

UNIVERSITE DE YAOUNDE I
UNIVERSITY OF YAOUNDE I



FACULTE DES SCIENCES
FACULTY OF SCIENCE

DEPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE
DEPARTMENT OF INORGANIC CHEMISTRY

LABORATOIRE DE PHYSICO-CHIMIE DES MATERIAUX MINERAUX
LABORATORY OF PHYSICO-CHEMISTRY OF MINERAL MATERIALS

Elaboration et caractérisation de ciments géopolymères à base de scories volcaniques

THESE

Présentée et soutenue en vue de l'obtention du Doctorat/PhD en Chimie Inorganique
Option : Physico-chimie des Matériaux Minéraux

Par
TCHAKOUTE KOUAMO Hervé
Matricule : 01Y034
DEA en Chimie Inorganique

Soutenue publiquement le 08 Mai 2013 devant le jury d'examen composé de :

Président : NJOPWOUO Daniel; *Professeur, Université de Yaoundé I*

Rapporteur : ELIMBI Antoine ; *Maître de Conférences, Université de Yaoundé I*

Membres : KAMGA Richard; *Professeur, Université de Ngaoundéré*

TAMO TATIETSE Thomas ; *Professeur, Université de Yaoundé I (ENSP)*

MELO CHINJE Uphie F.; *Maître de Conférences, Université de Yaoundé I*

KETCHA MBADCAM Joseph ; *Maître de Conférences, Université de Yaoundé I*

Année 2013



DEPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE
DEPARTMENT OF INORGANIC CHEMISTRY

ATTESTATION DE CORRECTION DU MEMOIRE DE DOCTORAT/Ph.D de
TCHAKOUTE KOUAMO Hervé

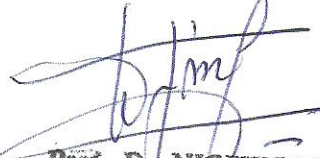
Nous soussignés, **Daniel NJOPWOUO**, Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I, **Antoine ELIMBI**, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I, **Joseph KETCHA MBADCAM**, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I respectivement président du jury, rapporteur et examinateur du travail de l'étudiant dont le nom est ci-dessus mentionné.

Attestons que ledit document a été effectivement corrigé, conformément aux recommandations du jury devant lequel le travail intitulé « **Elaboration et caractérisation de ciments géopolymères à base de scories volcaniques** » a été défendu le 08 Mai 2013 dans la salle E206/207 du Bloc Pédagogique de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I.

En foi de quoi, il lui est délivré cette attestation pour servir et valoir ce que de droit.

Fait à Yaoundé... 25 JUIN 2013

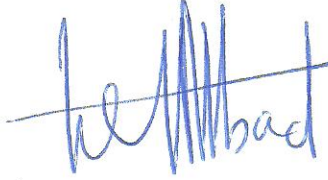
Président


Prof. D. NJOPWOUO

Rapporteur


A. ELIMBI

Examineur


KETCHA J. MBADCAM
ASSOCIATE PROFESSOR

UNIVERSITE DE YAOUNDE I FACULTE DES SCIENCES Division de la Programmation et du Suivi des Activités Académiques		The University of Yaoundé I Faculty of Science Division of Programming and Follow-up of Academic Affairs
LISTE DES ENSEIGNANTS PERMANENTS	LIST OF PERMENENT TEACHING STAFF	

ANNEE ACADEMIQUE 2012/2013

(Par Département et par Grade)

DATE D'ACTUALISATION 28 Mai 2013

ADMINISTRATION

DOYEN : BILONG Paul, Professeur

VICE-DOYEN / DPSAA : NJOPWOUE Daniel, Professeur

VICE-DOYEN / DSSE : AMBANG Zachée, Maître de Conférences

VICE-DOYEN / DRC : OWONO OWONO Luc Calvin, Maître de Conférences

Chef Division Affaires Académiques, Scolarité et Recherche : ABOSSOLO Monique,
Chargé de cours

Chef Division Administrative et Financière : NDOYE FOE Marie C. F., Chargé de Cours

1- DEPARTEMENT DE BIOCHIMIE (BC) (40)			
N°	NOMS ET PRENOMS	GRADE	OBSERVATIONS
1	MOUNDIPA FEWOUE Paul	Professeur	Chef de Département
2	OBEN Julius ENYONG	Professeur	En poste
3	BENG née NINTCHOM PENLAP V.	Maître de Conférences	En poste
4	FEKAM BOYOM Fabrice	Maître de Conférences	En poste
5	FOKOU Elie	Maître de Conférences	En poste
6	KANSCI Germain	Maître de Conférences	En poste
7	MBACHAM Wilfried	Maître de Conférences	En poste
8	MINKA Samuel	Maître de Conférences	En poste
9	ACHU Merci BIH	Chargé de Cours	En poste
10	ATOCHO Barbara Mma	Chargé de Cours	En poste
11	BELINGA née NDOYE FOE Marie C. Florentine	Chargé de Cours	Chef DAF / FS
12	BIGOGA JUDE	Chargé de Cours	En poste
13	BIYITI BI ESSAM née AKAM ADA L. F.	Chargé de Cours	<i>I.G. MINRESI</i>
14	BOUDJEKO Thaddée	Chargé de Cours	En poste
15	DEMMANO Gustave	Chargé de Cours	En poste
16	DJOKAM TAMO Rosine	Chargé de Cours	En poste
17	EFFA ONOMO Pierre	Chargé de Cours	En poste
18	EVEHE BEBANDOU Marie –Solange	Chargé de Cours	En poste
19	MOFOR née TEUGWA Clautilde	Chargé de Cours	<i>CE SEP MINESUP</i>
20	NGONDI Judith Laure	Chargé de Cours	En poste
21	NGUEFACK Julienne	Chargé de Cours	En poste
22	NJAYOU Frédéric Nico	Chargé de Cours	En poste
23	TCHANA KOUATCHOUA Angèle	Chargé de Cours	En poste
24	WAKAM née NANA Louise	Chargé de Cours	En poste

