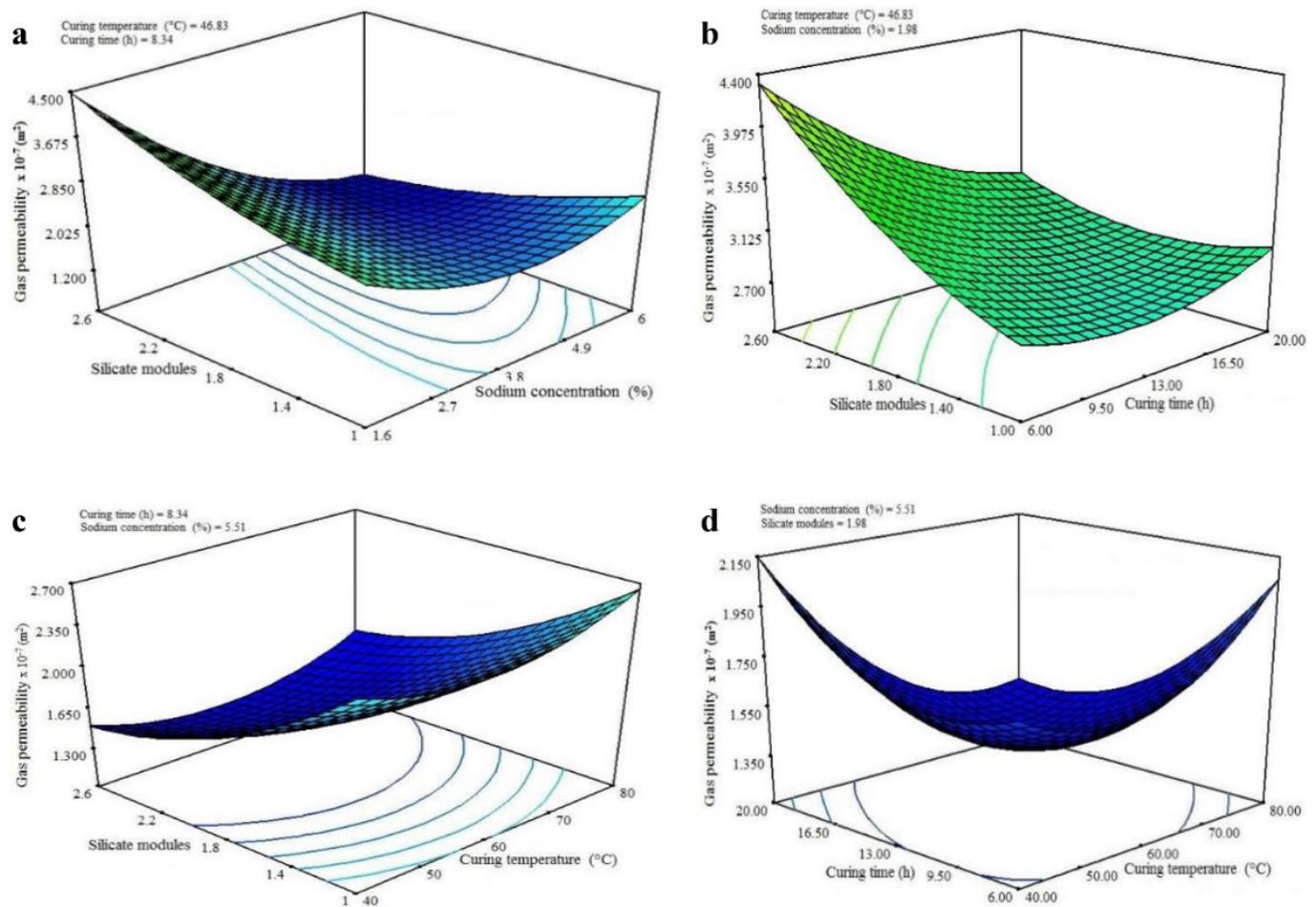


Figure 17. Résultat de la perméabilité au gaz du béton de laitier de haut fourneau en fonction de différents paramètres de formulation (concentration de silicate de sodium, rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, temps de cure et température) [86].

d. Résistivité électrique

Parmi les autres indicateurs de la connectivité des pores du béton on peut citer la mesure de la résistivité électrique. En effet, la résistivité du béton est un paramètre volumétrique qui indique la capacité du matériau à transférer une charge électrique [87]. La figure 18 illustre le fait qu'un béton avec moins de pores interconnectés et un chemin plus tortueux présentera une résistivité électrique plus élevée, étant donné que la circulation des ions à travers ce type de réseau de pores sera plus difficile [88].

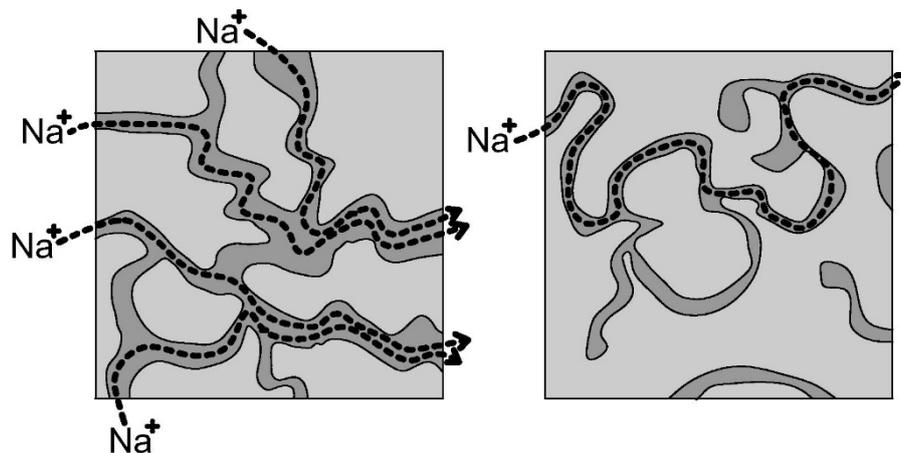


Figure 18. Représentation schématique du flux d'ions (Na^+) à travers des mélanges de bétons saturés : (gauche) microstructure très poreuse ; (droite) microstructure dense [89].

La présence et la mobilité d'ions tels que Na^+ , K^+ et OH^- dans la solution des pores doivent également être prises en compte, même si la résistivité électrique du béton est principalement déterminée par la connectivité du réseau de pores et la teneur en eau, car ces ions peuvent affecter les mesures obtenues [88].

Cependant, plusieurs chercheurs ont montré que la mesure de la résistivité électrique peut également prédire la vitesse de corrosion des armatures [90], [91]. Browne [92] a étudié la relation entre la vitesse de corrosion du béton et la résistivité électrique. Il a révélé que pour empêcher la corrosion de l'acier d'armature, la résistivité du béton doit être maintenue au-dessus de 5-10 kcm. D'autre part, Powder et al. [93] ont cité qu'une faible résistivité du béton est corrélée avec une pénétration rapide des chlorures et une vitesse de corrosion élevée.

En comparant la résistivité électrique des géopolymères et du ciment traditionnel, Ameri et al. [94] ont comparé la résistivité électrique d'un mortier traditionnel à base de ciment avec différents mortiers géopolymères à base de laitier de haut fourneau, de métakaolin, de poudre de déchets céramiques et de poudre de déchets de briques d'argile. Les résultats présentés dans la figure 19 montrent que le mortier à base du laitier de haut fourneau présente la résistivité électrique la plus élevée. Ceci est dû à la nature du gel CASH qui a réduit la taille des pores et densifié la matrice du mortier, améliorant ainsi la résistivité électrique. D'autre part, les mortiers géopolymères à base de laitier de haut fourneau et de métakaolin ont montré la plus grande résistivité électrique avec une matrice plus dense comparée au mortier de ciment. En effet, la réactivité et la capacité des matériaux de liaison à former des chaînes polymères 3D Si-O-Al

sont les facteurs clés influençant la structure des pores du géopolymère ce qui est dû à la composition chimique (teneur en silice, alumine et calcium) et la grande surface du laitier de haut fourneau, du métakaolin qui ont conduit à un raffinement des pores des mortiers étudiés. Enfin, les auteurs ont conclu que le mortier à base de poudre de déchets de briques d'argile a montré la plus faible résistivité électrique qui était principalement dû aux plus faibles teneurs en alumine et en silice [94].

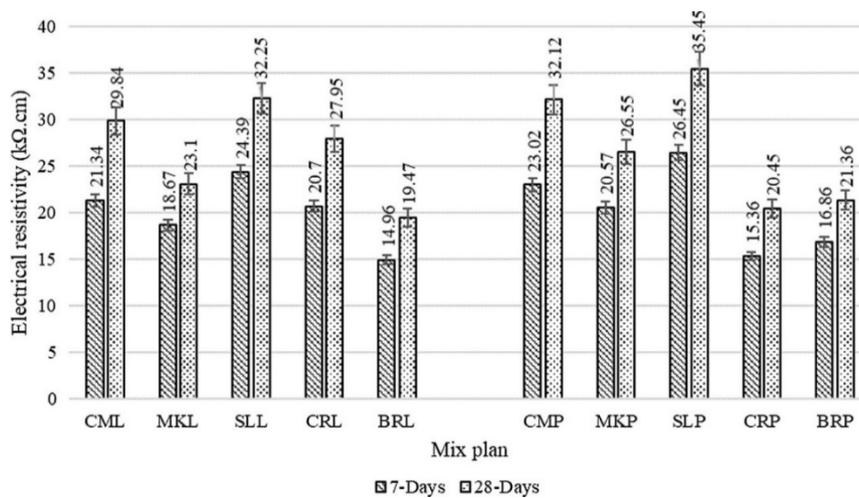


Figure 19. Résistivité électrique des mortiers géopolymère à l'âge de 7 et 28 jours [94].

e. Propriétés de transport des ions chlorure de sodium

- **Migration des ions chlorure de sodium**

La dégradation du béton est souvent causée par la pénétration de substances chimiques agressives telles que les chlorures ; en effet, les pores servent à la fois de point de pénétration et de voie de passage à travers le béton. Les chlorures provoquent la corrosion des armatures du béton après dépassivation de celles-ci, ce qui entraîne une réduction de la capacité portante du béton et une détérioration potentielle de la structure [95]. Le transport est la notion générale utilisée pour définir tous les mouvements des différentes espèces ioniques dans le béton [96].

Le RCPT (Rapid Chloride Permeation Test) [97], [98] est souvent utilisé pour tester la pénétration des chlorures dans les OPC (bétons de ciment Portland) sur une courte période de

temps. Lors de la réalisation du RCPT, un potentiel de 60 V est appliqué entre des électrodes placées de part et d'autre de l'échantillon. La charge totale passée sur 6 h de test est rapportée comme la valeur de RCPT en coulomb.

Sur la base de recherches antérieures, Mehta et al. [99] ont observé que l'ajout d'OPC (10-30%) a pu réduire de manière significative la charge totale passée des géopolymères de cendres volantes à faible teneur en calcium en raison de l'augmentation de la teneur en calcium qui a augmenté la quantité de gel CASH, rendant la matrice plus dense. D'autre part, Bernal et al. [35] ont étudié la coexistence de gel CASH et NASH sur la pénétration des ions chlorure dans les géopolymère à base de la combinaison de métakaolin et de laitier de haut fourneau. Les auteurs ont souligné que tous les bétons testés, indépendamment des conditions d'activation et de la teneur en métakaolin, ont une valeur de charge totale passée comprise entre 1000 et 2000 coulombs comme présenté dans la figure 20. Ce qui est défini selon les classifications de la méthode de RCPT comme correspondant à une faible perméabilité aux chlorures.

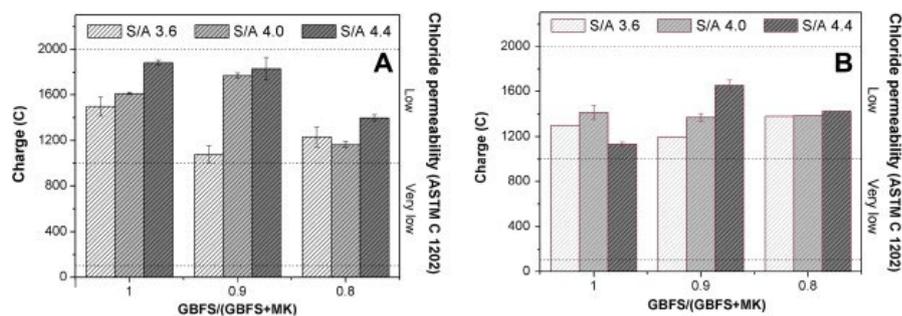


Figure 20. Résultats des tests rapides de perméabilité aux ions chlorure pour des bétons géopolymères à base de laitier/MK : A (après 28 jours de cure) et B (après 90 jours de cure) [35]. S/A : Rapport silicium et aluminium.

Cependant, la méthode RCPT est basée sur la mesure de la conductivité électrique du béton, alors que cette dernière dépend de la chimie de la solution porale, qui a un impact significatif sur les mesures dans les matériaux activés par les alcalins. La forte concentration d'alcalins dans la solution interstitielle des géopolymères entraîne une conductivité électrique élevée, ceci est dû à la forte teneur en Na^+ et autres cations qui se mobilisent dans la solution interstitielle du géopolymère. Ces charges de cations alcalins seront alors enregistrées pendant l'essai et perturberont les résultats finaux de la mesure [100], [101]. Bernal et al. [52] ont conclu que cette méthode n'est pas considérée comme un indicateur fiable pour déterminer la résistance

des géopolymères à la pénétration des chlorures en raison de la différence de chimie de la solution interstitielle entre les matériaux activés et les OPC.

Donc il est plus fiable de mesurer directement le flux de chlorure traversant le matériau plutôt que d'utiliser la charge transmise comme indicateur de diffusion. Les méthodes de migration accélérée (régime stationnaire et régime non stationnaire) développées par Andrade et al. [102], Truc et al. [103] et Tang et al. [104] se sont avérées fiables pour calculer le coefficient de migration des chlorures. Contrairement à la méthode RCPT, qui prend en compte la mesure de la conductivité électrique du béton, ces méthodes mesurent la concentration des ions chlorure qui ont migré à travers le béton en accélérant ce transport par application d'un champ électrique aux bornes de l'échantillon comme présenté dans la figure 21. Elles permettent de mesurer le flux de chlorure qui a traversé l'échantillon pour calculer le coefficient de migration en régime stationnaire (D_{ss}) d'une part et de mesurer la profondeur moyenne de pénétration des chlorures (X_d) en utilisant le nitrate d'argent comme indicateur pour ensuite calculer le coefficient de migration en régime non stationnaire (D_{nss}) d'autre part. Ces coefficients sont reliés entre eux par la porosité et la capacité de fixation des ions chlorure du matériau [105].

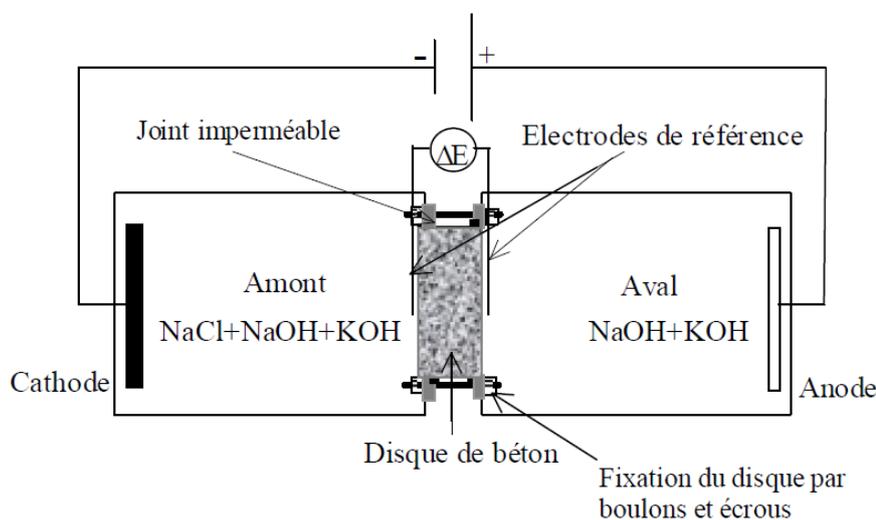


Figure 21. Schéma de la cellule de migration des ions chlorure de sodium.

Ismail et al. [106] ont étudié la résistance à la pénétration des chlorures des OPC et des géopolymères basés sur la combinaison de laitier de haut fourneau et de cendres volantes en utilisant le test de migration des chlorures en régime non-stationnaire (NordTest NT Build 492).

La figure 22 montre qu'il est difficile de visualiser la formation de chlorure d'argent après l'ajout de nitrate d'argent pour les échantillons contenant 100 % en poids de laitier (Figure 22.A) et 75 % en poids de laitier/25 % en poids de cendres volantes (Figure 22.B) en raison du très faible degré de pénétration des chlorures dans ces échantillons. En conséquence, les coefficients de migration pour les échantillons de béton géopolymère sont 10 fois plus faibles que ceux obtenus pour le OPC. En particulier, la résistance aux chlorures des géopolymères à base de laitier de haut fourneau était plus élevée que celle des géopolymères à base de cendres volantes. Ceci est dû à la nature du gel CASH qui est moins poreux comparé au gel NASH produit par l'activation des cendres volantes.

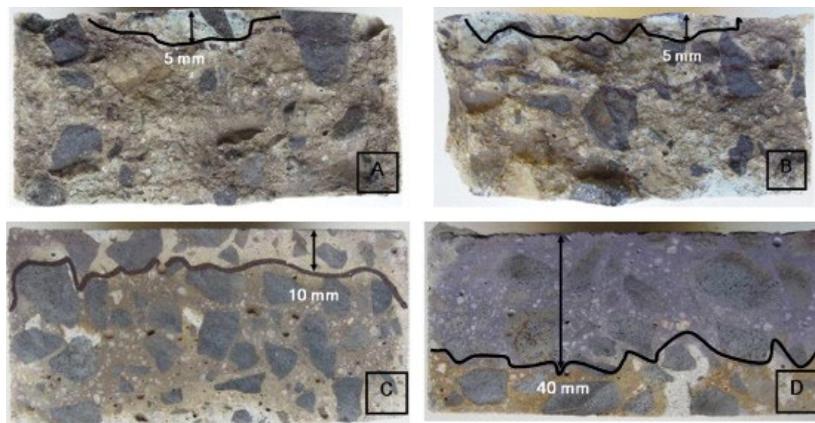


Figure 22. Limite de pénétration des chlorures dans le béton durci à 28 jours à la fin de la méthode 'NordTest method NT Build 492', en fonction du rapport laitier/cendres volantes : (A) 100 % en poids de laitier, (B) 75 % en poids de laitier/25 % en poids de cendres volantes, (C) 50 % en poids de laitier/50 % en poids de cendres volantes, (D) OPC [106].

- **Isothermes d'interaction chlorures/matrice**

Pour pouvoir analyser les résultats sur les coefficients de migration, les interactions matrice solide et ions chlorures doivent être quantifiées. La détermination de ces interactions est une étape essentielle pour déterminer le transport des chlorures dans le béton. En effet, ces ions chlorures peuvent être présents dans la matrice du béton sous deux formes : les chlorures fixés chimiquement ou physiquement, et les chlorures libres mobiles dans la solution interstitielle du béton. La relation entre les chlorures libres et fixés est appelée la capacité de fixation des

chlorures [107]. Les chlorures libres sont considérés comme un initiateur de la corrosion des armatures en fournissant l'électrolyte pour les réactions électrochimiques et la circulation des électrons libérés dans la zone anodique [108]. Par conséquent, la capacité de fixation des chlorures dans les matériaux cimentaires est un paramètre important pour les prévisions de durée de vie des structures en béton armé [109].

Fu et al. [110] ont étudié la capacité de fixation des chlorures de différents géopolymères à base de métakaolin et de cendres volantes en examinant l'effet de la présence d'une solution d'activation (sodium ou potassium). Les résultats présentés dans la figure 23 montrent que le géopolymère à base de solution d'activation de sodium possède une capacité de fixation des chlorures plus élevée que ses homologues à base de potassium, quel que soit le rapport métakaolin/cendres volantes. Cela peut également être dû à la quantité relativement élevée de produits de gel NASH généré dans le géopolymère à base de sodium comme les auteurs ont souligné. D'autre part, ils ont souligné que cela peut être dû à d'autres causes, comme une différence de structure atomique entre NASH et CASH, qui ont des qualités de surface de fixation du chlorure distinctes.

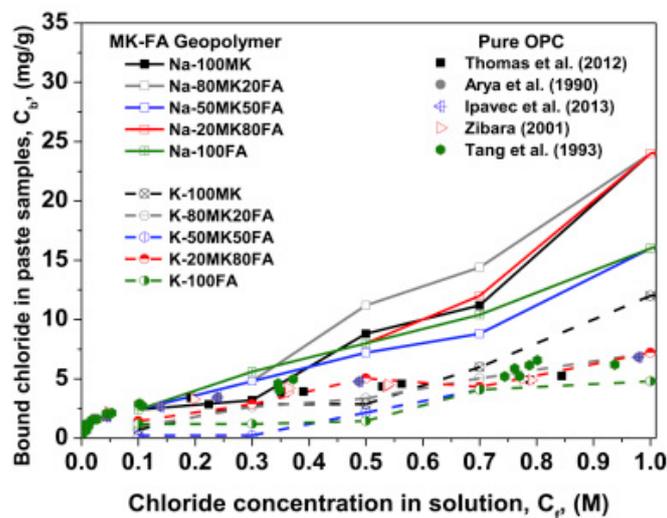


Figure 23. Isothermes de fixation du chlorure des pâtes géopolymères cendres volantes/métakaolin avec différents ratios cendres volantes/métakaolin et types d'alcalins [110].

f. Retrait de séchage

Le retrait est une caractéristique intrinsèque des matériaux cimentaires qui correspond essentiellement à la diminution du volume des liants en l'absence de forces extérieures à une température constante [111]. Les tensions de traction provoquées par le retrait peuvent entraîner une déformation inégale du matériau et conduire à des fissures graves. Ces fissures peuvent ouvrir des canaux permettant à diverses substances nuisibles de pénétrer dans le béton, détériorant à leur tour l'intégrité structurelle ainsi que la capacité de service et la durabilité des structures en béton armé [112].

Il existe quatre types de retrait, à savoir le retrait plastique, le retrait endogène, le retrait de carbonatation et le retrait de séchage [113].

Cependant, le retrait de séchage est considéré comme le phénomène le plus important car il peut conduire à une large propagation des fissures avec des ouvertures importantes [113].

En général, les géopolymères ont un retrait de séchage beaucoup plus élevé que les matériaux à base de ciment (Figure 24). Ceci est dû au fait que, contrairement au système de ciment Portland, l'eau n'est pas directement impliquée dans la production du gel géopolymère, et un petit volume d'eau reste sous forme d'eau interstitielle. Par conséquent, il y a une quantité relativement importante d'eau qui n'est pas chimiquement liée et qui est donc susceptible de s'évaporer [113].

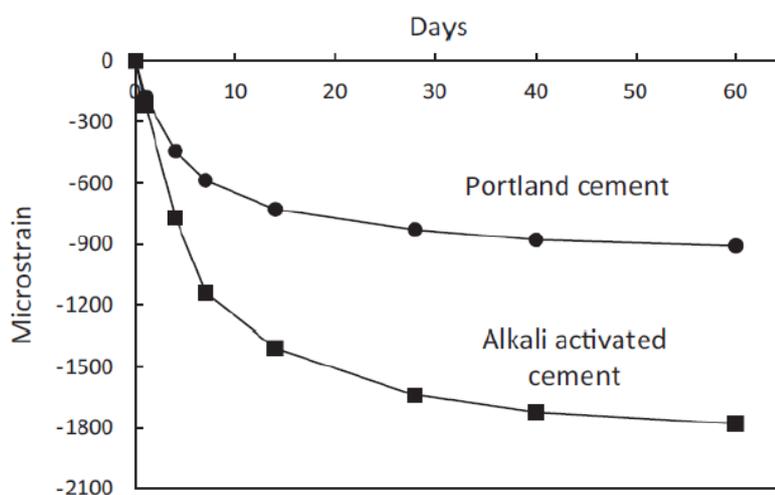


Figure 24. Retrait de séchage en fonction du temps : géopolymère et béton de ciment Portland [114].

En effet, de nombreux paramètres, qui peuvent être divisés en deux catégories, influent sur l'intensité et la cinétique du retrait de séchage : les paramètres de formulation (matériaux utilisés, dosages, rapports liquide/solide, etc.) et les conditions de séchage (température et humidité relative).

Cependant, pour limiter le problème du retrait des géopolymères, certains chercheurs ont étudié les géopolymères basés sur un système binaire (laitier de haut fourneau/cendres volantes, laitier de haut fourneau/métakaolin et métakaolin/cendres volantes). Deb et al. [115] ont étudié en détail les avantages d'une augmentation de la teneur en laitier et d'une diminution du rapport entre le silicate de sodium et l'hydroxyde de sodium (SS/SH). Les résultats expérimentaux ont montré que le remplacement du laitier par des cendres volantes (10 et 20 % en poids) et la diminution du silicate de sodium dans le rapport d'hydroxyde de sodium (SS/SH) de 2,5 à 1,5 ont réduit le retrait de séchage du béton géopolymère. D'autre part, Samson et al. [116] ont étudié des formulations à base de métakaolin, de cendres volantes et de laitier de haut fourneau, et en étudiant l'influence du taux d'activation (15 % et 25 %). Vingt-six mélanges ont été étudiés. Les auteurs ont constaté que l'utilisation d'un système binaire à base de laitier et de métakaolin réduisait considérablement le retrait de séchage, par rapport aux autres formulations.

D'autre part, Kuenzel et al. [117] ont montré que l'augmentation de la teneur en sodium a considérablement augmenté la quantité de demande d'eau "structurelle" pour empêcher le retrait de séchage dans un géopolymère à base du métakaolin, ce qui indique que les sphères d'hydratation des cations Na^+ jouent un rôle important dans la stabilité structurelle des pâtes de géopolymère. L'augmentation du rapport molaire Si/Al de 1,6 à 2,4 des mortiers géopolymère a augmenté le degré de dissolution du métakaolin, la formation de gel, la densité de la matrice et la demande d'eau "structurelle" pour empêcher le retrait [117].

2.2.8 Facteurs affectant la conception du géopolymère

Pour obtenir un liant présentant de bonnes performances mécaniques, rhéologiques, physiques et une durabilité améliorée, il est envisagé d'établir une formulation optimale. La littérature a suggéré un certain nombre de méthodes de formulation basées sur divers critères. Cependant,

en raison de la grande variété de matériaux de base utilisés pour élaborer des liants géopolymères, une approche de formulation universelle n'a pas encore été suggérée.

La méthode qui apparaît le plus fréquemment dans la littérature est celle qui se base sur les rapports molaires des différents composants du mélange, tel que les rapports $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{R}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, et $\text{H}_2\text{O}/\text{R}_2\text{O}$ avec ($\text{R}=\text{Na}$ ou K) [118], [119]. À l'aide de données expérimentales issues de recherches antérieures ainsi que de la méthode du réseau de neurones, Kamallo et al. [118] ont étudié l'impact des trois derniers rapports molaires sur la résistance mécanique d'un géopolymère à base de métakaolin. Cette étude a déterminé les rapports molaires optimaux en ce qui concerne la résistance en compression (figure 25). Par contre, cette approche ne prend pas en compte les caractéristiques du géopolymère à l'état frais, les propriétés physiques et la durabilité à long terme.

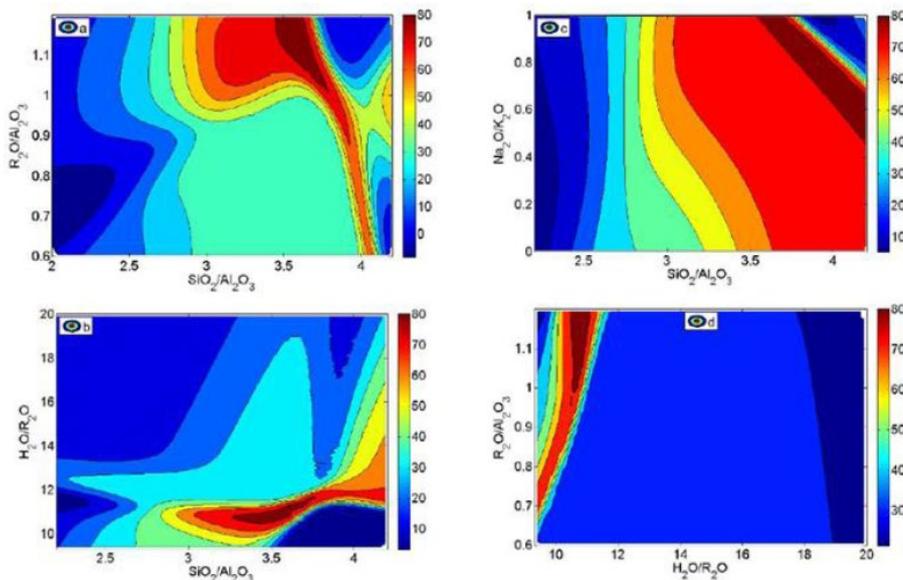


Figure 25. Effet des rapports $\text{R}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{R}_2\text{O}$ sur la résistance en compression (MPa) des ciments géopolymères à base de métakaolin (R représente le métal alcalin) [120].

Cependant, plusieurs chercheurs ont axé leurs recherches sur l'optimisation des rapports massiques des différents composants, tels que le rapport entre la matière première et l'activateur alcalin, le rapport SS/SH (solution de silicate de sodium/solution d'hydroxyde de sodium) et la concentration d'hydroxyde de sodium [79], [121]–[123]. Cette approche est plus pratique car elle évite l'étape de quantification des éléments chimiques dans les matières premières utilisées

qui est relativement compliquée expérimentalement. En effet, un rapport SS/SH entre 1,5 et 2,5 est généralement appliqué avec une concentration d'hydroxyde de sodium variant entre 10 et 14 M (mol/litre) dans les études précédentes.

D'autre part, Hasnaoui et al. [51] ont étudié l'effet de différents rapports (laitier+ métakaolin) /activateur sur l'ouvrabilité, le temps de prise, la porosité, les propriétés mécaniques et la stabilité aux efflorescences d'un géopolymère à base de système binaire. Leurs résultats, basés sur l'étude de 24 formulations, ont montré que les meilleures formulations en termes de maniabilité, porosité, propriétés mécaniques et stabilité à l'efflorescence ont été obtenues pour un rapport E/C = 0,5 et un rapport (laitier+métakaolin)/activateur de 3.

2.2.9 Comparaison des émissions de CO₂ des géopolymères et du ciment Portland

Les avantages significatifs que les géopolymères offrent, tant sur le plan environnemental qu'énergétique, sont un important facteur de l'intérêt accru des chercheurs pour la science des géopolymères. Le ciment géopolymère, appelé "ciment vert", peut apporter une bonne solution environnementale au problème des émissions de gaz à effet de serre. En effet, comparé aux ciments Portland, qui émettent environ une tonne de dioxyde de carbone pour chaque tonne fabriquée [20], [124], une réduction significative de l'ordre de 40 à 80 % des émissions de CO₂ peut être atteinte lors de la fabrication des géopolymères. De plus, comparé à l'énergie nécessaire pour fabriquer des ciments géopolymères, la quantité d'énergie utilisée pour produire du ciment Portland, qui est d'environ 4700MJ/t, est substantiellement plus élevée. Les géopolymères à base du métakaolin nécessitent une quantité d'énergie moyenne d'environ 2715MJ/t, principalement utilisée pour la calcination des aluminosilicates naturels (Kaolinite). D'autre part, l'utilisation de laitier de haut fourneau peut réduire cette énergie à 1965MJ/t [20].

La figure 26 illustre une comparaison des émissions totales du carbone entre bétons Portland (OPC) sans et avec additifs minéraux (SCM) et des bétons géopolymères à base de laitiers (GBFS), de cendres volantes (FA) ou de métakaolin (MK), pour la même classe de résistance mécanique. Il est à noter que l'empreinte carbone des bétons géopolymères est significativement plus faible que celle du béton Portland. Les bétons géopolymères à base de laitier de haut fourneau ou de cendres volantes ont montré une empreinte très réduite par rapport au OPC. En

effet, cette empreinte peut augmenter de manière significative, en particulier lorsque le métakaolin est utilisé uniquement comme précurseur d'aluminosilicate [125].

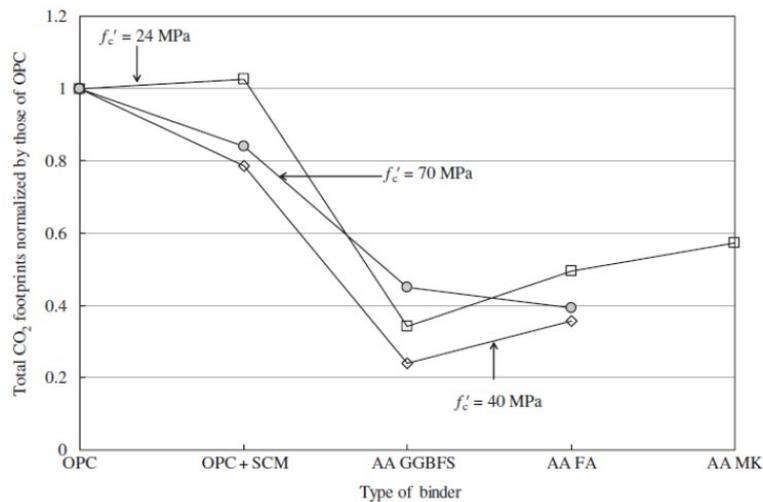


Figure 26. Comparaison des émissions totales du carbone entre bétons Portland (OPC) sans et avec additifs minéraux (SCM) et les bétons géopolymères à base de laitier (GGBFS), des cendres volantes (FA) ou de métakaolin (MK), pour la même classe de résistance mécanique [125].

2.2.10 Applications du géopolymère dans le domaine de la construction

Le béton géopolymère fabriqué à partir de laitier de haut fourneau a été utilisé avec succès par la société russe Tsentrmetallurgremont entre 1986 et 1994 pour construire un certain nombre de bâtiments. Certains de ces bâtiments, comme celui de la figure 27, se composent d'environ 20 étages et présentent des formes assez complexes. Contrairement aux fondations, aux escaliers et aux éléments porteurs, qui ont été préfabriqués, les murs extérieurs ont été coulés in-situ. Le béton a été produit avec un rapport eau/solide de 0,35, sable de quartz et de gravillons de dolomite et de calcaire. Un traitement thermique a été utilisé pour atteindre une résistance en compression de 25 MPa, et aucune réaction alcali-granulat n'a été notée pour ce bâtiment, qui est toujours en service [84].



Figure 27. Première structure en béton géopolymère a été construite en 1994 à Lipetsk, en Russie, [84].

En Australie, un centre de recherche et d'innovation GCI (The Global Change Institute) a été construit à l'Université de Queensland en 2013 avec un béton géopolymère à base de laitier et de cendres volantes (Figure 28). Les dalles du bâtiment ont été construites à l'aide de 33 planchers préfabriqués [126].



Figure 28. L'institut GCI (The Global Change Institute) à l'Université du Queensland, Australie, 2013 [126].

Les géopolymères peuvent être utilisés pour restaurer les infrastructures routières [127]. Un producteur de béton de ciment géopolymère basé en Australie a mené les premiers tests sur l'utilisation du matériau dans des applications de chaussée légère. Le béton géopolymère ainsi créé ne présentait aucune indication de fissures ou d'autres défauts.

D'autre part, une équipe de recherche de l'Université de Toulouse (France) a créé des parpaings à base de béton géopolymère en 2015 [128] (figure 29), qui sont capables de remplacer les parpaings conventionnels à base de ciment Portland.

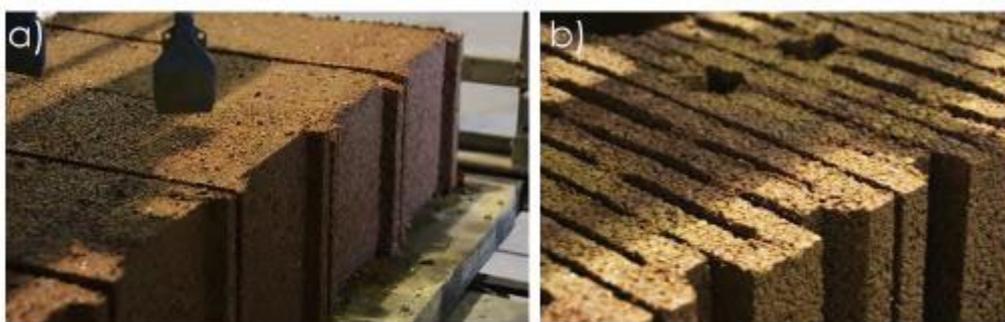


Figure 29. Parpaings fabriqués à base d'un béton géopolymère [128].

2.3 Utilisation de matériaux à changement de phase dans le domaine de la construction

2.3.1 Stockage de l'énergie thermique

Le stockage thermique est utilisé dans diverses applications, notamment pour les centrales solaires thermiques, les centrales solaires à concentration et l'eau chaude sanitaire.

Le stockage thermique est largement utilisé lorsque l'énergie solaire est considérée comme source de chaleur dans les bâtiments. Dans le but de réduire les pics de consommation et de profiter des périodes de surproduction, le caractère intermittent de cette source d'énergie est compensé par l'utilisation du stockage thermique.

Les trois types de stockage sont le stockage de la chaleur sensible, le stockage de la chaleur latente et le stockage thermochimique. Puisque, comme les deux premiers sont utilisés comme méthodes de stockage dans le bâtiment, ils revêtent une importance particulière dans le présent contexte [129].

2.3.1.1 Chaleur sensible

Une des premières méthodes de stockage de l'énergie dans une matière pendant une période plus ou moins longue est le stockage de la chaleur sensible. Ce type de stockage fait varier la température de la matière, mais son état physique reste stable (absence de changement de phase).

En raison de la faible densité de stockage, l'énergie stockée est souvent faible. Cette énergie s'exprime comme suit (équation 2) :

$$Q_{sensible} = m.c_p.\Delta T \quad (2)$$

Où Q (J) correspond à l'énergie stockée, m est la masse de matériau, C_p (J/kg.k) est la capacité thermique spécifique et ΔT (K) est la variation de température.

Un exemple de stockage par chaleur sensible est l'eau sanitaire. Lorsque nous chauffons cette eau de 5°C à 30°C, la chaleur fournie à cette eau est sous forme de chaleur sensible.

2.3.1.2 Chaleur latente

La chaleur latente est la quantité de chaleur (énergie stockée ou libérée) qui peut provoquer un changement d'état (solide-liquide/liquide-gaz) d'un matériau à une température constante. Elle est exprimée comme suit (équation 3) :

$$Q_{\Delta_{latente}} = m.L \quad (3)$$

$Q_{\Delta_{latente}}$, L , m représentent l'énergie stockée (J), la chaleur latente (J/Kg) et la masse de matériau.

Par rapport à la chaleur sensible, la chaleur latente a une capacité énergétique plus élevée. La figure 30 permet de comparer le stockage de l'énergie par la chaleur sensible et la chaleur latente. La chaleur latente peut stocker une quantité importante d'énergie sur une large gamme de basses températures, tandis que la chaleur sensible accumule de la chaleur à mesure que la

température augmente. Les matériaux utilisés pour ce type de stockage sont appelés "matériaux à changement de phase".

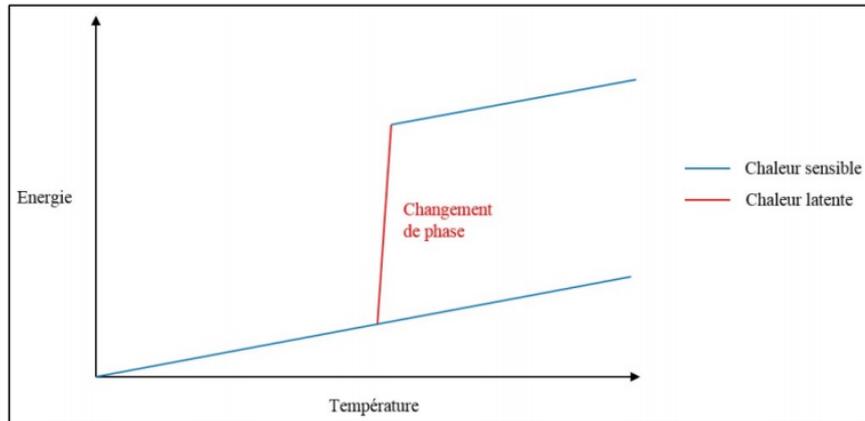


Figure 30. Comparaison d'énergie stockée sous forme de chaleur sensible et de chaleur latente en fonction de la température [129].

L'eau est l'un des exemples les plus connus de la différence entre le stockage de la chaleur latente et celui de la chaleur sensible. L'énergie nécessaire pour transformer la glace en eau à 0°C est équivalente à l'énergie nécessaire pour chauffer l'eau de 0 à 80°C pour une masse équivalente. Cela indique la capacité de cette méthode (utilisation de la chaleur latente) à échanger des quantités importantes d'énergie tout en maintenant une température presque constante. Par ailleurs, l'avantage de disposer d'un stockage à température constante est de préserver une différence de température significative entre le stockage et le système afin de bénéficier d'un échange de puissance plus important et d'avoir une meilleure efficacité énergétique.

En raison du niveau de développement scientifique et technologique de cette approche et de la température d'utilisation préférée (adaptée à l'utilisation humaine), la chaleur latente sera donc la méthode de stockage utilisée dans les travaux rapportés dans le présent document.

2.3.2 Matériaux à changement de phase (MCP)

Les matériaux à changement de phase (MCP) sont utilisés pour stocker la chaleur sous forme de chaleur latente en raison de leur importante capacité de stockage et de libération de l'énergie thermique.

La figure 31 présente une comparaison des capacités de stockage thermique de divers MCP disponibles dans le commerce avec celles d'autres matériaux, notamment le béton, la brique et le gypse. Contrairement au béton, à la brique et au gypse (9,6 kJ/kg, 9 kJ/kg et 10,9 kJ/kg), les MCP ont une capacité de stockage thermique très élevée (RT22 = 200 kJ/kg ; DS5008 = 135 kJ/kg ; DS = 5029 = 125 kJ/kg) [130].

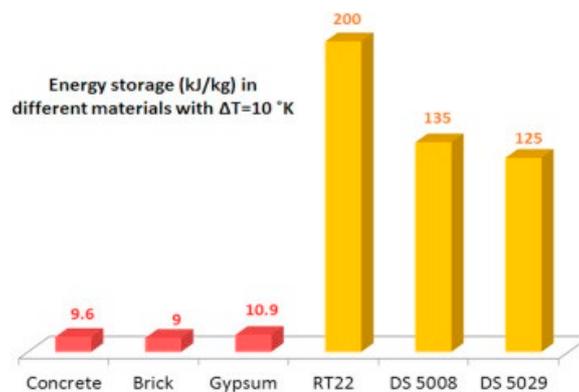


Figure 31. Comparaison de la capacité de stockage de chaleur d'une sélection de MCP commerciaux avec des matériaux de construction classiques [130].

Plusieurs catégories peuvent être utilisées pour classer les matériaux à changement de phase. Il existe à la fois des substances inorganiques comme les sels hydratés et des substances organiques comme les paraffines ou les acides gras. Une combinaison de deux corps purs - organiques ou inorganiques - dont la fusion ou la solidification est congruente est également appelée eutectique. Une liste non exhaustive des matériaux à changement de phase utilisés dans les applications de stockage thermique peut être trouvée dans de nombreux articles, comme celui de Farid et al. [131]. La figure 32 présente également un graphique de Mehling et Cabeza qui répertorie de nombreux matériaux à changement de phase en fonction de la famille à laquelle ils appartiennent, de leur température de fusion et de leur chaleur latente de fusion [132].

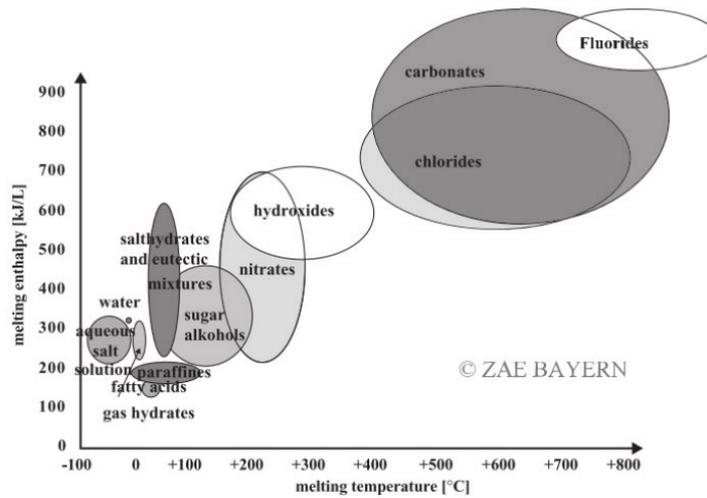


Figure 32. Classification des différents groupes de MCP en fonction de leur température de fusion et de leur chaleur latente [132].