25	BEBEE FADIMATOU	Assistant	En poste
26	BEBOY EDZENGUELE Sara Nathalie	Assistant	En poste
27	DAKOLE DABOY Charles	Assistant	En poste
28	DJUIDJE NGOUNOU Marcelline	Assistant	En poste
29	DJUIKWO NKONGA Ruth Viviane	Assistant	En poste
30	DONGMO LEKAGNE Joseph Blaise	Assistant	En poste
31	EWANE Cécile Anne	Assistant	En poste
32	KOTUE KAPTUE Charles	Assistant	En poste
33	FONKOUA Martin	Assistant	En poste
34	LUNGA Paul KAILAH	Assistant	En poste
35	MANANGA Marlyse Joséphine	Assistant	En poste
36	MBONG ANGIE MOUGANDE Mary Ann	Assistant	En poste
37	MBOUCHE FANMOE Marcelline Joëlle	Assistant	En poste
38	PACHANGOU NSANGOU Sylvain	Assistant	En poste
39	Palmer MASUMBE NETONGO	Assistant	En poste
40	TIENTCHEU DJOKAM Léopold	Assistant	En poste

2- DEPARTEMENT DE BIOLOGIE ET PHYSIOLOGIE ANIMALES (B.P.A.) (47)

1	BILONG BILONG Charles Félix	Professeur	Chef de Département
2	DIMO Théophile	Professeur	En Poste
3	FOMENA Abraham	Professeur	En Poste
4	KAMTCHOUING Pierre	Professeur	En poste
5	MIMFOUNDI REMY	Professeur	En poste
6	NGASSAM Pierre	Professeur	En Poste
7	NJIOKOU Flobert	Professeur	En Poste
8	DJIETO Lordon Champlain	Maître de Conférences	En poste
9	KAMGANG René	Maître de Conférences	<i>C.S. MINRESI</i>
10	NJAMEN Dieudonné	Maître de Conférences	En poste
11	NOLA Moïse	Maître de Conférences	En poste
12	TAN Paul	Maître de Conférences	En poste
13	TCHUEM TCHUENTE Louis	Maître de Conférences	<i>Coord. Progr. MINSANTE</i>
14	AJEAGAH Gidéon AGHAINDOUM	Chargé de Cours	En poste
15	ALENE Désirée Chantal	Chargé de Cours	En poste
16	BAPFUBUSA Benoît Alain	Chargé de Cours	En Poste
17	BELLET EDIMO Oscar Roger	Chargé de Cours	En poste
18	DZEUFET DJOMENI Paul Désiré	Chargé de Cours	En poste
19	ESSOMBA née NTSAMA MBALLA	Chargé de Cours	<i>MINSANTE</i>
20	FOTO MENBOHAN Samuel	Chargé de Cours	<i>CT2 MIN. ENERGIE</i>
21	JATSA MEGAPTCHE Hermine	Chargé de Cours	<i>En poste</i>
22	KEKEUNOU Sévior	Chargé de Cours	En poste
23	MEGNEKOU Rosette	Chargé de Cours	En poste
24	MONY NTONE Ruth	Chargé de Cours	En poste
25	NGUEGUIM TSOFAK Florence	Chargé de Cours	En poste
26	TOMBI Jeannette	Chargé de Cours	En poste
27	ZEBAZE TOGOUET Serge Hubert	Chargé de Cours	En poste
28	ATSAMO Albert Donatien	Assistant	En poste
29	BILANDA Danielle Claude	Assistant	En poste
30	DJIOGUE Séfirin	Assistant	En poste
31	ETEME ENAMA Serge	Assistant	En poste
32	GOOUNOU KAMKUMO Raceline	Assistant	En poste
33	KANDELA KAVAYE Antoine	Assistant	En poste

34	KOGA MANG'Dobara	Assistant	En poste
35	LEKEUFACK FOLEFACK Guy Benoît	Assistant	En poste
36	MAHOB Raymond Joseph	Assistant	En poste
37	MBENOUN MASSE Paul Serge	Assistant	En poste
38	MOUNGANG NGAMENI Luciane	Assistant	En poste
39	MUH Bernice FIEN	Assistant	En poste
40	MVEYO NDANKEU Yves Patrick	Assistant	En poste
41	NDASSA AROUNA	Assistant	En poste
42	NGOuateu KENFACK Omer BEBE	Assistant	En poste
43	NGUEMBOCK	Assistant	En poste
44	NJUA Clarisse YAFI	Assistant	En poste
45	OBI OBEN Esther	Assistant	En poste
46	TADU Zéphirin	Assistant	En poste
47	YEDE	Assistant	En poste

3-DEPARTEMENT DE BIOLOGIE ET PHYSIOLOGIE VEGETALES (B. P. V.) (26)

1	NKONGMENECK Bernard Aloys.	Professeur	En poste
2	AMBANG Zachée	Maître de Conférences	Vice-Doyen/DSSE
3	BELL Joseph Martin	Maître de Conférences	En poste (CDpi)
4	DJOCGOUE Pierre François	Maître de Conférences	En poste
5	MOSSEBO Dominique Claude	Maître de Conférences	En poste
6	YOUMBI Emmanuel	Maître de Conférences	En poste
7	ZAPFACK Louis	Maître de Conférences	En poste
8	ANGONI Hyacinthe	Chargé de Cours	En poste
9	BIYE Elvire Hortense	Chargé de Cours	En poste
10	ESSONO OBOUGOU Germain Gabriel	Chargé de Cours	En poste
11	KENGNE NOUMSI Ives Magloire	Chargé de Cours	En poste
12	MBARGA BINDZI Marie Alain.	Chargé de Cours	<i>CEA MINESUP</i>
13	MBOLO Marie.	Chargé de Cours	En poste
14	NDONGO BEKOLO	Chargé de Cours	<i>CE / MINRESI</i>
15	NGODO MELINGUI Jean Baptiste	Chargé de Cours	En poste
16	NGOUE Lucas Vincent	Chargé de Cours	En poste
17	NSOM ZAMO Annie Claude ép. Pial	Chargé de Cours	<i>Expert national./UNESCO</i>
18	TSOATA Esaïe	Chargé de Cours	En poste
19	DJEUANI Astride Carole	Assistant	En poste
20	MAFFO MAFFO Nicole Liliane	Assistant	En poste
21	MALLA Armand William	Assistant	En poste
22	NGALLE Hermine BILLE	Assistant	En poste
23	NGONKEU MAGAPTCHE Eddy Léonard	Assistant	En poste
24	NNANGA MEBENGA Ruth Laure	Assistant	En poste
25	NOUKEU KOUAKAM Armelle	Assistant	En poste
26	TONFACK Libert Brice	Assistant	En poste