La figure 32 montre que la plupart des matériaux à changement de phase impliqués pour une application entre 20 et 130 °C sont des paraffines, des sucres alcools, des acides gras, des sels hydratés ou des combinaisons eutectiques. Les sels hydratés, qui présentent une grande capacité de chaleur latente et de leur conductivité thermique élevée, qui peut dépasser $1 \text{ W.m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, sont des candidats appropriés pour le stockage thermique (entre 200 et 600 kJ.kg^{-1}). En revanche, ces types de matériaux présentent souvent des surfusions ainsi que des problèmes de conditionnement et de stabilité [133].

Les MCP de type eutectique possèdent une chaleur latente dont l'ampleur est comparable à celle des sels hydratés. Mais, ces derniers sont parfois corrosifs et dangereux à manipuler. Les sucres alcools et les acides gras possèdent généralement des problèmes de surfusion.

Enfin, les paraffines, bien qu'ayant une chaleur latente plus faible que certains autres types de matériaux à changement de phase (environ 200 kJ.kg^{-1}), présentent une température de fusion correspondant à la température de confort humain, une surfusion faible ou négligeable pendant la transition de phase, une bonne stabilité, un faible coût, une non-toxicité et une compatibilité avec d'autres matériaux tels que le béton, le plâtre ou le gypse [134]. Par contre, les MCP de ce type présentent des inconvénients tels qu'une faible conductivité thermique, mais l'utilisation d'une d'encapsulations et d'additifs permet de surmonter ce problème [134]. Dans la suite nous présentons les méthodes d'incorporations de MCP dans les matériaux de construction.

2.3.2.1 Méthodes d'incorporation de MCP dans les matériaux de construction

a. Méthode d'incorporation directe

Les MCP peuvent être introduits directement dans le béton en utilisant des procédures de mélange humide ou d'immersion. L'ajout direct de MCP liquide au mélange de béton est connu sous le nom de mélange humide. En conséquence, le risque de fuite de MCP et la possibilité d'avoir un impact sur les propriétés du béton sont accrus car il n'y a pas de barrière entre le MCP et le mélange de béton. La technique d'immersion, quant à elle, consiste à immerger les produits en béton dans un récipient rempli de MCP fondu (liquide), ce qui permet l'absorption du MCP par capillarité [134].

Cependant, les MCP qui ne sont pas encapsulés sont extrêmement susceptibles d'interagir avec la matrice environnante et de modifier ses propriétés ou de créer des problèmes de fuite au cours de leur vie, comme l'ont noté Bentz et Turpin [135] et Schossig et al. [136]. Les méthodes directes d'intégration des MCP dans le béton ne sont donc plus considérées comme une technologie fiable.

b. Méthode d'incorporation indirecte

Les MCP peuvent être indirectement incorporés au béton en utilisant des MCP microcapsulés (MCPM) ou des agrégats légers contenant des MCP (LWA-MCP). Les MCPM et les composites LWA-MCP sont généralement préparés en utilisant des techniques d'encapsulation et d'imprégnation sous vide, respectivement, puis ces composants sont ajoutés "indirectement" dans le béton pendant le processus de mélange. L'encapsulation ou le support de MCP ne doit pas réagir avec le matériau environnant, il doit avoir une conductivité thermique élevée, et doit être suffisamment dur pour éviter tout dommage pendant le processus de mélange et de coulage du béton [134].

Cependant, la technique d'encapsulations de MCP (MCPM) présente plusieurs avantages par rapports aux autres techniques [137] mentionnées et qui sont comme suit :

- Elle empêche les fuites de MCP pendant le processus de changement de phase
- Elle augmente la stabilité chimique grâce à la protection du MCP contre le contact avec d'autres matériaux
- Elle offre une augmentation de la surface d'échange thermique et des variations de volume du MCP pendant le changement de phase
- Elle est capable de supporter le changement de volume du MCP pendant le changement de phase
- Elle a une bonne fiabilité thermique pendant plusieurs cycles
- Elle augmente la conductivité thermique

Cette technique permet d'encapsuler le MCP dans une enveloppe microscopique de forme sphérique, sa taille varie entre 1 μm et 1000 μm (figure 33). Ces microparticules contiennent généralement entre 1 et 90% de MCP par rapport au poids total des microparticules [134].

Le matériau d'encapsulation se présente sous la forme d'un polymère naturel, semi-synthétique ou synthétique [138].

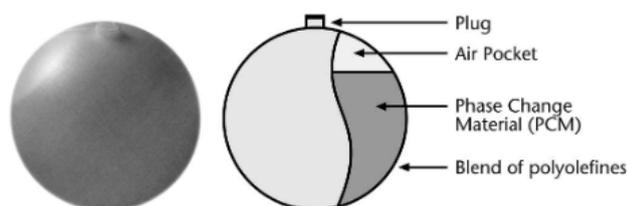


Figure 33. Image de MCP micro encapsulé (MCPM) [139].

Sur la base de ces avantages, cette technique a été utilisée dans le cadre de ces travaux de recherche.

2.3.3 Incorporation de MCP dans le bâtiment

L'enveloppe du bâtiment est définie comme la structure qui sépare les variations entre les températures intérieures et extérieures du bâtiment, c'est donc l'acteur principal qui peut contrôler les variations de ces températures. Le MCP peut être incorporé dans différents

éléments de l'enveloppe du bâtiment tels que les murs, les fondations, le plafond (toit) et les fenêtres.

Akeiber H. et al. [130] ont réalisé une revue de la littérature sur l'incorporation du MCP dans les composants du bâtiment, ces résultats ont conclu que l'incorporation du MCP dans le mur représente 80 % des études menées sur ce sujet. Selon les résultats de cette étude, le MCP est facile à installer et à incorporer dans le mur et permet de stocker et de libérer une grande quantité d'énergie thermique ce qui contribue à contrôler les fluctuations de température dans le bâtiment et à réduire la consommation d'énergie.

Selon le fabricant de MCPM, BASF, une paroi de 2 cm construite avec le MCPM "Micronal" possède la même performance thermique (inertie thermique) qu'une paroi en béton de 24 cm d'épaisseur, qu'une paroi en briques de 36 cm d'épaisseur et qu'une paroi en bois de 38 cm d'épaisseur (figure 34). En fait, ce type de construction avec MCPM permettra de réduire l'utilisation de constructions avec des parois massives, et par conséquent de réduire le coût de la construction et d'offrir un bâtiment léger avec une réduction de son espace.

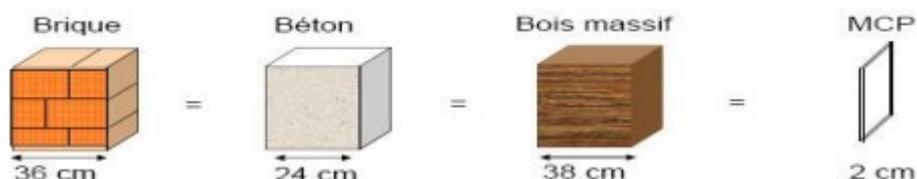


Figure 34. Comparaison des inerties thermiques en fonction de l'épaisseur et de la nature des matériaux [139].

2.3.4 Incorporation de MCPM dans les matériaux cimentaires et géopolymères

Le béton Portland ordinaire (OPC) est considéré comme le matériau de construction le plus utilisé dans le secteur de la construction [140]. Il présente un volume et une surface importants exposés à l'environnement intérieur et extérieur du bâtiment, une grande capacité de stockage de l'énergie thermique et une résistance mécanique élevée. Il s'agit donc d'un candidat

prometteur pour l'utilisation du MCPM. Une étude récente indique que leur utilisation peut réduire la consommation annuelle d'énergie d'environ 50 % pour maintenir le confort thermique souhaité [137].

Une étude de Cellat et al. [141] a été menée pour évaluer la performance thermique d'un panneau construit par MCPM-béton. Ce panneau a été utilisé dans un bâtiment à climat réel pendant 2 ans de suivi à Adana, en Turquie, pour voir la stabilité thermique de ce nouveau composant (figure 35). L'étude porte sur deux bâtiments, dont l'un est un bâtiment de référence, ses panneaux ne contenant pas le MCPM tandis que l'autre contient deux panneaux avec des MCPM orientés vers le sud et l'ouest en raison d'une meilleure exposition au rayonnement solaire maximal.

Les résultats sur une période de suivi de deux ans montrent une différence de température de 2°C entre le bâtiment de référence et la structure étudiée, ce qui entraînera une consommation d'énergie de 13 % [141].

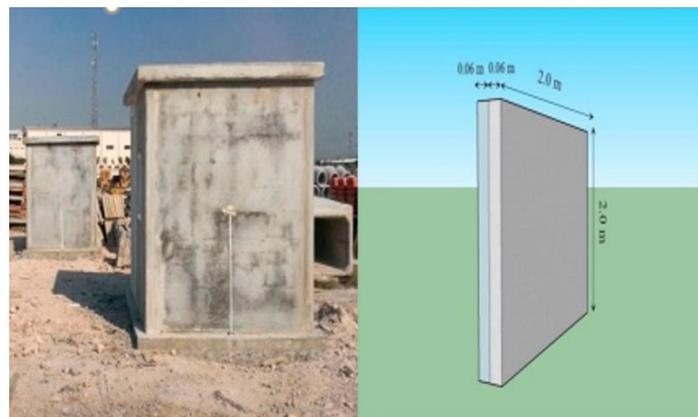


Figure 35. Bâtiments d'essai et panneaux composites de béton-MCPM [141].

Memon et al. [142] ont réalisé un test thermique sur deux petites pièces de bois contenant chacune un panneau de béton. Le panneau de la première pièce est constitué de béton-MCP tandis que la seconde pièce ne contient que du béton (pièce de référence).

Les résultats montrent une diminution de la température intérieure dans la pièce en béton- MCP d'environ 4,7°C par rapport à la pièce de référence. Dans leur étude, ils ont effectué une évaluation environnementale de l'utilisation de ce composant (béton-MCP). Leurs résultats montrent que ce composant peut contribuer à une diminution de 465 kg de CO₂/an pour chaque

appartement à Hong Kong. Enfin, ils concluent que ces matériaux sont suffisamment capables de réguler la température dans un bâtiment et de réduire la consommation d'énergie et les émissions de CO₂ [142].

Cependant, la production de ciment Portland possède un impact environnemental significatif en raison de sa forte consommation d'énergie et de ressources naturelles, ainsi que des émissions de gaz à effet de serre, en particulier le dioxyde de carbone, comme discuté dans le chapitre 1, section 1.3. Cela a permis à plusieurs chercheurs d'étudier l'incorporation de MCPM dans les géopolymères en raison de leur faible empreinte carbone par rapport aux matériaux conventionnels [143]–[146]. Cette approche constitue une nouvelle technologie qui combine deux matériaux respectueux de l'environnement. Une récente revue de la littérature [147] a révélé que l'incorporation de MCP dans les matériaux géopolymères présente un intérêt économique et écologique, contribuant à de meilleures propriétés mécaniques et thermiques par rapport aux matériaux conventionnels.

Shadnia et al. [143] ont construit trois petites cellules de mortiers géopolymères à base de cendres volantes. Parmi ces trois cellules, deux contiennent du MCPM. Les mesures de leur température interne ont montré une réduction de 4.5°C et 5.5°C pour les deux cellules de géopolymère MCPM par rapport à la cellule de référence. En plus de cela, les résultats ont montré (figure 36) un retard d'environ 70 minutes de l'augmentation de la température de la surface inférieure de deux cellules en mortier de géopolymère (10 % et 20 % MCPM) par rapport à la cellule qui ne contient pas le MCPM (0 % MCPM cellule de référence).

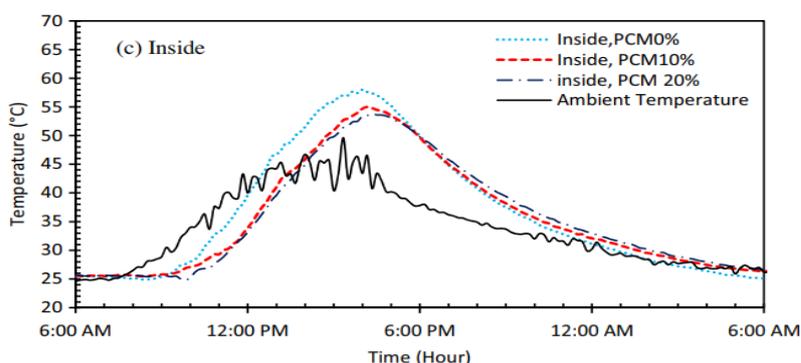


Figure 36. Comparaison des températures de surface à l'intérieur de l'armoire de la cellule [143].

Cao et al. [144] ont étudié numériquement l'influence de différentes conditions sur l'efficacité énergétique d'un mur construit en béton géopolymère-MCPM en utilisant la méthode des

différences finies. Avec l'ajout de 5,2 % de MCPM, il y avait une réduction de la température intérieure du mur d'environ 3°C et une réduction de la consommation d'énergie de 25 % pour maintenir la température intérieure à 23°C.

Sur la base des avantages environnementaux, économiques et thermiques des composant géopolymère-MCPM par rapport au béton conventionnel-MCPM, celui-ci est utilisé dans le cadre de ces travaux de recherche.

2.4. Synthèse

La première partie de l'étude bibliographique a révélé que les géopolymères offrent une solution environnementale avantageuse pour remplacer le ciment traditionnel. Leurs performances mécaniques et de durabilité renforcent l'avenir de cette alternative dans le domaine de la construction. Cependant, l'optimisation et le choix du type de matériau lors de la phase de formulation du géopolymère influencent fortement sa microstructure, ce qui améliore ses propriétés. L'utilisation de deux précurseurs solides tels qu'une combinaison de laitier de haut fourneau et de métakaolin a montré des effets bénéfiques en termes de performance mécanique et de durabilité du géopolymère.

La deuxième partie a montré l'efficacité de l'utilisation du MCPM pour réguler les fluctuations de température dans le bâtiment, réduisant ainsi la consommation d'énergie et les émissions de CO₂ dans la phase d'utilisation du bâtiment.

Sur la base de certaines recommandations définies dans l'état de l'art, l'incorporation d'un MCPM de type paraffine encapsulé avec le choix de la méthode d'incorporation indirecte dans un géopolymère à base d'une combinaison et de laitier de haut fourneau et de métakaolin sera adoptée dans la suite de ce travail de recherche. Dans le chapitre suivant, nous évoquerons la problématique scientifique de la recherche présentée dans ce manuscrit et conduirons à la formulation d'une démarche scientifique permettant de répondre aux questions identifiées.

Chapitre 3 : Problématique scientifique et objectifs

3.1 Introduction

Bien que l'utilisation du MCPM ait montré des avantages en termes d'augmentation de l'inertie thermique de la matrice du bâtiment et de réduction de la consommation d'énergie, elle a plusieurs effets négatifs sur la matrice elle-même. Ce chapitre présente la problématique de l'incorporation du MCPM dans la matrice géopolymère et les objectifs qui seront déployés pour répondre à cette problématique.

3.2 Problématique scientifique

A ce jour, et sur la base de toutes les recherches actuelles, la plupart des études montrent que le MCPM possède des effets négatifs sur les performances mécaniques, physiques et de conductivité thermique du béton à base de ciment traditionnel et/ou à base de géopolymère [143], [145], [148]. En effet, ses performances sont étroitement liées à sa structure poreuse [149]. Ceci est souligné par Cao et al. [146], qui montrent qu'avec l'augmentation de l'incorporation du MCPM dans la matrice géopolymère, sa porosité augmente ce qui provoque une baisse importante de la résistance en compression (figure 37). Ceci est confirmé par une autre étude de Cao et al. [148] qui traite de l'effet de l'ajout de MCPM sur la résistance en compression du béton à base de ciment Portland et du béton à base de géopolymère. Leurs résultats montrent que la présence de MCPM a augmenté la capacité thermique des deux types de béton étudiés jusqu'à la valeur de 2000 (J/kg ° C), mais les résistances ont été réduites d'environ 42 et 51 %. Les mêmes observations ont été rapportées par Shadnia et al. [143] qui ont observé une diminution de la résistance allant jusqu'à 25 % pour un géopolymère à base de cendres volantes.

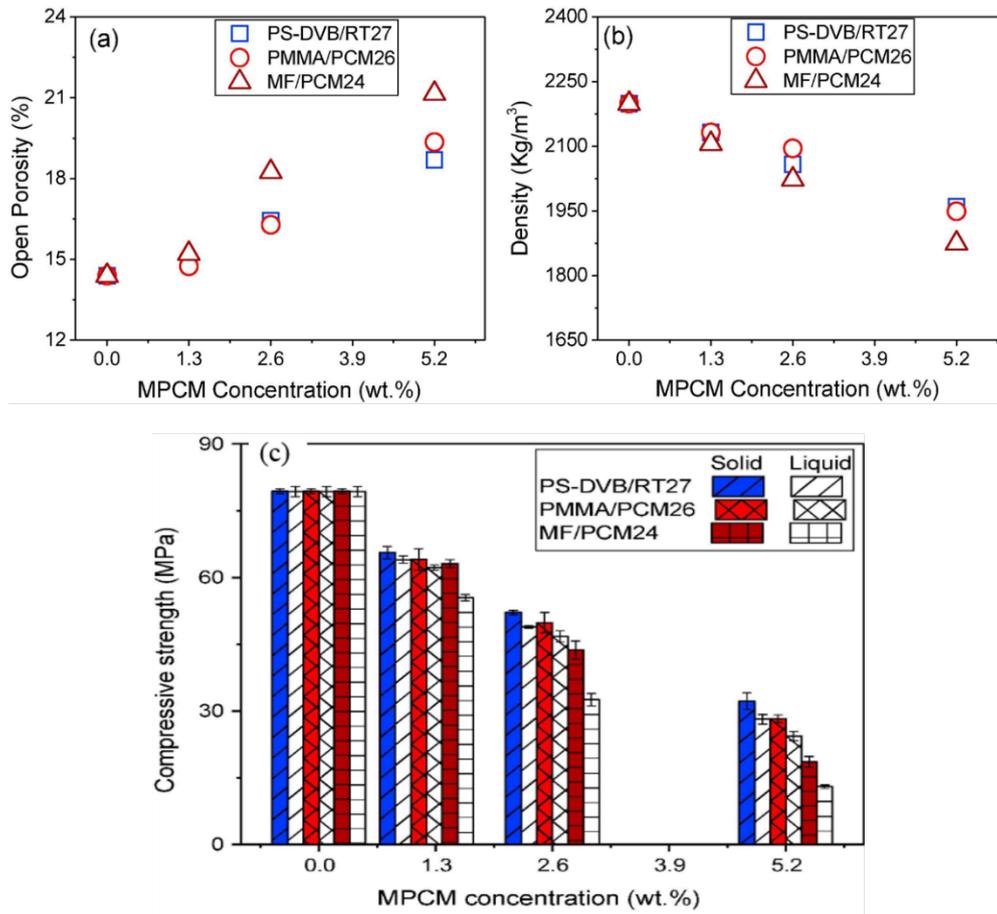


Figure 37. Effet de l'augmentation de la concentration de MPCM sur la porosité et la densité du béton géopolymère [146].

Chen et al. [149] ont établi une étude bibliographique de 20 études traitant de la relation entre la résistance en compression et la porosité du géopolymère (Figure 38). Ils ont ajusté une équation linéaire (équation 4) qui relie linéairement ces deux propriétés pour les mortiers et bétons géopolymères :

$$f_{geo,m\phi c} = 61.8 - 1.40p \quad (4)$$

Où, $f_{geo,m\phi c}$ est la résistance en compression prédite du mortier ou du béton géopolymère (MPa), p est la valeur de la porosité (%).

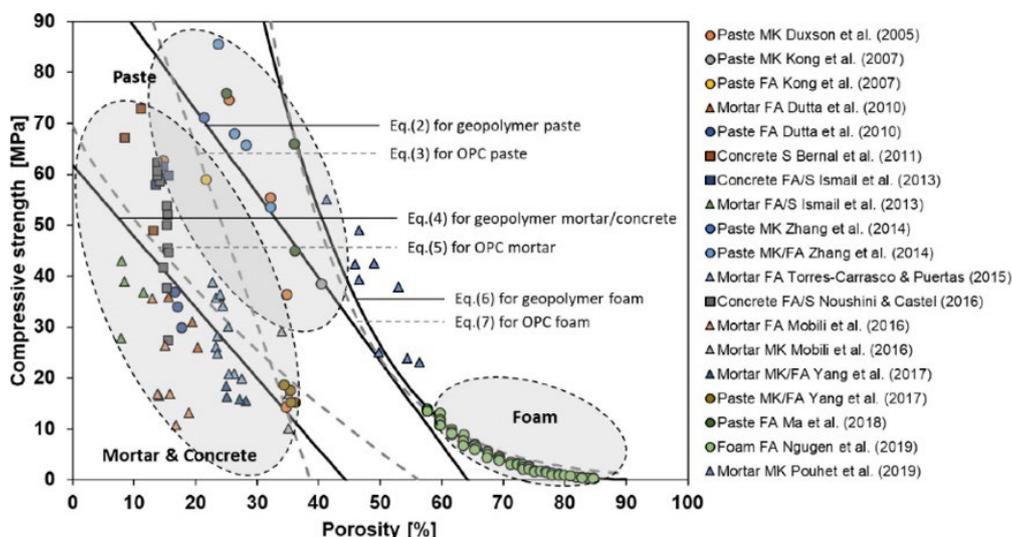


Figure 38. Relation entre la résistance en compression et la porosité des pâtes, mortiers et béton géopolymères [149].

L'utilisation de MCPM pour réduire considérablement la consommation d'énergie est très prometteuse, cependant, il est nécessaire de trouver des moyens plus innovants d'incorporer ces derniers dans le géopolymère sans aucun effet néfaste sur ses propriétés.

Parmi les effets négatifs de l'incorporation de MCPM dans le géopolymère, nous citons dans la suite leur effet sur la conductivité thermique. Il a été signalé que la porosité est l'un des facteurs déterminants de la conductivité thermique des géopolymères et qu'il existe une relation linéaire entre ces deux propriétés [149]. L'ajout de MCPM provoque généralement une diminution de la conductivité thermique du géopolymère (figure 39) [148].

Rappelons que dans le cas d'un matériau ne contenant pas de MCPM, sa performance d'isolation thermique est liée à sa faible conductivité, qui diminuera les flux chaleur dans le bâtiment. Par contre, dans le cas d'un matériau contenant du MCPM, la diminution de sa conductivité thermique perturbera la chaleur latente du MCPM pour réaliser leur cycle de charge-décharge en raison du faible flux de chaleur transmis. Ceci est un problème dans ce domaine et a été mis en évidence par plusieurs chercheurs [150]–[152]. Plusieurs chercheurs ont tenté d'améliorer la conductivité thermique des MCP purs (sans capsules) après leur incorporation dans une matrice de ciment en utilisant des matériaux à base de carbone ou de métal qui ont une conductivité

thermique élevée [153]–[156]. Néanmoins, la question de l'amélioration de la conductivité thermique d'une matrice de ciment ou de géopolymère après l'incorporation de MCPM reste à étudier.

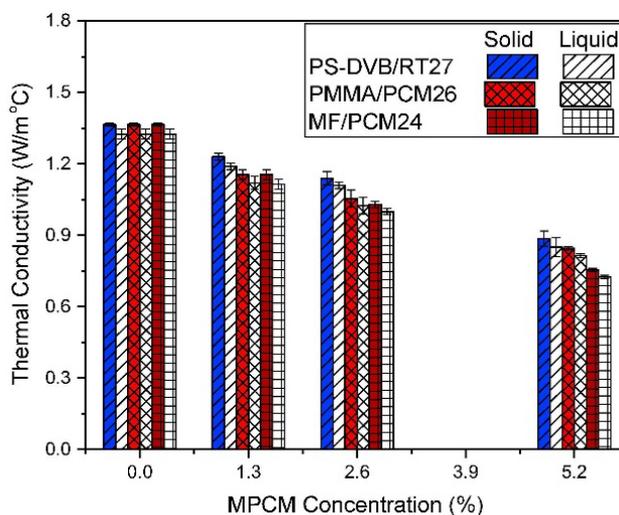


Figure 39. Conductivité thermique du géopolymère à base de cendres volantes en fonction de la concentration de MCPM [148].

Bien qu'il s'agisse d'une technologie en développement rapide qui attire l'attention des chercheurs, il existe encore peu d'études sur l'effet du MCPM sur la durabilité des géopolymères et notamment sur sa capacité de résistance aux attaques d'ions de chlorure de sodium [143]–[146], [157], [158]. Dans ce contexte, il est à souligner que selon l'UICN (Union Internationale pour la Conservation de la Nature) plus de 60 % de la population mondiale vit actuellement dans la grande zone côtière. Conformément aux projections démographiques, plus de 75 % de la population mondiale risque d'y vivre d'ici 2035 [159]. Cela indique que les bâtiments risquent probablement d'être endommagés par la pénétration des ions chlorure.

Afin d'assurer une meilleure exploitation par les industriels et de permettre une meilleure mise en œuvre de ces matériaux sur le marché de la construction, une approche plus approfondie est nécessaire pour améliorer les performances mécaniques, physiques et la durabilité du géopolymère après l'ajout de MCPM. Ceci nécessite une compréhension de leur comportement une fois incorporés dans la matrice géopolymère.

La question scientifique de cette étude est de savoir : **comment surmonter les effets négatifs de l'incorporation du MCPM dans la matrice géopolymère pour améliorer les performances de ce nouveau matériau ?**

3.3 Objectif de la thèse

Nous avons révélé que l'ajout de MCPM dans la matrice géopolymère provoque des vides (porosité) qui affectent négativement ses performances. La question que nous nous posons est donc la suivante : **comment réduire les vides causés par l'ajout de MCPM ?**

Une solution est de trouver un moyen de remplir ces vides pendant la phase de géopolymérisation afin d'homogénéiser la microstructure de la matrice.

En effet, l'amélioration de la microstructure de la matrice géopolymère dépend de la composition chimique des matériaux et de ses réactions entre eux, de la compacité du squelette, la finesse des matériaux, la teneur en activateur alcalin et les rapports massiques entre les différents composants (chapitre 2, section 2.2.8). La prise en compte de ces paramètres contribue de manière essentielle à l'augmentation de la quantité de gel CASH et NASH produite, qui joue un rôle essentiel dans l'amélioration de la microstructure du géopolymère. Nous avons présenté dans la partie de l'état de l'art que la quantité de gel CASH et NASH dépend de la dissolution de la silice (SiO_2) et de l'alumine (Al_2O_3) qui est conditionnée par une teneur élevée en solution d'activation. La dissolution optimale de la silice et de l'alumine provoque l'effet de remplissage des pores ce qui améliore ainsi la microstructure du géopolymère et augmente ses performances mécaniques et de durabilité [45], [72].

Cependant, la plupart des recherches qui ont été menées sur le géopolymère-MCPM dans le chapitre 2, section 2.3.4 se concentrent sur un géopolymère basé sur un seul matériau de base (géopolymère unaire) comme le laitier de haut fourneau, les cendres volantes ou le métakaolin, etc. Il existe peu d'études sur la combinaison de deux matériaux primaires (géopolymère binaire) riches en calcium, alumine et silice, et aucune étude n'a examiné l'effet de la coexistence de gel CASH et NASH sur la matrice géopolymère-MCPM.

Nous avons conclu d'après l'état de l'art que l'utilisation de laitier de haut fourneau riche en calcium avec l'inclusion d'une petite quantité de métakaolin (MK) riche en silice et en alumine contribue à une structure principalement composée des gels CASH et NASH qui améliore les performances mécaniques et la durabilité du géopolymère. En particulier, le métakaolin est un matériau pouzzolanique amorphe hautement réactif avec une grande surface spécifique

présentant une réactivité améliorée. Hasnaoui et al. [51] ont cité que parmi 125 formulations de matériaux géopolymères qui ont été étudiées récemment par d'autres chercheurs, l'incorporation du métakaolin dans des géopolymères à base de laitier de hauts fourneaux représente seulement 2 % des publications (figure 40), ceci est en raison de la nouveauté de ce matériau.

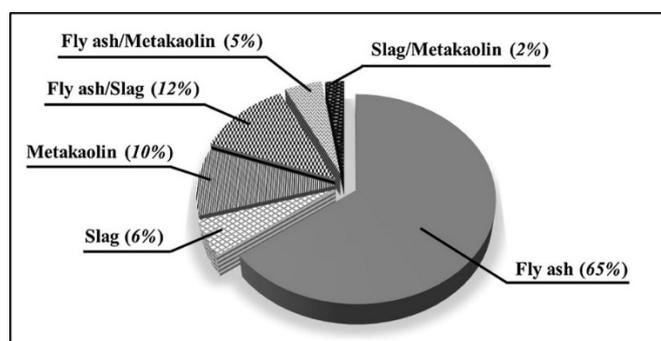


Figure 40. Matériaux géopolymères à base de cendres volantes, de laitier de haut-fourneau et de métakaolin mentionnés dans des revues scientifiques [51].

L'objectif de cette thèse consiste à optimiser la formulation d'un mortier géopolymère-MCPM, en utilisant la coexistence des gels CASH et NASH. Cette coexistence est étudiée en ajoutant trois pourcentages d'inclusion de métakaolin (0, 10 et 20%) dans un mortier à base de laitier de haut fourneau avec la présence d'une teneur élevée en solution d'activation. Plusieurs caractérisations sont effectuées dans cette thèse : la mesure des propriétés au jeune âge (l'ouvrabilité et la chaleur d'hydratation), l'observation et l'analyse des propriétés microstructurales (MEB, EDS et DRX), la mesure des propriétés physiques (porosité accessible à l'eau et masse volumique), la mesure de propriétés mécaniques (résistance en compression, module d'Young) et la mesure des propriétés thermiques (conductivité thermique, capacité thermique spécifique).

Chapitre 3 : Problématique scientifique et objectif

L'effet de l'incorporation du MCPM sur les propriétés de transferts liés au risque de corrosion est également étudié en profondeur. Ceci nécessite donc une évaluation des propriétés de pénétration des ions chlorure dans des géopolymère-MCPM en utilisant les méthodes de diffusion en régime stationnaire et non-stationnaire. Dans ce cadre, les propriétés de transfert suivantes sont évaluées: l'analyse de la distribution de la structure poreuse par le dispositif de porosimétrie par intrusion au mercure (MIP), la mesure du retrait de séchage, la mesure de l'absorption d'eau par capillarité, la mesure de la résistivité électrique, la mesure de la capacité de fixation des ions chlorure, les mesures du coefficient de migration en régime stationnaire ' D_{ss} ' et en régime non-stationnaire ' D_{nss} ', et bien entendu aussi la mesure de la perméabilité au gaz.

Dans la suite, nous passerons au chapitre 4 qui présente le programme expérimental proposé dans cette thèse.

Chapitre 4 : Matériaux utilisés et programme expérimental

4.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des matériaux utilisés et à la démarche expérimentale suivie au cours de cette thèse. Ce programme expérimental est divisé en trois phases (figure 41). La première phase est consacrée à la caractérisation des matériaux primaires en termes de propriétés physiques et minéralogiques (MEB/EDS et DRX). La deuxième et la troisième phase portent sur l'optimisation d'une formulation à base de mortiers géopolymères-MCPM à partir de l'étude de 12 formulations différentes en termes de propriétés à l'état frais, de propriétés physiques, de propriétés mécaniques, de propriétés thermiques, de propriétés de microstructure et de propriétés de transfert. Une comparaison des mortiers géopolymères avec les mortiers de référence à base de ciment est également établie pour mieux comprendre la différence entre les deux liants. Plusieurs paramètres sont fixés selon la littérature, mais différents pourcentages d'inclusions de MCPM et de métakaolin sont étudiés pour assurer une formulation optimale.

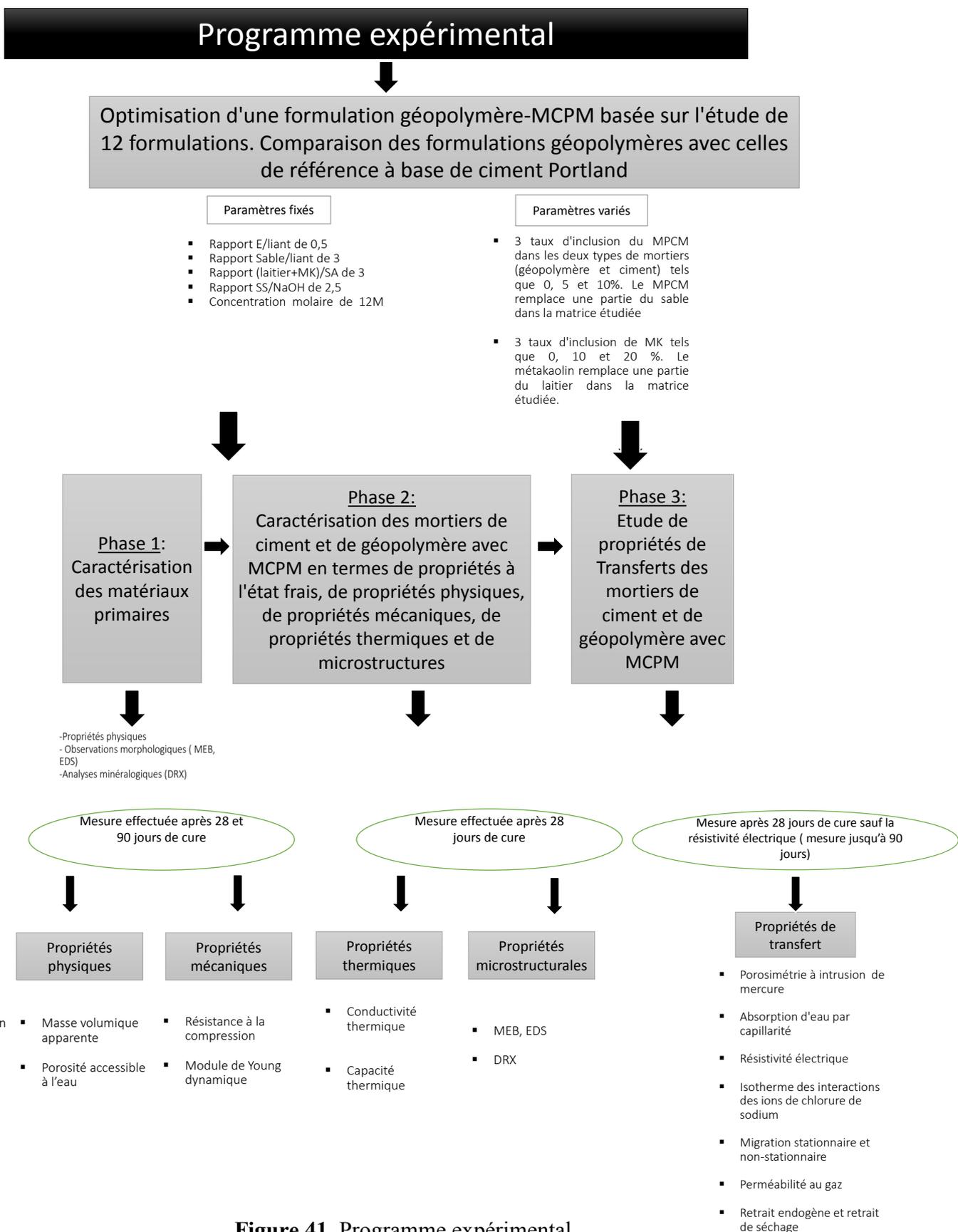


Figure 41. Programme expérimental.

4.2 Caractéristiques des matériaux de base

Les mortiers géopolymères ont été produits en mélangeant du laitier, du métakaolin, une solution alcaline (mélange de silicate de sodium et d'hydroxyde de sodium), du sable normalisé (CEN NF 196-1) et enfin de l'eau. Les mortiers de référence à base de ciment Portland ont été étudiés en utilisant du ciment CEM II (32.5), du sable normalisé (CEN NF 196) et de l'eau. Ensuite, les deux types de mortier ont été mélangés avec différents pourcentages d'inclusion de MCPM comme ajouts finaux.

4.2.1 Matériaux à Changement de Phase Microencapsulés (MCPM)

Le MCPM étudié est considéré sous la forme d'une microcapsule sphérique blanche commercialisée par le laboratoire Microteck États-Unis, son nom technique est Nextek 28 D. La microcapsule est constituée de deux parties, une paroi en polymère et le matériau central (paraffine), sa composition est au minimum de 97% de poudre de paraffine. Le but de la microcapsule est d'envelopper la paraffine afin qu'elle ne fonde pas dans des conditions normales de traitement ou d'utilisation (pendant le malaxage) et aussi pour éviter son contact avec les autres matériaux du mélange. Selon le fournisseur, ce MCPM représente une technologie brevetée avec une grande stabilité thermique, et un moindre coût. Sa paroi est très robuste par rapport aux autres types de MCPM. Le MCPM a une température de fusion de 28°C et une capacité calorifique entre 180-190 (J/g).

Nous avons mesuré sa masse volumique avec la méthode du pycnomètre en suivant la norme NF T 20-053 et nous avons trouvé une masse volumique égale à 0,84 g/cm³, ce qui est à peu près égale aux masses volumiques de la littérature.

La conductivité thermique a été mesurée avec le dispositif du Hot disk 1500, elle est égale à 0.2 w/mK, cette valeur est la même que celle trouvée dans la littérature [152]. L'analyse de MEB (zoom entre 354 et 1000 fois) montre la morphologie des microcapsules (figure 42) qui représente une forme sphérique et de taille entre 6,19 et 38,22µm.

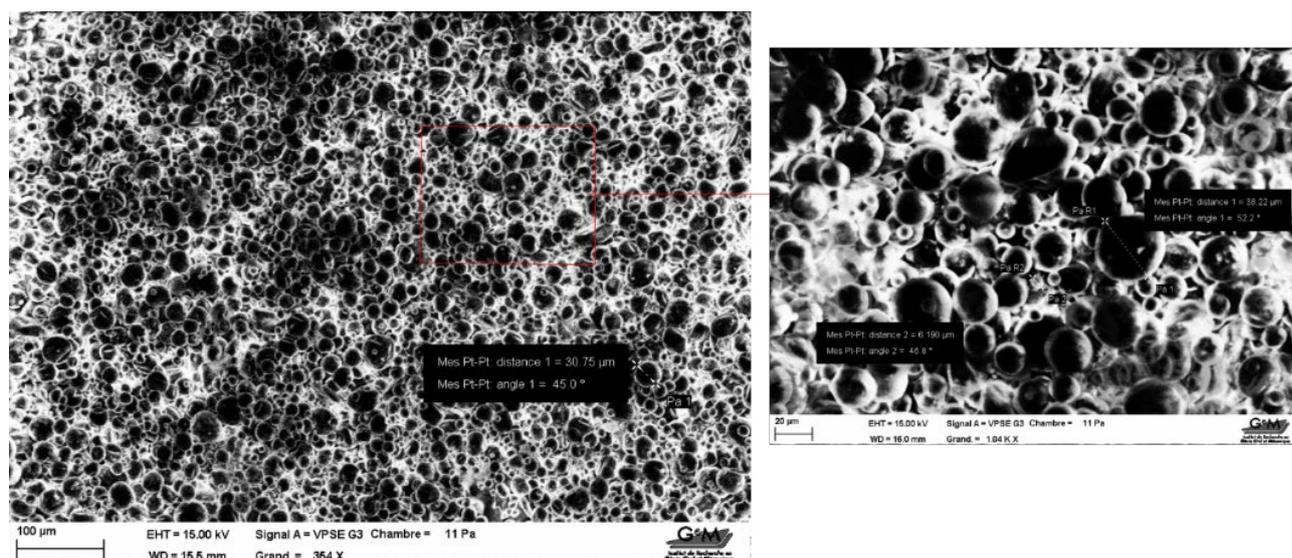


Figure 42. Morphologies de poudres de MCPM.

Les propriétés générales du MCPM, basées sur la fiche technique du fabricant, sont présentées dans le tableau 2.

Tableau 2. Propriétés générales du MCPM (données du fabricant).

	Données fabricant	Mesures au laboratoire
Appearance	White to slightly off-white color	-
Core material	Paraffin	
Particle size (mean)	14-24 micron	6,190 et 38,22 microns
Melting point	28°C (82.4°F)	-
Heat of fusion	180-190 J/g	-
Temperature stability	Extremely stable - less than 1% leakage when heated to 250°C	-
Thermal cycling	Multiple	
Specific gravity	-	0,84 (g/cm ³)
Thermal conductivity (w/mK)	-	0,2

4.2.2 Liant

Deux types de liant sont utilisés, le ciment Portland et le géopolymère à base du laitier et du MK. Les compositions chimiques et les propriétés physiques du ciment II, du laitier et du MK sont présentées dans le tableau 3.

Le ciment Portland correspond à un CEMII-L 32.5, il a été fourni par la société EQIOM Cements en France, il est caractérisé par une densité de 3,09 et une surface spécifique de 0,37 m²/g. Les particules de ciment sont polydispersées et de formes différentes comme nous pouvons le voir sur l'image MEB (Figure 43.C).

Le laitier granulé de haut fourneau est fourni par la société ECOCEM (France). Ce laitier est caractérisé par une densité de 2,9 ± 0,03 g/cm³ et une surface spécifique de 0,445 ± 0,025 m²/g. Ses particules sont de forme angulaire (figure 43.A).

Le métakaolin étudié a été fourni par la société KENZAI (matériaux écologiques) en France, l'analyse EDS (43.b) montre qu'il s'agit d'un métakaolin pur composé principalement de SiO₂ et Al₂O₃. Il présente des formes lisses et fines avec des lamelles irrégulières avec une densité de 2,4 g/cm³ et une grande surface spécifique de 17 m²/g.

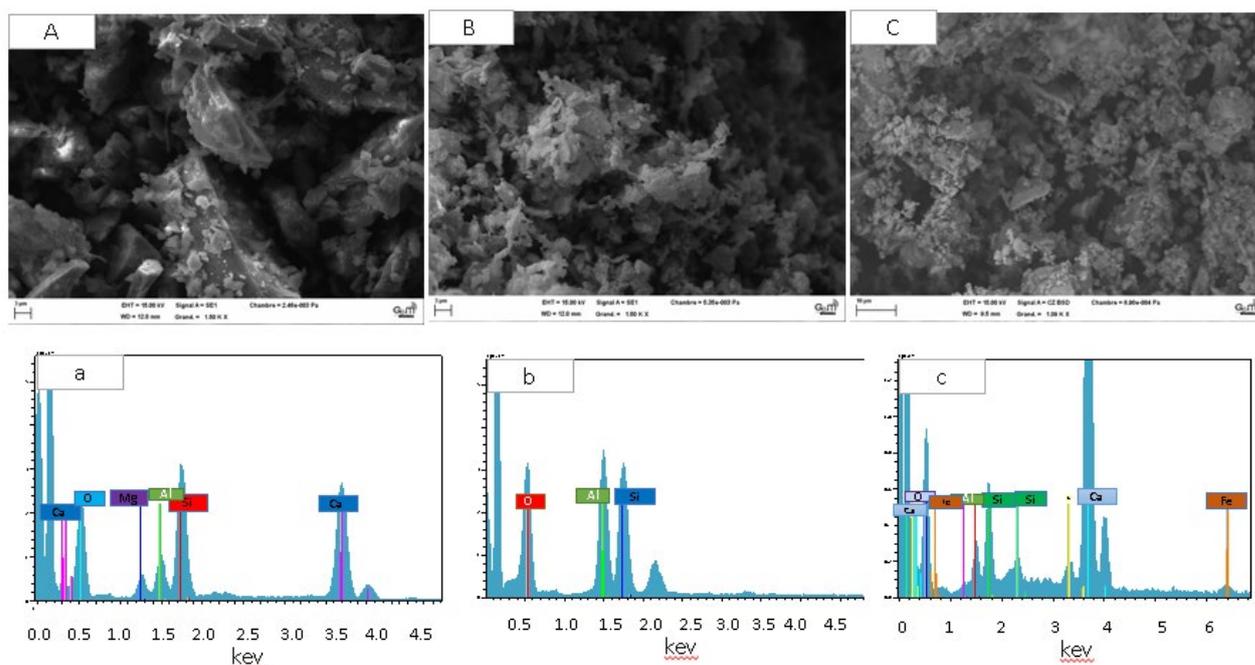


Figure 43. Morphologies de : Laitier (A) ; Métakaolin (B) et CEM II (C) ; Spectre EDS de : Laitier (a) ; Métakaolin (b) et CEM II (c).