4-DEPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE (C.I.) (34)

1	NEMBA Robert	Professeur	En poste
2	NGAMENI Emmanuel	Professeur	<i>Directeur MINESUP</i>
3	NJOPWOUO Daniel	Professeur	Vice-Doyen / DPSAA
4	AGWARA ONDOH Moïse	Maître de Conférences	<i>Insp Génér. MINPMEA</i>
5	AVOM Jérôme	Maître de Conférences	<i>Directeur au IAI Gabon</i>

6	BABALE née DJAM DOUDOU	Maître de Conférences	<i>Chargée mission P.R.</i>
7	DJOUFAC WOUMFO Emmanuel	Maître de Conférences	En poste
8	ELIMBI Antoine	Maître de Conférences	En poste
9	GHOGOMU Paul MINGO	Maître de Conférences	<i>Directeur Cabinet PM</i>
10	KETCHA MBADCAM Joseph	Maître de Conférences	Chef de Département
11	LAMINSI Samuel	Maître de Conférences	En poste
12	MELO née CHINJE Uphie F.	Maître de Conférences	<i>Directeur Mipromalo</i>
13	NANSEU Charles Péguy	Maître de Conférences	En poste
14	NENWA Justin	Maître de Conférences	En poste
15	NDIFON Peter TEKE	Maître de Conférences	<i>IS1 MINRESI</i>
16	NGOMO Horace MANGA	Maître de Conférences	<i>S.G. MINESUP</i>
17	YOUNANG Elie	Maître de Conférences	En poste
18	BAIZOUMI ZOUA	Chargé de Cours	<i>Chef Cellule MINTOUR</i>
19	EMADACK Alphonse	Chargé de Cours	En poste
20	GWET Simon – Pierre	Chargé de Cours	En poste
21	KEUMEGNE MBOUGUEM Jean Claude	Chargé de Cours	En poste
22	KONG SAKEO	Chargé de Cours	C. M. Au P. M.
23	NDIKONTAR Maurice KOR	Chargé de Cours	<i>Vice-Doyen/Ubda</i>
24	NJIOMOU Chantale épse DJANGANG	Chargé de Cours	En poste
25	NJOYA Dayirou	Chargé de Cours	En poste
26	SIGNING Pierre	Chargé de Cours	En poste
27	ACAYANKA Elie	Assistant	En poste
28	BELIBI BELIBI Placide Désiré	Assistant	En poste
29	CHEUMANI YONA Arnaud	Assistant	En poste
30	KAMGANG YOUNBI Georges	Assistant	En poste
31	NDI Julius NSAMI	Assistant	En poste
32	NYAMEN Linda Dyorisse	Assistant	En poste
33	PABOUDAM GBAMBIE Awaou	Assistant	En poste
34	TCHAKOUTE KOUAMO Hervé	Assistant	En poste

5-DEPARTEMENT DE CHIMIE ORGANIQUE (C.O.) (37)

1	DONGO Etienne	Professeur	En poste
2	FON KIMBU Samuel	Professeur	En poste
3	GHOGOMU TIH ROBERT RALPH	Professeur	En poste
4	MBAFOR Joseph	Professeur	En poste
5	NGADJUI TCHALEU B.	Professeur	<i>Chef de dépt FMBS</i>
6	NGOUELA Silvère Augustin	Professeur	En poste
7	NKENGFAK Augustin Ephraïm	Professeur	Chef de Département
8	NYASSE Barthélemy	Professeur	<i>Chef Cellule MINESUP</i>
9	PEGNYEMB Dieudonné Emmanuel	Professeur	<i>Chef Cellule MINESUP</i>
10	TSAMO Etienne	Professeur	En poste
11	WANDJI Jean	Professeur	En poste
12	FOLEFOC Gabriel NGOSONG	Maître de Conférences	<i>VD/UB</i>
13	KAPNANG Henriette	Maître de Conférences	En poste
14	KOUAM Jacques	Maître de Conférences	En poste
15	NOUNGOUE TCHAMO Diderot	Maître de Conférences	En poste
16	TCHOUANKEU Jean-Claude	Maître de Conférences	<i>Chef Service Rect. UYI</i>
17	YANKEP Emmanuel	Maître de Conférences	En poste

18	Alex de Théodore ATCHADE	Chargé de Cours	En poste
19	BISSECK Paulette	Chargé de Cours	En poste
20	EYONG Kenneth OBEN	Chargé de Cours	En poste
21	KEUMEDJIO Félix	Chargé de Cours	En poste
22	KEUMOGNE Marguerite	Chargé de Cours	En poste
23	MBAZOA née DJAMA Céline	Chargé de Cours	En poste
24	MKOUNGA Pierre	Chargé de Cours	En poste
25	NGO MBING Joséphine	Chargé de Cours	En poste
26	NGONO BIKOBO Dominique Serge	Chargé de Cours	En poste
27	TABOPDA KUATE Turibio	Chargé de Cours	En poste
28	TAGATSING FOTSING Maurice	Chargé de Cours	En poste
29	TIH née NGO BILONG E. Anastasie	Chargé de Cours	En poste
30	ZONDENDEGOUMBA Ernestine	Chargé de Cours	En poste
31	AMBASSA Pantaleon	Assistant	En poste
32	FOTSO WABO Ghislain	Assistant	En poste
33	KAMTO Eutrophe Ledoux	Assistant	En poste
34	NGINTEDO Dominique	Assistant	En poste
35	NGOMO Orléans	Assistant	En poste
36	NOTE LOUGBOT Olivier	Assistant	En poste
37	OUAHOUE WACHE Blandine Marlyse	Assistant	En poste