Tableau 3. Composition chimique et propriétés physiques du CEM II, du laitier et du MK.

Chemical composition (%)	CEM II	Laitier	Métakaolin
SiO ₂	7,47	37,30	55,00
Al ₂ O ₃	2,18	10,70	41,00
Fe ₂ O ₃	2,84	0,20	1,20
CaO	69,02	43,00	0,10
MgO	-	6,50	0,20
TiO ₂	-	0,70	0,40
(Na ₂ O + K ₂ O)eq	-	0,80	1,80
Specific gravity (g/cm ³)	3.03	2.90	2.40
Blaine specific surface area (m ² /g)	0.37	0.445	17
average grain size (µm)	8.47	13.25	7.13

Selon le tableau 3, le laitier est composé d'une somme de 48% de SiO₂ et Al₂O₃ et d'une teneur élevée de 42,3% de CaO tandis que le métakaolin est riche en SiO₂ et Al₂O₃ avec une somme de 96%.

La structure minéralogique est représentée par la diffraction des rayons X (DRX) dans la figure 44. Le métakaolin présente un pic cristallin net à 32°, qui est attribué à la présence d'une

structure amorphe de quartz (SiO_2) et de phases cristallines de mullite ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$). Le laitier est composé principalement d'une phase amorphe.

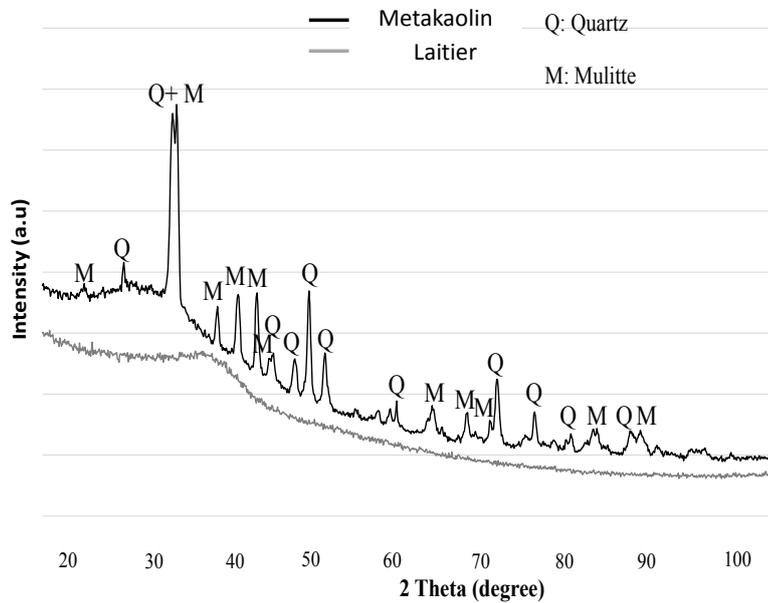


Figure 44. Diagrammes DRX du laitier et du métakaolin.

La figure 45 montre la distribution de la taille des particules de laitier, métakaolin, CEM II et MCPM, qui a été déterminée à l'aide d'un granulomètre laser de type Cilas 1190. Les mesures ont été effectuées en utilisant la méthode humide.

On note également que le métakaolin possède des particules plus fines que le laitier avec une granulométrie moyenne qui est égale à $7,13 \mu\text{m}$ alors que les granulométries moyennes du laitier et du ciment sont égales respectivement à $13,25 \mu\text{m}$ et $8,47 \mu\text{m}$.

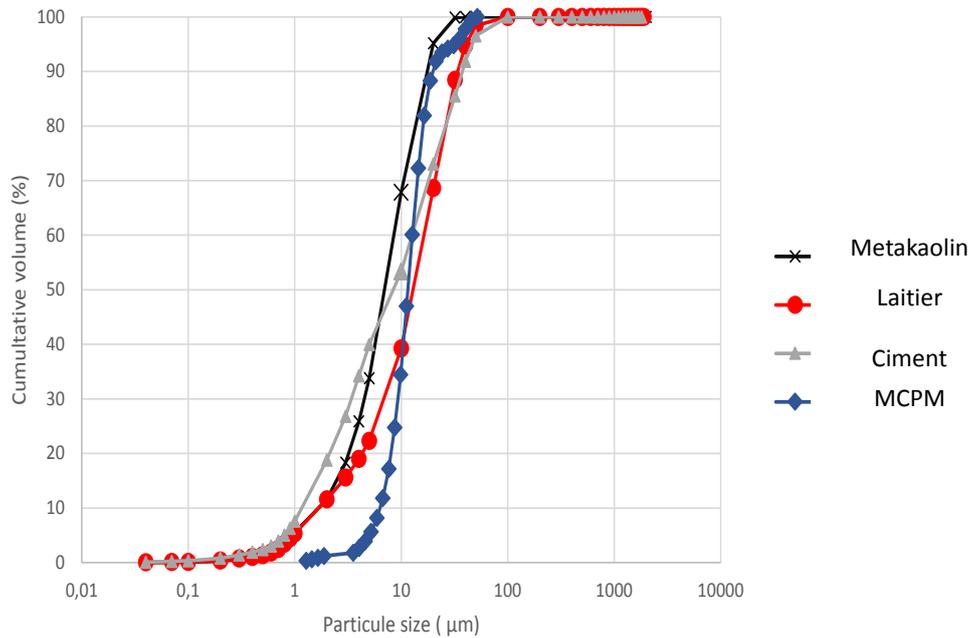


Figure 45. Distribution de la taille des particules de métakaolin, laitier, CEM II et MCPM.

4.2.3 Solution d'activation pour le géopolymère

La solution d'activation est un mélange de silicate de sodium et d'hydroxyde de sodium. Selon le fournisseur, la composition en masse du silicate de sodium est de 27,53% SiO_2 , 11,47% Na_2O et 61% H_2O . L'hydroxyde de sodium NaOH est une soude caustique d'une pureté de 98%. Les deux solutions ont été fournies par la société E2EM en France.

4.2.4 Sable normalisé

Le sable normalisé siliceux est CEN NF 196-1. Ce type de sable est généralement utilisé pour les essais en laboratoire. Le fournisseur est le même que pour les deux solutions alcalines. L'utilisation de ce sable a pour but d'éliminer les effets secondaires sur le liant des impuretés défavorables que peut contenir le sable naturel.

4.3 Formulations et cure

4.3.1 Formulations étudiées

Sur la base de l'étude bibliographique, douze formulations de mortiers ont été étudiées, trois à base de mortier normalisé et neuf à base de mortier géopolymère. Les mortiers de ciment et les mortiers géopolymères seront nommés MC et MGP dans les prochains paragraphes.

Les mortiers géopolymères ont été fabriqués selon la norme NF EN 196-1 [160]. L'objectif de cette norme est de décrire la fabrication d'un mortier normalisé à base de ciment qui est formulé avec 450 g de ciment (CEM II), 1350 g de sable normalisé et 225 g d'eau ce qui vaut un rapport E/C de 0.5 et un rapport sable/liant de 3.

Le liant géopolymère (équivalent au ciment) est considéré comme le total du laitier, du métakaolin et de la solution alcaline (partie solide). Dans ce but, le ciment Portland a été remplacé par le liant géopolymère dans le mortier normalisé. Le rapport massique (laitier+MK)/SA a été fixé à 3 avec SA correspondant à la partie solide de la solution alcaline. Ces choix sont recommandés par l'étude de Hasnaoui et al. [51]. Le but d'établir la fabrication du mortier géopolymère sur la base du mortier normalisé est de mieux comprendre les différences entre le liant Portland et le liant géopolymère.

Cependant, pour produire les deux gels CASH et NASH, nous avons étudié l'effet du remplacement du laitier par le métakaolin. En effet, le métakaolin remplace une partie du laitier dans la matrice du géopolymère avec trois taux d'incorporations (0,10 et 20 %).

En revanche plusieurs paramètres doivent être pris en compte lors de la conception du géopolymère car ces paramètres affectent fortement la densification de la microstructure du géopolymère ce qui a un effet sur sa performance mécanique et sa durabilité comme décrit dans la partie de l'état de l'art.

Pour avoir un matériau avec des performances mécaniques et une durabilité améliorées liées à la coexistence des gels CASH et NASH, nous avons fixé des paramètres pour offrir une alcalinité élevée afin d'avoir une bonne réactivité du métakaolin. D'après l'étude de Bernal et al. [35] un rapport massique entre le silicate de sodium (SS) et l'hydroxyde de sodium (SS/NaOH) égal à 2,5 est optimal. Cette teneur élevée en silicate de sodium maintiendra une quantité optimale de silice après l'ajout de pourcentage élevé de métakaolin (20% MK) et ainsi la coexistence des deux gels pourra être obtenue [35]. La coexistence des deux gels a été

Chapitre 4 : matériaux utilisés et procédure expérimentale

obtenue par l'étude Mijarsh et al. [44] et Kamath et al. [161] pour le même rapport massique (SS/NaOH).

La solution hydroxyde de sodium a été préparée avec une concentration de 12 M, mélangée avec le silicate de sodium et refroidie 24 heures avant le moulage. En effet une concentration élevée de NaOH (supérieure à 14 M) peut perturber la dissolution du calcium dans la matrice [162], ce qui a pour conséquence une absence de gel CASH, tandis qu'une faible concentration de NaOH ne permet pas la dissolution de la silice et de l'aluminium dans le laitier et le métakaolin, alors que ces derniers ont besoin d'une quantité suffisante de Na^+ pour être dissous. Une concentration de 12M a été choisie dans cette étude d'après les recommandations présentées dans le chapitre 2, section **2.2.8**.

En ce qui concerne le MCPM, trois concentrations ont été choisies de MCPM (0 ; 5 et 10 %) dans les deux matrices de mortier à base de ciment et à base de géopolymère. Ce choix a été fait en raison du fait qu'une concentration supérieure à 10 % réduisait fortement l'ouvrabilité du mortier de ciment.

La méthode choisie pour l'incorporation des MCPM dans le géopolymère est la méthode de remplacement du sable par le MCPM (méthode indirecte) : selon l'étude de PILEHVAR et al. [163] l'utilisation de cette méthode permet la moindre réduction des performances mécaniques. Cette méthode est pratiquée par différents auteurs [143], [144], [163].

Le tableau 4 illustre les proportions des différents mélanges : les trois premières formulations sont à base de mortier normalisé alors que les neuf dernières sont à base de géopolymère. La quantité d'eau dans les deux solutions alcalines est prise en compte pour avoir un rapport eau/liant égale à 0,5.

Tableau 4. Formulations des MC et des MGP (g).

Formulations	Paramètres variés		Constituant (g)							Sable	MCPM
			Liant								
	MCPM (%)	MK (%)	Solide			Solution					
			Ciment	Laitier	MK	SS	NaOH	Eau			
MCH _{0/0/0}	0	-	450	-	-	-	-	225	1350	0,0	
MCH _{0/0/5}	5	-	450	-	-	-	-	225	1285,5	21,80	
MCH _{0/0/10}	10	-	450	-	-	-	-	225	1215	43,61	
MGP _{100/0/0}	0	0	-	337,5	0,0	205,7	99,1	32,68	1350	0,0	
MGP _{100/0/5}	5	0	-	337,5	0,0	205,7	99,1	32,68	1285,5	21,80	
MGP _{100/0/10}	10	0	-	337,5	0,0	205,7	99,1	32,68	1215	43,61	
MGP _{90/10/0}	0	10	-	303,75	33,75	205,7	99,1	32,68	1350	0,0	
MGP _{90/10/5}	5	10	-	303,75	33,75	205,7	99,1	32,68	1285,5	21,80	
MGP _{90/10/10}	10	10	-	303,75	33,75	205,7	99,1	32,68	1215	43,61	
MGP _{80/20/0}	0	20	-	270	67,5	205,7	99,1	32,68	1350	0,0	
MGP _{80/20/5}	5	20	-	270	67,5	205,7	99,1	32,68	1285,5	21,80	
MGP _{80/20/10}	10	20	-	270	67,5	205,7	99,1	32,68	1215	43,61	

4.3.2 Préparation des éprouvettes

Nous avons suivi la norme NF 196-1 [160] pour la fabrication des mortiers. Pour rappel, le mortier normalisé est réalisé en mélangeant du sable normalisé avec du ciment et de l'eau dans les proportions suivantes : 450 ± 2 g de ciment, 1350 ± 5 g de sable standard et 225 ± 1 g d'eau. Le mortier normalisé est mélangé pendant 4 minutes selon les exigences de la norme NF 196-1 ci-dessous :

L'eau est d'abord introduite dans la cuve du malaxeur (figure 47), puis le ciment est versé dans la cuve. Immédiatement après, le malaxeur est mis en marche à vitesse lente. Après 30 s de mélange, du sable est ajouté régulièrement pendant les 30 s suivantes. Ensuite, on démarre le malaxeur à grande vitesse et on continue à mélanger pendant 30 s supplémentaires. Le malaxeur est arrêté pendant 1min 30 s. Pendant les 15 premières secondes, on enlève tout le mortier qui adhère aux parois et au fond du récipient en le poussant jusqu'au milieu du récipient.

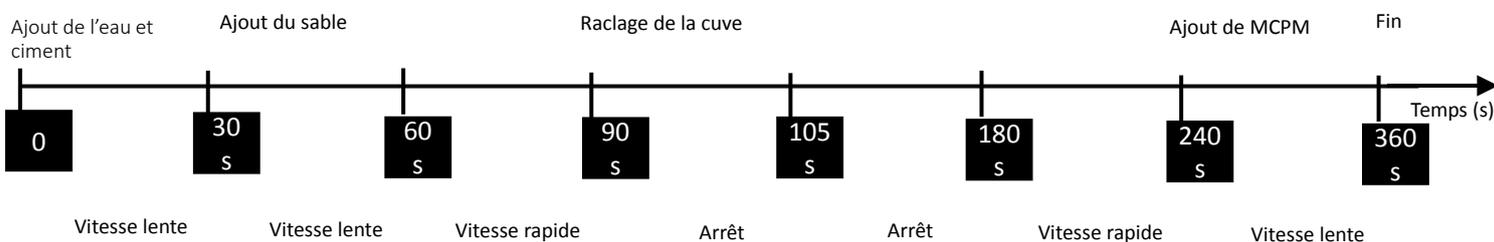
Chapitre 4 : matériaux utilisés et procédure expérimentale

Puis on reprend le malaxage à vitesse rapide pendant 60 s. A la fin, les MCPM ont été ajoutés et mélangés pendant 2 minutes à une vitesse lente pour les mortiers qui possèdent des pourcentages de MCPM.

Pour le géopolymère, le laitier et le métakaolin ont été mélangés à sec pendant 30 s (vitesse lente), puis la solution d'activation (SA) et l'eau ont été ajoutés et sont mélangés 90 s pour avoir une pâte homogène (vitesse lente) [145], [158]. On ajoute ensuite le sable pour un mélange pendant 2,5 minutes (vitesse lente). Le malaxeur est arrêté pendant 30 s (raclage du mortier) puis on reprend le malaxage pendant 2,5 minutes à vitesse rapide. Enfin, les MCPM ont été ajoutés et mélangés pendant 2 minutes à une vitesse lente pour les mortiers géopolymères qui ont des pourcentages de MCPM. L'idée d'augmenter le temps de mélange est recommandée par Ahmari et al. [164] et vise à permettre une dissolution efficace de la silice, de l'alumine et du calcium (Ca) dans la solution alcaline.

Nous n'avons pas observé de signe d'efflorescence sur les échantillons pendant le temps de durcissement cela indique que la migration des alcalis était très faible ou négligeable dans les échantillons. Cet effet s'explique par la méthode de mélange qui homogénéise la matrice géopolymère et permet la densification de la microstructure des échantillons d'où un empêchement de la migration des alcalis [35]. Les étapes de préparation sont résumées dans la figure 46.

a) Mortier normalisé



b) Mortier géopolymère

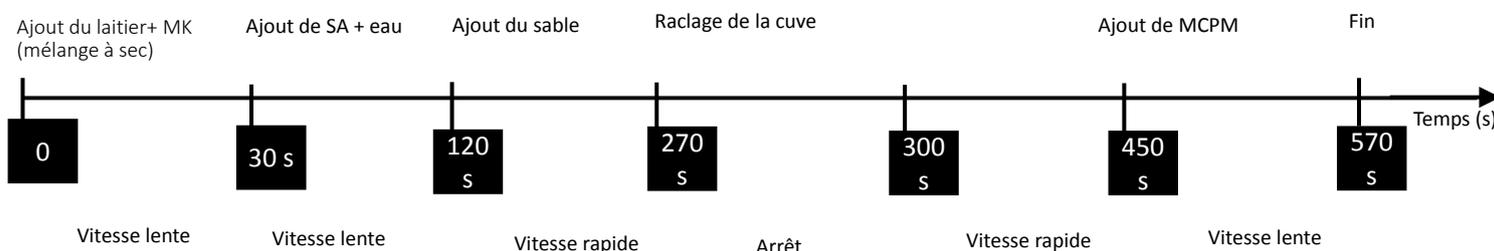


Figure 46. Procédure et temps de malaxage (a : MC ; b: MGP).

Après le mélange, les mortiers normalisés et les mortiers géopolymères ont été utilisés pour la mesure de la maniabilité. Puis les mortiers ont été versés dans différents types de moules (cylindriques et prismatiques). Les moules prismatiques ont une dimension de $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$ (figure 47), et sont vibrés sur une table à chocs (figure 47). Cela permet de réduire les bulles d'air causées pendant le processus de mélange. Ces moules ont été utilisés pour les mesures de :

- Résistance en compression et le module d'Young (mesures effectuées après 28 et 90 jours)
- Conductivité thermique et capacité thermique (mesures effectuées après 28 jours)
- Résistivité électrique (mesures effectuées après 2, 7, 14, 21, 28, 56 et 90 jours)
- Retrait de séchage (mesures effectuées après 2, 7, 14, 21, 28, 56 et 90 jours de durcissement)

Les moules cylindriques de dimensions ($D = 63 \text{ mm}$; $H = 130 \text{ mm}$) et ($D = 40 \text{ mm}$; $H = 100 \text{ mm}$) ont été utilisés pour les mesures de :

- Porosité totale par saturation avec de l'eau (mesures effectuées après 28 et 90 jours de durcissement)
- Perméabilité aux gaz (mesures effectuées après 28 jours de durcissement)
- La mesure des coefficients de migration du chlorure de sodium (D_{ss} et D_{nss}) (mesures effectuées après 28 jours de durcissement)
- La mesure de la capacité de liaison des ions chlorure (mesures effectuées après 28 jours de durcissement)
- La mesure de l'absorption d'eau par capillarité (mesures effectuées après 28 jours de durcissement)
- L'observation et l'analyse des propriétés de la microstructure (MEB, EDS et DRX) (mesures effectuées après 28 jours de durcissement)

Enfin, des échantillons de $1,5 \text{ cm}^3$ de volume ont été coupés au cœur des mortiers ($D = 40 \text{ mm}$; $H = 100 \text{ mm}$) durcis à 28 jours pour la mesure de la distribution de la structure poreuse par le dispositif de porosimétrie au mercure (MIP).

4.3.3 Cure des échantillons

Après le démoulage, les moules ont été stockés dans des sacs en plastique et dans une pièce climatisée (température $20 \pm 1^\circ \text{C}$ et humidité relative $50 \pm 5\%$) jusqu'aux jours de test. Ceci a été recommandé par certaines études qui ont noté qu'une humidité extrêmement élevée peut également entraîner une baisse des performances mécaniques en ralentissant la libération de l'eau, qui affecte la résistance mécanique du matériau [122], [123].



Figure 47. Matériels utilisés pour la préparation des échantillons étudiés : A (malaxeur-norme NF 196-1) ; B (table à chocs- norme NF 196-1) ; C (moule prismatique - norme NF 196-1) ; D (moules cylindriques).

4.4 Méthodes de caractérisation des mortiers

Cette partie aborde les méthodes utilisées pour décrire les caractéristiques des mortiers dans leurs états frais et durcis. Il est important de noter que la caractérisation des matériaux géopolymères a été faite en accord avec les normes pour les matériaux cimentaires ordinaires car il n'existe aucune norme d'essai conçue spécifiquement pour ces matériaux.

4.4.1. Mesure de la chaleur d'hydratation

Le flux et le dégagement de la chaleur d'hydratation ont été mesurés à l'aide d'un calorimètre isotherme TAM AIR (figure 48) [165]. Cette technique permet de mesurer la chaleur qui est dégagée pendant l'hydratation du ciment ou du géopolymère.

Les matières premières solides sont mélangées au préalable, puis rapidement mélangées à la solution d'activation dans le cas du géopolymère et à l'eau dans le cas du ciment. Immédiatement après le mélange, des échantillons de 5 g sont prélevés et placés dans des récipients en plastique et chargés dans le calorimètre isotherme. Les mesures sont poursuivies pendant environ 48 h (2 jours) à une température constante de 20°C.



Figure 48. Calorimètre TAM AIR.

4.4.2 Essais de maniabilimètre à mortier

Le dispositif "maniabilimètre" (figure 49) a été utilisé pour mesurer la maniabilité conformément à la norme NF P18-452 [166]. Le test vise, en évaluant le temps d'écoulement dans un couloir vibrant, à déterminer l'écoulement des mortiers.

Une fois le malaxage terminé, on verse dans le moule quatre couches à peu près égales de mortier frais. Il convient de piquer sur chaque couche à l'aide d'une tige métallique prévue à cet effet afin de le compacter (six tapes par couche). Après un remplissage complet, on utilise une règle pour niveler la surface libre. Le vibreur et le chronomètre doivent être mis en marche en même temps que l'on retire la cloison amovible afin de mesurer le temps d'écoulement.



Figure 49. Maniabilimètre à mortier.

4.4.3 Microscopie électronique à balayage et microanalyse (MEB/EDS)

Le MEB est une méthode qui utilise le principe des interactions électron-matière pour créer des images à haute résolution de la surface d'un échantillon (films minces, nanopoudres, nanotubes, matériaux semi-conducteurs, etc.). Le microscope électronique à balayage de type ZEISS VO®4 (figure 50) a été utilisé pour visualiser les échantillons après 28 jours de durcissement. La morphologie et la texture des échantillons peuvent être observées à l'aide de ce microscope. Un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) y est connecté (analyseur BRUKER). Le but de l'EDS est d'examiner les spectres distinctifs de rayons X produits par un faisceau d'électrons focalisé avec précision. Grâce à la microanalyse, il est possible d'en savoir plus sur la composition chimique microscopique de l'échantillon. Cette méthode (MEB/EDS) permet à la fois d'observer la microstructure des échantillons (porosité, fissures éventuelles, densification), mais aussi de savoir quels types de produits sont produits (gel d'hydratation). Cette technique nous permet d'identifier la nature du gel géopolymère produit, en particulier le gel CASH et le gel NASH. Cependant, les analyses ont été réalisées sur des échantillons fracturés après 28 jours de durcissement. En effet, les échantillons de géopolymère ont été placés dans le four à 60°C pour limiter l'hydratation avant les analyses MEB.



Figure 50. Microscope électronique à balayage (MEB) ZEISS VO®4 combiné à une spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) BRUKER markeer.

4.4.4 Diffractométrie des rayons X

La diffractométrie des rayons X (DRX) est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X sur des matériaux en poudre. C'est une technique couramment utilisée pour la caractérisation de matériaux tels que les ciments non hydratés et hydratés, les bétons, les roches, les argiles, les céramiques et certains produits organiques.

Le diffractomètre utilisé dans cette étude est le SEIFERT MZ VI E X-ray avec une radiation Co K α et une vitesse de balayage constante dans la gamme $2\theta = 15^\circ$ - 115° . Les données sont traitées à l'aide du logiciel JADE 2010 pour l'identification des pics. Dans notre étude, la DRX sera utilisée pour analyser la nature des matières premières mais aussi les produits formés lors de la géopolymérisation. Les analyses ont été réalisées sur des échantillons réduits en poudre à l'aide d'un mortier-pilon, puis tamisés avec un tamis de 80 μm après 28 jours de durcissement. L'hydratation a ensuite été arrêtée à l'aide d'un produit de trempe à l'acétone.

4.4.5 Porosité accessible à l'eau et masse volumique apparente

Selon la norme NF P18-459 [167], la méthode de saturation sous vide (figure 51) a été utilisée pour mesurer la densité apparente et la porosité des mortiers accessible à l'eau. Deux échantillons de chaque formulation ont été utilisés pour chaque formulation. Durant les quatre premières heures, les corps d'essai ont été placés sous vide à une pression de 25 mbar, puis 44 heures dans l'eau à cette pression. Le pourcentage de porosité accessible à l'eau, n (%), et la densité apparente, ρ_d (kg/m^3), sont calculés par les équations 5 et 6 :

$$n = \frac{M_{air} - M_{sec}}{M_{air} - M_{eau}} \times 100 \quad (5)$$

$$\rho_d = \frac{M_{sec}}{M_{air} - M_{eau}} \times \rho_{eau} \quad (6)$$

Avec : M_{eau} (g) correspond à la masse apparente dans l'eau (pesée hydrostatique); M_{air} (g) représente la masse à l'air libre de l'échantillon saturé en g; M_{sec} (g) correspond à la masse de l'échantillon à l'état sec après séchage à 105°C jusqu'à masse constante. ρ_{eau} est la masse volumique de l'eau ($1000 \text{ kg}/\text{m}^3$).



Figure 51. Essai de porosité accessible à l'eau et densité apparente.

4.4.6 Résistance en compression

La mesure de la résistance en compression des mortiers a été réalisée à l'aide d'une presse hydraulique (figure 52) conformément à la norme NF EN 196-1 [160]. Pour chaque formulation, six échantillons ont été testés en compression après 28 et 90 jours de cure.



Figure 52. Essais de résistance en compression des mortiers.

4.4.7 Module d'Young dynamique

Le module d'Young dynamique a été mesuré par une technique non destructive d'excitation par impulsions à l'aide du dispositif Grindosonic (figure 53), conformément à la norme ASTM E 1876-01 [168]. Ces mesures ont été effectuées sur trois échantillons (moules prismatiques de $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$) de chaque formulation après 2, 7, 14, 21, 28, 56 et 90 jours de durcissement. La technique est basée sur l'excitation par impulsions des vibrations. Ce module est calculé à

Chapitre 4 : matériaux utilisés et procédure expérimentale

l'aide de l'équation 7 et en utilisant la fréquence de flexion (f_f) obtenue pendant les mesures, les dimensions et le poids des échantillons :

$$E = 0.9465 \times \left(\frac{m \times f_f^2}{b}\right) \times \left(\frac{L^3}{t^3}\right) \times T_1 \quad (7)$$

Avec E , f_f , m , L , b , t représentent le module d'Young (Pa), la fréquence de flexion (Hz), la masse en (g), la longueur en (mm), la largeur en (mm) et l'épaisseur en (mm) de l'échantillon. T_1 représente le facteur de correction qui tient compte de l'épaisseur finie de la barre, du coefficient de Poisson, etc.

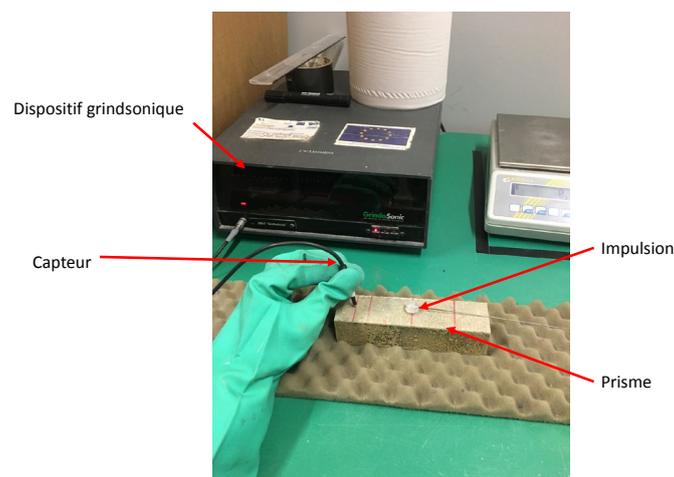


Figure 53. Mesures non-destructives du module d'Young dynamique à l'aide de l'équipement Grindosonic des mortiers.

4.4.8 Propriétés thermiques

L'un des principaux objectifs de ce travail est d'évaluer les propriétés thermiques des matériaux étudiés afin de déterminer leurs performances thermiques pour une utilisation future dans une application réelle. Dans le domaine de la recherche, il existe deux techniques pour mesurer les propriétés thermiques d'un matériau, à savoir la technique de mesure en régime permanent et la technique de mesure en régime non permanent (transitoire) [169].

Chapitre 4 : matériaux utilisés et procédure expérimentale

Les mesures transitoires ont attiré un grand nombre de recherches en raison de leur rapidité et de leur précision. Parmi celles-ci figure la technique du disque chaud qui utilise la technique de la source planaire transitoire (Hot Disk TPS). L'avantage de cette méthode est qu'elle permet de mesurer les propriétés thermiques d'une large gamme de matériaux et de mesurer la conductivité thermique dans la plage de 0,005 à 500 W/m.K.

La méthode Hot Disk peut mesurer trois propriétés thermiques en même temps, telles que la conductivité thermique, la diffusivité thermique et la capacité thermique spécifique, en utilisant le capteur TPS, qui joue deux rôles (émetteur de chaleur et récepteur de mesure de la température) [170].

Cependant, les mesures de propriétés thermiques avec le TPS Hot Disk sont souvent effectuées dans un environnement où la température est ambiante (entre 20 et 22°C). Ceci n'est pas possible dans notre cas en raison de la température de fusion du MCPM utilisé dans cette étude (entre 26 et 28°C). Compte tenu de cette contrainte, les mesures ont été réalisées dans une chambre climatique dont la température est comprise entre 15 et 40°C et l'humidité constante de 50%. L'enceinte climatique utilisée est de type KBF 720. Ses plages de température sont comprises entre 0 et 70 ° C tandis que les plages d'humidité relative sont comprises entre 10 et 80 %.

La figure 54 montre une illustration de l'enceinte climatique et du dispositif à disque chaud avec les échantillons de mesure.



Figure 54. Dispositif de mesure thermique, (A) : chambre climatique et hot disk; (B) : vue intérieure de la chambre climatique ; (C) : capteur de mesure.

4.4.9 Porosimétrie par intrusion de mercure

La porosimétrie par intrusion de mercure est une technique qui a une grande utilité pour caractériser la distribution de la taille des pores dans les matériaux cimentaires [171]. Cette méthode est basée sur l'injection de mercure (un fluide non mouillant qui a un angle de contact supérieur à 90°) dans les pores de l'échantillon étudié en utilisant une pression croissante. Au fur et à mesure que cette pression appliquée augmente, le mercure est forcé de pénétrer dans des pores de plus en plus petits. La pression appliquée nécessaire pour forcer le mercure dans un pore est inversement proportionnelle à la taille du pore. La relation entre la pression et le diamètre capillaire est décrite par l'équation 8 de Washburn comme :

$$D = \frac{-4\gamma \cos\theta}{p} \quad (8)$$

Où d est la taille d'un pore cylindrique équivalent qui nécessite une pression p donnée pour être rempli, γ est la tension superficielle du mercure, et θ est l'angle de contact entre le mercure et la paroi du pore. L'angle de contact avec le mercure considéré dans le calcul de la taille des pores était de 130° et la tension de surface était de 0,485 N/m. La taille des échantillons utilisés dans cette étude est présentée dans le chapitre 4 section 4.3.2. Les échantillons ont été stockés dans une étuve à 60 °C jusqu'à ce que leurs masses se stabilisent avant l'essai du MIP. Le dispositif utilisé dans cette étude était sous le nom de "l'AutoPore IV 9500" (figure 55). En effet, dispositif peut appliquer une pression allant jusqu'à 400 MPa.



Figure 55. Essai de porosimétrie par intrusion au mercure.

4.4.10 Absorption d'eau par capillarité

Les mesures d'absorption d'eau par capillarité ont été réalisées selon la norme NF EN 13057. Après le séchage, les échantillons ont été enrobés avec l'aluminium (figure 56) et placés dans une salle de 20°C et 50 % HR pendant 24 heures avant l'essai. L'enrobage avec l'aluminium sert à réduire l'évaporation d'eau pendant l'essai.

Les échantillons ont été pesés (M_0) puis immergés dans l'eau du récipient sur une hauteur de 2 mm.

À chaque intervalle de temps, les éprouvettes sont retirées du récipient, essuyées avec une éponge humide, pesées (M_x), puis remises dans le récipient. Les délais de mesure sont de 15 minutes, 30 minutes, 1 heure, 2 heures, 4 heures, 8 heures et 24 heures.

Le coefficient d'absorption capillaire est défini à chaque échéance x par l'équation 9 suivante :

$$C_{a,x} = \frac{M_x - M_0}{A} \quad (9)$$

Avec M_x (kg) correspond à la masse de l'éprouvette à un moment donné, M_0 (kg) est la masse de l'éprouvette après le séchage et l'enrobage avec l'aluminium et A la section transversale de l'éprouvette (m^2).

Chapitre 4 : matériaux utilisés et procédure expérimentale

Les mesures d'absorption d'eau par capillarité ont été effectuées sur trois échantillons (moules cylindriques de $D = 63 \text{ mm}$; $H = 130 \text{ mm}$) de chaque formulation après 28 jours de durcissement.

1. Prisme
2. Revêtement de l'échantillon avec de l'aluminium
3. Profondeur d'immersion de l'échantillon ($2 \pm 1 \text{ mm}$)

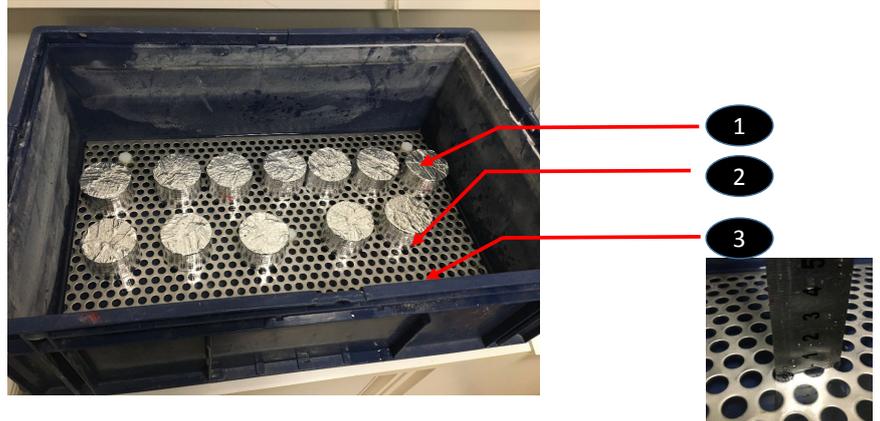


Figure 56. Configuration de l'essai d'absorption d'eau par capillarité.

4.4.11 Résistivité électrique

Dans cette étude, la résistivité électrique a été mesurée par une méthode non destructive en utilisant l'appareil 'The Wenner resistivimeter'[172]. L'appareil est constitué de 4 électrodes alignées et espacées d'une distance constante (a) qui est égale à 5 cm (figure 57).

Le principe de cette méthode est d'injecter un courant électrique, I , entre les deux électrodes externes. Ensuite, le potentiel électrique est mesuré entre ces deux électrodes internes. La résistivité électrique est calculée par l'unité d'acquisition de contrôle, selon l'équation 10, où ρ est la résistivité ($\Omega \times m$), a est l'intervalle de distance entre les électrodes (m), V est la tension (volts), et I est l'intensité du courant injecté dans l'échantillon. Les mesures de la résistivité électrique ont été effectuées sur trois échantillons (moules prismatiques de $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$) de chaque formulation à 2, 7, 14, 21, 28, 56 et 90 jours.

$$\rho = 2\pi a \frac{V}{I} \quad (10)$$



Figure 57. Mesures non-destructives : Méthode ‘The Wenner resistivimeter’.

4.4.12 Isothermes de fixation des ions de chlorure de sodium

Les isothermes d'interaction des ions chlorure dans deux types de mortiers ont été mesurées en utilisant la méthode de Tang et Nilsson [107]. Le principe de cette méthode repose sur la détermination de la quantité d'ions fixés à l'équilibre par des échantillons immergés dans des solutions de diverses concentrations. Un ensemble d'échantillons âgés de 28 jours ont été broyés à une taille allant de 0,25 à 2 mm. Dans un deuxième temps, ils ont été séchés pendant trois jours à 40 °C en présence de gel de silice jusqu'à ce qu'ils atteignent une masse constante.

Un échantillon de 50 g a été placé dans une solution de 200 ml contenant les concentrations suivantes d'ions chlorure (NaCl) : 0,05M, 0,25M, 0,5M et 1M. Cette solution a été préparée avec une concentration de 1,0 M de NaOH pour imiter la forte alcalinité de la solution interstitielle du géopolymère. Les récipients ont été conservés à une température de 20 ± 2 °C pendant deux mois jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint.

La teneur en chlorure de la solution a été déterminée par une méthode de titrage potentiométrique avec du nitrate d'argent AgNO_3 (0,05M). La quantité d'ions chlorure fixés C_b (mg/g) peut être calculée en utilisant le principe de la méthode de l'équilibre, basée sur la réduction de la concentration initiale de chlorure et en appliquant l'équation 11 :

$$c_b = \frac{M_{\text{Cl}} V (c_0 - c_f)}{m} \quad (11)$$

M_{Cl} est la masse molaire du chlorure (g/mol), V est le volume de la solution en ml ; C_0 est la concentration initiale en chlorure de la solution (mol/l) ; C_f est la concentration en chlorure à l'équilibre (mol/l) ; m est la masse sèche de l'échantillon en g.

4.4.13 Coefficient de migration des ions de chlorure de sodium en régime stationnaire

Le test de migration des chlorures a été réalisé selon la norme XP-P18-461 [173]. Les échantillons ont été découpés à une épaisseur de 40 mm et étanchéifiés à l'aide de résine époxy, le but de cette étanchéité étant de favoriser un flux unidirectionnel d'ions chlorure pendant le temps du test. Ensuite, les échantillons ont été saturés sous vide avec une solution de NaOH (0,1 mol/l) pendant 48 heures.

Chaque échantillon après le processus de saturation est placé entre les deux compartiments d'une cellule (Figure 58) où des joints circulaires plats en silicone assurent l'étanchéité du système. Les deux compartiments sont remplis d'une solution basique de 4 g/l (0,1 mol/l) de solution NaOH. Le compartiment amont contient une solution chargée en NaCl avec une concentration de 30 g/l (0,5 mol/l), cette concentration est proche de celle de l'eau de mer. Une tension de 25 V a été appliquée entre les faces des échantillons et le test a été réalisé à une température de 20 ± 2 °C.

La détermination de la concentration en chlorure dans le compartiment aval a été réalisée par titrage potentiométrique, avec l'addition de nitrate d'argent $AgNO_3$ (0,05M) dans un milieu acide. L'appareil utilisé pour le titrage consiste en un titrateur Methrom 736 couplé à un passeur automatique d'échantillons. Le système est contrôlé par le logiciel Methrom TiNET2.

Le coefficient de diffusion effectif en régime stationnaire D_{ss} (m^2/s) peut être calculé à partir de l'équation 12 :

$$D_{ss} = \frac{RTL}{ZFEc_0} J \quad (12)$$

Où J est le flux des ions chlorure ($mol/m^2 s$), z est la valence de l'ion égale à 1, F est la constante de Faraday (96480 J/(V.mol)), E est le champ électrique mesuré (V/m), L est l'épaisseur de l'échantillon (0,04 m), R est la constante des gaz parfaits (8,314 J/(mol.K)), T est la température absolue ($293,15 \pm 2$ K), C_0 est la concentration en chlorure dans le compartiment amont (0,5 mol/m³).

4.4.14 Coefficient de migration des ions de chlorure de sodium en régime non-stationnaire

Le test de migration non-stationnaire a été réalisé en suivant la norme XP-P18-462 [174]. Les procédures de préparations des échantillons, la saturation sous vide, la concentration de deux solutions dans les deux compartiments des cellules sont similaires à celui de l'essai de migration stationnaire. Un champ électrique d'une tension de 28,5 V a été appliqué entre les deux faces des échantillons.

L'essai consiste à mesurer la profondeur moyenne de pénétration des chlorures (X_d) dans le corps d'épreuve, détectable par pulvérisation d'une solution d' AgNO_3 .

Le front de pénétration des chlorures est révélé sur chacune des deux surfaces fendues par un test colorimétrique. La solution de nitrate d'argent révèle, par différence de teinte, l'interface entre la zone exempte de chlorures (plus foncée) et la zone contaminée par les chlorures (plus claire). La révélation se produit environ 20-30 min après pulvérisation. La profondeur (correspondant à la distance en mm entre la surface externe du corps d'épreuve et le front de pénétration) est mesurée au pied à coulisse en 4 points sur les deux surfaces de rupture obtenues après fendage.

Le coefficient de migration en régime non-stationnaire D_{nss} (m^2/s) intervient dans la seconde loi de Fick de diffusion, il est calculé par l'équation 13 :

$$D_{nss} = \frac{RTe}{ZF\Delta E} \cdot \frac{X_d - \alpha\sqrt{X_d}}{\Delta t} \quad (13)$$

Où R constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$), T est la température absolue ($293,15 \pm 2 \text{ K}$), e est l'épaisseur de l'échantillon (mm), Z est la valence de l'ion chlorure égale à 1, F est la constante de Faraday ($96480 \text{ J}/(\text{V}\cdot\text{mol})$), ΔE est la différence de potentiel aux bornes du corps d'épreuve (V), X_d est la profondeur moyenne de pénétration des ions chlorure mesurée (mm), Δt est la durée de l'essai (s).

Le terme auxiliaire α est donné par l'équation 14 :

$$\alpha = 2\sqrt{\frac{RTe}{ZF\Delta E}} \cdot \operatorname{erf}^{-1}\left(1 - 2\frac{c_d}{c_s}\right) \quad (14)$$

où c_s est supposée égale à la concentration en chlorures de la solution du compartiment amont ($c_0 = 0,5 \text{ mol.l}^{-1}$), et c_d est la concentration en chlorures libres en x_d (supposée égale à $0,070 \text{ mol.l}^{-1}$ par Tang [175]). Le terme $\operatorname{erf}^{-1}\left(1 - 2\frac{c_d}{c_s}\right)$ égale à $0,764$, pour $c_0 = 0,5 \text{ mol/l}$.

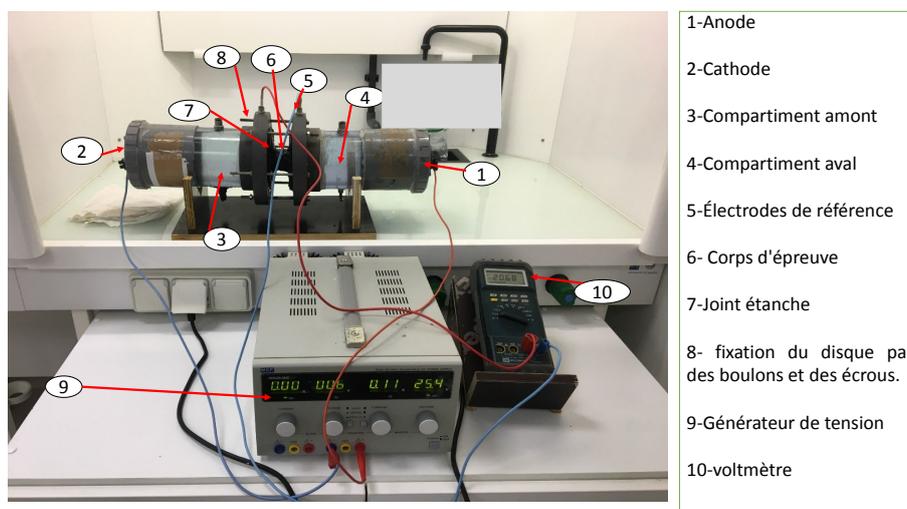


Figure 58. Dispositif illustrant l'essai de migration des ions de chlorure de sodium sous champ électrique en régime stationnaire et non stationnaire.

4.4.15 Retrait de séchage et perte de masse

Les mesures du retrait de séchage ont été effectuées après 24 h de coulage pour les MC et 48 h pour les MGP. Il était calculé par la différence entre le retrait total et le retrait endogène. Les éprouvettes utilisées étaient de type prismatique de dimensions $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$ (figure 59). Les mesures ont été effectuées en suivant la norme NF P 18-427 et dans une salle régulée à $20 \pm 2 \text{ C}^\circ$ et à $50 \pm 5\%$ d'humidité relative. Un rétractomètre (figure 59) équipé d'un comparateur permettant de réaliser des mesures à $0,005 \text{ mm}$ près a été utilisé pour mesurer la variation de longueur.