6-DEPARTEMENT D'INFORMATIQUE (IN) (26)

1	TCHUENTE Maurice	Professeur	<i>PCA UB</i>
2	ATSA ETOUNDI Roger	Maître de Conférences	<i>Chef Division MINFOPRA</i>
3	FOTSO Pauline Laure	Maître de Conférences	<i>Vice-Recteur Uds</i>
4	FOUDA NDJODO Marcel	Maître de Conférences	<i>IA4 MINESUP/Chef Dpt ENS</i>
5	NDOUNDAM René	Maître de Conférences	En poste
6	CHEDOM FOTSO Donatien	Chargé de Cours	En poste
7	LOUKA Basile	Chargé de Cours	Chef de Département
8	MELATAGIA YONTA Paulin	Chargé de Cours	En poste
9	TINDO Gilbert	Chargé de Cours	En poste
10	TSOPZE Norbert	Chargé de Cours	En poste
11	WAKU KOUAMOU Jules	Chargé de Cours	En poste
12	ABESSOLO ALO'O Gislain	Assistant	En poste
13	BAYEM Jacques Narcisse	Assistant	En poste
14	DJOUWE MEFFEJA Merline Flore	Assistant	En poste
15	EBELE Serge	Assistant	En poste
16	HAMZA Adamou	Assistant	En poste
17	KAMDEM KENGNE Christiane	Assistant	En poste
18	KAMGUEU Patrick Olivier	Assistant	En poste
19	KENFACK DONGMO Clauvice Viliane	Assistant	En poste
20	KOMGUEM Rodrigue	Assistant	En poste
21	KOUOKAM KOUOKAM Etienne Appolin	Assistant	En poste
22	MEYEMDOU Nadège Sylvianne	Assistant	En poste
23	MONTHÉ DJIADEU Valéry Martial	Assistant	En poste
24	MOTO MPONG Serge Alain	Assistant	En poste
25	OMEKONG AZANZI Fidel	Assistant	En poste
26	TAPAMO KENFACK Hyppolite	Assistant	En poste

7-DEPARTEMENT DE MATHEMATIQUES (MA) (39)

1	BEKOLLE David	Professeur	<i>Vice-Recteur UN</i>
2	BITJONG NDOMBOL	Professeur	<i>DIPD UY II</i>
3	DOSSA COSSY Marcel	Professeur	En poste
4	NGUETSENG Gabriel	Professeur	<i>Chef du CUTI UYI</i>
5	NOUTCHEGUEME Norbert	Professeur	En poste
6	TONGA Marcel	Maître de Conférences	En poste
7	WAMON François	Maître de Conférences	Chef de Département
8	AYISSI Raoult Domingo	Chargé de Cours	En poste
9	BINZOULI Etienne Jean-Jacques	Chargé de Cours	En poste
10	EMVUDU WONO Yves S.	Chargé de Cours	<i>Chef Cellule. MINESUP</i>
11	FOMEKONG Christophe	Chargé de Cours	En poste
12	KIANPI Maurice	Chargé de Cours	En poste
13	KIKI Maxime Armand	Chargé de Cours	En poste
14	MBAKOP Guy Merlin	Chargé de Cours	En poste
15	MBANG Joseph	Chargé de Cours	En poste
16	MBIANDA Gilbert	Chargé de Cours	En poste
17	MEWOLI Boulchard	Chargé de Cours	En poste
18	NDAKBO Victor	Chargé de Cours	En poste
19	NGUIMTSA Charles	Chargé de Cours	En poste
20	NKUIMI JUGNIA Célestin	Chargé de Cours	En poste
21	NOUNDJEU Pierre	Chargé de Cours	En poste
22	TCHANGANG Roger Duclos	Chargé de Cours	En poste
23	TCHAPNDA NJABO Sophonie Blaise	Chargé de Cours	En poste
24	TCHOUNDJA Edgar Landry	Chargé de Cours	En poste
25	TIAYA TSAGUE N. Anne- Marie	Chargé de Cours	En poste
26	ZAME Alfred	Chargé de Cours	En poste
27	AGHOUKENG JIOFACK Jean Gérard	Assistant	En poste
28	CHENDJOU Gilbert	Assistant	En poste
29	DJIADEU NGAHA Michel	Assistant	En poste
30	MBEHOU Mohamed	Assistant	En poste
31	MBIAKOP Hilaire George	Assistant	En poste
32	MENGUE MENGUE David Joe	Assistant	En poste
33	NGUEFACK Bertrand	Assistant	En poste
34	NKONLACK Socgnia Virginie	Assistant	En poste
35	NIMPA PEFOUKEU Romain	Assistant	En poste
36	POLA DOUNDOU Emmanuel	Assistant	En poste
37	TAKAM SOH Patrice	Assistant	En poste
38	TANG AHANDA Barnabé	Assistant	<i>Chef Serv. MINPLAMAT</i>
39	TETSADJIO TCHILEPECK Mesmin Erick	Assistant	En poste

8-DEPARTEMENT DE MICROBIOLOGIE (MB) (12)

1	ETOA François-Xavier	Professeur	Chef de Département, CT / PM
2	ESSIA NGANG Jean Justin	Maître de Conférences	En poste
3	NWAGA Dieudonné M.	Maître de Conférences	En poste
4	BODA Maurice	Chargé de Cours	En poste
5	BOYOMO ONANA	Chargé de Cours	En poste
6	ENO Anna Arey	Chargé de Cours	En poste