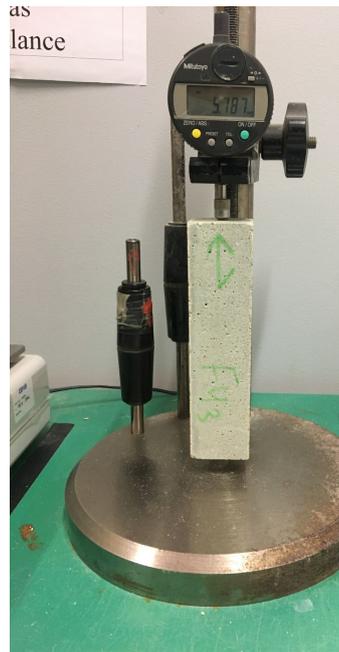


Figure 59. Dispositif de mesure du retrait de séchage.

La déformation moyenne est calculée à partir des trois mesures. La variation relative de la longueur, notée ε (mm/m), est déterminée à l'aide de la relation citée dans l'équation 15 :

$$\varepsilon = \frac{\Delta l(t)}{L} = \frac{dl(t) - dl(t_0)}{L} \quad (15)$$

$dl(t)$ et $dl(t_0)$ sont respectivement les valeurs lues sur le comparateur à l'instant t et t_0 . L correspond à la longueur de la tige étalon - longueur du plot $\times 2$.

Au cours du retrait de séchage, le pourcentage de perte de poids due à l'évaporation de l'eau a également été mesuré. Les mesures ont été effectuées après 2, 7, 14, 21, 28 et 90 jours du temps de durcissement.

4.4.16 Perméabilité au gaz

Le test de perméabilité au gaz a été réalisé à l'aide du perméamètre à charge constante de type Cembureau (figure 60) [176]. Le principe de cette méthode consiste à appliquer un gradient de pression à l'échantillon jusqu'à la stabilisation d'un écoulement unidirectionnel du gaz à travers le matériau (régime permanent).

Chapitre 4 : matériaux utilisés et procédure expérimentale

La perméabilité apparente K_A (m^2) d'un échantillon est déterminée à partir de la loi de Darcy appliquée à un écoulement laminaire d'un fluide compressible (gaz). Elle est évaluée à l'aide de l'équation 16 :

$$K_A = \frac{Q}{A} \frac{2\mu L P_{atm}}{(P_i^2 - P_{atm}^2)} \quad (16)$$

Où L est l'épaisseur de l'échantillon (m), A est la surface de la section transversale (m^2), Q est le débit de gaz (m^3/s), μ est le coefficient de viscosité ($1,78.10^{-5}$ Pa.s pour l'azote gazeux à 20 °C), P_i est la pression absolue appliquée, et P_{atm} est la pression atmosphérique (Pa).

Les échantillons étudiés étaient de forme cylindres et ils avaient un diamètre de 63 mm et une hauteur de 40 mm. Ils étaient séchés à une température de 60 °C jusqu'à la stabilisation de la masse. Les mesures de perméabilité ont lieu en salle climatisée à 20°C et 50 % HR, avec de l'azote comme gaz percolant.

Cependant, la perméabilité apparente n'est pas une propriété intrinsèque du matériau ; elle dépend de la pression d'entrée imposée. Pour cela, la détermination de la perméabilité intrinsèque (k_v) nécessite la réalisation d'une série de mesures à des différentes pressions d'entrée. L'équation 17 présente la relation proposée par Klinkenberg pour calculer K_V (m^2) :

$$K_A = K_V \left(1 + \frac{\beta}{P_m}\right) \quad (17)$$

Où P_m est la pression moyenne du gaz, $P_m = (P_i + P_{atm})/2$, β est le coefficient de Klinkenberg (Pa) qui est fonction du corps poreux et du gaz infiltré, et k_v est la valeur limite de la perméabilité aux gaz lorsque la pression moyenne P_m tend vers l'infini. La méthode pour déterminer k_v consiste à mesurer k_A à différentes pressions (P_i) et à le tracer en fonction de l'inverse de la pression moyenne ($1/P_m$). La pente de la ligne conduit au coefficient de Klinkenberg empirique β et l'origine à la perméabilité intrinsèque k_v . Trois pressions différentes (P_i) ont été appliquées jusqu'à ce qu'un flux régulier d'azote gazeux soit mesuré à la sortie d'une éprouvette à la pression atmosphérique (P_{atm}). Pour les MC, les pressions d'entrée qui ont été appliquées sont 1 bar, 2 bar et 3 bar alors que pour les MGP les pressions d'entrée sont 0,5, 1 et 1,5 bar.

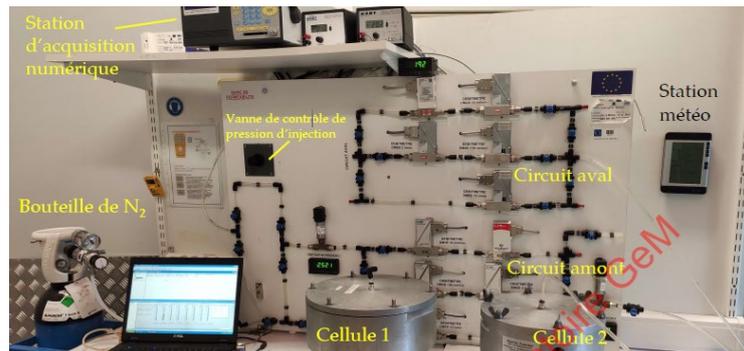


Figure 60. Dispositif de mesure de la perméabilité au gaz.

4.5 Synthèse

Le chapitre 4 a présenté les différentes caractérisations des matériaux de base. Une description de la méthode de 12 formulations étudiées qui était basée sur les recommandations présentées dans l'état de l'art a été présentée. En outre, une présentation a été effectuée sur la préparation des échantillons et la méthode de cure. A la fin de ce chapitre, les différentes méthodes de caractérisation des mortiers étudiés à l'état frais et durci ont été décrites. Dans la suite nous passerons vers les résultats de la caractérisation de la microstructure, des propriétés physiques, mécaniques et thermiques des mortiers étudiés.

Chapitre 5 : Caractérisation de la microstructure, des propriétés physiques, mécaniques et thermiques des mortiers

5.1 Introduction

Ce chapitre présente dans une première partie les résultats des propriétés au jeune âge, notamment les mesures d'ouvrabilité et de chaleur d'hydratation. Dans une deuxième partie, les analyses de microstructure telles que les observations d'images MEB et les analyses des données EDS et DRX sont abordées. La troisième partie de ce chapitre présente les mesures des propriétés physiques (porosité accessible à l'eau et masse volumique), des propriétés mécaniques (résistance en compression et module d'Young) et enfin les mesures des propriétés thermiques (conductivité thermique et capacité thermique). Les différentes caractérisations abordées dans ce chapitre sont illustrées dans la Figure 61.

Chapitre 5 : Caractérisation de la microstructure, des propriétés physiques, mécaniques et thermiques des mortiers

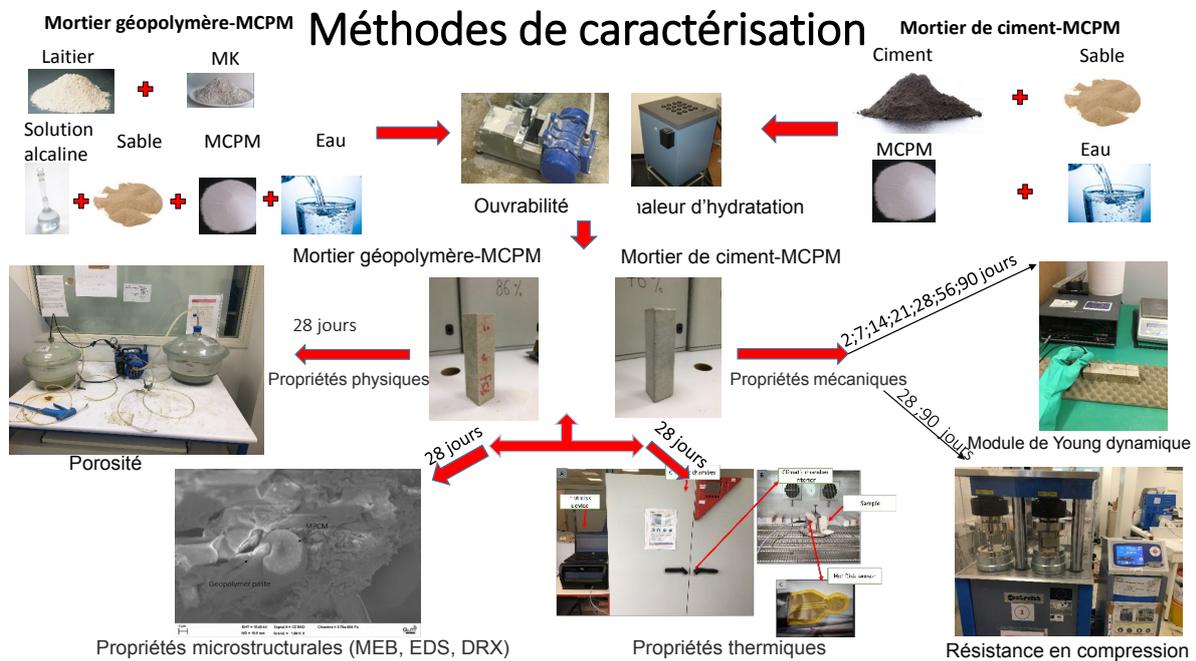


Figure 61. Caractérisation de la microstructure, des propriétés au jeune âge, physiques, mécaniques et thermiques des mortiers.

5.2 Jeune âge et microstructure

5.2.1 Ouvrabilité

La figure 62 montre le temps d'écoulement des différentes formulations étudiées. On note que les principaux ratios [Eau/Liant, (laitier + MK) /SA, SS/NaOH et concentration de NaOH] qui affectent l'ouvrabilité du géopolymère ont été fixés. L'augmentation du rapport (laitier + MK) /SA augmente progressivement le temps d'écoulement, ce qui signifie que l'ouvrabilité des mortiers géopolymères diminue avec l'incorporation des matières premières (laitier + MK). Cette diminution est due à la forte demande en eau des matières premières, en particulier le métakaolin, qui a une surface spécifique élevée [51]. D'autre part, l'augmentation du rapport SS/NaOH et de la concentration en NaOH augmente la viscosité de la solution d'activation et réduit ainsi l'écoulement du mortier. Ceci est dû à la viscosité très élevée du silicate de sodium et de l'hydroxyde de sodium [177].

Chapitre 5 : Caractérisation de la microstructure, des propriétés physiques, mécaniques et thermiques des mortiers

Les seules variables dans cette étude sont donc le MCPM dans les deux types de mortier (MC et MGP) et le MK dans le mortier géopolymère. Le MC sans MCPM a montré un temps d'écoulement d'environ 7 secondes, ce qui est confirmé par la littérature [51].

De plus, lorsque la concentration en MCPM augmente, le temps d'écoulement augmente pour les deux types de mortiers, ce qui signifie que la maniabilité est réduite. Cet effet est attribué à l'agglomération du MCPM pendant le mélange en raison de leur petite taille. Cela entraîne une plus grande surface d'adsorption d'eau par rapport à la surface du sable. En effet, le MCPM piège l'eau et l'empêche de pénétrer dans la matrice, ce qui entraîne une diminution de l'ouvrabilité. En fait, le MCPM a fortement affecté les MC alors qu'il n'a pas montré d'effets significatifs sur les mortiers géopolymères. Cette différence s'explique par la très grande maniabilité des géopolymères par rapport aux mortiers à base de ciment qui est lié à la différence d'activation des matériaux aluminosilicates par rapport aux matériaux à base de ciment, comme le confirment différents auteurs [178], [179].

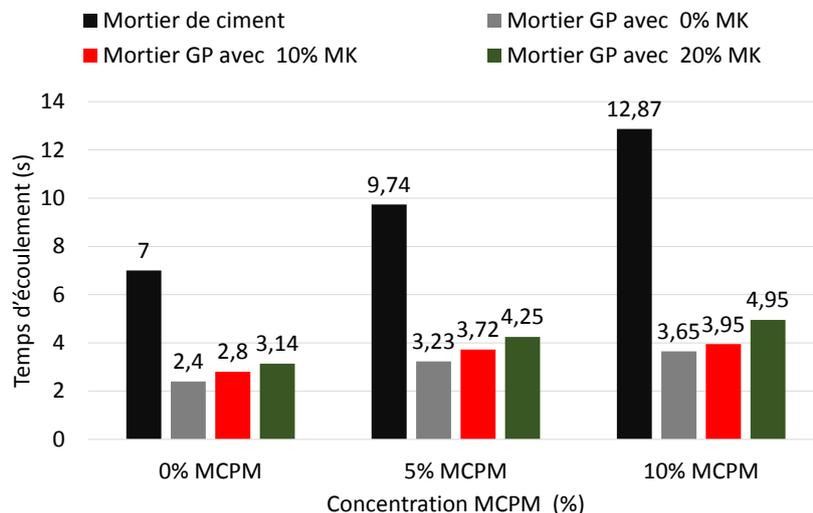


Figure 62. Ouvrabilité des MC et de MGP en fonction du taux d'incorporation de MCPM.

Il est également observé qu'il y a une légère augmentation du temps d'écoulement dans tous les MGP avec 10 et 20% de MK. Cette augmentation est liée à la demande en eau de MK en raison de sa grande surface spécifique.

Chapitre 5 : Caractérisation de la microstructure, des propriétés physiques, mécaniques et thermiques des mortiers

En se basant sur la comparaison avec le temps d'écoulement des mortiers à base de ciment, les mortiers géopolymère-MCPM ont montré une bonne maniabilité en utilisant jusqu'à 10% de MCPM et 20% de MK où le temps d'écoulement maximum est égal à 5 secondes, ce qui est inférieur au temps d'écoulement du mortier à base de ciment Portland (7 secondes).

5.2.2 Chaleur d'hydratation

Les mesures du flux de chaleur et la chaleur totale dégagée de différents mortiers sont présentés dans la figure 63. La figure 63.A présente les mesures de MC pendant 48 h. Les autres figure 63.B, 63.C et 63.D présentent les mesures de MGP avec 0, 10 et 20% de MK pendant 24h. On peut observer que l'augmentation du taux de MCPM a diminué le flux de chaleur et également a diminué la chaleur totale dégagée. Une réduction du flux de chaleur et de la chaleur totale dégagée d'environ 35% et 10% est notée pour le mortier à base de ciment, après l'ajout de 10% de MCPM (figure 63.A).

Pour les MGP avec 0% de MK cette réduction est d'environ 14% pour le flux de chaleur et 5% pour la chaleur totale dégagée. En outre pour les MGP avec 10% de MK, la réduction est d'environ 10% et 17% alors que pour les MGP avec 20% de MK, elle est égale à 20% et 21% avec 10% de MCPM.

Cependant le flux de chaleur pour les mortiers à base de ciment est établi après 15h, d'où l'ajout de 5 et 10% de MCPM ont retradé ce flux jusqu'à 25h et 26h respectivement, au contraire des mortiers à base de géopolymère. En effet, la prise du ciment est un ensemble de réactions chimiques permettant le passage de l'état liquide à l'état solide. Ces réactions se divisent en plusieurs phases telles que la phase dormante, phase d'accélération, phase de décélération et la phase de ralentissement [180]. Pendant la phase dormante, les silicates tricalciques et bicalciques se dissolvent pour former des ions Ca^{2+} , SiO_4^{2-} et OH^- . Ces derniers interagissent entre eux pendant la phase d'accélération pour former des silicates de calcium hydratés (CSH) et de la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). La raison pour laquelle on observe un retard dans l'apparition du pic du flux de la chaleur peut être expliqué par l'agglomération de MCPM pendant le mélange ce qui emprisonne l'eau et réduit sa capacité à accéder aux particules de ciment anhydres, ce qui retarde la dissolution de Ca^{2+} , SiO_4^{2-} et OH^- . En ce qui concerne la phase

Chapitre 5 : Caractérisation de la microstructure, des propriétés physiques, mécaniques et thermiques des mortiers

d'accélération, la réaction entre les ions Ca^{2+} , SiO_4^{2-} et OH^- est une réaction exothermique ce qui est bien observée dans la figure 63.A.

La diminution du pic du flux de chaleur dans cette phase après l'ajout de MCPM s'explique comme suit: le MCPM subit une réaction de fusion endothermique à 28 °C . En fait, le MCPM absorbe une partie de la chaleur dégagée par la réaction exothermique d'hydratation sous forme de chaleur latente, ce qui abaisse la température du composite et diminue le flux de chaleur et la chaleur totale dégagée ; cet effet est confirmé par plusieurs études [181]–[183]. Ces études ont montré que la diminution de la chaleur d'hydratation du ciment est parmi les effets bénéfiques de l'utilisation de MCPM. Enfin pour les deux dernières phases (décélération et phase de ralentissement), l'effet de l'emprisonnement d'eau par le MCPM est le principal facteur de ce retard.

Au contraire, les MGP ne montrent pas un retard dans la cinétique d'hydratation avec l'ajout de MCPM. Cela peut être expliqué par la très bonne ouvrabilité obtenue par rapport au mortier à base de ciment (figure 63.A), ceci peut diminuer l'emprisonnement de l'eau provoqué par l'agglomération de MCPM et donc accélère la dissolution des matériaux aluminosilicates du géopolymère. Les figures 63.B, 63.C et 63.D montrent un seul pic au début de la réaction des mortiers géopolymère, ceci est conforme avec plusieurs résultats publiés sur l'hydratation de géopolymères à base de laitier [184], [185]. Ce pic est attribué à l'étape initiale de pré-induction du processus de géopolymérisation (contact entre la solution d'activation et les particules solides des matériaux aluminosilicate). D'autre part, le dégagement initial de chaleur correspond à la dissolution des particules de laitier et de MK, à la création des unités initiales de silicate et d'alumine, et à leur complexation avec le calcium et le sodium [68].

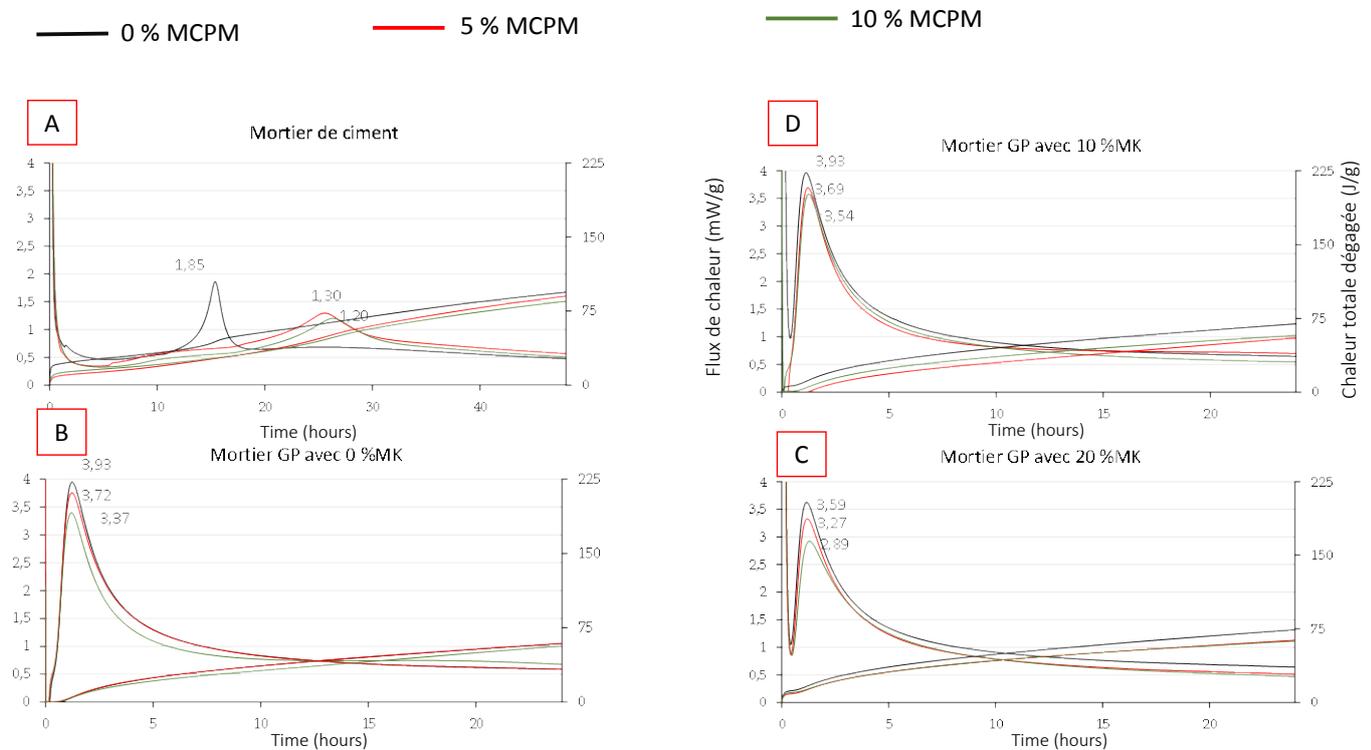


Figure 63. Évaluation de la chaleur d'hydratation des MC et de MGP en fonction du taux d'incorporation du MCPM et du MK : (A) MC ; (B) MGP avec 0% de MK ; (C) MGP avec 10% de MK ; (D) MGP avec 20% de MK.

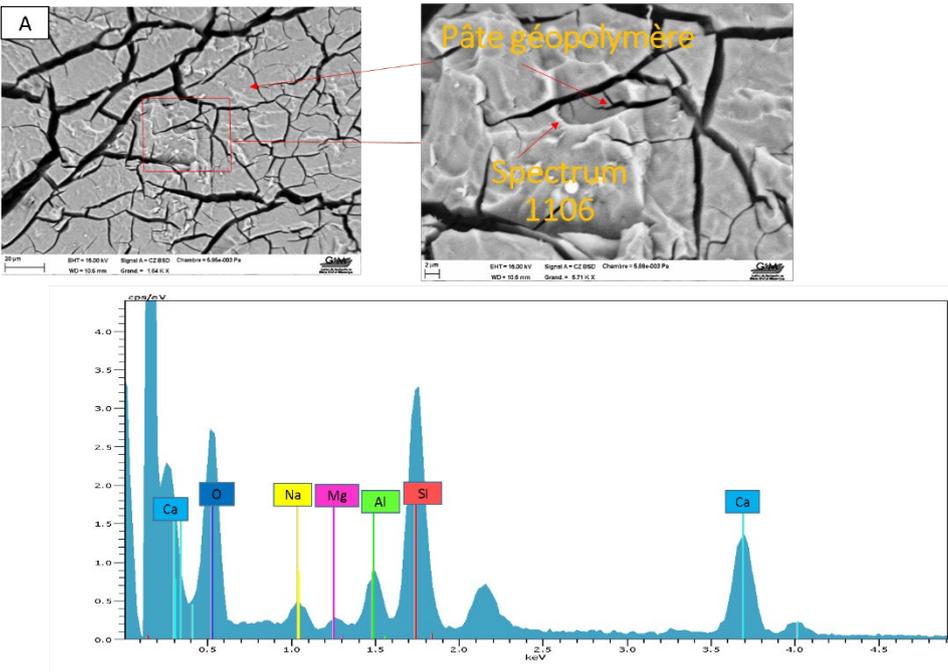
5.2.3 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB/EDS)

Les analyses morphologiques ont été réalisées avec le MEB pour l'observation de la microstructure des échantillons de géopolymère et l'EDS pour l'analyse de la composition élémentaire. La figure 64 compare les échantillons géopolymères MGP_{100/0/0} (figure 64.A) et MGP_{80/20/0} (figure 64.B).

Les observations MEB montrent clairement l'apparition de gels supplémentaires dans la matrice avec 20% de MK (Figure 64.B), alors que cette apparition de gels n'a pas été observée dans la matrice avec 0% de MK. L'analyse EDS montre la présence des principaux éléments Si, Al, Ca, Na, ce qui démontre la formation du gel CASH, composant principal de l'activation du laitier [161], [186]. En effet, les analyses EDS quantifient également une teneur plus élevée des

Chapitre 5 : Caractérisation de la microstructure, des propriétés physiques, mécaniques et thermiques des mortiers

principaux éléments mentionnés précédemment pour la formulation MGP_{80/20/0} par rapport à la formulation MGP_{100/0/0}. L'augmentation de Si, Al, Ca, Na confirme la présence de NASH en plus du gel CASH dans la formulation du MGP_{80/20/0}. Selon Mijarsh et al. [44], la coexistence de ces deux gels donne lieu à un seul gel stable appelé (C, N)ASH.



Chapitre 5 : Caractérisation de la microstructure, des propriétés physiques, mécaniques et thermiques des mortiers

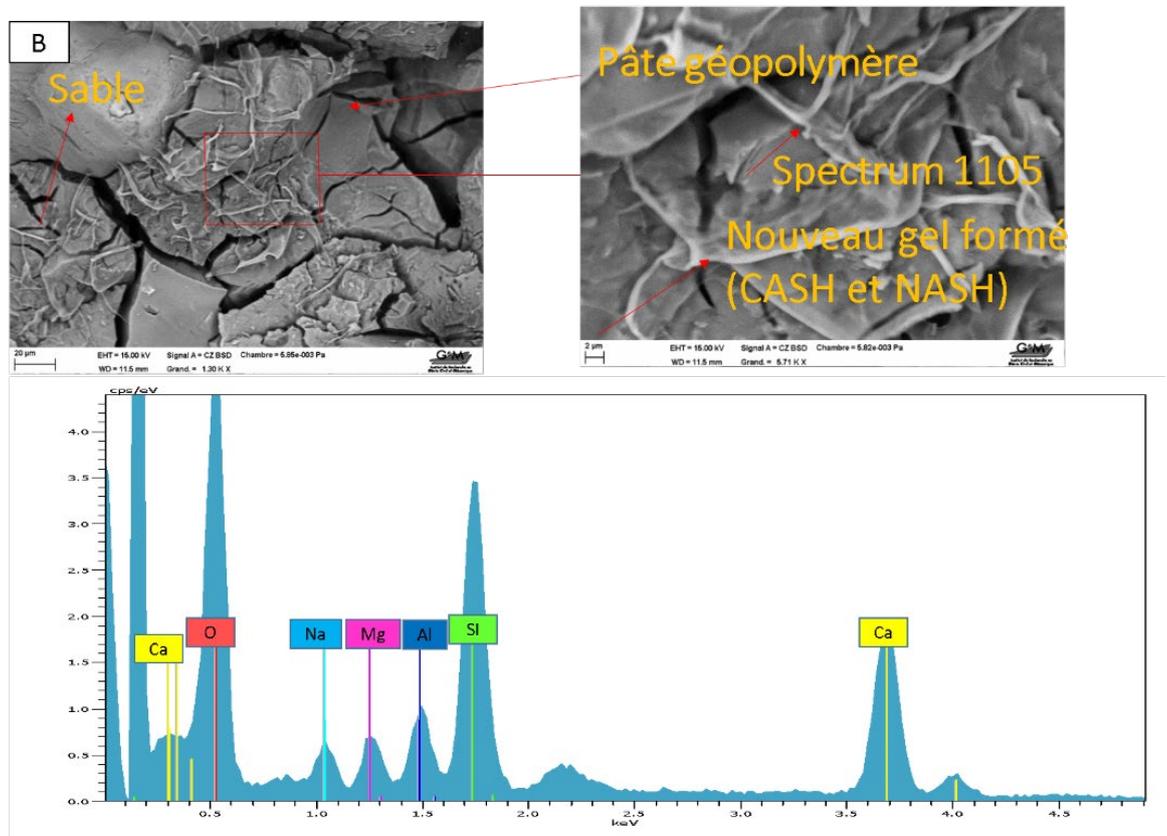


Figure 64. Microstructures des MGP après 28 jours de durcissement, (A) : MGP_{100/0/0} ; (B) : MGP_{80/20/0}.

Le tableau 5 compare les compositions élémentaires obtenues par EDS des mortiers géopolymères MGP_{100/0/0}, MGP_{100/0/10}, MGP_{80/20/0}, et MGP_{80/20/10}.

Chapitre 5 : Caractérisation de la microstructure, des propriétés physiques, mécaniques et thermiques des mortiers

Tableau 5. Compositions élémentaires du MGP_{100/0/0}, MGP_{100/0/10}, MGP_{80/20/0}, MGP_{80/20/10}.

Compositions élémentaires (%)	Spécimen			
	MGP _{100/0/0}	MGP _{80/20/0}	MGP _{100/0/10}	MGP _{80/20/10}
O	60,69	54,71	65,91	58,17
Si	14,68	18,16	14,32	20,97
Al	3,64	3,94	2,79	3,74
Ca	15,05	19,35	12,29	14,06
Na	3,31	3,20	3,66	2,25
Si/Al	4,03	4,60	5,13	5,60

Le tableau 5 donne les teneurs massiques en oxygène, silicium, calcium, aluminium et sodium pour les différentes compositions. Les teneurs massiques en silicium, calcium et en aluminium ont augmenté après l'ajout de 20% de MK. La teneur massique en silicium est égale à 14.68% dans le cas du MGP_{100/0/0} alors qu'elle augmente de 18.16% avec 20% de MK (MCP_{80/20/0}). Cette teneur augmente de 14.32 à 20.97% dans le mortier géopolymère qui contient 20% de MCPM après l'inclusion de 20% de MK. En effet, les principaux précurseurs de l'activation de MK sont les Si et Al, ce qui peut indiquer que la haute teneur en silice et en alumine de MK a été bien dissoute par l'activation alcaline pour former des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al. D'autre part, l'augmentation de la teneur en silicium a augmenté le rapport Si /Al, confirmant que la liaison Si-O-Si est dominante par rapport à la liaison Si-O-Al. Le rapport Si/Al est passé de 4,03 dans la matrice MGP_{100/0/0} à 4,60 dans la matrice MGP_{80/20/0}, et de 5,13 dans la matrice MGP_{100/0/10} à 5,6 dans la matrice MGP_{80/20/10}. L'augmentation du rapport Si/Al améliore la microstructure du géopolymère.

De plus, il est également noté que la teneur en calcium a augmenté après l'ajout de MK, ce qui montre que le calcium réagit à l'ajout de MK et que sa dissolution n'est pas perturbée par la présence de NaOH 12M.

5.2.4 Analyse par diffraction des rayons X

La figure 65 montre les analyses DRX réalisées sur les poudres des échantillons MGP_{100/0/0}, MGP_{90/10/0} et MGP_{80/20/0} à 28 jours. D'un point de vue global, il apparaît que tous les échantillons présentent des phases cristallines. Autour du pic de 35°C, la présence d'hillebrandite de formule chimique $\text{Ca}_2\text{SiO}_3(\text{OH})_2$ est observée dans tous les échantillons. En effet, l'hillebrandite appartient à la famille des gels CSH. Mijarsh et al. [44] ont expliqué qu'avec la présence d'aluminium, la composition principale du CSH se transforme en gel CASH. Ces résultats ont été observés en EDS dans le chapitre 5, section 5.2.3 et sont dus à l'utilisation jusqu'à 80% de laitier qui conduit à la formation du gel CASH.

Plusieurs chercheurs ont confirmé la présence d'hillebrandite autour de ce pic à 35°C [44], [187], [188]. D'autre part, Mijarsh et al. [44] ont noté que l'hillebrandite sert à améliorer les performances mécaniques du géopolymère. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats de performance mécanique du chapitre 5 section 5.3.2.

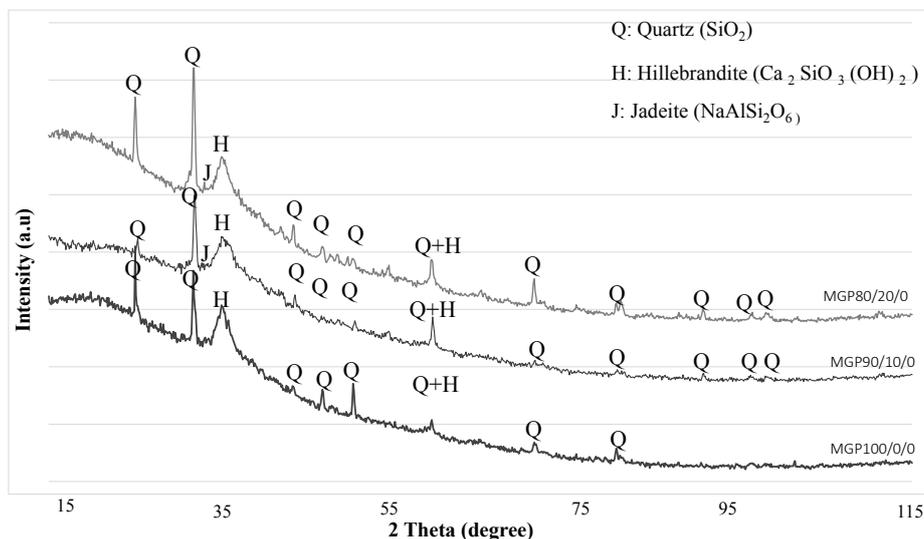


Figure 65 .Diffraction des rayons X des MGP (MGP_{100/0/0} ; MGP_{90/10/0} ; MGP_{80/20/0}) après 28 jours de durcissement.

Après l'inclusion de MK, le pic de la jadéite ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$) a augmenté autour de 33°. La jadéite est un membre de la famille des NASH (le principal gel d'activation des MK) [44]. Elle a une

Chapitre 5 : Caractérisation de la microstructure, des propriétés physiques, mécaniques et thermiques des mortiers

structure cristalline avec du Si tétraédrique coordonné en chaînes simples et de l'Al et du Na en coordination octaédrique [44]. La présence d'hillebrandite et de jadéite dans une même matrice confirme la coexistence des gels NASH et CASH. Selon Ibrahim et al. [72], les gels CASH et NASH rendent la microstructure très compacte et dense, ce qui permet d'améliorer la résistance mécanique. En effet, cela peut être expliqué par la dissolution de la silice, de l'alumine et du calcium, qui servent à remplir les petits pores de la matrice géopolymère [186]. L'analyse EDS a également montré que les teneurs en silicium, aluminium et calcium ont augmenté après l'ajout de MK.

D'autre part, autour du pic de 60° , l'intensité du pic d'hillebrandite plus quartz (SiO_2) a été augmentée. Ce regroupement peut être lié à la participation du calcium après l'inclusion de MK dans la formation du gel CASH avec la présence du gel NASH. L'EDS a confirmé les mêmes observations où la teneur en calcium a augmenté après l'inclusion de MK. Concernant cette observation, il n'est pas possible de confirmer ces résultats car les échantillons utilisés sont sous forme de mortiers (présence de sable). Le sable est constitué principalement par du quartz.

5.3 Propriétés physiques, mécaniques et thermiques

5.3.1 Porosité accessible à l'eau et densité apparente

La figure 66 montre les résultats de la porosité à l'eau ainsi que la densité apparente des échantillons étudiés. Le mortier à base de ciment sans MCPM présente une porosité de 17.90%. Cette valeur est approximativement similaire à celle rapportée dans plusieurs études qui ont étudié la porosité des mortiers normalisés [51], [189].

Il est à noter que les valeurs de porosité des mortiers géopolymères sans MCPM sont inférieures à celles des mortiers à base de ciment. Cette différence peut être liée à la différence de l'ouvrabilité entre les deux types de mortiers dans le chapitre 5, section 5.2.1. Yang et al. [190] ont fait des observations similaires et ont indiqué que l'amélioration de l'ouvrabilité du géopolymère réduit sa porosité.

En outre, l'augmentation de la concentration en MCPM a provoqué une augmentation de la porosité et une diminution de la densité apparente de tous les échantillons étudiés. La diminution la densité apparente peut être causée par la différence de densité entre le sable (2.6

Chapitre 5 : Caractérisation de la microstructure, des propriétés physiques, mécaniques et thermiques des mortiers

g/cm³) et le MCPM (0.84 g/cm³). De plus, l'augmentation de la porosité peut être due au fait que le MCPM ne remplit pas les cavités de la matrice car sa surface d'agglomération est plus grande que celle du sable. Cette surface d'agglomération sert à adsorber une petite quantité de la pâte de liant, ce qui peut produire des vides lors du mélange et augmenter la porosité.

Cependant, l'ajout de MK a montré une légère augmentation de la porosité pour les MGP sans MCPM ce qui peut être liée à la nature poreuse du gel NASH produit par l'activation du MK [106].

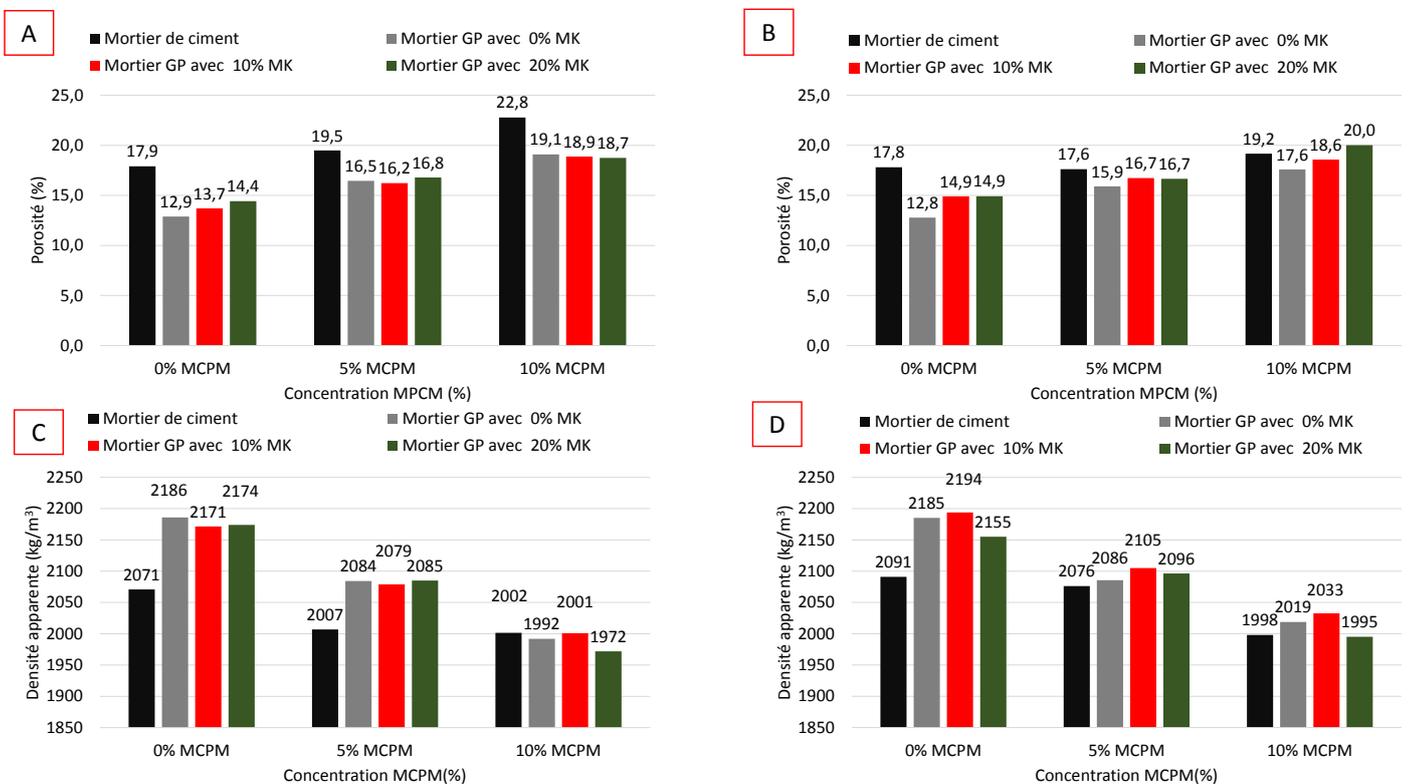


Figure 66. Porosité accessible à l'eau et densité apparente des MC et de MGP en fonction du taux d'incorporation de MCPM : (A, C) : après 28 jours de durcissement ; (B, D) : après 90 jours de durcissement.

5.3.2 Résistance en compression

La figure 67 montre les résultats de la résistance en compression à 28 et 90 jours. De manière générale, il est à noter qu'il n'y a pas de différence significative entre la résistance en

Chapitre 5 : Caractérisation de la microstructure, des propriétés physiques, mécaniques et thermiques des mortiers

compression à 28 et 90 jours pour les mortiers géopolymères, contrairement aux mortiers à base de ciment qui montrent une augmentation de leur résistance entre 28 et 90 jours. Le géopolymère est considéré comme un matériau qui peut gagner la plupart de sa résistance mécanique dans les premiers jours de durcissement en raison de sa forte réaction chimique, contrairement aux matériaux à base de ciment.

Bernal et al. [35] ont trouvé qu'il n'y a pas de différence dans la résistance en compression entre 28 et 90 jours pour le géopolymère sans ajout de métakaolin (100% laitier), tandis que Bai et al. [191] ont souligné que l'augmentation du taux du laitier sert à accélérer le développement de la résistance mécanique du géopolymère. Cela peut expliquer le peu de différence entre les délais de 28 et 90 jours.

La résistance en compression des mortiers géopolymères (avec et sans MCPM) est supérieure à la résistance en compression des mortiers à base de ciment. Ceci peut être lié aux rapports de formulation optimaux qui ont été établis selon la littérature [35], [51] et qui ont contribué à l'amélioration de la géopolymérisation.

La résistance en compression des mortiers à base de ciment diminue lorsque le taux d'incorporation du MCPM augmente. Après 28 jours, la résistance a diminué de 32 à 29 MPa avec 5% de MCPM et ensuite à 25 MPa avec 10% de MCPM. L'effet est remarquablement similaire après 90 jours. Dans le cas des mortiers à base de géopolymère contenant 0% de MK, les mêmes résultats sont obtenus. La valeur de la résistance en compression dans ce cas a diminué de 69 à 50 MPa avec 5% de MCPM et a atteint 40 MPa avec 10% de MCPM après 28 jours. Par conséquent, le taux de réduction de performance mécanique des mortiers géopolymères avec 10 et 20% de MK est moindre comparé aux mortiers géopolymères sans MK.

La valeur de la résistance en compression pour le mortier géopolymère 10% MK est réduite de 69 à 60 MPa avec 5% de MCPM, et à 47 MPa avec 10% de MCPM, tandis que pour le mortier géopolymère 20% MK, la valeur est réduite de 78 à 58 MPa (avec 5% MCPM) jusqu'à atteindre une valeur de 49 MPa pour 10% de MCPM.

Cette réduction de la résistance est causée par l'effet du remplacement du sable par du MCPM. Le MCPM a une faible rigidité et résistance mécanique comparé au sable et peut facilement se briser sous la force de compression [143], [148]. De plus, l'augmentation de la porosité de la

Chapitre 5 : Caractérisation de la microstructure, des propriétés physiques, mécaniques et thermiques des mortiers

matrice après l'incorporation du MCPM observée dans le chapitre 5, section 5.3.1 est l'une des causes de la réduction de la résistance mécanique.

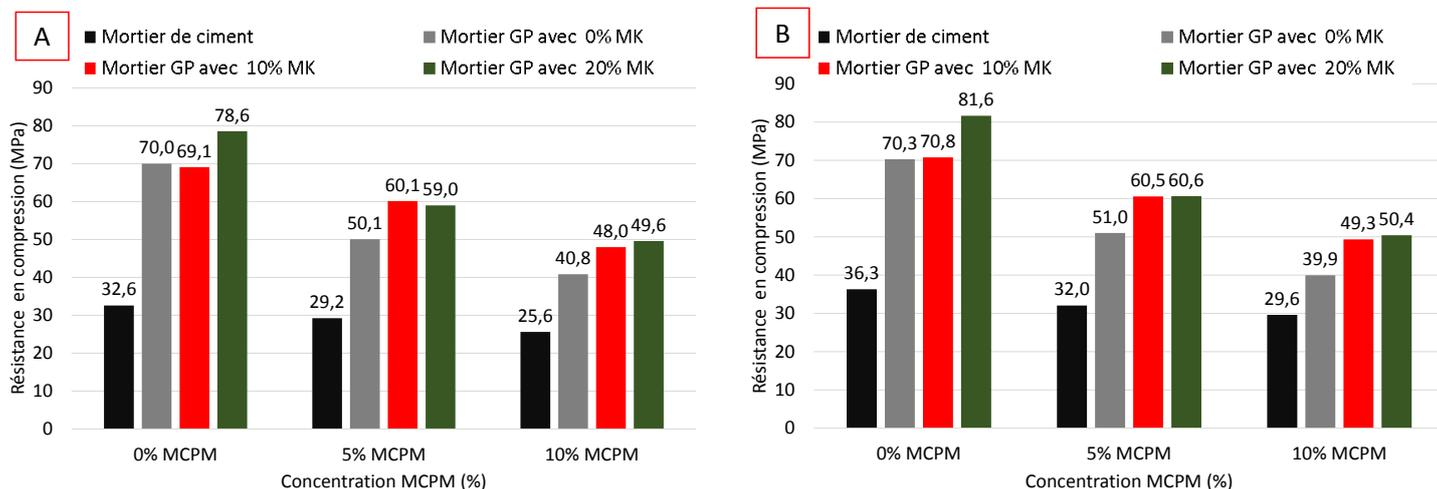


Figure 67. Résistance en compression des MC et de MGP en fonction du taux d'incorporation de MCPM : (A) : après 28 jours de durcissement ; (B) : après 90 jours de durcissement.