7	NYEGUE Maximilienne Ascension	Chargé de Cours	En poste
8	RIWOM Sara Honorine	Chargé de Cours	En poste
9	SADO KAMDEM Sylvain Leroy	Chargé de Cours	En poste
10	BOUGNOM Blaise Pascal	Assistant	En poste
11	NJIKI BIKOÏ Jacky	Assistant	En poste
12	TCHIKOUA Roger	Assistant	En poste
9-DEPARTEMENT DE PHYSIQUE (PH) (39)			
1	KOFANE Timoléon Crépin	Professeur	Chef de Département
2	NJOMO Donatien	Professeur	En poste
3	WOAFO Paul	Professeur	En poste
4	ESSIMBI ZOBO Bernard	Maître de Conférences	En poste
5	NDJAKA Jean Marie Bienvenu	Maître de Conférences	En poste
6	NOUAYOU Robert	Maître de Conférences	En poste
7	OUMAROU BOUBA	Maître de Conférences	Recteur UY II
8	PEMHA Elkana	Maître de Conférences	En poste
9	TABOD Charles TABOD	Maître de Conférences	<i>Doyen/Ubda</i>
10	TCHAWOUA Clément	Maître de Conférences	En poste
11	ZEKENG Serge Sylvain	Maître de Conférences	En poste
12	BEN- BOLIE Germain Hubert	Chargé de cours	En poste
13	BIYA MOTTO Frédéric	Chargé de cours	<i>Dir.Gén. B. MEKIM</i>
14	DJUIDJE KENMOE Gemaine épouse ALOYEM KAZE	Chargé de Cours	En poste
15	EKOBENA FOU DA Henri Paul	Chargé de Cours	<i>Chef Dépt UN</i>
16	FEWO Serge Ibraïd	Chargé de Cours	En poste
17	FOUEDJIO David	Chargé de Cours	En Poste
18	HONA Jacques	Chargé de Cours	En poste
19	MBANE BIOUELE	Chargé de Cours	En poste
20	MBONO SAMBA Yves Christian U.	Chargé de Cours	<i>Vice-Doyen / Uds</i>
21	NJANDJOCK NOUCK Philippe	Chargé de Cours	<i>Chef Serv. MINRESI</i>
22	NANA NBENDJO Blaise	Chargé de Cours	En poste
23	NDOP Joseph	Chargé de Cours	En poste
24	OBOUNOU Marcel	Chargé de Cours	En poste
25	SAIDOU	Chargé de Cours	En poste
26	SIEWE SIEWE Martin	Chargé de Cours	En poste
27	SIMO Elie	Chargé de Cours	En poste
28	TABI Conrad Bertrand	Chargé de Cours	En poste
29	TCHOFFO Fidèle	Chargé de Cours	En poste
30	WAKATA née BEYA Annie	Chargé de Cours	<i>Chef Serv. MINESUP</i>
31	WOULACHE Rosalie Laure	Chargé de Cours	En poste
32	ABDOURAHIMI	Assistant	En Poste
33	BODO Bernard	Assistant	En poste
34	CHAMANI Roméo	Assistant	En Poste
35	EDONGUE HERVAIS	Assistant	En poste
36	ENYEGUE A NYAM Françoise épouse BELINGA	Assistant	En Poste
37	EYEBE FOU DA Jean Sire	Assistant	En poste
38	MBINACK Clément	Assistant	En Poste
39	VONDOU DERBETINI Appolinaire	Assistant	En Poste

10- DEPARTEMENT DE SCIENCES DE LA TERRE (S.T.) (43)

1	BILONG PAUL	Professeur	Doyen /Chef de Département
2	NZENTI Jean-Paul	Professeur	En poste
3	BITOM Dieudonné Lucien	Maître de Conférences	<i>Doyen / UN</i>
4	FOUATEU Rose épouse YONGUE	Maître de Conférences	En poste
5	KAMGANG Pierre	Maître de Conférences	En poste
6	MEDJO EKO Robert	Maître de Conférences	<i>D.I.P.D. UYI</i>
7	MVONDO ONDOA Joseph	Maître de Conférences	En poste
8	NDAM NGOUPAYOU Jules-Remy	Maître de Conférences	En poste
9	NDJIGUI Paul-Désiré	Maître de Conférences	En poste
10	NGOS III Simon	Maître de Conférences	<i>D.A.A.C./UM</i>
11	NKOUMBOU Charles	Maître de Conférences	En poste
12	TEM DJIM Robert	Maître de Conférences	En poste
13	ABOSSOLO née ANGUE Monique	Chargé de Cours	Chef DAASR
14	BEKOA Etienne	Chargé de Cours	En poste
15	BISSO Dieudonné	Chargé de Cours	<i>Directeur Projet Barage Memve'ele</i>
16	EKOMANE Emile	Chargé de Cours	En poste
17	ESSONO Jean	Chargé de Cours	<i>C.E.A. MINIMDT</i>
18	GHOGOMU Richard TANWI	Chargé de Cours	En poste
19	LAMILEN BILLA Daniel	Chargé de Cours	En poste
20	LIENOU Gaston	Chargé de Cours	En poste
21	MINYEM Dieudonné	Chargé de Cours	En poste
22	MOUAFO Lucas	Chargé de Cours	En poste
23	MOUNDI Amidou	Chargé de Cours	<i>Inspecteur 1 MINIMDT</i>
24	NGO BIDJECK Louise Marie	Chargé de Cours	En poste
25	NGUEUTCHOUA Gabriel	Chargé de Cours	En poste
26	NJILAH Isaac KONFOR	Chargé de Cours	En poste
27	NJOM Bernard de Lattre	Chargé de Cours	En poste
28	NYECK Bruno	Chargé de Cours	En poste
29	ONANA Vincent	Chargé de Cours	<i>C. S. MINIMDT</i>
30	TCHAKOUNTE Jacqueline ép. NUMBEM	Chargé de cours	En poste
31	TCHOUANKOUE Jean-Pierre	Chargé de Cours	En poste
32	YENE ATANGANA Joseph Q.	Chargé de Cours	<i>Chef Div. MINFOF</i>
33	ANABA ONANA Achille Basile	Assistant	<i>En Poste</i>
34	GANNO Sylvestre	Assistant	<i>En poste</i>
35	MBIDA YEM	Assistant	<i>En poste</i>
36	METANG Victor	Assistant	<i>En poste</i>
37	NGO BELNOUN Rose Noël	Assistant	En poste
38	NOMO NEGUE Emmanuel	Assistant	En poste
39	TCHAPTCHET TCHATO De Pesquidoux I	Assistant	En poste
40	TEHNA Nathanaël	Assistant	En poste
41	TEMGA Jean Pierre	Assistant	En poste
42	ZO'O ZAME Philémon	Assistant	<i>S.G. MINTP</i>