Par ailleurs, on observe que les mortiers géopolymères avec 0% de MK ont une résistance mécanique élevée. Cette augmentation est causée par la teneur élevée en activateur et est due au rapport Si/Al élevé [192]. La présence de ce rapport élevé dans cette étude peut être expliquée par la bonne dissolution des ions silice et de l'alumine du laitier en raison du pH élevé de la solution, ce qui donne un gel avec des performances mécaniques élevées [35].

Cependant, l'ajout de 10% de MK dans les mortiers géopolymères avec les concentrations de MCPM (5 et 10%) a conduit à une augmentation de la résistance en compression à 28 jours. La valeur augmente de 50 à 60 MPa (mortier géopolymère avec 5% de MCPM) et de 40 à 47 MPa (mortier géopolymère avec 10% de MCPM) par rapport au mortier sans MK. Le même effet de l'ajout de MK sur l'augmentation des résistances en compression est observé également à 90 jours. Au contraire, l'addition de 10% de MK n'a pas montré d'amélioration de la résistance pour les mortiers géopolymères sans MCPM. A propos de cette observation, les gels CASH et NASH créés après l'ajout de MK ont montré un effet significatif sur les mortiers qui ont les deux concentrations de MCPM. En effet, ces mortiers ont une porosité élevée, alors que les gels CASH et NASH sont généralement coexistés pour remplir les petits pores [72]. Cette

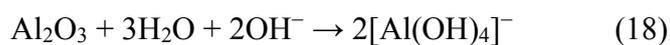
Chapitre 5 : Caractérisation de la microstructure, des propriétés physiques, mécaniques et thermiques des mortiers

observation peut-être la raison de l'amélioration de la résistance en compression pour ces formulations.

Dans le cas de l'ajout de 20% de MK, la résistance en compression est presque la même que dans le cas de 10% de MK par rapport aux géopolymères avec 5 et 10% de MCPM, mais pour les géopolymères sans MCPM, la résistance augmente de 69 à 78 MPa à 28 jours et elle atteint 81 MPa à 90 jours. Cet effet d'augmentation de la résistance peut être expliqué par la petite taille des particules et la grande surface spécifique du MK par rapport au laitier, qui permettent une réactivité accélérée [33], [45], et par la grande quantité d' Al_2O_3 et de SiO_2 dans le MK. Ces deux effets ont conduit à une amélioration de la géopolymérisation en produisant le gel NASH et le gel CASH, en plus du CASH produit par l'activation du laitier, qui sont riches en calcium [35].

Dans une matrice qui contient à la fois les gels NASH et CASH, le processus de géopolymérisation se déroule selon les étapes suivantes :

1. Le gel NASH se forme dans un système contenant $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ et commence par la dissolution et l'hydrolyse de la silice et de l'alumine du matériau aluminosilicate pour former des liaisons Si-OH et Al-OH et se poursuit par une condensation. L'hydrolyse de Si et Al est présentée dans les équations suivantes (18), (19), (20) [48, 197] :



Cependant, la teneur en activateur (concentrations en Na et Si) a un rôle très important dans le processus de condensation, qui influence fortement les propriétés du géopolymère [44]. L'utilisation d'une forte concentration d'activateur comme dans cette étude a favorisé la condensation pour former des silicates oligomères, qui génèrent des structures polymériques 3D rigides [poly (sialate-siloxo) et poly (sialate-disiloxo)] avec des rapports Si/Al supérieurs à 2. Dans le cas contraire, l'utilisation d'une faible

Chapitre 5 : Caractérisation de la microstructure, des propriétés physiques, mécaniques et thermiques des mortiers

concentration d'activateur donne lieu à des structures polymères poly (sialate) dont le rapport Si/Al est égal à 1 et accompagnées d'une faible résistance mécanique [44].

Les analyses EDS dans le chapitre 5, section 5.2.3 confirment que le rapport Si/Al est supérieur à 2, ce qui explique les meilleures résistances mécaniques trouvées dans cette étude.

2. Le gel CASH est formé dans un système contenant $\text{CaO-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. Le calcium influence de façon très importante l'accélération du durcissement et l'amélioration des performances mécaniques du géopolymère en raison de ses sites de nucléation supplémentaires [35], [44]. Cela peut être une des raisons de l'amélioration des performances mécaniques, et l'analyse EDS montre que la teneur en calcium a augmenté après l'ajout de MK. L'augmentation de cette teneur confirme qu'elle a bien été impliquée dans la formation des deux gels. Ce sont deux mécanismes cités par d'autres chercheurs [44], [164], [194] pour expliquer comment le calcium est impliqué dans le système géopolymère. Le premier indique que le Ca^{2+} agit comme un équilibreur de charge et cela lui permet d'être intégré dans le réseau géopolymère. Le second mécanisme indique que le Ca est un élément contribuant à la formation d'un gel CASH qui a la possibilité de coexister avec le gel géopolymère NASH comme expliqué ci-dessus.

La raison de l'augmentation de la performance mécanique peut être que les gels CASH et NASH générés par l'activation de la MK ont rempli les pores causés par le MCPM, ce qui n'a pas été observé dans le géopolymère avec 0% de MK.

L'autre raison de l'amélioration des performances mécaniques peut être liée à la structure chimique forte du géopolymère après l'ajout de MK. Cet effet est confirmé par EDS, qui montre que la teneur en silice augmente après l'ajout de MK, impliquant une augmentation du rapport Si/Al. Au fur et à mesure que la teneur en Si augmente, un plus grand nombre d'espèces de silicates deviennent admissibles à la condensation et au processus de réaction, ce qui conduit à un plus grand nombre de silicates oligomères et à leur prédominance [33]. Des chercheurs ont montré que les silicates oligomères de la liaison Si-O-Si sont plus forts que ceux de la liaison Si-O-Al et Al-O-Al. Cela peut expliquer l'augmentation de la résistance en compression des mortiers géopolymères après l'ajout de MK, [51], [70].

5.3.3 Module d'Young dynamique

Les résultats du module d'Young à différentes échéances (2, 7, 14, 21, 28, 56 et 90 jours) sont présentés dans la figure 68. Tout d'abord, on peut remarquer que ce module évolue avec le temps de durcissement pour les deux types de mortier. Cette observation est une indication que l'hydratation du ciment et la géopolymérisation continue pendant ce temps. En comparant le temps d'hydratation pour le MC et le géopolymère, on observe que les valeurs de ce module continuent à augmenter pour les MC jusqu'à 90 jours, alors que pour le géopolymère leurs valeurs sont stabilisées à partir du 14ème jour. Ceci est dû à la géopolymérisation du matériau plus rapide par rapport à l'hydratation des liants classiques [191].

La figure 68 montre que l'inclusion du MCPM a diminué le module d'Young pour les deux mortiers (ciment et géopolymère). Ces résultats sont semblables à ceux de la résistance en compression dans le chapitre 5, section 5.3.2.

Les valeurs du module d'Young du MC ont diminué de 35 GPa à 32 et 28 GPa avec 5 et 10% de MCPM à 28 jours. De plus, les mêmes effets sont observés dans les mortiers géopolymères avec 0% de MK à partir desquels les valeurs ont diminué de 34 à 27 et 19 GPa avec 5 et 10% de MCPM.

L'inclusion du MCPM diminue la rigidité de la matrice en raison de sa faible rigidité par rapport au sable. La seconde raison de cette diminution du module peut être due à la porosité provoquée par ces matériaux, qui diminue la fréquence de résonance en flexion (f_r) alors que cette dernière est le principal paramètre qui contrôle ce module.

Les figures 68.C et 68.D montrent que les taux d'inclusion de MK ont amélioré le module pour tous les mortiers géopolymères. L'ajout de 10% de MK augmente la valeur du module des mortiers géopolymères de 34.1 à 34.9 GPa (0% MCPM) et de 27.7 à 32.1 GPa (5% MCPM) et de 19.9 à 26.6 GPa (10% MCPM).

Des observations similaires sont rapportées dans la Figure 68.D, qui montre que l'ajout de 20% MK augmente les valeurs du module à 35.1, 29.9 et 26.4 GPa.

La teneur optimale en MK est de 10% pour les mortiers géopolymères-MCPM, mais pour les mortiers géopolymères sans MCPM, la teneur optimale est de 20% MK. Ces résultats sont en bon accord avec les résistances en compression et peuvent être expliqués par l'effet de remplissage des pores causé par l'activation de la silice et de l'alumine dans le MK pour produire la coexistence de gel CASH et NASH.

Chapitre 5 : Caractérisation de la microstructure, des propriétés physiques, mécaniques et thermiques des mortiers

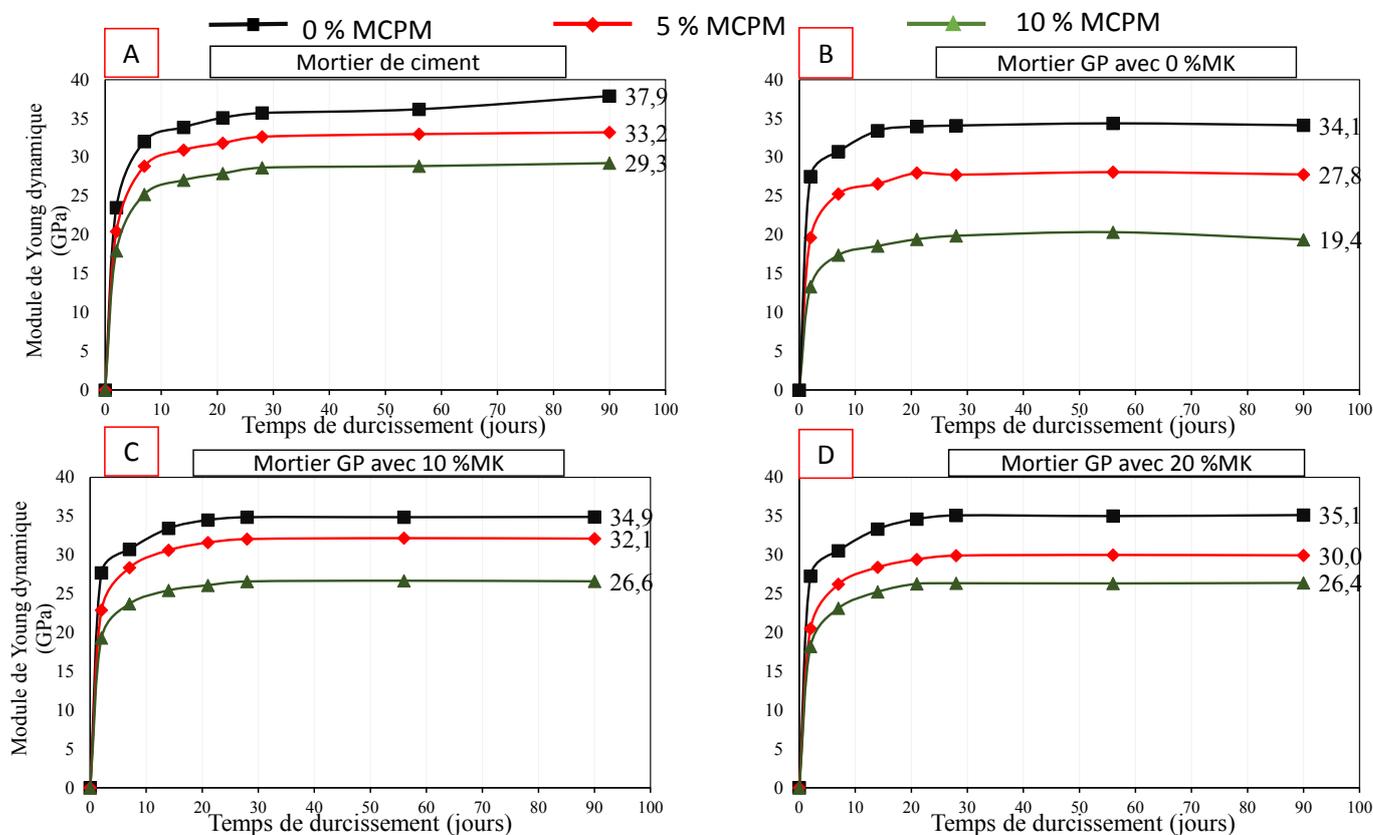


Figure 68. Module d'Young des MC et MGP en fonction du taux d'incorporation de MPCM et du temps de durcissement, (A) : MC ; (B) : MGP avec 0% MK ; (C) : MGP avec 10% MK ; (D) : MGP avec 20% MK.

La figure 69 représente les résultats du module dynamique en fonction de la résistance en compression des mortiers géopolymères.

Nous notons une bonne corrélation entre ce module et la résistance en compression exprimée par une variation linéaire avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0.96$ en agglomérant nos résultats avec ceux de Hasnaoui et al. [51]. Une corrélation linéaire est aussi obtenue pour les géopolymères de Mobili et al. [195] mais avec une équation différente. Ceci est confirmé par Duxson et al. [70] qui indiquent que le module du Young du géopolymère est corrélé avec sa résistance en compression.

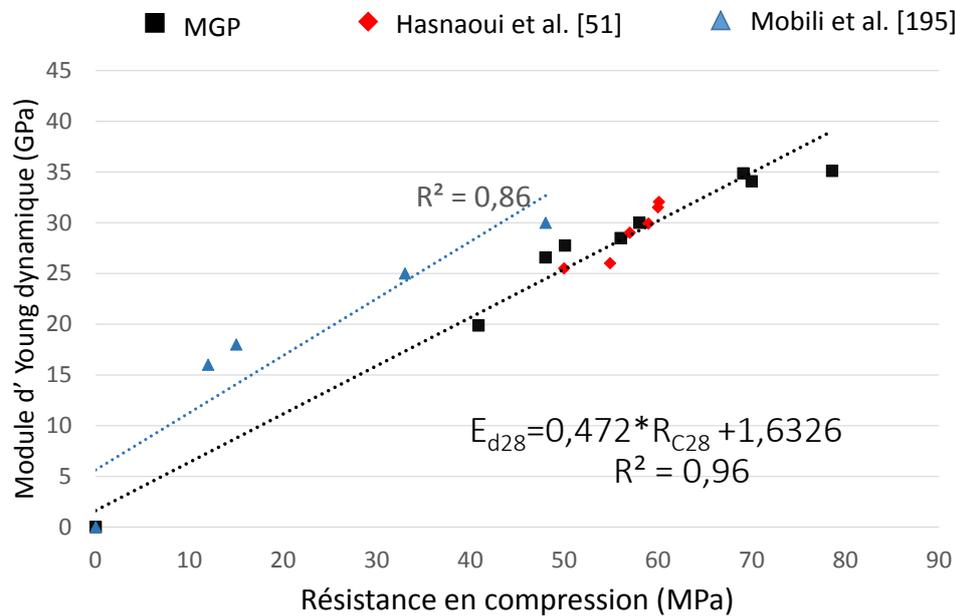


Figure 69. Corrélation entre le module d'Young dynamique et la résistance en compression après 28 jours de durcissement.

5.3.4 Propriétés thermiques

La figure 70 montre les propriétés thermiques des deux types de mortiers à différentes températures de mesure. Ces mesures ont été effectuées dans une gamme de températures comprises entre 15°C (MCPM à l'état solide) et 40°C (MCPM à l'état liquide). Il peut être clairement montré que le taux d'augmentation de la concentration en MCPM a provoqué une diminution de la conductivité thermique des deux mortiers (MC et MGP) indépendamment de la température de mesure. La raison de cette diminution dans les deux cas peut être expliquée par les deux effets ci-dessous :

- Le premier effet est attribué à la faible conductivité thermique du MCPM (environ 0,2 W/m.K), qui a remplacé le sable alors que ce dernier a une conductivité thermique plus élevée. Cet effet a été confirmé par les mesures qui ont été effectuées dans la section des matériaux (chapitre 4, section 4.2.1).
- Le deuxième effet est l'apparition de vides dans la matrice après l'incorporation du MCPM (voir figure 66). Ces vides vont transférer le flux thermique de l'état de

Chapitre 5 : Caractérisation de la microstructure, des propriétés physiques, mécaniques et thermiques des mortiers

conduction à l'état de convection, ce qui entraîne une diminution de la conductivité thermique.

Cependant, la conductivité thermique à l'état solide (mesurée à 15°C) des deux mortiers avec les deux concentrations de MCPM est supérieure à la conductivité thermique à l'état liquide. Ceci est confirmé par l'étude de Cui et al. [152] et Cao et al. [148] et est dû à la conductivité thermique de la paraffine à l'état solide, qui est généralement supérieure à sa conductivité thermique à l'état liquide. De plus, Sasaguchi et al. [196] ont montré que la conductivité thermique du matériau à changement de phase de type paraffine (n-octadécane) à l'état solide est égale à 0,358 W/mK alors qu'à l'état liquide elle est égale à 0,148 W/mK.

L'ajout de MCPM n'a pas montré une amélioration de la capacité thermique des MC et de celle du géopolymère sans MK (figures 70.A et 70.B).

Cette conséquence peut être liée à la faible conductivité thermique des mortiers étudiés qui est due à la présence de plus de vides (figure 70.A et 70.B). Ces résultats ne sont pas en accord avec les références suivantes [141], [143], [197] qui ont trouvé une amélioration de la capacité thermique pour les matériaux avec MCP en utilisant la méthode DSC (Calorimétrie différentielle à balayage). Lors de l'utilisation de la méthode DSC, l'échantillon testé se présente sous la forme d'une poudre homogène dont la masse est d'environ égale à 10 mg. Par conséquent, cette méthode ne tient pas compte de la conductivité thermique qui influence directement sur les mesures de la capacité thermique en utilisant la méthode du Hot disk.

Chapitre 5 : Caractérisation de la microstructure, des propriétés physiques, mécaniques et thermiques des mortiers

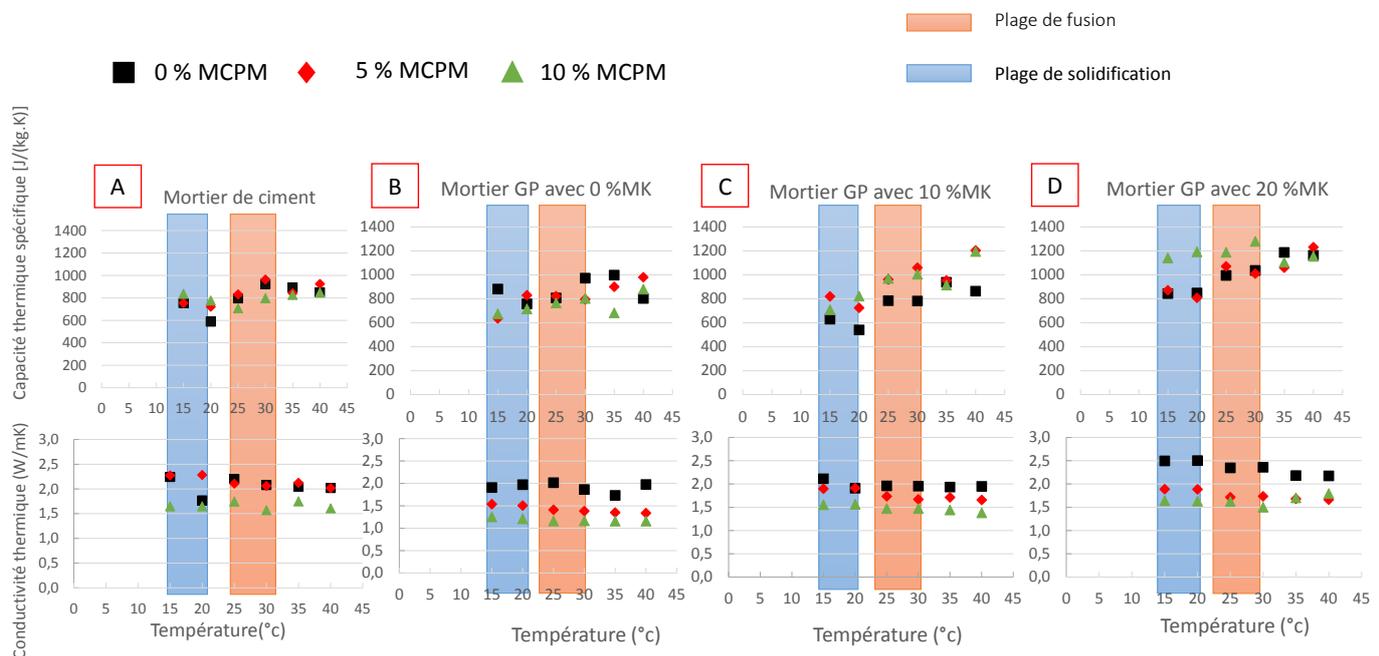


Figure 70. Propriétés thermiques des MC et MGP après 28 jours de durcissement en fonction de la température de mesure pour différents taux d'incorporation de MCPM; (A) : MC ; (B) : MGP avec 0% MK; (C) : MGP avec 10% MK ; (D) : MGP avec 20% MK.

Contrairement aux mortiers géopolymères sans MK, tous les mortiers avec 10 et 20% de MK montrent une plus grande capacité thermique au point de fusion du MCPM (entre 25 et 30°C) et au point de solidification (entre 15 et 20°C). La valeur la plus élevée de la capacité thermique spécifique a atteint 1280 J/kg.K au point de fusion pour MGP_{80/20/10} (20% MK et 10% MCPM). Cette valeur est proche de celle de l'étude de Cao et al. [148] qui ont trouvé une valeur de 1500 J/kg.K au point de fusion du MCPM. Les mêmes améliorations de la capacité thermique ont été observées par Shadnia et al. [143], valeur obtenue de 1200 J/kg.K. Shadnia et al. [143] observent que les mesures de température interne de deux cellules construites avec du mortier géopolymère-MCPM montrent une réduction de 4.5°C et 5.5°C par rapport à une cellule de référence qui ne contient pas de MCPM. Dans notre cas, l'amélioration de la capacité thermique spécifique est liée à l'augmentation de la conductivité thermique qui a favorisé le transfert de chaleur latente vers le MCPM.

Chapitre 5 : Caractérisation de la microstructure, des propriétés physiques, mécaniques et thermiques des mortiers

La figure 71, extraite de la figure 70, montre l'effet de l'ajout de MK sur la conductivité thermique des mortiers géopolymères à l'état solide où les mesures sont prises à 15°C. Ce point a été choisi parce que l'effet de l'ajout de MK sur la conductivité thermique est à peu près similaire par rapport aux autres points de mesure.

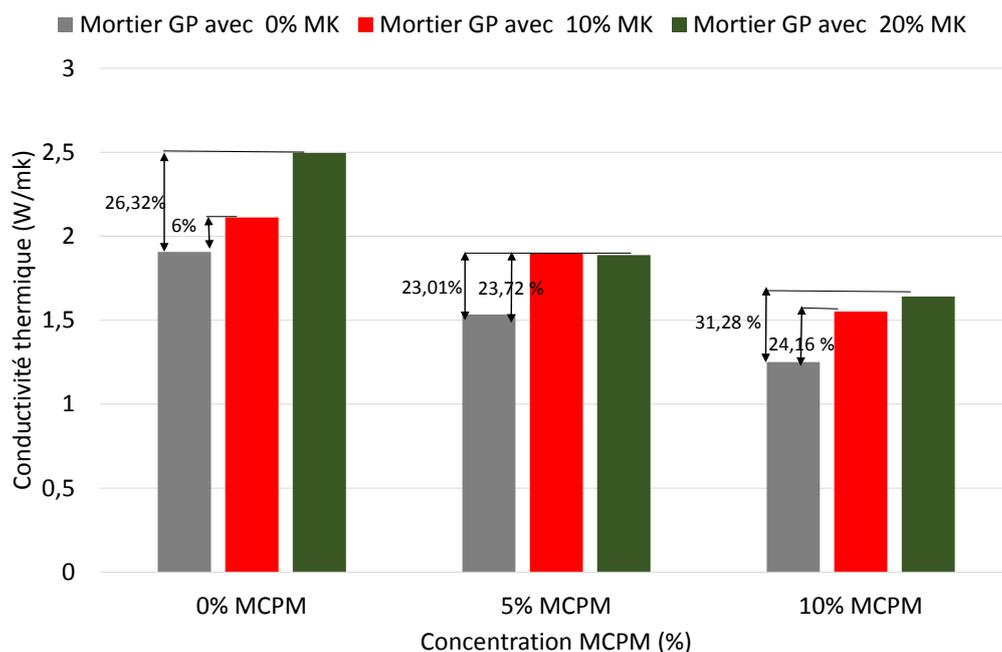


Figure 71. Conductivité thermique des MGP à 15°C en fonction du taux d'incorporation de MPCM avant et après l'ajout de MK.

D'après la figure 71, il est clairement démontré que l'inclusion de deux taux de MK (10 et 20%) a augmenté la conductivité thermique de 6% et 26.32% pour le mortier géopolymère avec 0% de MPCM. Cette augmentation se traduit par une amélioration de la conductivité thermique d'environ 0.137 W/mK et 0.52 W/mK. D'autre part, une amélioration de la conductivité thermique de 23.01 ; 23.72 ; 24.16 et 31,28 % est observée pour les mortiers géopolymères avec 5 et 10% de MPCM. L'augmentation de la conductivité thermique après l'inclusion du MK peut être expliquée par la diminution des vides dans la matrice due à la création de gels dans la matrice géopolymère, comme déjà mentionnées par plusieurs auteurs [51], [65], [161]. En outre, Ibrahim et al. [72] ont souligné que la haute teneur en Si conduit au remplissage des pores de la matrice étudiée. Les mesures effectuées à l'aide du dispositif de porosimétrie au mercure

Chapitre 5 : Caractérisation de la microstructure, des propriétés physiques, mécaniques et thermiques des mortiers

l'ont confirmé (chapitre 6, section 6.2) en raison de la réduction de la porosité totale et le raffinement des pores après l'ajout de MK.

La figure 72 a été obtenue au MEB pour le MGP_{80/20/20} (20% MK et 20% MCPM). Elle montre une bonne cohésion de la pâte géopolymère avec le MCPM, ce qui peut expliquer l'amélioration de la conductivité thermique de la matrice totale après l'ajout de MK.

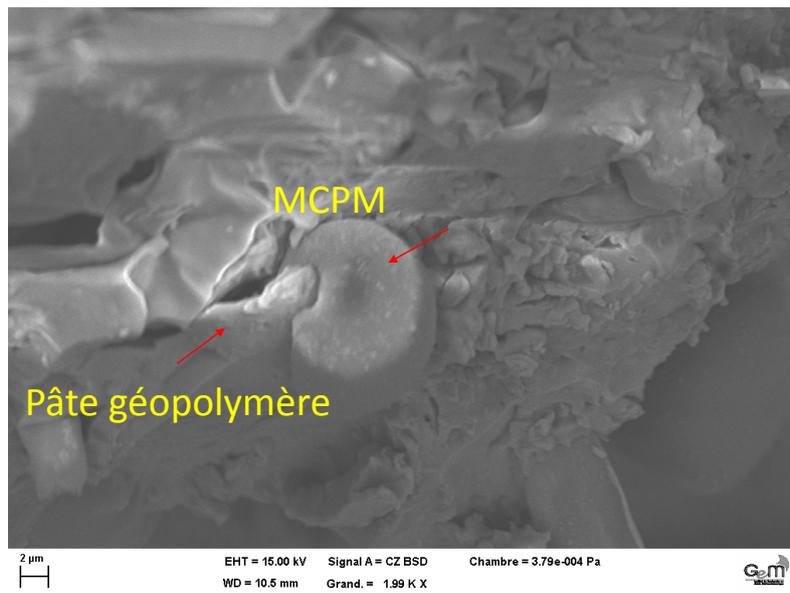


Figure 72. Cohésion de la pâte géopolymère avec le MCPM.

Xu et al. [198] ont ajouté des nanotubes de carbone à une matrice de ciment pour augmenter sa conductivité thermique après l'incorporation de MCP (sans capsule). Ils ont constaté une augmentation d'environ 45% de la conductivité thermique. Leur étude révèle que l'augmentation de la conductivité thermique a amélioré les performances de stockage de chaleur du MCP. D'autre part, ils ont contrôlé le temps nécessaire pour que la température passe de 27 à 31°C. Leurs résultats montrent que le temps de stockage et de libération de la chaleur a diminué par rapport à l'échantillon de référence d'environ 181 secondes pour le processus de stockage de la chaleur et de 266 secondes pour le processus de libération de la chaleur. L'augmentation de la conductivité thermique des mortiers géopolymères aidera le MCPM à charger et décharger sa chaleur latente, améliorant ainsi sa performance thermique dans la construction réelle.

Chapitre 5 : Caractérisation de la microstructure, des propriétés physiques, mécaniques et thermiques des mortiers

La figure 73 montre une corrélation entre le module d'Young et la conductivité thermique des mortiers géopolymères à 28 jours. On note une corrélation linéaire avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0.95$. Ces deux propriétés sont dépendantes de la densité du matériau, ce qui peut expliquer cette corrélation linéaire. Une corrélation similaire entre le module d'Young dynamique et la conductivité thermique est présentée dans l'étude de Barnaure et al.[199] pour d'autres matériaux de construction.

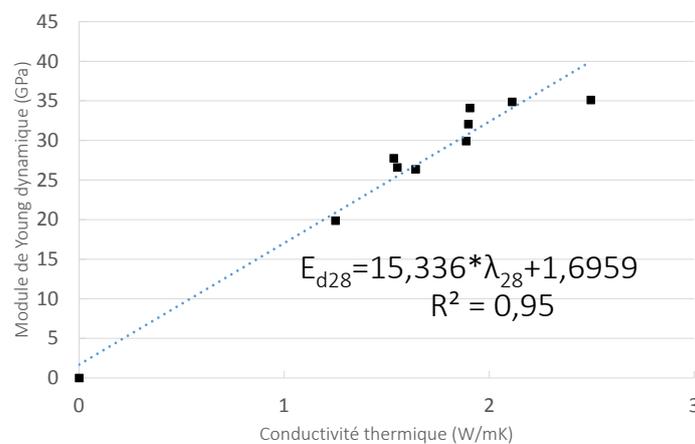


Figure 73. Corrélation entre le module d'Young dynamique et la conductivité thermique après 28 jours de durcissement.

5.4 Synthèse

Les conclusions des différentes parties de ce chapitre sont les suivantes :

- Les mortiers géopolymères-MCPM ont montré une bonne ouvrabilité avec jusqu'à 10% de MCPM et 20% de MK. Le temps d'écoulement maximum était égal à 4.9 secondes, ce qui est inférieur au temps d'écoulement standard du mortier qui est de 7 secondes.
- Les analyses MEB, EDS et DRX ont confirmé que l'incorporation de métakaolin dans la matrice de laitier de haut fourneau a conduit à la production de gel CASH et NASH comme produits de réactions stables.
- La résistance en compression des mortiers géopolymère-MCPM est comprise entre 49 et 61 MPa, elle est suffisante pour les applications structurelles.

Chapitre 5 : Caractérisation de la microstructure, des propriétés physiques, mécaniques et thermiques des mortiers

- Les gels CASH et NASH formés après l'ajout de MK ont augmenté la conductivité thermique, et ce dernier a amélioré la capacité thermique spécifique des mortiers géopolymère-MPCM. La valeur maximale obtenue est égale à 1280 J/Kg.K ce qui est supérieur aux valeurs de capacité thermique des mortiers de ciment Portland.

Nous passerons au chapitre suivant qui présentera les résultats de l'effet de l'incorporation du MPCM sur les propriétés de transfert des mortiers étudiés.

Chapitre 6 : Etude de propriétés de transferts des mortiers

6.1 Introduction

La durabilité des bâtiments contre la corrosion des armatures est contrôlée par les performances des propriétés de transfert des matériaux cimentaires, qui sont à leur tour influencées par leur microstructure. La porosité du milieu cimentaire est la principale voie de transport des agents agressifs. Ce chapitre traite des effets de l'incorporation du MCPM sur ces propriétés telles que l'analyse de la distribution de la structure poreuse, la mesure du retrait au séchage, la mesure de l'absorption d'eau par capillarité, la mesure de la résistivité électrique, la mesure de la capacité de fixation des ions chlorure, les mesures du coefficient de migration en régime stationnaire ' D_{ss} ' et en régime non stationnaire ' D_{nss} ' et la mesure de la perméabilité au gaz. Ces différentes caractérisations présentées ci-dessous sont illustrées dans la figure 74.

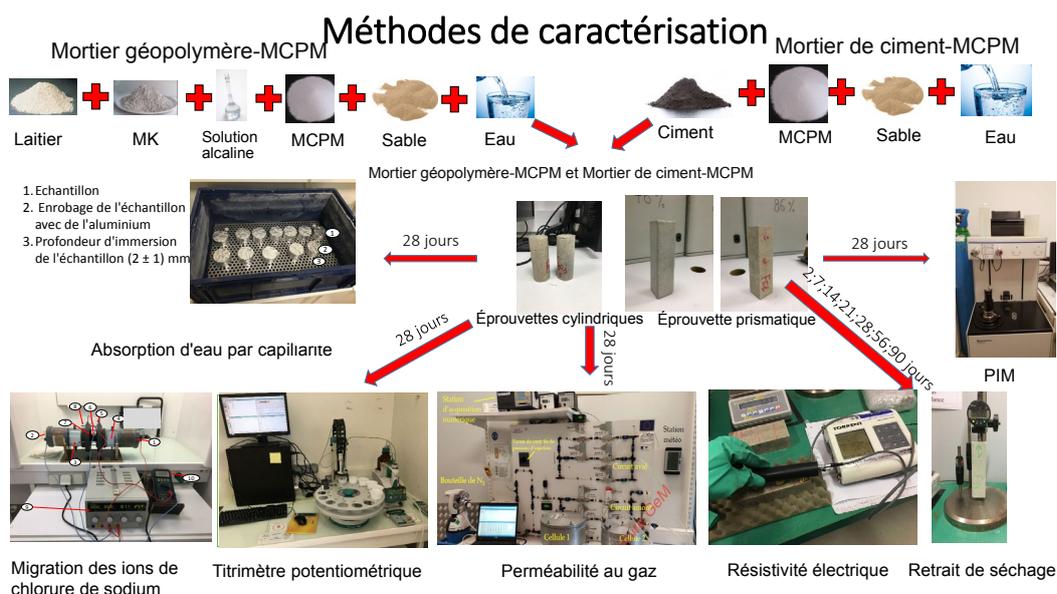


Figure 74. Caractérisation des propriétés de transfert des mortiers.

6.2 Porosimétrie par intrusion au mercure (MIP)

La figure 75 montre les mesures de la porosité totale de l'eau et celle mesurée par la méthode MIP. Il est clair que les résultats de la porosité totale de l'eau sont plus élevés que les mesures effectuées par la méthode MIP. Ceci en raison du fait que l'eau peut pénétrer dans les petits pores au moment de l'essai, alors que ce n'est pas le cas pour le mercure.

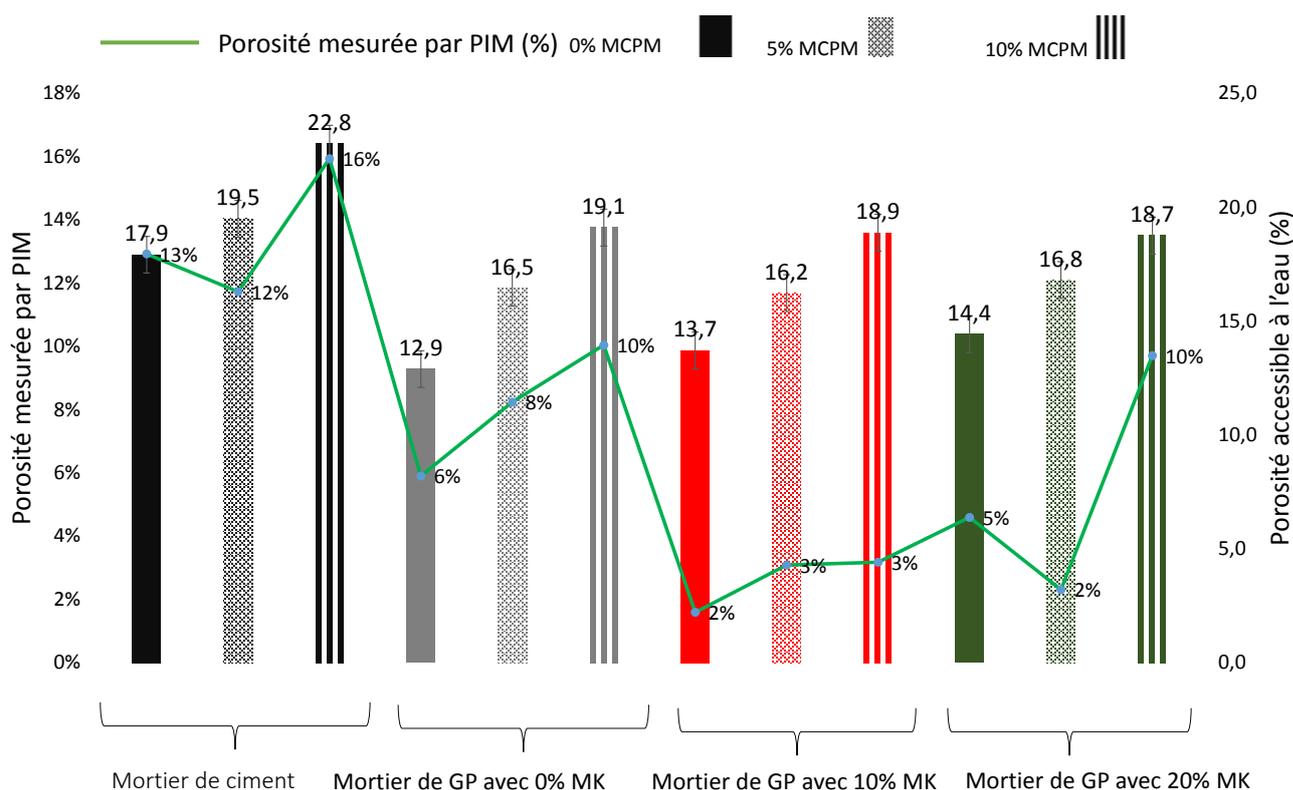


Figure 75. Porosité totale (saturation en eau et MIP) des MC et MGP en fonction du taux d'incorporation de MCPM après 28 jours de durcissement.

Cependant, l'ajout de MCPM a influencé la porosité totale à l'eau des mortiers géopolymère (sans MK) plus que les MC. Cela explique que la connexion entre le MCPM et la matrice géopolymère est faible, et que le MCPM peut induire plus de vides d'air dans la matrice géopolymère sans MK par rapport à la matrice cimentaire. Ces vides peuvent être causés par l'agglomération du MCPM pendant le processus de mélange, ce qui réduirait également la capacité du MCPM à remplir les cavités de la matrice étudiée. Le problème de l'agglomération du MCPM pendant le processus de mélange est mis en évidence par plusieurs auteurs [146],

[150], [200]. En effet, ces analyses sont en accord avec les résultats des propriétés mécaniques (résistance en compression et module d'Young) présentés dans le chapitre 5, section 5.3.2, 5.3.3 et les mesures de porosité totale (figure 75). Ces résultats montrent que le MCPM affecte davantage cette dernière pour les mortiers géopolymère sans MK où la résistance a diminué de 29.2 MPa après l'ajout de 10% de MCPM et la porosité a augmenté d'environ 6.2 %, alors que pour le MC, la résistance a diminué d'environ 7 MPa et la porosité a augmenté d'environ 4.9 % après l'ajout de 10 % de MCPM [157].

La figure 76 montre la distribution de la taille des pores des MC et MGP. D'un point de vue général, les MGP ont montré des tailles de pores plus grandes comparées aux MC, dans ce cas, la structure peut être considérée comme macro-poreuse. La majorité des pores dans les MGP sont dans la gamme de 1.6 -20 μm tandis que la majorité des pores dans les MC sont dans la gamme de 0.02-0.29 μm .

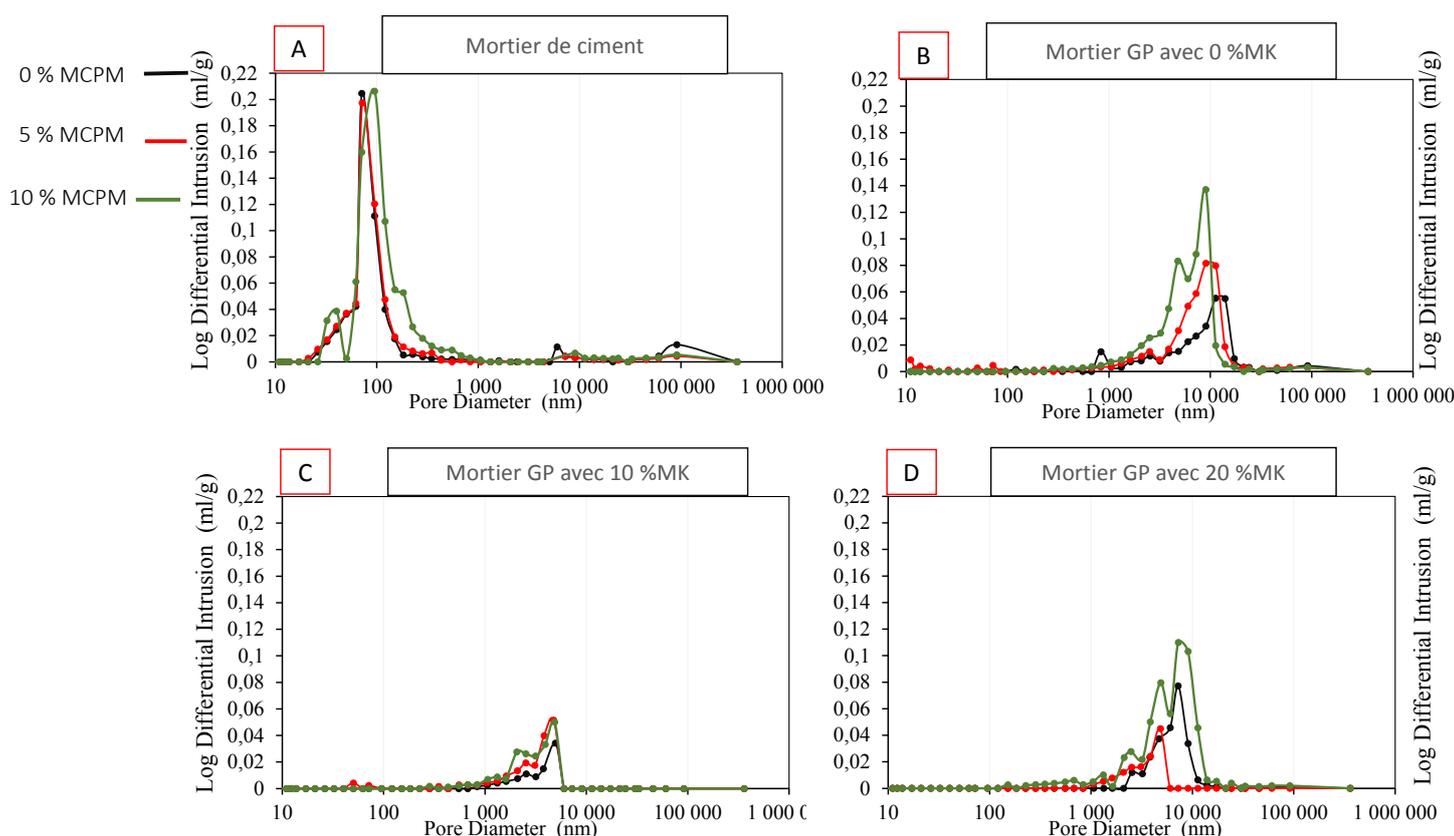


Figure 76. Distribution de la taille des pores des MC et MGP en fonction du taux d'incorporation de MCPM après 28 jours de durcissement ; (A) : MC, (B) : MGP avec 0% MK; (C) : MGP avec 10% MK ; (D) : MGP avec 20% MK.