Répartition chiffrée des enseignants permanents par Département (28 Mai 2013)

Département	Nombre d'enseignants				
	Pr	MC	CC	ASS	Total
BC	2 (0)	6 (1)	16 (11)	16 (7)	40 (20)
BPA	7 (0)	6 (0)	14 (7)	20 (5)	47 (13)
BPV	1 (0)	6 (0)	11 (3)	8 (5)	26 (8)
C.I.	3 (0)	14 (2)	9 (1)	8 (2)	34 (5)
C.O.	11 (0)	6 (1)	13 (6)	7 (1)	37 (8)
IN	1 (0)	4 (1)	6 (0)	15 (4)	26 (5)
MA	5 (0)	2 (0)	19 (1)	13 (1)	39 (2)
MB	1 (0)	2 (0)	6 (3)	3 (0)	12 (3)
PH	3 (0)	8 (0)	19 (3)	9 (1)	39 (4)
ST	2 (0)	10 (1)	20 (3)	10 (1)	42 (5)
Total	37 (0)	64 (6)	133 (38)	109 (28)	343 (72)

Soit un total de : 343 (71) dont

- Professeurs 37 (0)
- Maîtres de Conférences 64 (6)
- Chargés de Cours 133 (38)
- Assistants 109 (28)

() = Nombre de femmes.

Le Doyen de la Faculté des Sciences

Pr. BILONG Paul

DEDICACE

Je dédie ce travail

A la mémoire de mon feu père KOUAMO EMMANUEL.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de Physico-chimie des Matériaux Minéraux, Département de Chimie Inorganique de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I. Ceci est une contribution à la valorisation des ressources naturelles Camerounaises. Il a été mené grâce à l'aide de très nombreuses personnes que je voudrais ici remercier.

Je remercie premièrement le Seigneur Jésus Christ pour l'attention qu'il n'a cessé de porter à mon égard.

Mes remerciements sont adressés en second lieu:

- au Professeur Daniel NJOPWOUO pour m'avoir accueilli dans le Laboratoire et pour avoir été toujours disponible à m'offrir de nombreux conseils. Son soutien, sa confiance et son énorme patience durant ces années ont permis la réalisation de ce travail ;
- au Docteur Antoine ELIMBI, Maître de Conférences pour la qualité de son encadrement, sa disponibilité, les longues discussions constructives, son ouverture et son encouragement durant la réalisation de ce travail ;
- au Professeur Emmanuel NGAMENI pour les multiples conseils et encouragements ;
- aux Professeurs Charles NANSEU et Mesmin TCHINDJANG pour les multiples conseils ;
- au Docteur Elie KAMSEU pour son aide en analyses : DRX, MEB, Analyses chimiques ;
- au Docteur Jean Aimé MBEY et M. Jacques Richard MACHE pour leur aide en analyse granulométrique et la surface spécifique ;
- aux Professeurs Daniel NJOPWOUO, Thomas TAMO TATIETSE, Uphie MELO CHINJE F., Richard KAMGA, Antoine ELIMBI et Joseph KETCHA MBADCAM pour avoir accepté de juger ce travail ;
- à tous les enseignants du Département de Chimie Inorganique, pour leurs conseils et encouragements ;
- à tous mes aînés du laboratoire, Dr FOTIO, Dr NJOYA, Dr Djangang, M. BANENZOUÉ, pour leurs conseils et encouragements ;
- à mes cadets du laboratoire, MM. KENNE, SOVI, EBONGUE, TCHADJIE, KENGNE, DJOBO, PUEPI, TIFFO, KAZE, DJON LI, SOULEMANOU, DOUWE, Mlles NJEUMEN et TCHAMO, pour leurs encouragements ;
- à ma grand-mère maman NONO EMILIENNE, mes oncles TOUKAM EMMANUEL et NGANSOP CHRISTOPHE, pour leurs soutiens et encouragements ;
- à mon grand frère KOUONANG KOUAMO GEORGES, ma tante PEPANG DESIREE pour leurs soutiens et encouragements ;
- à mes frères et sœurs ADELAIDE, PATRICIA, SERGE, ARNAULT et ROLAND, pour leurs soutiens et encouragements ;
- à ma mère Maman CHIMI KOUAMO et à ma fiancée WANDJI KEPSU NICOLLETA LUCRECE MARIE, pour leurs soutiens et encouragements.

SOMMAIRE

LISTE DES ABREVIATIONS	xv
LISTE DES TABLEAUX	xvi
LISTE DES FIGURES	xvii
RESUME.....	xx
ABSTRACT	xxii
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTERATURE.....	4
I-1- Ciments Portland.....	4
I-1-1- Définition.....	4
I-1-2- Principaux constituants.....	4
I-1-3- Principe de fabrication.....	4
I-1-4- Principales catégories de ciments Portland	6
I-1-5- Pâte de ciment Portland	7
I-2- Géopolymères	8
I-2-1-Définition.....	8
I-2-2- Historique de la technologie des géopolymères.....	8
I-2-3- Terminologie et structure chimique des géopolymères.....	10
I-2-4- Chimie des géopolymères.....	12
I-2-5- Elaboration de ciments géopolymères.....	15
I-2-6- Méthodes de caractérisation des matières premières et des pâtes de ciments géopolymères.....	21
I-2-7- Propriétés des géopolymères.....	30
I-2-8- Facteurs affectant les propriétés des matériaux géopolymères.....	30
I-2-9- Utilisations des matériaux géopolymères.....	32
I-3- Comparaisons entre ciments Portland et ciments géopolymères.....	33
CHAPITRE II : MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES	35
II-1- Matériaux et solutions alcalines.....	35
II-1-1- Scories volcaniques.....	35
II-1-2-Metakaolin et alumine.....	37

II-1-3- Solutions alcalines.....	39
II-2- Méthodes expérimentales.....	39
II-2-1- Formulations pour ciments géopolymères.....	39
II-2-2- Caractérisation des matériaux aluminosilicates.....	43
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION.....	51
III-1- Caractérisation des matières premières utilisées.....	51
III-1-1- Granulométrie et surface spécifique.....	51
III-1-2-Analyses chimiques.....	54
III-1-3-Diffractométrie des rayons X.....	55
III-1-4-Spectrométrie Infrarouge à transformé de Fourier des scories volcaniques étudiées.....	60
III-1-5- Taux d'amorphe.....	63
III-2- Aspects des éprouvettes	64
III-3- Caractérisation des ciments géopolymères à base de scories volcaniques.....	65
III-3-1- Diffractométrie des rayons X.....	65
III-3-2- Spectrométrie Infrarouge à Transformé de Fourier.....	71
III-3-3- Microstructure.....	76
III-3-4- Temps de début de prise et retrait linéaire	78
III-3-5- Résistance à la compression.....	82
III-3-6- Conclusion.....	84
III-4- Caractérisation de ciments géopolymères à base de mélanges scories volcaniques- metakaolinite.....	85
III-4-1- Diffractométrie des rayons X.....	85
III-4-2- Spectrométrie Infrarouge à Transformé de Fourier	89
III-4-3- Microstructure.....	95
III-4-4- Temps de début de prise et retrait linéaire	97
III-4-5- Résistance à la compression.....	101

III-4-6- Conclusion.....	103
III-5- Analyse comparative entre caractéristiques des ciments géopolymères à base de mélanges de scories volcaniques-alumine et métakaolin-alumine.....	104
III-5-1- Diffractométrie des rayons X.....	104
III-5-2- Spectrométrie Infrarouge à Transformé de Fourier	106
III-5-3- Résistance à la compression	109
III-5-4- Microstructure.....	111
III-5-5- Conclusion.....	114
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	115
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	117
LISTE DES PUBLICATIONS ISSUES DES TRAVAUX DE THESE.....	129
ANNEXE 1 :Temps de début de prise et résistance à la compression des géopolymères à base de scories volcaniques.....	130
ANNEXE 2 : Retrait linéaire des géopolymères à base de scories volcaniques.....	131
ANNEXE 3 : Temps de début de prise et retrait linéaire des géopolymères à base des mélanges scories volcaniques-métakaolin.....	132
ANNEXE 4 : Résistance à la compression des géopolymères à base des mélanges scories volcaniques - métakaolin.....	135
ANNEXE 5 : Résistance à la compression des géopolymères à base du metakaolin, des scories volcaniques et des mélanges métakaolin-alumine et scories volcaniques-alumine.....	136
ANNEXE 6 : Tirés-a-part des publications.....	137

LISTE DES ABREVIATIONS

- CPA : Ciment Portland Artificiel
- CPJ : Ciment Portland Composé
- CHF : Ciment de Haut Fourneau
- CLK : Ciment de Laitier à la Chaux
- HP : Haute Performance
- CP : Ciment Prompt
- CIMENCAM : Les Cimenteries du Cameroun
- PVA : Fibres d'Alcool Polyvinylique
- PS : Poly(sialate)
- PSS : Poly(sialate-siloxo)
- PSDS : Poly(sialate-disiloxo)
- CSH : Calcium Silicate Hydrate
- BET : Brunauer-Emmett-Teller
- MPa : Méga pascal
- ASTM : American Society for Testing and Materials
- PDF: Powder Diffraction File
- ICDD: International Centre for Diffraction Data
- JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standards
- ATR: Attenuated Total Reflectance
- MEB: Microscopie Electronique à Balayage
- EDS : Energy Dispersive Spectroscopy
- WDS : Wavelength Dispersive Spectroscopy
- DSC : Differential Scanning Calorimetry
- MIP : Porosimétrie à Intrusion de Mercure
- BCEOM : Bureau Central d'Etudes pour les Equipements d'Outre-Mer
- SECAD : Société d'Exploitation des Carrières des Scories Volcaniques de Djoungo
- ICP-AES : Inductive Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry
- GP: Géopolymères
- R: Rapport massique $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 / \text{NaOH}$