Les raisons qui peuvent expliquer la différence de taille des pores des MGP par rapport aux MC sont les suivantes :

- i) L'eau contenue dans le géopolymère ne s'intègre pas directement dans le processus de géopolymérisation et, par conséquent, une grande partie de cette eau reste sous forme d'eau interstitielle et est soumise à l'évaporation, ce qui induit généralement une fissuration importante, ceci est confirmé par les mesures du retrait de séchage dans le chapitre 6, section 6.6.
- ii) Le géopolymère est influencé par les conditions de séchage dans l'étuve [106], [201]. Ismail et al. [106] ont rapporté que le gel CASH s'est desséché et que la porosité a augmenté même à très basse température. Par conséquent, Zhang et al. [201] ont indiqué que les méthodes de séchage à l'étuve existantes pour évaluer les propriétés de durabilité des matériaux en ciment ne sont pas adaptées aux géopolymères. D'autre part, Matakah et al. [114] ont noté que la structure de gel CASH n'est pas encore complètement élucidée en raison de sa complexité structurelle à l'échelle nanométrique.

La figure 77 montre l'effet de l'ajout de MCPM sur le diamètre critique "dcr". En effet, le diamètre critique correspond à la pente la plus raide de la courbe de volume des pores cumulés. Il présente la taille de pore la plus fréquemment mesurée dans les pores interconnectés qui permet une percolation maximale dans tout le système poreux, ce qui contrôle la transmissivité des matériaux [49].

L'ajout de MCPM a montré une diminution des valeurs dcr des MGP alors qu'il a montré une légère augmentation pour les MC. Pour les MGP sans ajout de MK, l'ajout de 5 et 10% de MCPM a diminué la valeur dcr de 11320 à 9058.1 et 9059.3 nm. Des réductions significatives ont également été observées pour tous les MGP après l'ajout de MK d'où le MGP avec 10% MCPM et 10% MK a montré une valeur de 4860 nm. Selon Pipilikaki et al. [202], la diminution du dcr conduit à une diminution de l'interconnexion des pores. Ceci peut expliquer que malgré l'augmentation de la porosité totale après l'ajout de MCPM pour les MGP, le MCPM a un effet significatif sur le remplissage des grands pores causés pendant le séchage, ce qui n'est pas le cas dans les MC. Ceci peut produire une matrice avec une distribution de pores plus uniforme (distributions de pores fermées).

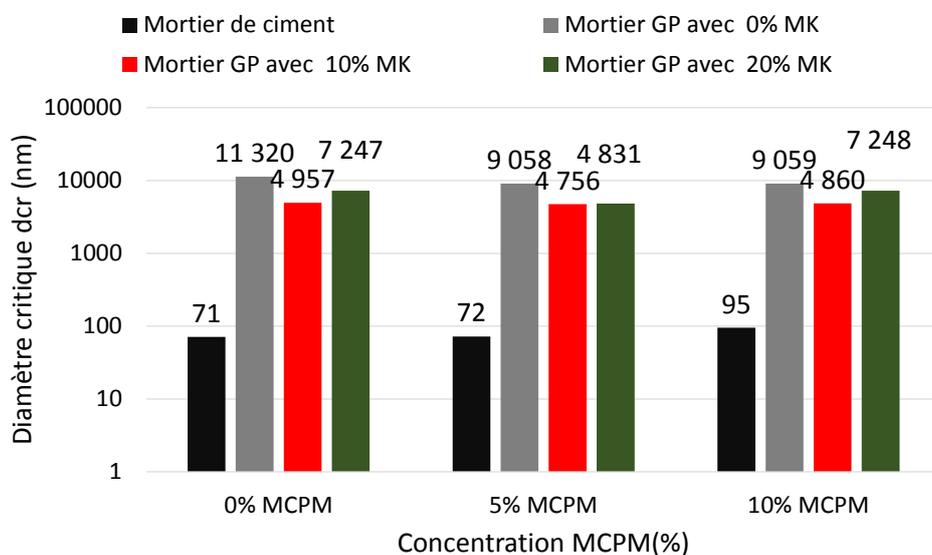


Figure 77. Diamètre critique "dcr" mesuré par MIP pour les MC et MGP en fonction du taux d'incorporation de MPCM après 28 jours de durcissement.

La figure 76 montre l'effet de l'ajout de MK sur la distribution de la taille des pores des MGP. Il est à noter que la taille des pores des MGP se déplace vers des pores plus petits après l'ajout de MK. Ceci est généralement lié à la coexistence des gels CASH et NASH qui conduisent à la densification et au raffinement de la microstructure du géopolymère qui diminue également l'interconnexion des pores. Ceci est en bon accord avec la réduction de porosité totale obtenues par les mesures MIP (figure 75) et avec l'amélioration de la résistance en compression et du module d'Young (chapitre 5, section 5.3.2 et 5.3.3).

6.3 Absorption d'eau par capillarité

La figure 78 (A) montre la quantité totale d'eau absorbée pendant 24 heures d'immersion d'échantillons de deux types de mortier (à base de ciment et géopolymère). Le MC avec 0% de MPCM a montré une absorption totale d'eau d'environ 6.7 (kg/m²), cette valeur est approximativement similaire à la valeur présentée dans l'étude de Mobili et al. [203] pour un mortier normalisé. Les mortiers géopolymères sans MPCM ont également montré des valeurs entre 4.7 et 5 kg/m². Ces valeurs sont dans la gamme des études qui ont été menées sur les mortiers géopolymères [106], [203] après 24 heures d'immersion dans l'eau.

Cependant, les MC ont absorbé plus d'eau par rapport aux MGP. En effet, cela est dû à la porosité totale élevée des MC (figure 66). En général, l'augmentation de la porosité totale conduit à une augmentation de l'absorption totale d'eau [203]. La figure 78 (B) montre une corrélation linéaire entre l'absorption d'eau par capillarité et la porosité totale de l'eau. Cette tendance linéaire, qui ne dépend pas du matériau, devrait être confirmée avec d'autres matériaux géopolymères. Il est à noter que l'ajout de MCPM a également augmenté ces deux propriétés. Ceci est également confirmé par les résultats de la porosité totale trouvée par les mesures MIP présentées dans la section 6.2 (figure 75) et est dû à l'agglomération de ces derniers pendant le processus de mélange.

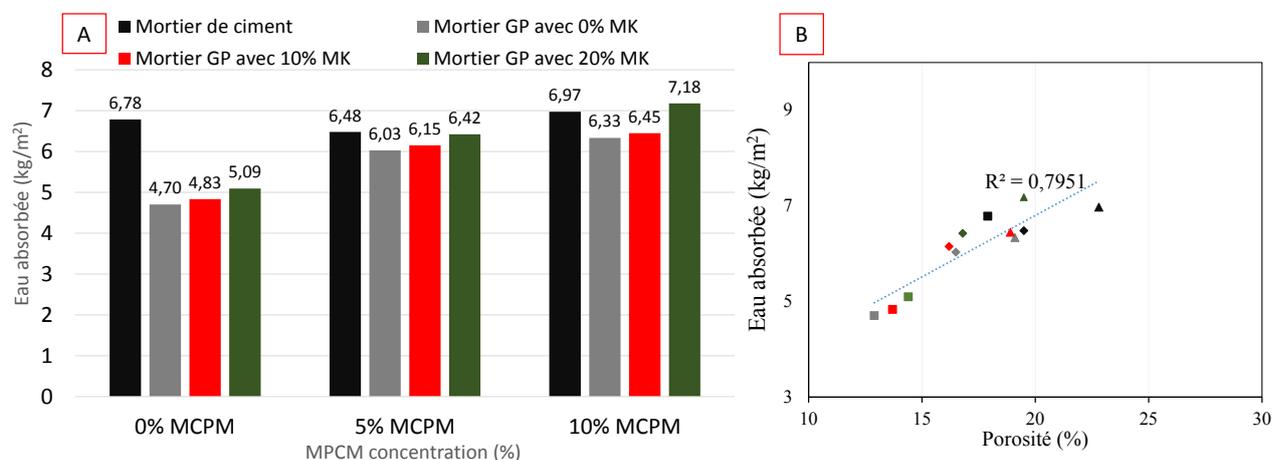


Figure 78. (A) : Absorption d'eau par capillarité des MC et MGP en fonction du taux d'incorporation de MCPM après 28 jours de durcissement ; (B) : corrélation entre l'absorption d'eau par capillarité et la porosité totale accessible à l'eau.

L'ajout de MK a montré une légère augmentation de l'absorption d'eau capillaire. En rappelant que le rapport E/C utilisé dans cette étude est constant. Il est clair que le rapport laitier/MK est le principal facteur déterminant les propriétés d'absorption d'eau capillaire du MGP. Ceci peut être expliqué par la nature poreuse du gel NASH créé après l'ajout de MK par rapport au gel CASH [106]. D'autre part, la forte tortuosité du gel CASH par rapport au gel NASH réduit l'absorption capillaire de l'eau, même après le protocole de séchage et des tailles de pores plus grandes [106] comme présenté dans la section 6.2.

6.4 Résistivité électrique

La figure 79 montre les mesures de résistivité électrique des deux types de mortiers en fonction des temps de cure (2, 7, 14, 21, 28 et 90 jours). Les valeurs de résistivité électrique à 90 jours sont comprises entre 48 et 210 kΩ.cm. Le tableau 6 montre le risque de corrosion des armatures en fonction de la résistivité électrique du béton, qui a été cité par le comité ACI 222 [204]. Selon ce tableau, il existe un risque négligeable (>20 kΩ.cm) de corrosion des armatures pour les deux types de mortiers. Zainal et al. [205] et Ameri et al. [94] ont observé un risque de corrosion négligeable dans les pâtes géopolymères à base de cendres volantes activées avec une solution alcaline similaire à celle utilisée dans cette étude.

En effet, la mesure de la résistivité électrique du béton donne une indication sur la connectivité et la tortuosité du réseau de pores. Une résistivité électrique élevée correspond à un matériau qui contient moins de pores interconnectés avec un chemin plus tortueux. Cela rend plus difficile le passage des ions à travers la structure poreuse de ce matériau [88] et fournit également une estimation du risque de corrosion selon [204].

Tableau 6. Relation entre la résistivité du béton et la vitesse de corrosion [204].

Corrosion risk	Resistivity value (kΩ.cm)
High	<5
Moderate	5–10
Low	10–20
Negligible	>20

Cependant, il a été observé que les MGP ont une faible résistivité électrique entre 2 et 28 jours par rapport à la résistivité électrique des MC. Ce phénomène est attribué à la faible solubilité du Ca(OH)₂ par rapport aux ions Na⁺ présents dans les MGP [94], [206]. En effet, l'activateur alcalin contient de nombreux conducteurs d'ions Na⁺ qui sont présents dans la solution interstitielle, ce qui pourrait introduire plus de connexions au réseau électrique et ainsi réduire considérablement la résistivité électrique des géopolymères. Après 28 jours, il faut noter que la

résistivité du MGP continue d'évoluer après 28 jours. Ceci, en général, peut-être dû à deux raisons : une évolution continue de la microstructure (diminution de la porosité) ou une évolution de la composition ionique de la solution interstitielle due aux échanges ioniques entre la matrice solide et la solution interstitielle. Cependant, les mesures du module d'Young (chapitre 5, section 5.3.3) étaient stabilisées après 28 jours de cure, ce qui a mis en évidence que cette augmentation continue devait être due à une évolution de la solution interstitielle avec un appauvrissement ionique de la solution, notamment en ions OH^- en moindre quantité. Ces ions OH^- sont très mobiles.

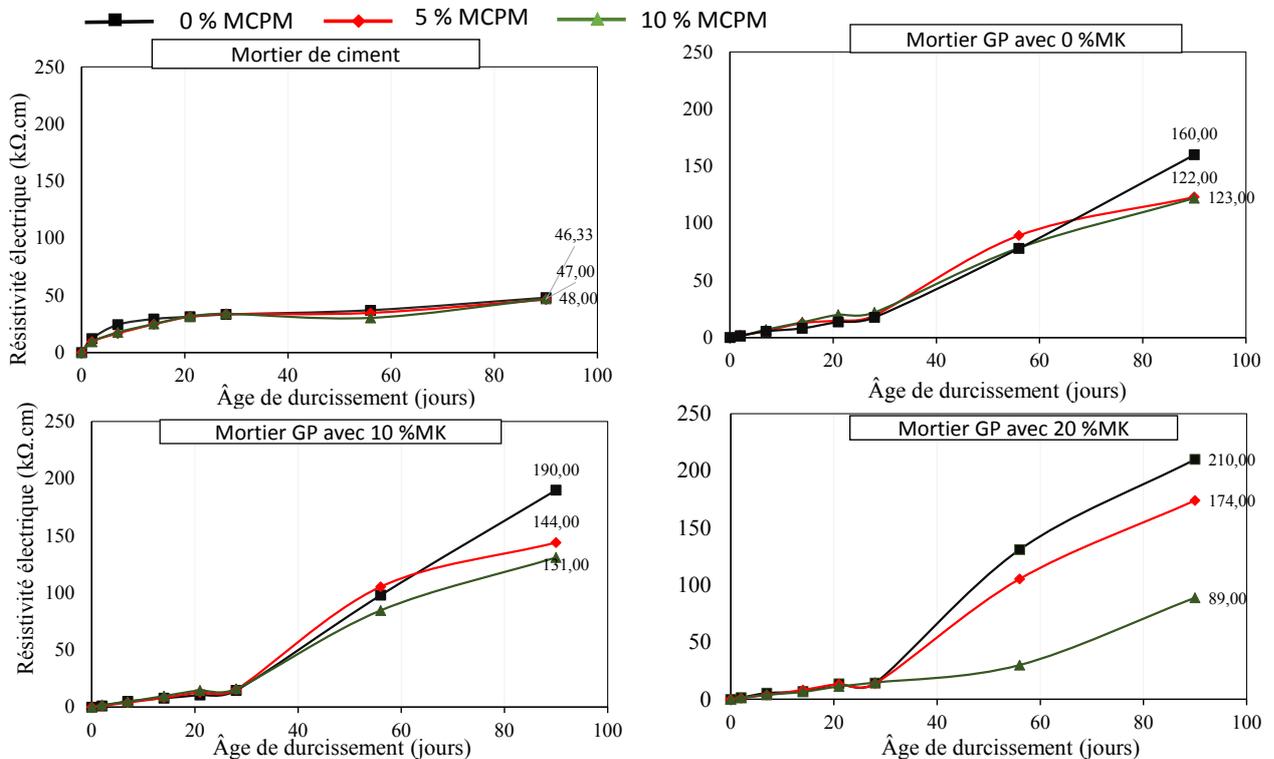


Figure 79. Résistivité électrique des MC et MGP en fonction du taux d'incorporation de MCPM et du temps de durcissement, (A) : MC ; (B) : MGP avec 0% MK; (C) : MGP avec 10% MK ; (D) : MGP avec 20% MK.

En raison de la grande mobilité des ions Na^+ présents dans la solution des pores du géopolymère, l'interprétation de l'effet de l'ajout du MCPM sur la résistivité est difficile avant 28 jours. Mais après ce temps (épuisement ionique de la solution), l'ajout de MCPM a diminué

la résistivité du MGP par rapport au MC entre 28 et 90 jours. Ceci est similaire à son effet sur la porosité totale et l'absorption d'eau par capillarité (chapitre 6, sections 6.2 et 6.3 et probablement dû au fait que la connexion entre le MCPM et la matrice géopolymère est faible, ce qui peut causer plus de vides et donc diminuer la résistivité électrique.

Enfin, l'ajout de MK a également montré une amélioration de la résistivité électrique. Ceci est dû à la coexistence du gel CASH et NASH. Selon Ameri et al. [94] la haute réactivité du MK avec ses particules ultrafines et sa surface spécifique très élevée donne la capacité de former des chaînes polymériques 3D de Si-O-Al (chaînes de gel CASH et NASH), alors que ces dernières sont les facteurs clés influençant la structure des pores du MGP et conduisent à un raffinement des pores (chapitre 6, section 6.2) qui améliore donc la résistivité électrique.

6.5 Équilibres et propriétés de transport du chlorure de sodium

6.5.1 Isothermes de fixation des ions de chlorure de sodium

La figure 80 (A) montre la relation entre les concentrations de chlorures libres et totaux fixées (physiquement et chimiquement) pour les mortiers géopolymère et les MC avec 0 et 10% de MCPM. La figure 80 (B) montre les isothermes de fixation des chlorures à 1 mol/l de chlorure en fonction de la concentration en MCPM.

Les résultats de la Figure 80 (A) montrent que l'augmentation de la concentration en chlorure libre augmente la capacité de fixation du chlorure. En effet, il existe deux types de fixation des chlorures dans les matériaux cimentaires [107], [207]: une fixation physique, où l'adsorption des chlorures se fait sur les produits d'hydratation (gel de CSH) et une fixation chimique, où les phases AFm (alumine, oxyde ferrique, monosulfate) réagissent avec le chlorure pour former le sel de Friedel $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (chloroaluminate de calcium hydraté). Ceci explique l'augmentation du chlorure fixé avec l'augmentation de la concentration en chlorure de la solution initiale.

La capacité de fixation du mortier géopolymère (avec 100% de laitier et 0% de MCPM) à une concentration de chlorure libre de 1 mol/l était égale à 24,9 mg/g. Cette valeur se situe dans la gamme des valeurs citées pour les géopolymères dans les études de Fu et al. [110] et Zhang et al. [208]. Cependant, les mortiers géopolymère ont montré une très forte augmentation du chlorure fixé par rapport au MC. Ce dernier a montré une capacité de fixation du chlorure qui

est égale à 11.7 mg/g, alors qu'elle est inférieure à la capacité de fixation du chlorure du MGP (avec 100% laitier et 0% MCPM). Ceci a été confirmé par plusieurs auteurs [106], [110], [209] qui ont montré que les géopolymères fixent plus de chlorure que les matériaux à base de ciment. En plus de cela, Fu et al. [110] ont rapporté une augmentation de 100% du Cl⁻ fixé pour les pâtes géopolymères par rapport aux pâtes OPC. Ce mécanisme de fixation est attribué à 2 effets combinés : la fixation physique du chlorure libre dans les gels CASH et NASH [208] et la fixation chimique due aux réactions du chlorure avec l'alumine et l'oxyde de calcium dans les grains laitier et MK non dissous pour former le sel de Friedel [106], [209].

Les mortiers géopolymère avec 100% de laitier avec et sans MCPM ont montré la capacité maximale de fixation des chlorures. Ceci est dû au fait que les gels CASH ont une surface chargée positivement dans les solutions alcalines, et qu'une surface plus chargée positivement entraîne probablement une plus grande absorption de OH⁻ et de Cl⁻ [208]. Au contraire, l'ajout de MK a diminué l'absorption de chlorures en raison de la création d'un gel NASH. Ceci a été mis en évidence par Fu et al. [110]. Ils ont noté que, d'après leur analyse DRX du géopolymère à base de MK, il y avait un petit changement dans les phases minéralogiques après la contamination par le chlorure. Leur explication cite que les ions chlorure sont susceptibles d'être physiquement attachés à la surface des gels NASH, ce qui peut expliquer cette moindre diminution de la liaison Cl⁻ après l'ajout de MIK.

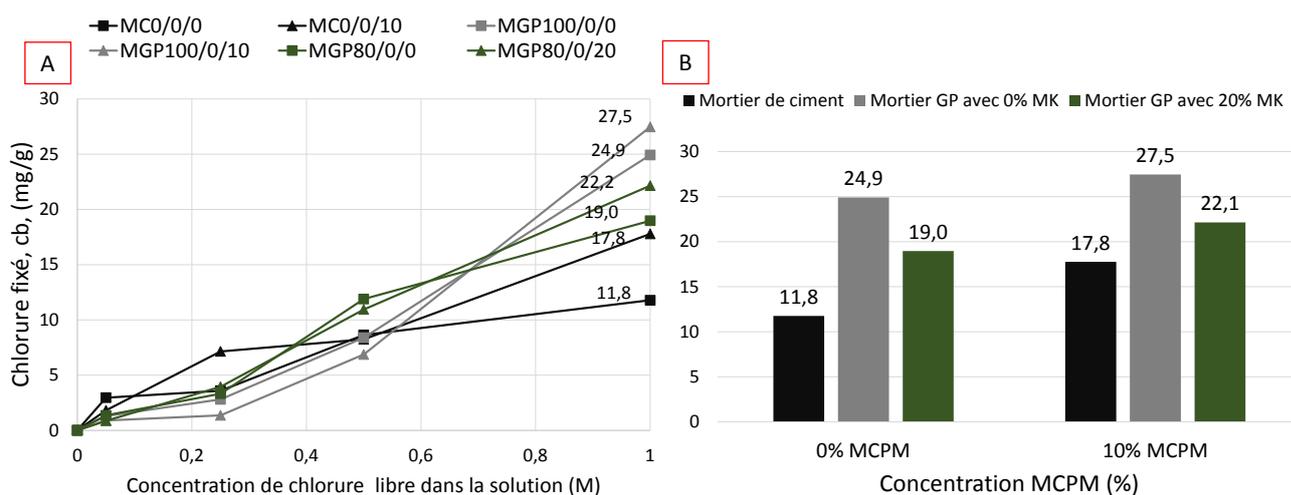


Figure 80. (A) : Isothermes de fixation du chlorure en fonction du chlorure libre des MC et MGP en fonction du taux d'incorporation de MCPM après 28 jours de durcissement ; (B) : Isothermes de fixation du chlorure à 1 mol/l de chlorure.

L'ajout de MCPM a également augmenté la capacité de fixation de tous les mortiers étudiés. Il est probable que cet effet soit attribué à la fixation physique aux parois plastiques du MCPM et cela peut être lié à leur agglomération (figure 81). En effet, cette agglomération peut piéger le chlorure à travers la matrice et cela est dû à la petite taille du MCPM (taille entre 6,19 et 38,22 μm) par rapport à la taille du sable.

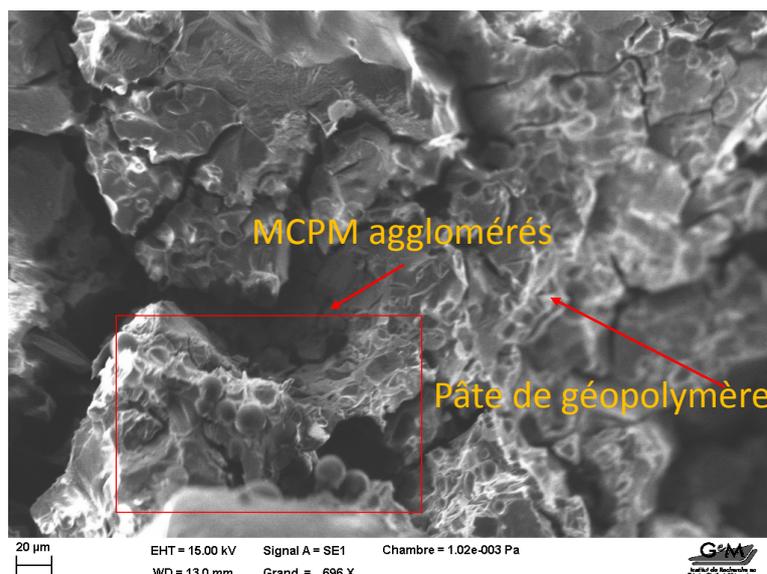


Figure 81. Image MEB illustrant les agglomérations de MCPM dans la matrice géopolymère.

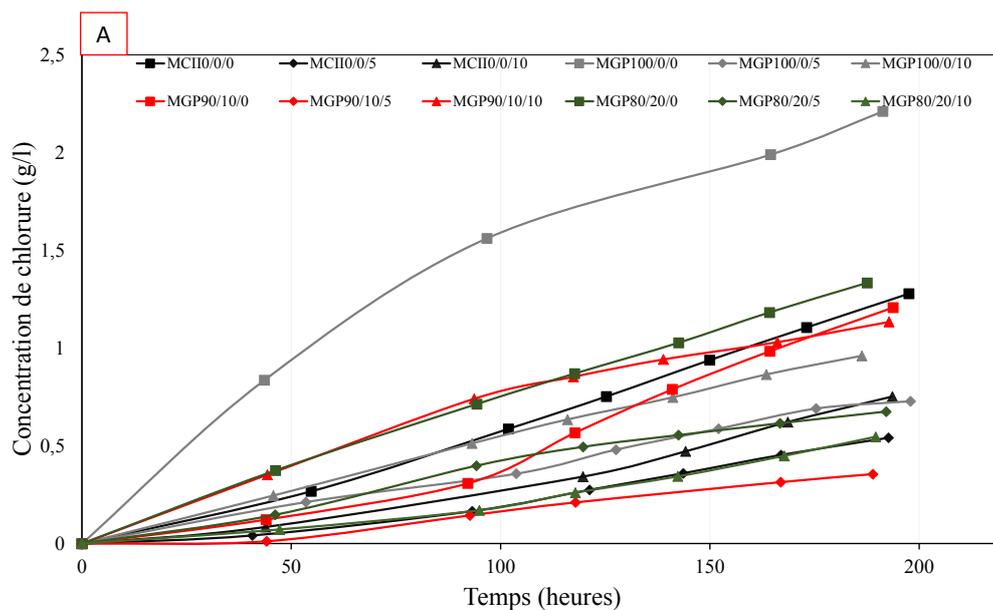
6.5.2 Coefficient de migration des ions de chlorure de sodium en régime stationnaire

La figure 82 présente les mesures de migration des chlorures en régime stationnaire après 28 jours de durcissement des échantillons étudiés. La figure 82 (A) présente la concentration cumulée de chlorures mesurée dans le compartiment aval en fonction du temps tandis que la figure 82 (B) montre le coefficient de migration des chlorures en régime stationnaire ' D_{ss} '.

Les MGP avec 10 et 20% de MK (figure 82 (A)) montrent un taux de concentration cumulée de chlorure plus faible que les MGP basés sur 100% de laitier et donc un coefficient de migration réduit. En revanche, les mesures de la fixation isotherme des chlorures ont montré le contraire, d'où l'ajout de MK a diminué cette fixation. En effet, le mécanisme qui influence la pénétration des chlorures dans le géopolymère est mal compris à ce jour [201]. Une explication pour cela

cite que le gel NASH créé après l'ajout de MK est plus résistant à la température de séchage à l'étuve par rapport au gel CASH produit par l'activation du laitier [106], [146] et cela peut également diminuer l'interconnexion des pores par rapport aux mortiers avec 100% de laitier. En plus de cela, il a été démontré que l'ajout de MK diminue le diamètre critique "dcr" du MGP et la porosité totale mesurée par MIP, ce qui conduit à une diminution de l'interconnexion des pores [72]. En outre, l'ajout de MK a montré une augmentation des valeurs de résistivité électrique. Comme discuté précédemment, un matériau qui contient moins de pores interconnectés avec un chemin plus tortueux bloque le passage des ions à travers sa structure poreuse. Cela peut expliquer la différence entre le MGP avec et sans l'ajout de MK. Polder et al. [93] ont signalé qu'une faible résistivité du béton est corrélée à une pénétration rapide des chlorures et à une vitesse de corrosion élevée. D'autre part, la coexistence des gels CASH et NASH pour former le gel CNASH a été montrée dans plusieurs études [35], [106], [210] comme étant efficace pour empêcher la pénétration des chlorures dans les matériaux à base de géopolymères.

L'ajout de MCPM a également diminué la pénétration des ions chlorure de tous les mortiers, alors qu'il a augmenté la porosité totale. Cet effet peut être dû à la diminution du diamètre critique des pores après l'ajout du MCPM et/ou à la grande quantité de Cl⁻ piégée par le MCPM (chapitre 6, section 6.5.1).



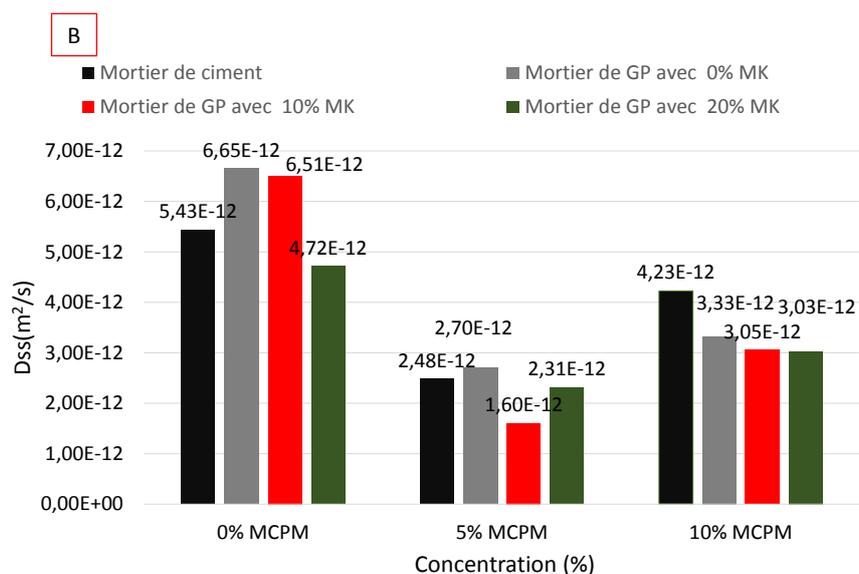
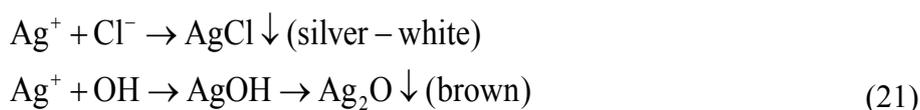


Figure 82. Mesure de la migration des ions de chlorures de sodium en régime stationnaire des MC et des MGP en fonction du taux d'incorporation de MCPM après 28 jours de durcissement : (A) concentration cumulée de chlorures en fonction du temps ; (B) coefficient de migration en régime stationnaire ' D_{ss} '.

6.5.3 Coefficient de migration des ions de chlorure de sodium en régime non-stationnaire

La figure 84 présente les mesures du coefficient de migration D_{nss} en régime non stationnaire après 28 jours de cure pour tous les mortiers étudiés dans cette étude. Une fois le processus de mesure terminé, du nitrate d'argent ($AgNO_3$) a été appliqué sur les échantillons fracturés afin de déterminer la profondeur de pénétration des chlorures notée " X_d ". Le nitrate d'argent réagit avec les ions chlorure et les ions hydroxyle pour former du $AgCl$ blanc et du Ag_2O brun foncé, comme le montrent les équations 21 et la figure 83. En effet, cette figure présente la profondeur de pénétration des chlorures (couleur blanche) déterminée pour le MC et le MGP avec 10% de MCPM.



Chapitre 6 : Etude de propriétés de transferts des mortiers

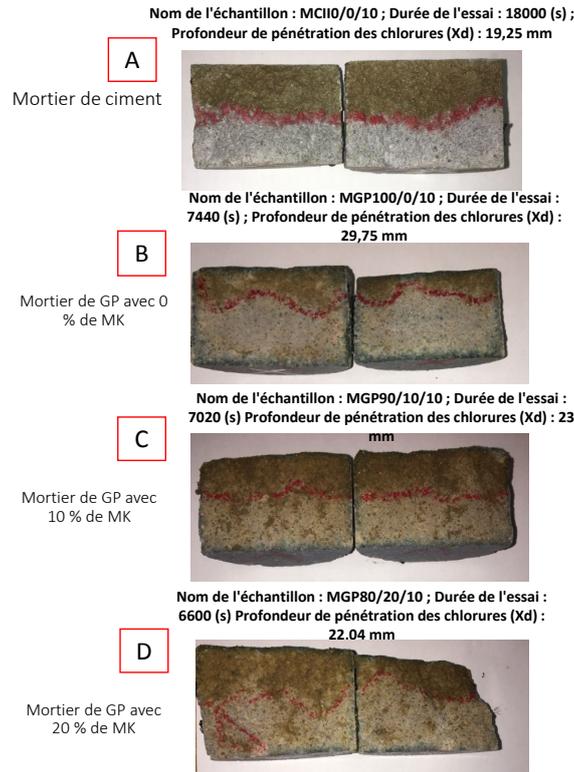


Figure 83. Mesure de la profondeur de pénétration des ions chlorure " X_d " par application de $AgNO_3$ sur le MC et le MGP avec 10% de MCPM après 28 jours de durcissement : (A) MCI0/0/10 ; (B) MGP100/0/10 ; (C) MGP90/10/10 ; (D) MGP80/20/10.

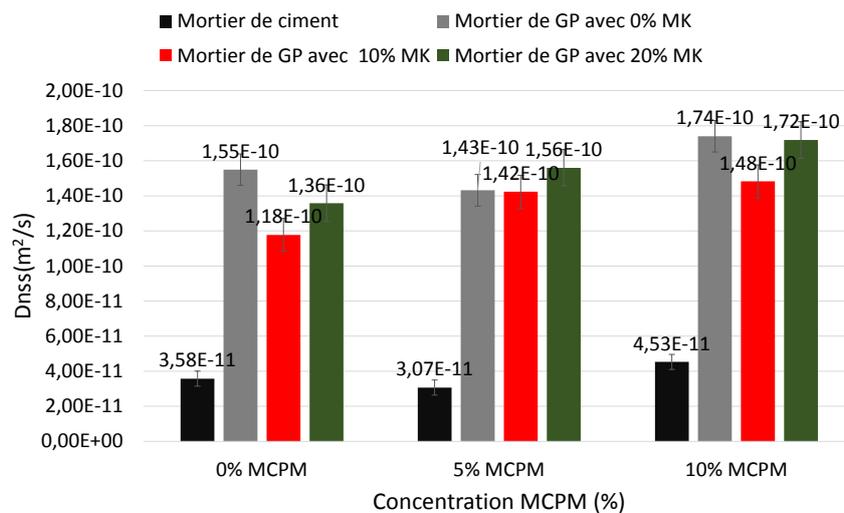


Figure 84. Coefficient de migration des chlorures en régime non stationnaire des MC et des MGP en fonction du taux d'incorporation de MCPM après 28 jours de durcissement : ' D_{nss} '.

Les valeurs du coefficient D_{nss} pour le MGP sont significativement plus élevées que celles obtenues pour le MC. En effet, cela peut être lié à la différence entre la structure des pores des deux types de mortiers, présentée dans le chapitre 6, section 6.2, où le MGP a montré une taille de diamètre de pore très grande par rapport au MC. D'autre part, l'exécution du test de migration dans un état non stationnaire sous un champ électrique est considérée comme un test très rapide. En outre, en présence d'un champ électrique suffisamment grand, comme c'est le cas dans cette étude, [211]. Pour cette raison, plusieurs auteurs supposent que la fixation des chlorures peut être négligée [212], [213] lors des tests en supposant que les solutions très diluées et les chlorures sont les seules espèces dans la solution du pore, notamment [105]. Baroghel et al. [213] ont souligné que lors de la réalisation de ce test, la vitesse de transport des ions à travers la structure poreuse est très élevée et le temps de contact est court. L'hypothèse d'une fixation instantanée des chlorures n'est donc pas valable [213]. Cela peut expliquer que la vitesse de transport des ions était très élevée dans les MGP et cela est dû à leur structure poreuse par rapport aux MC. A ce sujet, il est important de calculer le coefficient D_{nss} directement à partir des mesures D_{ss} obtenues.

Pour calculer le coefficient " D_{nss} " (m^2/s) de la diffusion naturelle sous certaines hypothèses, l'équation 22 le relie au coefficient " D_{ss} " (m^2/s), [105], [214].

$$D_{nss} = \frac{D_{ss}}{\left(\phi + \rho \cdot \frac{dc_b}{dc_f} \right)} \quad (22)$$

avec " ϕ " correspond à la porosité totale du matériau (%), C_f est la concentration de la solution interstitielle en chlorures libres (g/l or kg/m^3), C_b est la masse des chlorures fixés (kg/kg), ρ est la masse volumique apparente du matériau (kg/m^3), $K_d = \frac{dc_b}{dc_f}$ est la capacité de fixation (pente de l'"isotherme" de fixation des chlorures) est implicitement considérée comme une constante dans cette équation.

Cependant, Tang et al. [211] ont également approuvé l'existence d'une relation linéaire similaire à l'équation 22 (diffusion) pour les coefficients D_{ss} et D_{nss} en appliquant un champ électrique

(migration) comme présenté dans notre étude. Ceci met en évidence que le coefficient D_{nss} peut être déduit du coefficient effectif de migration des chlorures D_{ss} évalué directement au moyen d'un test de migration et en supposant qu'il n'y a pas de fixation ($K_d = 0$) [105]. L'équation 23 présente la relation permettant de calculer D_{nss} [105] :

$$D_{nss} = \frac{D_{ss}}{\phi} \quad (23)$$

La figure 85 montre les valeurs de D_{nss} calculées à partir de l'équation 23 ainsi qu'une corrélation entre D_{ss} et D_{nss} calculés à partir des équations 22, 23 et D_{nss} mesurés. Il faut noter que les valeurs de D_{nss} calculées pour MC sont dans la gamme des valeurs mesurées, comme le montre la figure 85 (B) (bonne corrélation). En effet, l'accord observé entre les D_{nss} calculés avec l'équation 23 et mesurés pour le MC confirme que la liaison des chlorures est très limitée dans les tests de migration et que l'hypothèse de $C_b = 0$ est acceptable dans la plupart des cas. En effet, Baroghel et al. [214] ont souligné que l'évaluation de la profondeur moyenne de pénétration des chlorures ' X_d ' par le test de pulvérisation d' $AgNO_3$ est suffisamment précise, indiquant la fiabilité de ce type de test.

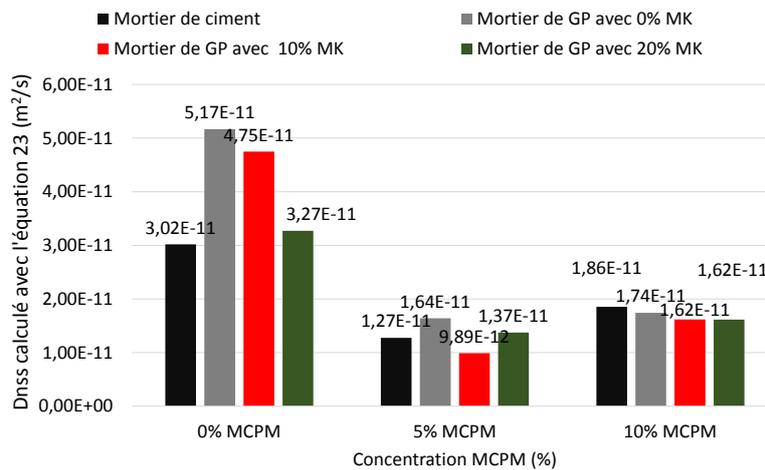
Le MGP a montré des valeurs de coefficient ' D_{ss} ' très faibles par rapport à ses valeurs ' D_{nss} ' mesurées et calculées. Un facteur compris entre 28 et 30 a été obtenu pour le MGP lors de la comparaison des deux méthodes (stationnaire et non stationnaire). Ismail et al. [58] ont également mis en évidence un facteur de 100 pour les bétons géopolymériques.

En effet, ceci peut être expliqué par deux hypothèses :

- La longue durée du test de migration stationnaire qui peut affecter le taux de diffusion des chlorures dans la matrice géopolymère au moment du test. Cela peut induire une certaine modification de la structure des pores [106]. Ismail et al. [106] ont indiqué que l'augmentation de la maturité des phases de fixation dans le temps, pourrait retarder la pénétration des chlorures à travers le réseau de pores du géopolymère, ce qui n'est pas le cas dans la méthode de migration des chlorures en régime non stationnaire. D'autre part, Chindaprasirt et al. [215] ont rapporté que la composition chimique du géopolymère influence la résistance à la pénétration des chlorures plus que sa structure poreuse et que malgré la porosité élevée, la composition chimique du géopolymère peut jouer un rôle important dans le contrôle de la pénétration des chlorures dans un état stationnaire par rapport à un état non stationnaire [215], [216]. Ceci est confirmé par la

fixation élevée des ions chlorure pour le MGP par rapport au MC présenté dans le chapitre 6, section 6.5.1.

- Il semblerait que la mesure de D_{nss} sur MGP ne soit pas représentative du phénomène de migration. On peut se poser la question de la concentration en $AgNO_3$ sur ces matériaux qui réagiraient pour une très faible concentration en chlorure. En effet le calcul de la D_{nss} fait intervenir la valeur de la concentration en chlorures libres limite ($mol. L^{-1}$) pour laquelle le test colorimétrique indique un changement de couleur. Cette valeur, supposée égale à $0,070 mol. l^{-1}$ par Tang et al. [175] est une valeur déterminée pour les ciments Portland et non pour le MGP. Il serait donc probablement nécessaire de revoir cette valeur pour les matériaux à base de géopolymères.



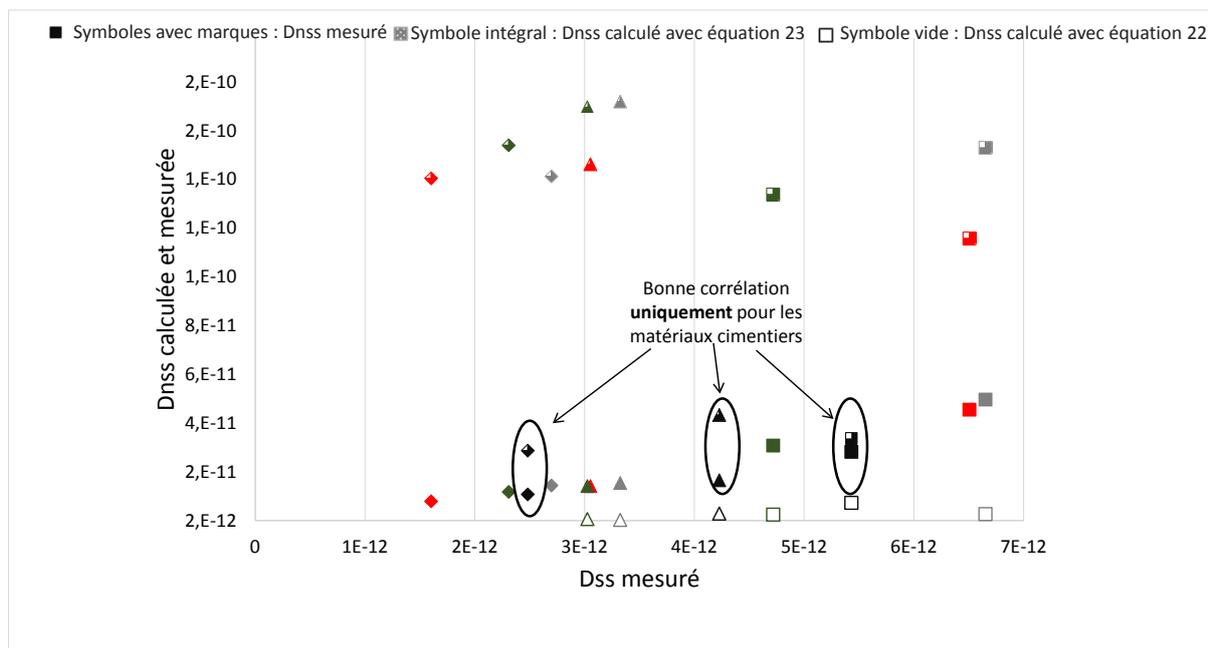


Figure 85. (A) : D_{nss} calculé ; (B) : Corrélation entre D_{ss} et D_{nss} calculée à partir des équations 22, 23 et D_{nss} mesuré.

6.6 Retrait de séchage

Les figures 86 et 87 montrent les mesures de retrait de séchage et de perte de masse pour les MC et les mortiers géopolymères. Les dimensions des échantillons ont été mesurées selon les méthodes décrites dans la norme NF P 18-427 après une période de durcissement de 24 heures à température ambiante (20 ± 2 °C) et une humidité de 50 ± 5 %.

Les résultats révèlent que tous les mortiers étudiés ont présenté une augmentation rapide du retrait de séchage et de la perte de masse jusqu'à 7 jours avant de se stabiliser au 14^{ème} jour. En comparaison avec les MC, les MGP ont montré un retrait de séchage plus important. En effet, contrairement aux liants à base de ciment Portland, le développement du gel géopolymère ne favorise pas l'incorporation immédiate de l'eau, laissant une partie significative de celle-ci sous forme d'eau interstitielle qui est susceptible de s'évaporer, et cela provoque un retrait de séchage élevé [114]. Ce retrait conduit à la formation d'un large réseau de fissures avec de

grandes ouvertures. Ceci a également été confirmé par les mesures de MIP dans le chapitre 6, section 6.2 où la taille des pores des MGP était très grande comparée à celle des pores du MC. L'ajout de MCPM a également augmenté le retrait de séchage des mortiers géopolymères. Ceci peut être expliqué par son effet sur l'augmentation de la porosité totale qui augmente l'évaporation de l'eau. D'autre part, une faible rigidité de la matrice est accompagnée d'un retrait élevé [203], ceci est confirmé par les mesures du module d'Young qui montrent que l'ajout de MCPM a diminué ce dernier (chapitre 5, section 5.3.3).

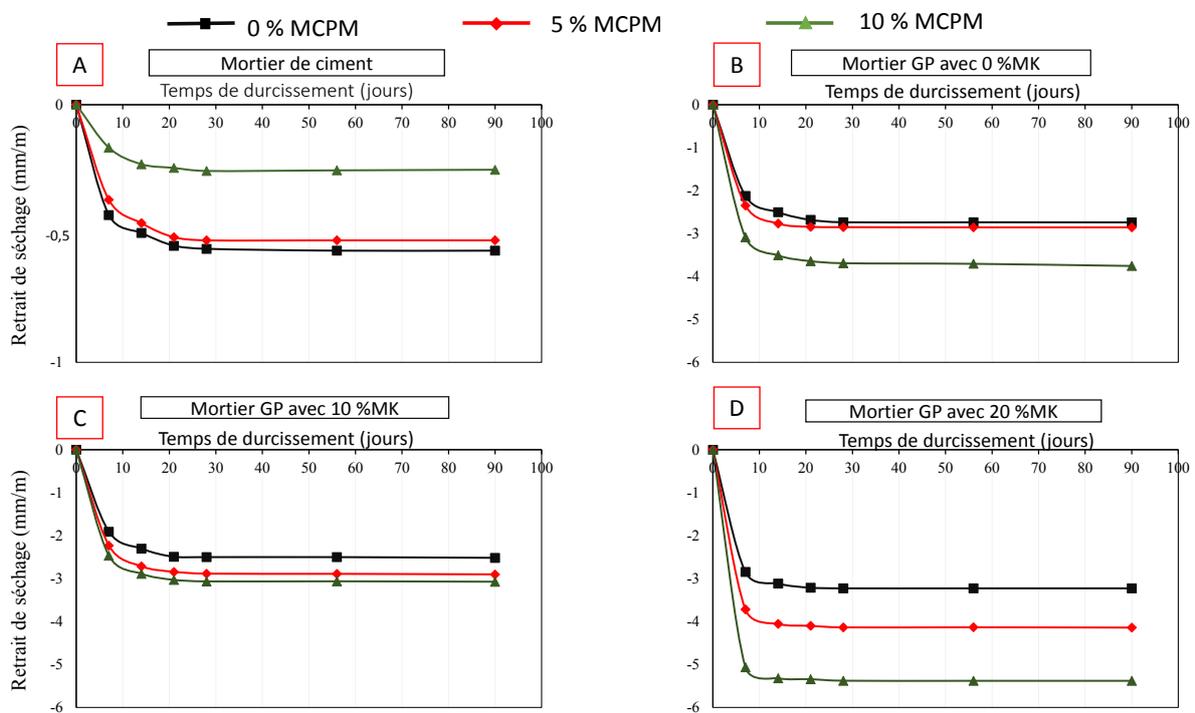


Figure 86. Retrait de séchage des mortiers MC et MGP en fonction du taux d'incorporation de MCPM et du temps de durcissement, (A) : MC ; (B) : MGP avec 0% MK; (C) : MGP avec 10% MK ; (D) : MGP avec 20% MK.

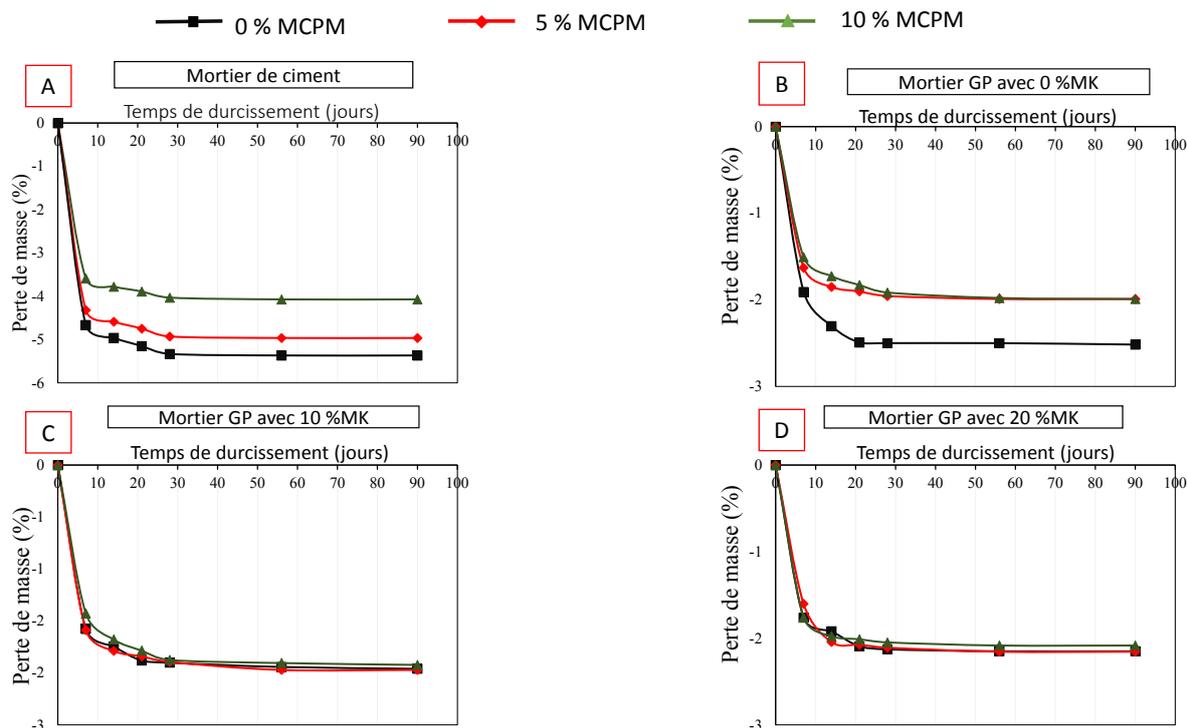


Figure 87. Perte de masse des mortiers MC et MGP en fonction du taux d’incorporation de MCPM et du temps de durcissement, (A) : MC ; (B) : MGP avec 0% MK; (C) : MGP avec 10% MK ; (D) : MGP avec 20% MK.

6.7 Perméabilité au gaz

Les mesures de perméabilité au gaz ont été réalisées sur des mortiers durcis pendant 28 jours puis séchés à 105°C pour les MC et à 60°C pour les MGP. Pour les MC, trois pressions d’entrée ont été appliquées : 1 bar, 2 bar et 3 bar. La perméabilité apparente K_A a été calculée en utilisant l’équation 16.

On observe d’après la figure 88 une évolution linéaire de la perméabilité apparente, K_A , en fonction de $1/P_m$ pour les MC. Cette évolution linéaire est représentée par l’équation de

$$\text{Klinkenberg } K_A = K_V \left(1 + \frac{\beta}{P_m}\right).$$

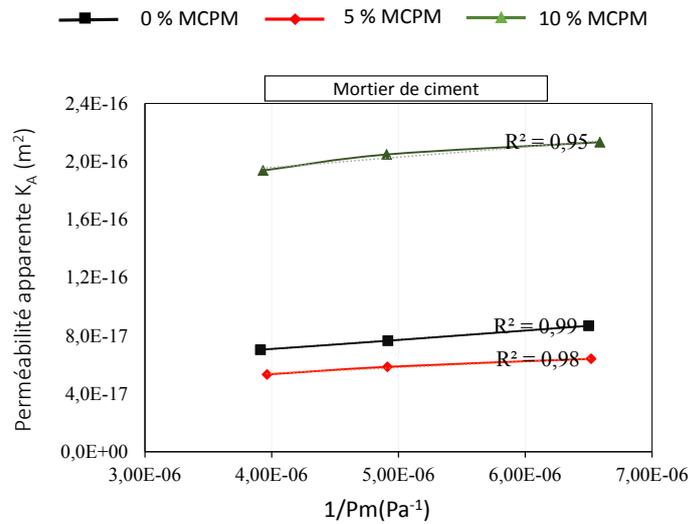


Figure 88. Evolution de la perméabilité apparente K_A en fonction de l'inverse de la pression moyenne pour les MC.

Cependant, les MGP ont montré une vitesse d'écoulement de gaz très important par rapport aux MC. Ceci est généralement lié aux deux explications présentées dans le chapitre 6, section 6.2 (fissurations liées au retrait de séchage d'une part et à la méthode de séchage d'autre part). Dans ce cas, la loi de Darcy n'est plus applicable d'où l'écoulement peut être devenir un écoulement turbulent d'après Picandet [217].

A l'échelle macroscopique, l'équation pour un écoulement monodirectionnel (dans la direction Ox) est donnée par l'équation 24 de Forchheimer [217] :

$$-\frac{dP}{dx} = \alpha\mu v + \beta_i \rho v^2 \quad (24)$$

Où, P représente la pression du gaz (Pa), ρ est la densité du fluide (kg.m^{-3}), v est la vitesse du gaz (m.s^{-1}) en condition d'écoulement permanent, α est une valeur constante égale à l'inverse de k_v (m^{-2}) tandis que β (m^{-1}) peut être considéré comme un paramètre constant. La conservation du débit massique à travers l'éprouvette conduit à une autre relation (l'équation 25) où k_A et k_v sont exprimés en fonction du débit volumétrique global de gaz de sortie Q à la pression atmosphérique.

$$\frac{1}{k_A} = \frac{1}{k_v} + \left(\beta_i \frac{M}{RT} \frac{Patm}{\mu S}\right) Q \quad (25)$$

La détermination de k_v repose sur la mesure de k_A pour différentes pressions (P_i) et sur le tracé de l'inverse de la perméabilité apparente ($1/k_A$) en fonction du débit global de gaz Q (figure 89). L'inverse de k_A est alors présenté comme une fonction affine de Q dont l'ordonnée est égale à l'inverse de k_v . Sur la base de cette étude, trois pressions ont été appliquées pour les mortiers géopolymères, telles que 0,5, 1 et 1,5 bar.

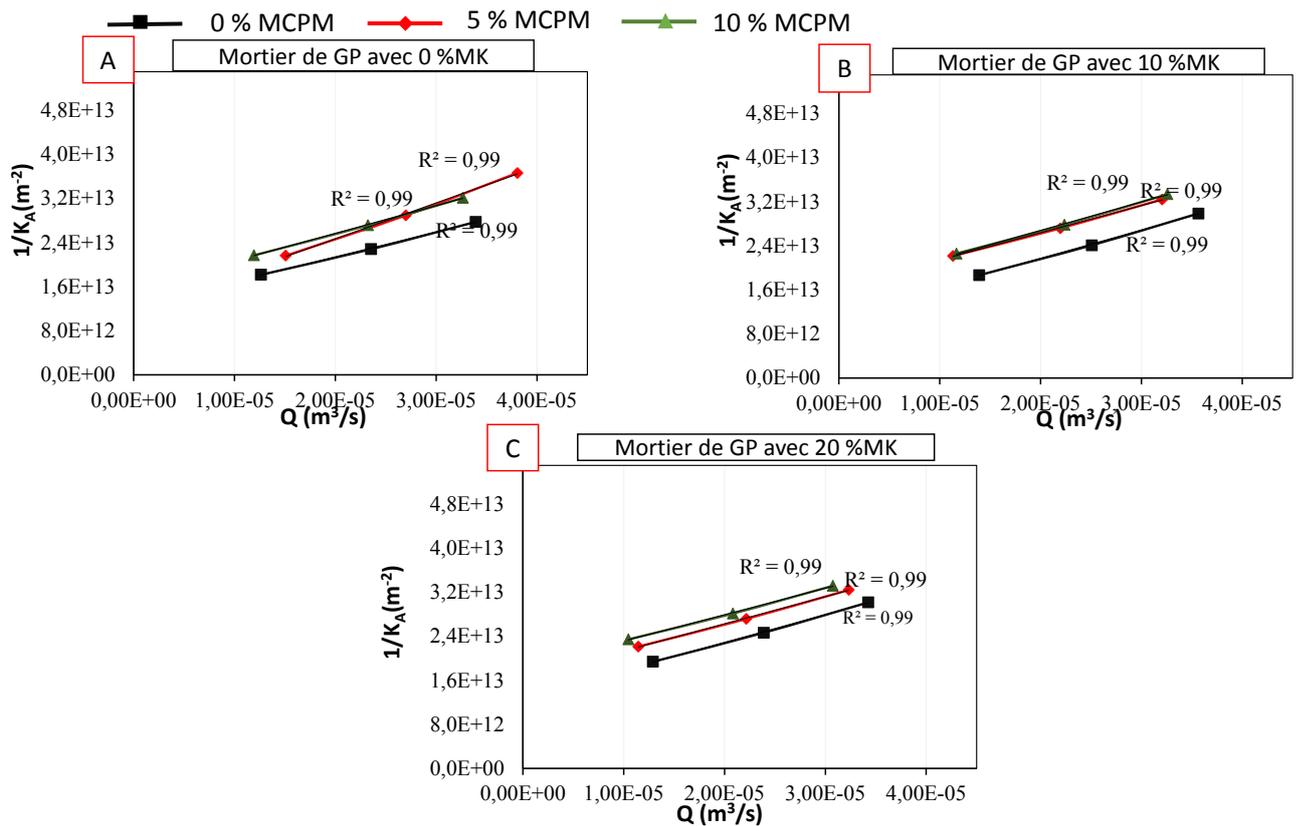


Figure 89. Evolution de l'inverse de la perméabilité apparente en fonction du débit global de gaz 'Q' pour les MGP ; (A) : MGP avec 0% MK; (B) : MGP avec 10% MK; (C) : MGP avec 20% MK.

Les valeurs de K_v pour les MC et les MGP sont présentées dans la figure 90. Il est à noter que les MC ont montré des valeurs de K_v très réduites par rapport aux MGP, ceci est généralement lié à la différence entre la structure poreuse des deux types de mortiers comme présenté dans le chapitre 6, section 6.2. En effet, la perméabilité d'un milieu poreux ne dépend pas seulement de sa porosité mais aussi de la connectivité et de la tortuosité du réseau de pores [218]. L'ajout de

MCPM et MK a montré une légère diminution de K_v qui peut être liée à la diminution du diamètre critique et au raffinement des réseaux de pores d'autre part présenté dans le chapitre 6, section 6.2.

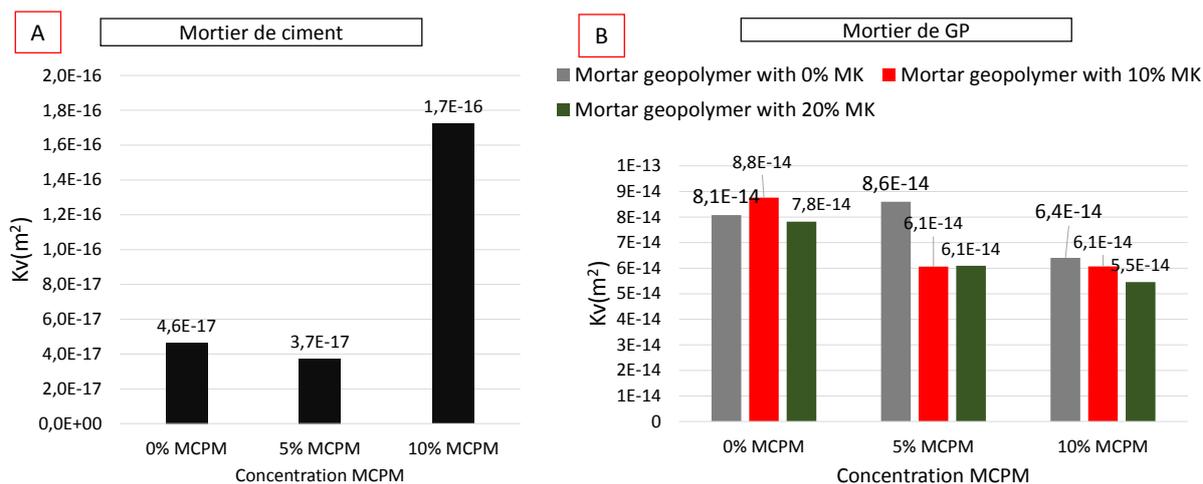


Figure 90. Perméabilité intrinsèque ' K_v ' en fonction du taux d'incorporation de MCPM après 28 jours de durcissement : A : (MC) ; B : (MGP).

6.8 Synthèse

Ce chapitre a étudié l'effet de l'incorporation du MCPM sur les propriétés de transfert des MC et MGP. Une évaluation plus approfondie des méthodes de migration stationnaire et non-stationnaire des chlorures a été réalisée. De plus, l'effet de la coexistence des gels CASH et NASH sur les propriétés de transfert des ions chlorure a également été étudié.

Sur la base des résultats obtenus, les conclusions suivantes ont été tirées :

- L'ajout de MCPM a également augmenté la porosité totale, l'absorption d'eau par capillarité et a diminué la résistivité électrique, mais il a montré peu d'influence sur la taille des pores.
- Malgré l'augmentation de la porosité totale après l'ajout de MCPM, les mesures du diamètre critique ont montré que l'ajout de ce dernier diminue la connectivité des pores.

- La présence du MCPM provoque une augmentation de la capacité de fixation des chlorures pour les deux types de mortier. On suppose que cela peut être lié à une fixation physique aux parois du MCPM. D'autre part, les MGP ont montré une grande capacité de fixation des chlorures par rapport aux MC. Ceci est généralement dû à une fixation physique sur les parois des gels CASH et NASH d'une part et à une fixation chimique où les précurseurs d'aluminosilicate réagissent avec le Cl^- pour former le sel de Friedel d'autre part.
- Les valeurs du coefficient de migration " D_{ss} " en régime stationnaire ont été diminuées par l'ajout de MCPM. Ceci peut être dû à la faible interconnectivité des pores (diminution du diamètre critique) et la capacité de fixation des chlorures la plus élevée.
- En comparant les mesures de migration stationnaire et non-stationnaire des chlorures, il convient de noter qu'en raison de la longue durée du test de migration stationnaire, la chimie et les mécanismes de transport des chlorures dans le géopolymère sont influencés par les principaux produits de géopolymérisation tels que les gels CASH et NASH, qui contrôlent les mécanismes de transport des ions chlorures, retardant ainsi la pénétration des chlorures. Ce n'est pas le cas dans la méthode de migration non-stationnaire en raison de sa courte durée.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale

Cette étude a été menée pour améliorer une formulation d'un mortier géopolymère après l'incorporation de matériaux à changement de phase microencapsulés (MCPM) afin de répondre au problème de la consommation d'énergie dans les bâtiments et de la fabrication traditionnelle du ciment. De fait, l'incorporation de MCPM dans la matrice géopolymère présente certains effets négatifs sur ses performances, ce qui peut constituer un problème pour son application dans le domaine de la construction. Pour pallier à ce problème, nous avons utilisé la coexistence des gels CASH et NASH. Cette coexistence a été étudiée après l'ajout de trois inclusions de métakaolin (0, 10 et 20 %) dans un mortier à base de laitier de haut fourneau. En vue de choisir une formulation optimale, douze formulations des deux types de mortiers (3 à base de ciment et 9 à base de géopolymère) avec l'incorporation de 3 taux de concentration de MCPM ont été étudiées en termes de propriétés au jeune âge, propriétés microstructurales, propriétés physiques, propriétés mécaniques, propriétés thermiques et propriétés de transfert.

La première partie de ce travail a permis de montrer que l'ouvrabilité des mortiers géopolymères diminue progressivement après l'ajout de MCPM et MK, ceci est dû à la demande en eau de MK et à l'emprisonnement de l'eau par MCPM en raison de leur agglomération. Par contre, les mortiers géopolymère-MCPM ont montré une très bonne ouvrabilité avec un temps d'écoulement d'environ 5 secondes comparé aux mortiers de ciment. D'autre part, les résultats des mesures de la chaleur d'hydratation ont montré que la bonne ouvrabilité des MGP n'a pas permis au MCPM de retarder la cinétique de géopolymérisation au contraire des MC. En revanche, l'ajout de MCPM a diminué le flux de chaleur et la chaleur totale dégagée par le MGP et le MC. Après l'ajout de 10 % de MCPM, une réduction du flux de chaleur et de la chaleur totale dégagée d'environ 35 et 10 % pour le MC et de 20 % et 21 % pour le MGP (avec 20 % de MK) a été obtenue. Cette réduction est due à la réaction endothermique de fusion du MCPM, qui permet à ce dernier de diminuer la température de la matrice (réaction exothermique

Conclusion générale et perspectives

d'hydratation) en absorbant une partie de la chaleur libérée à la température de fusion du MCPM (28°C).

Les analyses DRX montrent la présence de jadéite et d'hillebrandite qui sont de la famille des gels CASH et NASH. De plus, les mesures MEB/EDS confirment la formation des principaux éléments de ces deux gels (Si, Al, Ca, Na) après l'ajout de MK. Il est à noter que les teneurs en Si et Al ainsi que le rapport Si/Al ont augmenté après l'ajout de MK. Ce résultat confirme la bonne dissolution des précurseurs MK et que ceux-ci ont bien participé à la formation des gels CASH et NASH. En effet, l'augmentation du rapport Si/Al confirme la prédominance des liaisons Si-O-Si sur les liaisons Si-O-Al. La résistance des structures géopolymères augmente de façon monotone avec la teneur en silice, en raison de l'augmentation de la résistance des liaisons Si-O-Si par rapport aux liaisons Si-O-Al et Al-O-Al. D'autre part, l'augmentation de la teneur en silice a provoqué également l'effet de remplissage des pores, ce qui a augmenté les performances mécaniques (résistance en compression et module d'Young) et la conductivité thermique des mortiers géopolymère-MCPM. Avec la présence de 10 % de MCPM, la résistance en compression a été augmentée d'environ 10 MPa (21 %) et la conductivité thermique a été augmentée d'environ 31 %, ce qui a conduit à une amélioration de la capacité thermique jusqu'à 1280 J/Kg.K. Ces résultats ont permis de répondre à la problématique liée à l'amélioration des performances mécaniques et thermiques des mortiers géopolymère-MCPM traités dans cette thèse. Enfin dans cette partie, il a été observé que la densification et l'homogénéisation de la microstructure du géopolymère sont liées à ses performances, d'où l'obtention de bonnes corrélations linéaires entre les résistances en compression d'une part et le module d'Young et la conductivité thermique d'autre part.

La deuxième partie de ce travail a été consacrée à l'étude des propriétés de transfert des MGP et des MC. Il a été révélé que l'incorporation de MCPM dans les MGP et les MC augmente leur porosité, ce qui augmente leur absorption d'eau par capillarité et diminue leur résistivité électrique. Cet effet est causé par l'agglomération du MCPM pendant le processus de mélange, ce qui peut induire plus de vides d'air dans la matrice étudiée. Par contre, cette agglomération de MCPM diminue l'interconnexion des pores des MGP et augmente la capacité de fixation des ions chlorure de sodium, réduisant ainsi le coefficient de migration en régime stationnaire de tous les mortiers étudiés.

Conclusion générale et perspectives

Une comparaison a été effectuée entre les mesures du coefficient de migration dans l'état stationnaire et non stationnaire. Les résultats obtenus montrent qu'il n'y a pas une grande différence entre ces deux coefficients pour les MC au contraire des MGP. Un facteur entre 28 et 30 a été obtenu pour les MGP en comparant ces deux méthodes. En effet, l'étude a révélé que la réaction chimique du MGP contrôle davantage les mécanismes de transport des ions chlorure par rapport à sa porosité. Ceci est dû à la longue durée de ce test par rapport au test de migration en régime non stationnaire. En plus de cela, la coexistence du gel CASH et NASH causée par l'ajout de MK a diminué la pénétration des ions chlorure de sodium dans les MGP. D'après la comparaison des propriétés de transfert des MGP et des MC, les MGP ont montré une bonne performance de durabilité contre la diffusion des ions chlorure de sodium en obtenant les coefficients de migration en régime stationnaire les plus bas et la capacité de fixation du chlorure la plus élevée. D'autre part, les mesures de la résistivité électrique des MGP ont montré qu'il existe un risque négligeable ($>20 \text{ k}\Omega.\text{cm}$) de corrosion des armatures.

La figure 91 illustre toutes les formulations en termes d'ouvrabilité, de porosité totale, de performance mécanique et thermique et d'indicateurs de durabilité (coefficient de migration des chlorures). Selon la figure 91, toutes les formulations géopolymères ont montré une bonne ouvrabilité qui a été accompagnée d'une faible porosité et d'une amélioration des performances mécaniques et thermiques par rapport aux mortiers de ciment. Bien qu'une grande différence ait été obtenue en termes de performances mécaniques et thermiques entre les mortiers géopolymères sans et avec l'ajout de MCPM, l'ajout de MK a également augmenté ces dernières. Sur la base de ces résultats, nous avons choisi la formulation avec 20 % de MK et 10 % de MCPM (MGP_{80/20/10}) parmi laquelle elle a montré des performances thermiques améliorées et un coefficient de migration des chlorures très réduit, tout ceci avec une meilleure ouvrabilité et des performances mécaniques acceptables.

Conclusion générale et perspectives

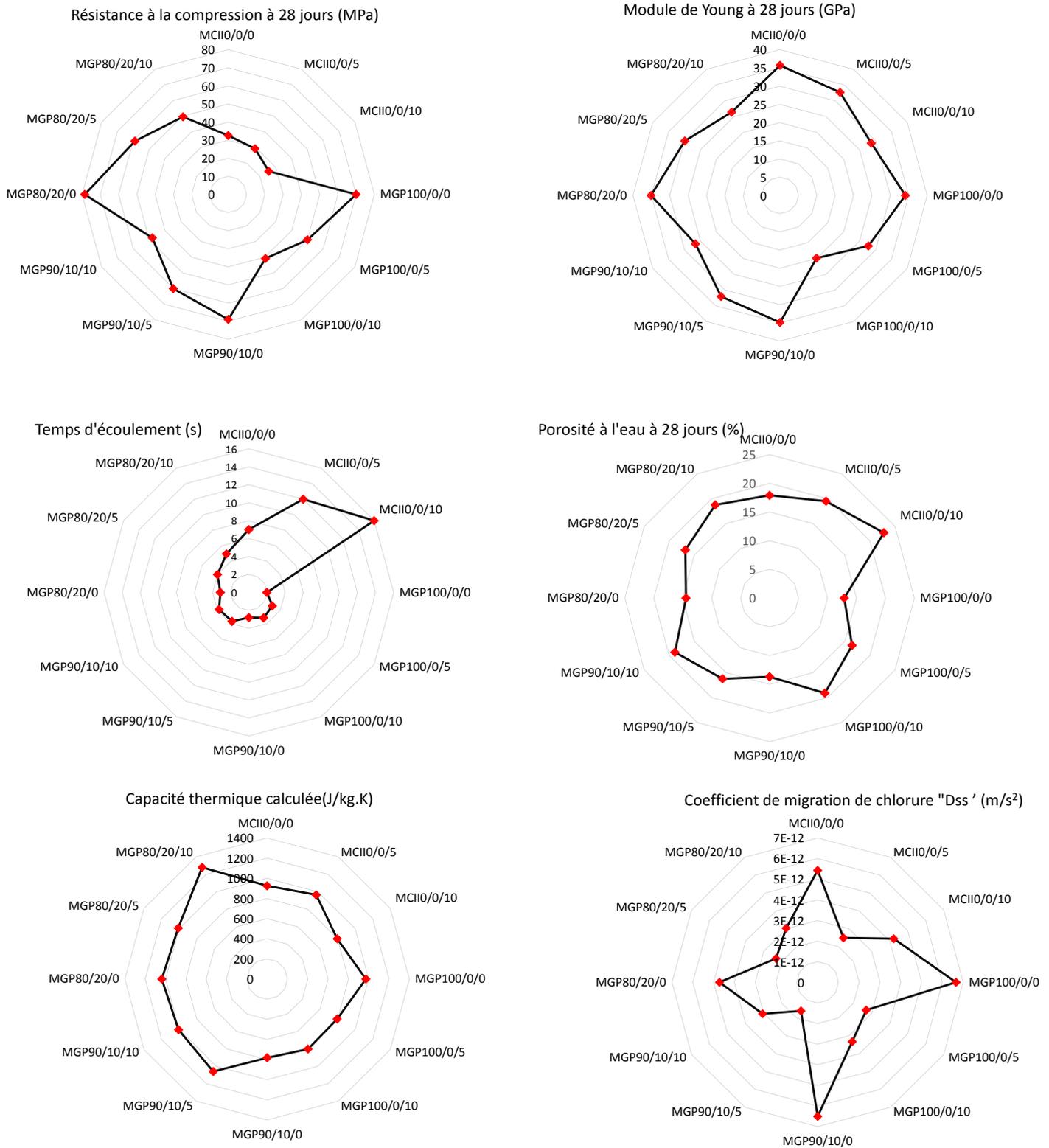


Figure 91. Propriétés au jeune âge, physiques, mécaniques, thermiques et de transfert du géopolymère-MCPM.

Conclusion générale et perspectives

Cependant, il convient de noter que les MGP présentent un large réseau de pores (grandes tailles de pores) qui a influencé négativement les mesures du coefficient de migration en régime non-stationnaire et la perméabilité au gaz. Les grandes tailles de pores observées dans les mortiers géopolymères sont également dues à la période de séchage pendant laquelle les MGP ont subi un fort retrait de séchage. Le problème de retrait est probablement dû à l'évaporation de l'eau pendant le séchage où l'eau dans le géopolymère ne s'intègre pas directement dans la géopolymérisation provoquant l'évaporation. L'autre raison peut être causée par les méthodes de séchage en étuve qui induisent généralement une augmentation des microfissures pendant la période de séchage.

Perspectives des travaux

Les perspectives proposées dans ce travail notent qu'il est nécessaire de développer une méthode de séchage compatible avec le liant géopolymère afin de caractériser la durabilité de ce matériau sans induire de fissures. De plus, une étude de l'effet de la variation du rapport E/liant sera nécessaire pour diminuer son retrait de séchage. Après avoir optimisé ce rapport, une étude de la coexistence du gel CASH et NASH sur les propriétés physico-chimiques, la résistance aux cycles de gel-dégel et la résistance au feu sera intéressante pour ce nouveau matériau développé.

Il faut aussi noter qu'il est préférable d'étudier la durabilité de ce nouveau composant à long terme, ce qui inclut son impact sur la dégradation des performances tout au long des périodes du cycle de vie (y compris la construction, l'utilisation, les étapes de vieillissement, etc.), alors que les recherches actuelles ne mettent l'accent que sur sa durabilité à court terme (généralement moins d'un an).

Cependant, l'augmentation du taux de MCPM a montré une réduction de la résistance mécanique et une augmentation de la porosité, ce qui limite la quantité de MCPM qui peut être ajoutée au mortier géopolymère. Les recherches futures pourraient se concentrer sur le développement de microcapsules avec une faible agglomération, une excellente compatibilité

Conclusion générale et perspectives

avec la matrice du béton et une résistance mécanique élevée (microcapsule robuste) pour surmonter ces contraintes. Celles-ci pourraient constituer une option fiable pour réduire la perte de la résistance mécanique et l'augmentation de la porosité. D'autre part, cette solution augmentera la quantité de MCPM dans le géopolymère, augmentant ainsi la capacité totale de stockage d'énergie thermique du géopolymère.

Publications associées à cette thèse

Journaux internationaux

• **Bouha EL MOUSTAPHA** ; Stéphanie BONNET ; Abdelhafid KHELIDJ ; Daniel FROELICH ; Isselmou AHMEDOU BABAH ; Carole CHARBUILLET ; Abderahmane KHALIFA. "• Effect of metakaolin addition on the mechanical performance and durability of granulated blast furnace slag based geopolymer mortar with micro-encapsulated phase change materials". In : • Cement Based Composites (CEBACOM), 2021.

• **Bouha EL MOUSTAPHA** ; Stéphanie BONNET ; Abdelhafid KHELIDJ ; Nordine leklou; Daniel FROELICH; Isselmou AHMEDOU BABAH; Carole CHARBUILLET; Abderahmane KHALIFA. "• Compensation of the negative effects of micro-encapsulated phase change materials by incorporating metakaolin in geopolymers based on blast furnace slag ". In : Construction and Building Materials, 2021.

• **Bouha EL MOUSTAPHA** ; Stéphanie BONNET ; Abdelhafid KHELIDJ ; Nicolas MARANZANA ; Daniel FROELICH ; Isselmou AHMEDOU BABAH ; Abderahmane KHALIFA. "• Effect of micro-encapsulated phase change materials on the transport properties of geopolymer mortar based on blast furnace slag and metakaolin ". Article submitted (under review) In : Construction and Building Materials), 2022.

• **Bouha EL MOUSTAPHA** ; Stéphanie BONNET ; Abdelhafid KHELIDJ ; Nicolas MARANZANA ; Daniel FROELICH ; Isselmou AHMEDOU BABAH ; Abderahmane KHALIFA. "• Comparison of durability properties of geopolymer and cement-based mortars containing micro-capsulated phase change materials.". redaction in progress. "

Conférences internationales

International congress on the Phenomenological Aspects in Civil Engineering (PACE 2021) (20-23 juin 2021).

Références bibliographiques

- [1] « INITIATIVE, Climate. Buildings and climate change. 2009. »
- [2] « BAUDE, Manuel, DUSSUD, François-Xavier, ECOIFFIER, Mathieu, et al. Chiffres clés du climat. France, Europe et monde. 2018. »
- [3] C. général au développement durable, « Observations du changement climatique », *Chiffres clés du climat*. <https://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/edition-numerique/chiffres-cles-du-climat/1-observations-du-changement-climatique.php> (consulté le 24 août 2022).
- [4] « GUILYARDI, Eric, LESCARMONTIER, Lydie, MATTHEWS, Robin, et al. Rapport spécial du GIEC" Réchauffement à 1, 5° C": Résumé à destination des enseignants. 2019 ».
- [5] « ONU. (2017). "La population mondiale devrait atteindre 9,8 milliards en 2050 et 11,2 milliards en 2100, selon l'ONU | ONU Info". Available at: <https://news.un.org/fr/story/2017/06/359662-la-population-mondiale-devrait-atteindre-98-milliards-en-2050-et-112-milliards>. »
- [6] « Global Footprint Network. (2016). "Earth Overshoot Day". Global Footprint Network. Available at: https://worddisk.com/wiki/Earth_Overshoot_Day/. »
- [7] F. Lenoir et N. Hulot, *D'un monde à l'autre: Le temps des consciences*. Fayard, 2020.
- [8] J. S. Hassan, R. M. Zin, M. Z. A. Majid, S. Balubaid, et M. R. Hainin, « Building Energy Consumption in Malaysia: An Overview », *Jurnal Teknologi*, vol. 70, n° 7, Art. n° 7, oct. 2014, doi: 10.11113/jt.v70.3574.
- [9] J.-L. Menet et I. C. Gruescu, *L'éco-conception dans le bâtiment: en 37 fiches-outils*. Dunod, 2014.
- [10] A. Alsalman, L. N. Assi, R. S. Kareem, K. Carter, et P. Ziehl, « Energy and CO2 emission assessments of alkali-activated concrete and Ordinary Portland Cement concrete: A comparative analysis of different grades of concrete », *Cleaner Environmental Systems*, vol. 3, p. 100047, déc. 2021, doi: 10.1016/j.cesys.2021.100047.
- [11] « USGS - Minerals Information: Cement," U.S. Department of the Interior and U.S. Geological Survey, 2017. »

Références bibliographiques

- [12] E. Gartner, « Industrially interesting approaches to “low-CO₂” cements », *Cement and Concrete Research*, vol. 34, n° 9, p. 1489-1498, sept. 2004, doi: 10.1016/j.cemconres.2004.01.021.
- [13] K. L. Scrivener, V. M. John, et E. M. Gartner, « Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry », *Cement and Concrete Research*, vol. 114, p. 2-26, déc. 2018, doi: 10.1016/j.cemconres.2018.03.015.
- [14] D. J. M. Flower et J. G. Sanjayan, « Green house gas emissions due to concrete manufacture », *Int J Life Cycle Assess*, vol. 12, n° 5, p. 282, mai 2007, doi: 10.1065/lca2007.05.327.
- [15] J. Davidovits, « PROPERTIES OF GEOPOLYMER CEMENTS », p. 19, 1994.
- [16] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J. L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo, et J. S. J. van Deventer, « Geopolymer technology: the current state of the art », *J Mater Sci*, vol. 42, n° 9, p. 2917-2933, mai 2007, doi: 10.1007/s10853-006-0637-z.
- [17] P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey, et J. S. J. van Deventer, « The role of inorganic polymer technology in the development of ‘green concrete’ », *Cement and Concrete Research*, vol. 37, n° 12, p. 1590-1597, déc. 2007, doi: 10.1016/j.cemconres.2007.08.018.
- [18] « <https://www.ecologie.gouv.fr/energie-dans-batiments>. site consulté le 24/08/2022 ».
- [19] J. Bouyer, « Modélisation et simulation des microclimats urbains - Étude de l’impact de l’aménagement urbain sur les consommations énergétiques des bâtiments », phdthesis, Université de Nantes, 2009. Consulté le: 24 août 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00426508>
- [20] J. Davidovits, « Geopolymer Cement a review 2013 », p. 1-11, janv. 2013.
- [21] J. W. Phair et J. S. J. van Deventer, « Characterization of Fly-Ash-Based Geopolymeric Binders Activated with Sodium Aluminate », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 41, n° 17, p. 4242-4251, août 2002, doi: 10.1021/ie010937o.
- [22] J. G. S. van Jaarsveld et J. S. J. van Deventer, « Effect of the Alkali Metal Activator on the Properties of Fly Ash-Based Geopolymers », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 38, n° 10, p. 3932-3941, oct. 1999, doi: 10.1021/ie980804b.

Références bibliographiques

- [23] L. Weng et K. Sagoe-Crentsil, « Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part I—Low Si/Al ratio systems », *J Mater Sci*, vol. 42, n° 9, p. 2997-3006, mai 2007, doi: 10.1007/s10853-006-0820-2.
- [24] B. Lothenbach, K. Scrivener, et R. D. Hooton, « Supplementary cementitious materials », *Cement and Concrete Research*, vol. 41, n° 12, p. 1244-1256, déc. 2011, doi: 10.1016/j.cemconres.2010.12.001.
- [25] X. Querol *et al.*, « Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview », *International Journal of Coal Geology*, vol. 50, n° 1, p. 413-423, mai 2002, doi: 10.1016/S0166-5162(02)00124-6.
- [26] M. Ahmaruzzaman, « A review on the utilization of fly ash », *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 36, n° 3, p. 327-363, juin 2010, doi: 10.1016/j.pecs.2009.11.003.
- [27] I. Yuksel, « 12 - Blast-furnace slag », in *Waste and Supplementary Cementitious Materials in Concrete*, R. Siddique et P. Cachim, Éd. Woodhead Publishing, 2018, p. 361-415. doi: 10.1016/B978-0-08-102156-9.00012-2.
- [28] « VALORISATION DES LAITIERS D ACIERIES EN GENIE CIVIL - PDF Free Download ». <https://docplayer.fr/17589258-Valorisation-des-laitiers-d-acieries-en-genie-civil.html> (consulté le 25 août 2022).
- [29] A. Hasnaoui, « Optimisation d'un géopolymère à base de laitier et de metakaolin pour la réalisation d'un béton de structure », These de doctorat, Cergy-Pontoise, 2019. Consulté le: 25 août 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2019CERG1019>
- [30] « Sindhunata A., Conceptual model of geopolymerisation. Bachelor of engineering (Hong), University of Melbourne, Department of chemical and biomolecular engineering. PhD thesis (2006) 262. »
- [31] « Ecocem | Producteur de laitier moulu et ciment bas carbone », *Ecocem*. <https://ecocem.fr/> (consulté le 25 août 2022).
- [32] G. Sposito, *The Chemistry of Soils*. Oxford University Press, USA, 2008.
- [33] B. B. Sabir, S. Wild, et J. Bai, « Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review », *Cement and Concrete Composites*, vol. 23, n° 6, p. 441-454, déc. 2001, doi: 10.1016/S0958-9465(00)00092-5.

Références bibliographiques

- [34] B. R. Ilić, A. A. Mitrović, et L. R. Miličić, « Thermal treatment of kaolin clay to obtain metakaolin », *Hemijska industrija*, vol. 64, n° 4, p. 351-356, 2010, doi: 10.2298/HEMIND100322014I.
- [35] S. A. Bernal, R. Mejía de Gutiérrez, et J. L. Provis, « Engineering and durability properties of concretes based on alkali-activated granulated blast furnace slag/metakaolin blends », *Construction and Building Materials*, vol. 33, p. 99-108, août 2012, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2012.01.017.
- [36] J. Davidovits, « Geopolymers: Inorganic polymeric new materials », *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 37, n° 8, p. 1633-1656, juill. 2005, doi: 10.1007/bf01912193.
- [37] H. Xu et J. S. J. Van Deventer, « The geopolymerisation of alumino-silicate minerals », *International Journal of Mineral Processing*, vol. 59, n° 3, p. 247-266, juin 2000, doi: 10.1016/S0301-7516(99)00074-5.
- [38] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, et C. López-Hombrados, « Engineering properties of alkali-activated fly ash », *ACI Materials Journal*, vol. 103, p. 106-112, mars 2006.
- [39] D. Hardjito et B. V. Rangan, « Development and Properties of Low-Calcium Fly Ash-Based Geopolymer Concrete », Report, 2005. Consulté le: 25 août 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://espace.curtin.edu.au/handle/20.500.11937/5594>
- [40] R. H. Abdul Rahim, T. Rahmiati, K. A. Azizli, Z. Man, M. F. Nuruddin, et L. Ismail, « Comparison of Using NaOH and KOH Activated Fly Ash-Based Geopolymer on the Mechanical Properties », *Materials Science Forum*, vol. 803, p. 179-184, 2015, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.803.179.
- [41] « V.D. Glukhovsky, Soil silicates, Gosstroyizdat USSR, Kiev, 1959, p.154. »
- [42] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, et M. Criado, « Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model », *Cement and Concrete Research*, vol. 35, n° 6, p. 1204-1209, juin 2005, doi: 10.1016/j.cemconres.2004.08.021.
- [43] S. Parathi, P. Nagarajan, et S. A. Pallikkara, « Ecofriendly geopolymer concrete: a comprehensive review », *Clean Techn Environ Policy*, vol. 23, n° 6, p. 1701-1713, août 2021, doi: 10.1007/s10098-021-02085-0.
- [44] M. J. A. Mijarsh, M. A. Megat Johari, et Z. A. Ahmad, « Effect of delay time and Na₂SiO₃ concentrations on compressive strength development of geopolymer mortar

Références bibliographiques

- synthesized from TPOFA », *Construction and Building Materials*, vol. 86, p. 64-74, juill. 2015, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.03.078.
- [45] T. Phoo-ngernkham, P. Chindapasirt, V. Sata, S. Hanjitsuwan, et S. Hatanaka, « The effect of adding nano-SiO₂ and nano-Al₂O₃ on properties of high calcium fly ash geopolymer cured at ambient temperature », *Materials & Design*, vol. 55, p. 58-65, mars 2014, doi: 10.1016/j.matdes.2013.09.049.
- [46] C. K. Yip, G. C. Lukey, et J. S. J. van Deventer, « The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation », *Cement and Concrete Research*, vol. 35, n° 9, p. 1688-1697, sept. 2005, doi: 10.1016/j.cemconres.2004.10.042.
- [47] S. A. Bernal, E. D. Rodríguez, R. Mejía de Gutiérrez, M. Gordillo, et J. L. Provis, « Mechanical and thermal characterisation of geopolymers based on silicate-activated metakaolin/slag blends », *J Mater Sci*, vol. 46, n° 16, p. 5477-5486, août 2011, doi: 10.1007/s10853-011-5490-z.
- [48] J. L. Provis, R. J. Myers, C. E. White, V. Rose, et J. S. J. van Deventer, « X-ray microtomography shows pore structure and tortuosity in alkali-activated binders », *Cement and Concrete Research*, vol. 42, n° 6, p. 855-864, juin 2012, doi: 10.1016/j.cemconres.2012.03.004.
- [49] P. H. R. Borges, N. Banthia, H. A. Alcamand, W. L. Vasconcelos, et E. H. M. Nunes, « Performance of blended metakaolin/blastfurnace slag alkali-activated mortars », *Cement and Concrete Composites*, vol. 71, p. 42-52, août 2016, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2016.04.008.
- [50] P. Kumar, C. Pankar, D. Manish, et A. S. Santhi, « Study of mechanical and microstructural properties of geopolymer concrete with GGBS and Metakaolin », *Materials Today: Proceedings*, vol. 5, n° 14, Part 2, p. 28127-28135, janv. 2018, doi: 10.1016/j.matpr.2018.10.054.
- [51] A. Hasnaoui, E. Ghorbel, et G. Wardeh, « Optimization approach of granulated blast furnace slag and metakaolin based geopolymer mortars », *Construction and Building Materials*, vol. 198, p. 10-26, févr. 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.11.251.
- [52] S. A. Bernal et J. L. Provis, « Durability of Alkali-Activated Materials: Progress and Perspectives », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 97, n° 4, p. 997-1008, 2014, doi: 10.1111/jace.12831.

Références bibliographiques

- [53] A. Bourchy, « Relation chaleur d'hydratation du ciment : montée en température et contraintes générées au jeune âge du béton », These de doctorat, Paris Est, 2018. Consulté le: 25 août 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2018PESC1035>
- [54] O. Burciaga-Díaz, L. Y. Gómez-Zamorano, et J. I. Escalante-García, « Influence of the long term curing temperature on the hydration of alkaline binders of blast furnace slag-metakaolin », *Construction and Building Materials*, vol. 113, p. 917-926, juin 2016, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.03.111.
- [55] Z. Sun et A. Vollpracht, « Isothermal calorimetry and in-situ XRD study of the NaOH activated fly ash, metakaolin and slag », *Cement and Concrete Research*, vol. 103, p. 110-122, janv. 2018, doi: 10.1016/j.cemconres.2017.10.004.
- [56] X. Yao, Z. Zhang, H. Zhu, et Y. Chen, « Geopolymerization process of alkali-metakaolinite characterized by isothermal calorimetry », *Thermochimica Acta*, vol. 493, n° 1, p. 49-54, sept. 2009, doi: 10.1016/j.tca.2009.04.002.
- [57] S. Chithiraputhiran et N. Neithalath, « Isothermal reaction kinetics and temperature dependence of alkali activation of slag, fly ash and their blends », *Construction and Building Materials*, vol. 45, p. 233-242, août 2013, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.03.061.
- [58] J. L. Provis, A. Palomo, et C. Shi, « Advances in understanding alkali-activated materials », *Cement and Concrete Research*, vol. 78, p. 110-125, déc. 2015, doi: 10.1016/j.cemconres.2015.04.013.
- [59] R. Mohamed, R. Abd Razak, et M. M. Al Bakri Abdullah, « A Review on Heat Released in early Geopolymerization by Calorimetric Study », *Materials Science Forum*, vol. 967, p. 236-240, 2019, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.967.236.
- [60] L. Assi, S. Ghahari, E. (Eddie) Deaver, D. Leaphart, et P. Ziehl, « Improvement of the early and final compressive strength of fly ash-based geopolymer concrete at ambient conditions », *Construction and Building Materials*, vol. 123, p. 806-813, oct. 2016, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.07.069.
- [61] P. Duan, C. Yan, W. Zhou, et D. Ren, « Fresh properties, compressive strength and microstructure of fly ash geopolymer paste blended with iron ore tailing under thermal cycle », *Construction and Building Materials*, vol. 118, p. 76-88, août 2016, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.05.059.

Références bibliographiques

- [62] P. Duan, C. Yan, W. Zhou, W. Luo, et C. Shen, « An investigation of the microstructure and durability of a fluidized bed fly ash–metakaolin geopolymer after heat and acid exposure », *Materials & Design*, vol. 74, p. 125-137, juin 2015, doi: 10.1016/j.matdes.2015.03.009.
- [63] W. Al-Kutti, M. Nasir, M. A. Megat Johari, A. B. M. S. Islam, A. A. Manda, et N. I. Blaisi, « An overview and experimental study on hybrid binders containing date palm ash, fly ash, OPC and activator composites », *Construction and Building Materials*, vol. 159, p. 567-577, janv. 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.11.017.
- [64] H. Ye et A. Radlińska, « Fly ash-slag interaction during alkaline activation: Influence of activators on phase assemblage and microstructure formation », *Construction and Building Materials*, vol. 122, p. 594-606, sept. 2016, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.06.099.
- [65] G. F. Huseien, J. Mirza, M. Ismail, S. K. Ghoshal, et M. A. M. Ariffin, « Effect of metakaolin replaced granulated blast furnace slag on fresh and early strength properties of geopolymer mortar », *Ain Shams Engineering Journal*, vol. 9, n° 4, p. 1557-1566, déc. 2018, doi: 10.1016/j.asej.2016.11.011.
- [66] V. V. Praveen Kumar, N. Prasad, et S. Dey, « Influence of metakaolin on strength and durability characteristics of ground granulated blast furnace slag based geopolymer concrete », *Structural Concrete*, vol. 21, n° 3, p. 1040-1050, 2020, doi: 10.1002/suco.201900415.
- [67] S. A. Bernal, R. M. de Gutierrez, J. L. Provis, et V. Rose, « Effect of silicate modulus and metakaolin incorporation on the carbonation of alkali silicate-activated slags », *Cement and Concrete Research*, vol. 40, n° 6, p. 898-907, juin 2010, doi: 10.1016/j.cemconres.2010.02.003.
- [68] S. A. Bernal, J. L. Provis, V. Rose, et R. Mejía de Gutierrez, « Evolution of binder structure in sodium silicate-activated slag-metakaolin blends », *Cement and Concrete Composites*, vol. 33, n° 1, p. 46-54, janv. 2011, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2010.09.004.
- [69] W. K. W. Lee et J. S. J. van Deventer, « Structural reorganisation of class F fly ash in alkaline silicate solutions », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 211, n° 1, p. 49-66, nov. 2002, doi: 10.1016/S0927-7757(02)00237-6.
- [70] P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey, S. W. Mallicoat, W. M. Kriven, et J. S. J. van Deventer, « Understanding the relationship between geopolymer composition,

Références bibliographiques

- microstructure and mechanical properties », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 269, n° 1, p. 47-58, nov. 2005, doi: 10.1016/j.colsurfa.2005.06.060.
- [71] P. S. Deb, P. K. Sarker, et S. Barbhuiya, « Effects of nano-silica on the strength development of geopolymer cured at room temperature », *Construction and Building Materials*, vol. 101, p. 675-683, déc. 2015, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.10.044.
- [72] M. Ibrahim, M. A. M. Johari, M. Maslehuddin, et M. K. Rahman, « Influence of nano-SiO₂ on the strength and microstructure of natural pozzolan based alkali activated concrete », *Construction and Building Materials*, vol. 173, p. 573-585, juin 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.04.051.
- [73] A. Fernández-Jiménez et A. Palomo, « Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements☆ », *Fuel*, vol. 82, n° 18, p. 2259-2265, déc. 2003, doi: 10.1016/S0016-2361(03)00194-7.
- [74] T. Y. Lo, H. Z. Cui, A. Nadeem, et Z. G. Li, « The effects of air content on permeability of lightweight concrete », *Cement and Concrete Research*, vol. 36, n° 10, p. 1874-1878, oct. 2006, doi: 10.1016/j.cemconres.2006.06.009.
- [75] V. Benavent, « Caractérisation de la porosité des géopolymères : évolution temporelle et étude de l'eau confinée », These de doctorat, Montpellier, 2016. Consulté le: 26 août 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2016MONT012>
- [76] J. Ye, W. Zhang, et D. Shi, « Properties of an aged geopolymer synthesized from calcined ore-dressing tailing of bauxite and slag », *Cement and Concrete Research*, vol. 100, p. 23-31, oct. 2017, doi: 10.1016/j.cemconres.2017.05.017.
- [77] L. J. Parrott, « Water absorption in cover concrete », *Materials and Structures*, vol. 25, n° 5, p. 284-292, juin 1992, doi: 10.1007/BF02472669.
- [78] M. Niveditha et S. Koniki, « Effect of Durability properties on Geopolymer concrete – A Review », *E3S Web Conf.*, vol. 184, p. 01092, 2020, doi: 10.1051/e3sconf/202018401092.
- [79] E. Rodríguez, S. Bernal, R. M. de Gutiérrez, et F. Puertas, « Alternative concrete based on alkali-activated slag », *Materiales de Construcción*, vol. 58, n° 291, Art. n° 291, sept. 2008, doi: 10.3989/mc.2008.v58.i291.104.
- [80] S. A. Bernal, R. Mejía de Gutiérrez, A. L. Pedraza, J. L. Provis, E. D. Rodriguez, et S. Delvasto, « Effect of binder content on the performance of alkali-activated slag

Références bibliographiques

- concretes », *Cement and Concrete Research*, vol. 41, n° 1, p. 1-8, janv. 2011, doi: 10.1016/j.cemconres.2010.08.017.
- [81] B. Bhushan Jindal, P. Jangra, et A. Garg, « Effects of ultra fine slag as mineral admixture on the compressive strength, water absorption and permeability of rice husk ash based geopolymer concrete », *Materials Today: Proceedings*, vol. 32, p. 871-877, janv. 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.04.219.
- [82] A. Djerbi, « Influence de l'endommagement mécanique sur la perméabilité au gaz et sur la diffusion des ions chlorure des bétons », Thèse de doctorat, Nantes, 2007. Consulté le: 26 août 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2007NANT2018>
- [83] A. Nazari et S. Riahi, « The role of SiO₂ nanoparticles and ground granulated blast furnace slag admixtures on physical, thermal and mechanical properties of self compacting concrete », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 528, n° 4, p. 2149-2157, févr. 2011, doi: 10.1016/j.msea.2010.11.064.
- [84] F. Pacheco-Torgal, J. Labrincha, C. Leonelli, A. Palomo, et P. Chindaprasit, *Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes*. Elsevier, 2014.
- [85] J. M. Their et M. Özakça, « Developing geopolymer concrete by using cold-bonded fly ash aggregate, nano-silica, and steel fiber », *Construction and Building Materials*, vol. 180, p. 12-22, août 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.05.274.
- [86] M. Balcikanli et E. Ozbay, « Optimum design of alkali activated slag concretes for the low oxygen/chloride ion permeability and thermal conductivity », *Composites Part B: Engineering*, vol. 91, p. 243-256, avr. 2016, doi: 10.1016/j.compositesb.2016.01.047.
- [87] « Resistivity test criteria for durability design and quality control of concrete in chloride exposures ».
- [88] A. Noushini et A. Castel, « The effect of heat-curing on transport properties of low-calcium fly ash-based geopolymer concrete », *Construction and Building Materials*, vol. 112, p. 464-477, juin 2016, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.02.210.
- [89] E. I. Nadelman et K. E. Kurtis, « A Resistivity-Based Approach to Optimizing Concrete Performance », *CI*, vol. 36, n° 5, p. 50-54, mai 2014.
- [90] L. Sadowski, « Methodology for Assessing the Probability of Corrosion in Concrete Structures on the Basis of Half-Cell Potential and Concrete Resistivity Measurements », *The Scientific World Journal*, vol. 2013, p. e714501, mai 2013, doi: 10.1155/2013/714501.

Références bibliographiques

- [91] J. A. González, W. López, et P. Rodríguez, « Effects of Moisture Availability on Corrosion Kinetics of Steel Embedded in Concrete », *Corrosion*, vol. 49, n° 12, p. 1004-1010, déc. 1993, doi: 10.5006/1.3316021.
- [92] R. BROWNE, « DESIGN PREDICTION OF THE LIFE FOR REINFORCED CONCRETE IN MARINE AND OTHER CHLORIDE ENVIRONMENTS », *DESIGN PREDICTION OF THE LIFE FOR REINFORCED CONCRETE IN MARINE AND OTHER CHLORIDE ENVIRONMENTS*, 1982.
- [93] R. Polder *et al.*, « Test methods for on site measurement of resistivity of concrete », *Mat. Struct.*, vol. 33, n° 10, p. 603-611, déc. 2000, doi: 10.1007/BF02480599.
- [94] F. Ameri, P. Shoaee, S. A. Zareei, et B. Behforouz, « Geopolymers vs. alkali-activated materials (AAMs): A comparative study on durability, microstructure, and resistance to elevated temperatures of lightweight mortars », *Construction and Building Materials*, vol. 222, p. 49-63, oct. 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.06.079.
- [95] A. Neville, « Chloride attack of reinforced concrete: an overview », *Materials and Structures*, vol. 28, n° 2, p. 63-70, mars 1995, doi: 10.1007/BF02473172.
- [96] J. Perreault-Chabot, « Modélisation de la pénétration des chlorures dans les stationnements multiétagés », p. 191.
- [97] K.-S. Huang et C.-C. Yang, « Using RCPT determine the migration coefficient to assess the durability of concrete », *Construction and Building Materials*, vol. 167, p. 822-830, avr. 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.02.109.
- [98] C. Shi, « Effect of mixing proportions of concrete on its electrical conductivity and the rapid chloride permeability test (ASTM C1202 or ASSHTO T277) results », *Cement and Concrete Research*, vol. 34, n° 3, p. 537-545, mars 2004, doi: 10.1016/j.cemconres.2003.09.007.
- [99] A. Mehta et R. Siddique, « Strength, permeability and micro-structural characteristics of low-calcium fly ash based geopolymers », *Construction and Building Materials*, vol. 141, p. 325-334, juin 2017, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.03.031.
- [100] F. Puertas, A. Fernández-Jiménez, et M. T. Blanco-Varela, « Pore solution in alkali-activated slag cement pastes. Relation to the composition and structure of calcium silicate hydrate », *Cement and Concrete Research*, vol. 34, n° 1, p. 139-148, janv. 2004, doi: 10.1016/S0008-8846(03)00254-0.

Références bibliographiques

- [101] R. R. Lloyd, J. L. Provis, et J. S. J. van Deventer, « Pore solution composition and alkali diffusion in inorganic polymer cement », *Cement and Concrete Research*, vol. 40, n° 9, p. 1386-1392, sept. 2010, doi: 10.1016/j.cemconres.2010.04.008.
- [102] C. Andrade, « Calculation of chloride diffusion coefficients in concrete from ionic migration measurements », *Cement and Concrete Research*, vol. 23, n° 3, p. 724-742, mai 1993, doi: 10.1016/0008-8846(93)90023-3.
- [103] O. Truc, J. P. Ollivier, et M. Carcassès, « A new way for determining the chloride diffusion coefficient in concrete from steady state migration test », *Cement and Concrete Research*, vol. 30, n° 2, p. 217-226, févr. 2000, doi: 10.1016/S0008-8846(99)00232-X.
- [104] T. Luping et L.-O. Nilsson, « CHLORIDE DIFFUSIVITY IN HIGH STRENGTH CONCRETE AT DIFFERENT AGES », *NORDIC CONCRETE RESEARCH. PUBLICATION NO 11*, févr. 1992, Consulté le: 23 mars 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://trid.trb.org/view/376238>
- [105] V. Baroghel-Bouny, K. Kinomura, M. Thiery, et S. Moscardelli, « Easy assessment of durability indicators for service life prediction or quality control of concretes with high volumes of supplementary cementitious materials », *Cement and Concrete Composites*, vol. 33, n° 8, p. 832-847, sept. 2011, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2011.04.007.
- [106] I. Ismail *et al.*, « Influence of fly ash on the water and chloride permeability of alkali-activated slag mortars and concretes », *Construction and Building Materials*, vol. 48, p. 1187-1201, nov. 2013, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.07.106.
- [107] T. Luping et L.-O. Nilsson, « Chloride binding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortars », *Cement and Concrete Research*, vol. 23, n° 2, p. 247-253, mars 1993, doi: 10.1016/0008-8846(93)90089-R.
- [108] P. S. Mangat et O. O. Ojedokun, « Free and bound chloride relationships affecting reinforcement cover in alkali activated concrete », *Cement and Concrete Composites*, vol. 112, p. 103692, sept. 2020, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2020.103692.
- [109] B. Martín-Pérez, H. Zibara, R. D. Hooton, et M. D. A. Thomas, « A study of the effect of chloride binding on service life predictions », *Cement and Concrete Research*, vol. 30, n° 8, p. 1215-1223, août 2000, doi: 10.1016/S0008-8846(00)00339-2.
- [110] C. Fu, H. Ye, K. Zhu, D. Fang, et J. Zhou, « Alkali cation effects on chloride binding of alkali-activated fly ash and metakaolin geopolymers », *Cement and Concrete Composites*, vol. 114, p. 103721, nov. 2020, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2020.103721.

Références bibliographiques

- [111] B. Zhang, H. Zhu, P. Feng, et P. Zhang, « A review on shrinkage-reducing methods and mechanisms of alkali-activated/geopolymer systems: Effects of chemical additives », *Journal of Building Engineering*, vol. 49, p. 104056, mai 2022, doi: 10.1016/j.jobbe.2022.104056.
- [112] B. Zhang, H. Zhu, J. Chen, et O. Yang, « Influence of specimen dimensions and reinforcement corrosion on bond performance of steel bars in concrete », *Advances in Structural Engineering*, vol. 23, n° 9, p. 1759-1771, juill. 2020, doi: 10.1177/1369433219900682.
- [113] M. Mastali, P. Kinnunen, A. Dalvand, R. Mohammadi Firouz, et M. Illikainen, « Drying shrinkage in alkali-activated binders – A critical review », *Construction and Building Materials*, vol. 190, p. 533-550, nov. 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.09.125.
- [114] F. Matakah, T. Salem, M. Shaafaey, et P. Soroushian, « Drying shrinkage of alkali activated binders cured at room temperature », *Construction and Building Materials*, vol. 201, p. 563-570, mars 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.12.223.
- [115] P. S. Deb, P. Nath, et P. K. Sarker, « Drying Shrinkage of Slag Blended Fly Ash Geopolymer Concrete Cured at Room Temperature », *Procedia Engineering*, vol. 125, p. 594-600, janv. 2015, doi: 10.1016/j.proeng.2015.11.066.
- [116] G. Samson, M. Cyr, et X. X. Gao, « Formulation and characterization of blended alkali-activated materials based on flash-calcined metakaolin, fly ash and GGBS », *Construction and Building Materials*, vol. 144, p. 50-64, juill. 2017, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.03.160.
- [117] C. Kuenzel, L. J. Vandeperre, S. Donatello, A. R. Boccaccini, et C. Cheeseman, « Ambient Temperature Drying Shrinkage and Cracking in Metakaolin-Based Geopolymers », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 95, n° 10, p. 3270-3277, 2012, doi: 10.1111/j.1551-2916.2012.05380.x.
- [118] E. N. Kani et A. Allahverdi, « INVESTIGATING SHRINKAGE CHANGES OF NATURAL POZZOLAN BASED GEOPOLYMER CEMENT PASTE », vol. 8, n° 3, p. 11, 2011.
- [119] K. Komnitsas et D. Zaharaki, « Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry », *Minerals Engineering*, vol. 20, n° 14, p. 1261-1277, nov. 2007, doi: 10.1016/j.mineng.2007.07.011.

Références bibliographiques

- [120] A. Kamaloo, Y. Ganjkanlou, S. H. Aboutalebi, et H. Nouranian, « MODELING OF COMPRESSIVE STRENGTH OF METAKAOLIN BASED GEOPOLYMERS BY THE USE OF ARTIFICIAL NEURAL NETWORK », p. 8.
- [121] M. Komljenović, Z. Baščarević, N. Marjanović, et V. Nikolić, « External sulfate attack on alkali-activated slag », *Construction and Building Materials*, vol. 49, p. 31-39, déc. 2013, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.08.013.
- [122] T. A. García-Mejía, a, M. de L. Chávez-García, et a, « Compressive Strength of Metakaolin-Based Geopolymers: Influence of KOH Concentration, Temperature, Time and Relative Humidity », *Materials Sciences and Applications*, vol. 7, n° 11, Art. n° 11, nov. 2016, doi: 10.4236/msa.2016.711060.
- [123] S. Yousefi Oderji, B. Chen, et S. T. A. Jaffar, « Effects of relative humidity on the properties of fly ash-based geopolymers », *Construction and Building Materials*, vol. 153, p. 268-273, oct. 2017, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.07.115.
- [124] O. S. Ohunakin, O. R. Leramo, O. A. Abidakun, M. K. Odunfa, et O. B. Bafuwa, « Energy and Cost Analysis of Cement Production Using the Wet and Dry Processes in Nigeria », *EPE*, vol. 05, n° 09, p. 537-550, 2013, doi: 10.4236/epe.2013.59059.
- [125] A. Nazari et J. G. Sanjayan, *Handbook of Low Carbon Concrete*. Butterworth-Heinemann, 2016.
- [126] R. Bligh et T. Glasby, « DEVELOPMENT OF GEOPOLYMER PRECAST FLOOR PANELS FOR THE GLOBAL CHANGE INSTITUTE AT UNIVERSITY OF QUEENSLAND », p. 7.
- [127] K.-K. Yun et P. Choi, « Causes and controls of cracking at bridge deck overlay with very-early strength latex-modified concrete », *Construction and Building Materials*, vol. 56, p. 53-62, avr. 2014, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2014.01.055.
- [128] R. Pouhet, « Formulation and durability of metakaolin-based geopolymers », phdthesis, Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2015. Consulté le: 26 août 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01297848>
- [129] K. Merlin, « Caractérisation thermique d'un matériau à changement de phase dans une structure conductrice », These de doctorat, Nantes, 2016. Consulté le: 26 août 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2016NANT4004>

Références bibliographiques

- [130] H. Akeiber *et al.*, « A review on phase change material (PCM) for sustainable passive cooling in building envelopes », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 60, p. 1470-1497, juill. 2016, doi: 10.1016/j.rser.2016.03.036.
- [131] M. M. Farid, A. M. Khudhair, S. A. K. Razack, et S. Al-Hallaj, « A review on phase change energy storage: materials and applications », *Energy Conversion and Management*, vol. 45, n° 9, p. 1597-1615, juin 2004, doi: 10.1016/j.enconman.2003.09.015.
- [132] H. Ö. Paksoy, *Thermal Energy Storage for Sustainable Energy Consumption: Fundamentals, Case Studies and Design*. Springer, 2007.
- [133] Z. Khan, Z. Khan, et A. Ghafoor, « A review of performance enhancement of PCM based latent heat storage system within the context of materials, thermal stability and compatibility », *Energy Conversion and Management*, vol. 115, p. 132-158, mai 2016, doi: 10.1016/j.enconman.2016.02.045.
- [134] U. Berardi et A. A. Gallardo, « Properties of concretes enhanced with phase change materials for building applications », *Energy and Buildings*, vol. 199, p. 402-414, sept. 2019, doi: 10.1016/j.enbuild.2019.07.014.
- [135] D. P. Bentz et R. Turpin, « Potential applications of phase change materials in concrete technology », *Cement and Concrete Composites*, vol. 29, n° 7, p. 527-532, août 2007, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2007.04.007.
- [136] P. Schossig, H.-M. Henning, S. Gschwander, et T. Haussmann, « Micro-encapsulated phase-change materials integrated into construction materials », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 89, n° 2, p. 297-306, nov. 2005, doi: 10.1016/j.solmat.2005.01.017.
- [137] S. Drissi, T.-C. Ling, K. H. Mo, et A. Eddhahak, « A review of microencapsulated and composite phase change materials: Alteration of strength and thermal properties of cement-based materials », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 110, p. 467-484, août 2019, doi: 10.1016/j.rser.2019.04.072.
- [138] A. Marani et M. L. Nehdi, « Integrating phase change materials in construction materials: Critical review », *Construction and Building Materials*, vol. 217, p. 36-49, août 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.05.064.
- [139] S. B. E. Ango, « Contribution au stockage d'énergie thermique en bâtiment : développement d'un système actif à matériaux à changement de phase », phdthesis, Arts

Références bibliographiques

- et Métiers ParisTech, 2011. Consulté le: 26 août 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00650275>
- [140] P.-C. Aïtcin, « Cements of yesterday and today: Concrete of tomorrow », *Cement and Concrete Research*, vol. 30, n° 9, p. 1349-1359, sept. 2000, doi: 10.1016/S0008-8846(00)00365-3.
- [141] K. Cellat *et al.*, « 2 years of monitoring results from passive solar energy storage in test cabins with phase change materials », *Solar Energy*, vol. 200, p. 29-36, avr. 2020, doi: 10.1016/j.solener.2019.01.045.
- [142] S. A. Memon, H. Z. Cui, H. Zhang, et F. Xing, « Utilization of macro encapsulated phase change materials for the development of thermal energy storage and structural lightweight aggregate concrete », *Applied Energy*, vol. 139, p. 43-55, févr. 2015, doi: 10.1016/j.apenergy.2014.11.022.
- [143] R. Shadnia, L. Zhang, et P. Li, « Experimental study of geopolymer mortar with incorporated PCM », *Construction and Building Materials*, vol. 84, p. 95-102, juin 2015, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.03.066.
- [144] V. D. Cao *et al.*, « Thermal analysis of geopolymer concrete walls containing microencapsulated phase change materials for building applications », *Solar Energy*, vol. 178, p. 295-307, janv. 2019, doi: 10.1016/j.solener.2018.12.039.
- [145] S. Pilehvar *et al.*, « Effect of freeze-thaw cycles on the mechanical behavior of geopolymer concrete and Portland cement concrete containing micro-encapsulated phase change materials », *Construction and Building Materials*, vol. 200, p. 94-103, mars 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.12.057.
- [146] V. D. Cao *et al.*, « Influence of microcapsule size and shell polarity on thermal and mechanical properties of thermoregulating geopolymer concrete for passive building applications », *Energy Conversion and Management*, vol. 164, p. 198-209, mai 2018, doi: 10.1016/j.enconman.2018.02.076.
- [147] M. Muraleedharan et Y. Nadir, « Geopolymer mortar integrated with phase change materials for improvement of thermal efficiency in buildings: A review », *Materials Today: Proceedings*, vol. 44, p. 878-885, janv. 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2020.10.791.
- [148] « Microencapsulated phase change materials for enhancing the thermal performance of Portland cement concrete and geopolymer concrete for passive building applications »,

Références bibliographiques

- Energy Conversion and Management*, vol. 133, p. 56-66, févr. 2017, doi: 10.1016/j.enconman.2016.11.061.
- [149] S. Chen *et al.*, « Pore structure of geopolymer materials and its correlations to engineering properties: A review », *Construction and Building Materials*, vol. 328, p. 127064, avr. 2022, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2022.127064.
- [150] M. Hunger, A. G. Entrop, I. Mandilaras, H. J. H. Brouwers, et M. Founti, « The behavior of self-compacting concrete containing micro-encapsulated Phase Change Materials », *Cement and Concrete Composites*, vol. 31, n° 10, p. 731-743, nov. 2009, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2009.08.002.
- [151] A. Jayalath *et al.*, « Properties of cementitious mortar and concrete containing micro-encapsulated phase change materials », *Construction and Building Materials*, vol. 120, p. 408-417, sept. 2016, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.05.116.
- [152] H. Cui, W. Liao, X. Mi, T. Y. Lo, et D. Chen, « Study on functional and mechanical properties of cement mortar with graphite-modified microencapsulated phase-change materials », *Energy and Buildings*, vol. 105, p. 273-284, oct. 2015, doi: 10.1016/j.enbuild.2015.07.043.
- [153] Z. Ling, J. Chen, T. Xu, X. Fang, X. Gao, et Z. Zhang, « Thermal conductivity of an organic phase change material/expanded graphite composite across the phase change temperature range and a novel thermal conductivity model », *Energy Conversion and Management*, vol. 102, p. 202-208, sept. 2015, doi: 10.1016/j.enconman.2014.11.040.
- [154] T. Xu, Q. Chen, G. Huang, Z. Zhang, X. Gao, et S. Lu, « Preparation and thermal energy storage properties of d-Mannitol/expanded graphite composite phase change material », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 155, p. 141-146, oct. 2016, doi: 10.1016/j.solmat.2016.06.003.
- [155] F. Tang, D. Su, Y. Tang, et G. Fang, « Synthesis and thermal properties of fatty acid eutectics and diatomite composites as shape-stabilized phase change materials with enhanced thermal conductivity », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 141, p. 218-224, oct. 2015, doi: 10.1016/j.solmat.2015.05.045.
- [156] T. Nomura, K. Tabuchi, C. Zhu, N. Sheng, S. Wang, et T. Akiyama, « High thermal conductivity phase change composite with percolating carbon fiber network », *Applied Energy*, vol. 154, p. 678-685, sept. 2015, doi: 10.1016/j.apenergy.2015.05.042.

Références bibliographiques

- [157] B. El Moustapha *et al.*, « Compensation of the negative effects of micro-encapsulated phase change materials by incorporating metakaolin in geopolymers based on blast furnace slag », *Construction and Building Materials*, vol. 314, p. 125556, janv. 2022, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.125556.
- [158] S. Pilehvar *et al.*, « Mechanical properties and microscale changes of geopolymer concrete and Portland cement concrete containing micro-encapsulated phase change materials », *Cement and Concrete Research*, vol. 100, p. 341-349, oct. 2017, doi: 10.1016/j.cemconres.2017.07.012.
- [159] « Climat : vers un dérèglement géopolitique ? » <https://www.senat.fr/rap/r15-014/r15-0143.html> (consulté le 22 mars 2022).
- [160] « EN, N. F. 196-1, Méthodes d'essais des ciments-Partie 1: détermination des résistances mécaniques. French Standard, 2006. »
- [161] M. Kamath, S. Prashant, et M. Kumar, « Micro-characterisation of alkali activated paste with fly ash-GGBS-metakaolin binder system with ambient setting characteristics », *Construction and Building Materials*, vol. 277, p. 122323, mars 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.122323.
- [162] T. Phoo-ngernkham, V. Sata, S. Hanjitsuwan, C. Ridtirud, S. Hatanaka, et P. Chindaprasirt, « High calcium fly ash geopolymer mortar containing Portland cement for use as repair material », *Construction and Building Materials*, vol. 98, p. 482-488, nov. 2015, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.08.139.
- [163] S. Pilehvar *et al.*, « Physical and mechanical properties of fly ash and slag geopolymer concrete containing different types of micro-encapsulated phase change materials », *Construction and Building Materials*, vol. 173, p. 28-39, juin 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.04.016.
- [164] S. Ahmari, X. Ren, V. Toufigh, et L. Zhang, « Production of geopolymeric binder from blended waste concrete powder and fly ash », *Construction and Building Materials*, vol. 35, p. 718-729, oct. 2012, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2012.04.044.
- [165] W. Deboucha, N. Leklou, A. Khelidj, et M. N. Oudjit, « Hydration development of mineral additives blended cement using thermogravimetric analysis (TGA): Methodology of calculating the degree of hydration », *Construction and Building Materials*, vol. 146, p. 687-701, août 2017, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.04.132.

Références bibliographiques

- [166] « AFNOR NF P18-452, Bétons – Mesure du temps d’écoulement des bétons et des mortiers au maniabilimètre, AFNOR Editions, 2017. »
- [167] « « NF P 18-459. Concrete – Testing Hardened Concrete-Testing Porosity and Density. French Association for Standardization AFNOR 2010. » ».
- [168] « ASTM E1876 – 15, Standard Test Method for Dynamic Young’s Modulus, Shear Modulus and Poisson’s Ratio by Impulse Excitation of Vibration, n.d. »
- [169] Y. He, « Rapid thermal conductivity measurement with a hot disk sensor: Part 1. Theoretical considerations », *Thermochimica Acta*, vol. 436, n° 1, p. 122-129, oct. 2005, doi: 10.1016/j.tca.2005.06.026.
- [170] C. Fabiani et A. L. Pisello, « Coupling controlled environmental forcing and transient plane source method: An innovative thermal characterization procedure for building insulation materials », *Applied Thermal Engineering*, vol. 130, p. 254-263, févr. 2018, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2017.10.155.
- [171] H. Giesche, « Mercury Porosimetry: A General (Practical) Overview », *Particle & Particle Systems Characterization*, vol. 23, n° 1, p. 9-19, 2006, doi: 10.1002/ppsc.200601009.
- [172] « Combination of the Wenner resistivitymeter and Torrent permeameter methods for assessing carbonation depth and saturation level of concrete », *Construction and Building Materials*, vol. 188, p. 1149-1165, nov. 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.07.151.
- [173] « NF XP P18-461, “Test on hardened concrete: Accelerated test of chloride ions in steady state, determination of the effective diffusion coefficient of chloride ions,” French Standard, France, 2012.(in French). »
- [174] « NF XP P18-462, “Test on hardened concrete: Accelerated test of chloride ions in non-steady state, determination of the apparent diffusion coefficient of chloride ions,” French Standard, France, 2012.(in French). »
- [175] L. Tang, « Electrically accelerated methods for determining chloride diffusivity in concrete—current development », *Magazine of Concrete Research*, vol. 48, n° 176, p. 173-179, sept. 1996, doi: 10.1680/mac.1996.48.176.173.
- [176] J. J. Kollek, « The determination of the permeability of concrete to oxygen by the Cembureau method—a recommendation », *Materials and Structures*, vol. 22, n° 3, p. 225-230, mai 1989, doi: 10.1007/BF02472192.

Références bibliographiques

- [177] P. Chindaprasirt, T. Chareerat, et V. Sirivivatnanon, « Workability and strength of coarse high calcium fly ash geopolymer », *Cement and Concrete Composites*, vol. 29, n° 3, p. 224-229, mars 2007, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2006.11.002.
- [178] M. N. S. Hadi, H. Zhang, et S. Parkinson, « Optimum mix design of geopolymer pastes and concretes cured in ambient condition based on compressive strength, setting time and workability », *Journal of Building Engineering*, vol. 23, p. 301-313, mai 2019, doi: 10.1016/j.job.2019.02.006.
- [179] P. S. Deb, P. Nath, et P. K. Sarker, « The effects of ground granulated blast-furnace slag blending with fly ash and activator content on the workability and strength properties of geopolymer concrete cured at ambient temperature », *Materials & Design (1980-2015)*, vol. 62, p. 32-39, oct. 2014, doi: 10.1016/j.matdes.2014.05.001.
- [180] Z. I. Djamai, F. Salvatore, A. Si Larbi, G. Cai, et M. El Mankibi, « Multiphysics analysis of effects of encapsulated phase change materials (PCMs) in cement mortars », *Cement and Concrete Research*, vol. 119, p. 51-63, mai 2019, doi: 10.1016/j.cemconres.2019.02.002.
- [181] J. Huo, Z. Peng, Q. Feng, Y. Zheng, et X. Liu, « Controlling the heat evolution of cement slurry system used in natural gas hydrate layer by micro-encapsulated phase change materials », *Solar Energy*, vol. 169, p. 84-93, juill. 2018, doi: 10.1016/j.solener.2018.04.035.
- [182] B. A. Young *et al.*, « Early-age temperature evolutions in concrete pavements containing microencapsulated phase change materials », *Construction and Building Materials*, vol. 147, p. 466-477, août 2017, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.04.150.
- [183] X. Pang, W. C. Jimenez, et V. Goel, « Use of Microencapsulated Phase-Change Materials To Regulate the Temperature of Oilwell Cement », *SPE Drilling & Completion*, vol. 31, n° 01, p. 063-070, déc. 2015, doi: 10.2118/171769-PA.
- [184] S. Puligilla et P. Mondal, « Role of slag in microstructural development and hardening of fly ash-slag geopolymer », *Cement and Concrete Research*, vol. 43, p. 70-80, janv. 2013, doi: 10.1016/j.cemconres.2012.10.004.
- [185] W. Nocuń-Wczelik, « Heat evolution in alkali activated synthetic slag–metakaolin mixtures », *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 86, n° 3, p. 739-743, juin 2006, doi: 10.1007/s10973-005-7313-4.

Références bibliographiques

- [186] P. N. Lemouagna *et al.*, « Effect of slag on the improvement of setting time and compressive strength of low reactive volcanic ash geopolymers synthesized at room temperature », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 239, p. 122077, janv. 2020, doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.122077.
- [187] M. J. A. Mijarsh, M. A. Megat Johari, et Z. A. Ahmad, « Synthesis of geopolymer from large amounts of treated palm oil fuel ash: Application of the Taguchi method in investigating the main parameters affecting compressive strength », *Construction and Building Materials*, vol. 52, p. 473-481, févr. 2014, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.11.039.
- [188] Y. J. Zhang, Y. C. Wang, D. L. Xu, et S. Li, « Mechanical performance and hydration mechanism of geopolymer composite reinforced by resin », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 527, n° 24, p. 6574-6580, sept. 2010, doi: 10.1016/j.msea.2010.06.069.
- [189] A. Mobili, A. Belli, C. Giosuè, A. Telesca, M. Marroccoli, et F. Tittarelli, « Calcium Sulfoaluminate, Geopolymeric, and Cementitious Mortars for Structural Applications », *Environments*, vol. 4, n° 3, p. 64, sept. 2017, doi: 10.3390/environments4030064.
- [190] M. Yang, S. R. Paudel, et E. Asa, « Comparison of pore structure in alkali activated fly ash geopolymer and ordinary concrete due to alkali-silica reaction using micro-computed tomography », *Construction and Building Materials*, vol. 236, p. 117524, mars 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117524.
- [191] T. Bai, Z.-G. Song, Y.-G. Wu, X.-D. Hu, et H. Bai, « Influence of steel slag on the mechanical properties and curing time of metakaolin geopolymer », *Ceramics International*, vol. 44, n° 13, p. 15706-15713, sept. 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.05.243.
- [192] A. Nazari et J. G. Sanjayan, « Synthesis of geopolymer from industrial wastes », *Journal of Cleaner Production*, vol. 99, p. 297-304, juill. 2015, doi: 10.1016/j.jclepro.2015.03.003.
- [193] P. D. Silva, K. Sagoe-Crenstil, et V. Sirivivatnanon, « Kinetics of geopolymerization: Role of Al₂O₃ and SiO₂ », *Cement and Concrete Research*, vol. 37, n° 4, p. 512-518, avr. 2007, doi: 10.1016/j.cemconres.2007.01.003.
- [194] I. Lecomte, C. Henrist, M. Liégeois, F. Maseri, A. Rulmont, et R. Cloots, « (Micro)-structural comparison between geopolymers, alkali-activated slag cement and Portland

Références bibliographiques

- cement », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 26, n° 16, p. 3789-3797, janv. 2006, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2005.12.021.
- [195] A. Mobili, C. Giosuè, M. Bitetti, et F. Tittarelli, « Cement mortars and geopolymers with the same strength class », *Proceedings of the Institution of Civil Engineers - Construction Materials*, vol. 169, n° 1, p. 3-12, févr. 2016, doi: 10.1680/coma.14.00063.
- [196] K. Sasaguchi et R. Viskanta, « Phase Change Heat Transfer During Melting and Resolidification of Melt Around Cylindrical Heat Source(s)/Sink(s) », *Journal of Energy Resources Technology*, vol. 111, n° 1, p. 43-49, mars 1989, doi: 10.1115/1.3231400.
- [197] L. Ventolà, M. Vendrell, et P. Giraldez, « Newly-designed traditional lime mortar with a phase change material as an additive », *Construction and Building Materials*, vol. 47, p. 1210-1216, oct. 2013, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.05.111.
- [198] B. Xu et Z. Li, « Paraffin/diatomite/multi-wall carbon nanotubes composite phase change material tailor-made for thermal energy storage cement-based composites », *Energy*, vol. 72, p. 371-380, août 2014, doi: 10.1016/j.energy.2014.05.049.
- [199] M. Barnaure, S. Bonnet, et P. Poullain, « Earth buildings with local materials: Assessing the variability of properties measured using non-destructive methods », *Construction and Building Materials*, vol. 281, p. 122613, avr. 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.122613.
- [200] M. Ren, X. Wen, X. Gao, et Y. Liu, « Thermal and mechanical properties of ultra-high performance concrete incorporated with microencapsulated phase change material », *Construction and Building Materials*, vol. 273, p. 121714, mars 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.121714.
- [201] J. Zhang, C. Shi, Z. Zhang, et Z. Ou, « Durability of alkali-activated materials in aggressive environments: A review on recent studies », *Construction and Building Materials*, vol. 152, p. 598-613, oct. 2017, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.07.027.
- [202] P. Pipilikaki et M. Beazi-Katsioti, « The assessment of porosity and pore size distribution of limestone Portland cement pastes », *Construction and Building Materials*, vol. 23, n° 5, p. 1966-1970, mai 2009, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2008.08.028.
- [203] A. Mobili, A. Belli, C. Giosuè, T. Bellezze, et F. Tittarelli, « Metakaolin and fly ash alkali-activated mortars compared with cementitious mortars at the same strength class », *Cement and Concrete Research*, vol. 88, p. 198-210, oct. 2016, doi: 10.1016/j.cemconres.2016.07.004.

Références bibliographiques

- [204] « 222R-01 Protection of Metals in Concrete Against Corrosion. nedatováno, 41. »
- [205] F. F. Zainal *et al.*, « The Electrical Resistivity of Geopolymer Paste by Using Wenner Four Probe Method », *Key Engineering Materials*, vol. 660, p. 28-33, 2015, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.660.28.
- [206] P. Rovnaník, I. Kusák, P. Bayer, P. Schmid, et L. Fiala, « Comparison of electrical and self-sensing properties of Portland cement and alkali-activated slag mortars », *Cement and Concrete Research*, vol. 118, p. 84-91, avr. 2019, doi: 10.1016/j.cemconres.2019.02.009.
- [207] H. Zibara, « Binding of external chlorides by cement pastes », Thesis, 2001. Consulté le: 31 mars 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://tspace.library.utoronto.ca/handle/1807/15366>
- [208] J. Zhang, C. Shi, et Z. Zhang, « Chloride binding of alkali-activated slag/fly ash cements », *Construction and Building Materials*, vol. 226, p. 21-31, nov. 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.07.281.
- [209] C. Gunasekara, D. Law, S. Bhuiyan, S. Setunge, et L. Ward, « Chloride induced corrosion in different fly ash based geopolymer concretes », *Construction and Building Materials*, vol. 200, p. 502-513, mars 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.12.168.
- [210] A. Mehta, R. Siddique, T. Ozbakkaloglu, F. Uddin Ahmed Shaikh, et R. Belarbi, « Fly ash and ground granulated blast furnace slag-based alkali-activated concrete: Mechanical, transport and microstructural properties », *Construction and Building Materials*, vol. 257, p. 119548, oct. 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.119548.
- [211] L. TANG, « Chloride Transport in Concrete-Measurement and Prediction », *Chalmers University of Technology, Sweden, Doctor Thesis*, 1996, Consulté le: 4 avril 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://ci.nii.ac.jp/naid/10004008281/>
- [212] E. Samson, J. Marchand, et K. A. Snyder, « Calculation of ionic diffusion coefficients on the basis of migration test results », *Mat. Struct.*, vol. 36, n° 3, p. 156-165, avr. 2003, doi: 10.1007/BF02479554.
- [213] V. Baroghel-Bouny, M. Thiéry, et X. Wang, « Modelling of isothermal coupled moisture-ion transport in cementitious materials », *Cement and Concrete Research*, vol. 41, n° 8, p. 828-841, août 2011, doi: 10.1016/j.cemconres.2011.04.001.

Références bibliographiques

- [214] V. Baroghel-Bouny, M. Thiery, F. Barberon, O. Coussy, et G. Villain, « Assessment of transport properties of cementitious materials », *Revue Européenne de Génie Civil*, vol. 11, n° 6, p. 671-696, juin 2007, doi: 10.1080/17747120.2007.9692951.
- [215] P. Chindapasirt et W. Chalee, « Effect of sodium hydroxide concentration on chloride penetration and steel corrosion of fly ash-based geopolymer concrete under marine site », *Construction and Building Materials*, vol. 63, p. 303-310, juill. 2014, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2014.04.010.
- [216] N. S. Amorim Júnior, J. S. Andrade Neto, H. A. Santana, M. S. Cilla, et D. V. Ribeiro, « Durability and service life analysis of metakaolin-based geopolymer concretes with respect to chloride penetration using chloride migration test and corrosion potential », *Construction and Building Materials*, vol. 287, p. 122970, juin 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.122970.
- [217] V. Picandet, « Influence d'un endommagement mécanique sur la perméabilité et sur la diffusivité hydrique des bétons », phdthesis, UNIVERSITÉ DE NANTES, 2001. Consulté le: 28 août 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01495714>
- [218] A. Ben Fraj, « Transfert dans les bétons non saturés : influence des laitiers et de l'endommagement mécanique », These de doctorat, Nantes, 2009. Consulté le: 28 août 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2009NANT2130>

Références bibliographiques