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I : Classification des structures poly(sialates) et leurs applications.....	33
Tableau II : Compositions massiques des différentes formulations.....	43
Tableau III : Caractéristiques granulométriques des matériaux étudiés.....	51
Tableau IV : Surfaces spécifiques des scories volcaniques et de la métakaolinite.....	53
Tableau V : Composition chimique des matériaux aluminosilicates (PF : Perte au feu).....	55
Tableau VI : Temps de début de prise (min) des géopolymères à base de Z_G	130
Tableau VII : Résistance à la compression (MPa) des géopolymères à base de Z_G	130
Tableau VIII : Résistance à la compression (MPa) des géopolymères à base de Z_D	130
Tableau XIX : Retrait linéaire (%) des géopolymères Z_{G8} avec les différents rapports $R = Na_2O.SiO_2/NaOH$	131
Tableau X : Retrait linéaire (%) des géopolymères (Z_{G10}) avec les différents rapports $R = Na_2O.SiO_2/NaOH$	131
Tableau XI : Retrait linéaire (%) des géopolymères (Z_{G12}) avec les différents rapports $R = Na_2O.SiO_2/NaOH$	131
Tableau XII : Temps de début de prise (min) des géopolymères obtenus à partir des mélanges Z_G -MK.....	132
Tableau XIII : Temps de début de prise (min) des géopolymères obtenus à partir des mélanges Z_D - MK.....	132
Tableau XIX : Retrait linéaire (%) du géopolymères obtenus à partir des mélanges Z_G -MK. $R_{10} = 1,6$; $R = Na_2O.SiO_2/NaOH, (NaOH 10M)$	132
Tableau XV : Retrait linéaire (%) des géopolymères obtenus à partir des mélanges Z_G -MK. $R_{10} = 2,4$; $R = Na_2O.SiO_2/NaOH, (NaOH 10M)$	133
Tableau XVI : Retrait linéaire (%) des géopolymères obtenus à partir des mélanges Z_G -MK. $R_{12} = 1,6$; $R = Na_2O.SiO_2/NaOH, (NaOH 12M)$	133
Tableau XVII : Retrait linéaire (%) des géopolymères obtenus à partir des mélanges Z_G -MK. $R_{12} = 2,4$; $R = Na_2O.SiO_2/NaOH, (NaOH 12M)$	133
Tableau XVIII : Retrait linéaire (%) des géopolymères obtenus à partir des mélanges Z_D -MK. $R_{10} = 1,6$; $R = Na_2O.SiO_2/NaOH, (NaOH 10M)$	134
Tableau XIX : Retrait linéaire (%) des géopolymères obtenus à partir des mélanges Z_D -MK. $R_{10} = 2,4$; $R = Na_2O.SiO_2/NaOH, (NaOH 10M)$	134
Tableau XX : Retrait linéaire (%) des géopolymères obtenus à partir des mélanges Z_D -MK. $R_{12} = 1,6$; $R = Na_2O.SiO_2/NaOH, (NaOH 12M)$	134
Tableau XXI : Retrait linéaire (%) des géopolymères à base des mélanges Z_D -MK. $R_{12} = 2,4$; $R = Na_2O.SiO_2/NaOH, (NaOH 12M)$	135
Tableau XXII : Résistance à la compression (MPa) des géopolymères à base des mélanges scories volcaniques – metakaolin.....	135
Tableau XXIII : Résistance à la compression (MPa) des géopolymères à base des mélanges scorie volcanique-alumine et metakaolin-alumine.....	136

LISTE DES FIGURES

Figure 1. Schéma du procédé de fabrication du ciment Portland.....	5
Figure 2 : Tétraèdre AlO_4 et SiO_4	10
Figure 3 : Géopolymère poly(sialate-siloxo) résultant d'une géosynthèse.....	11
Figure 4 : Classes des différents géopolymères en fonction du rapport molaire Si/Al.....	11
Figure 5 : Structure des géopolymères.....	12
Figure 6. Schéma de la diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires.....	23
Figure 7 : Structure granuleuse du ciment Portland et de la structure du ciment géopolymère.....	34
Figure 8 : Vue partielle du gisement de Djoungo	38
Figure 9 : Vue partielle du gisement de Galim	38
Figure 10 : Etape d'élaboration des pâtes de ciments géopolymères.....	40
Figure 11 : Eprouvettes de pâtes géopolymères obtenues à partir de Z_D (a) et Z_G (b) après démoulage.....	41
Figure 12 : Eprouvettes de pâtes à base de Z_D avec 5 % (a) et 25 % (b) de MK après démoulage	42
Figure 13 : Appareil de Vicat.....	46
Figure 14 : Mesure du retrait linéaire d'une éprouvette cylindrique.....	47
Figure 15 : Dispositif expérimental de l'essai de compression.....	48
Figure 16 : Distribution granulométrique des scories volcaniques (Z_D).....	52
Figure 17 : Distribution granulométrique des scories volcaniques (Z_G).....	52
Figure 18 : Distribution granulométrique du métakaolin (MK).....	53
Figure 19 : Diffractogrammes de rayons X des scories volcaniques Z_D et Z_G	58
Figure 20 : Diffractogrammes de rayons X du kaolin (MY'_3) et du métakaolin (MK).....	59
Figure 21 : Spectres infra rouge des scories volcaniques.....	62
Figure 22 : Spectres infra rouge du kaolin et du métakaolin (MY'_3 et MK).....	62
Figure 23 : Eprouvettes de pâtes à base de Z_D (a-d) et de Z_G (e).....	65
Figure 24 : Diffractogrammes de rayons X des géopolymères Z_{G8} (rapport massique solution de sodium silicate/sodium hydroxyde, $a = 0,8$; $b = 1,6$ et $c = 2,4$).....	67
Figure 25 : Diffractogrammes de rayons X des géopolymères Z_{G10} (rapport massique solution de sodium silicate/sodium hydroxyde, $a = 0,8$; $b = 1,6$ et $c = 2,4$).....	68
Figure 26 : Diffractogrammes de rayons X des géopolymères Z_{G12} (rapport massique solution de sodium silicate/sodium hydroxyde, $a = 0,8$; $b = 1,6$ et $c = 2,4$).....	69
Figure 27 : Diffractogrammes de rayons X des géopolymères Z_{D10} (rapport massique solution de sodium silicate/sodium hydroxyde, $a = 0,8$; $b = 1,6$ et $c = 2,4$).....	70
Figure 28: Diffractogrammes de rayons X des géopolymères Z_{D12} (rapport massique solution de sodium silicate/sodium hydroxyde, $a = 0,8$; $b = 1,6$ et $c = 2,4$).....	71

Figure 29: Spectres infra rouge des géopolymères Z_{G8} (rapport massique solution de sodium silicate/sodium hydroxyde, $a = 0,8$; $b = 1,6$ et $c = 2,4$).....	73
Figure 30 : Spectres infra rouge des géopolymères Z_{G10} (rapport massique solution de sodium silicate/sodium hydroxyde, $a = 0,8$; $b = 1,6$ et $c = 2,4$).....	74
Figure 31 : Spectres infra rouge des géopolymères Z_{G12} (rapport massique solution de sodium silicate/sodium hydroxyde, $a = 0,8$; $b = 1,6$ et $c = 2,4$).....	74
Figure 32 : Spectres infra rouge des géopolymères Z_{D10} (rapport massique solution de sodium silicate/sodium rapports, $a = 0,8$; $b = 1,6$ et $c = 2,4$).....	75
Figure 33 : Spectres infra rouge des géopolymères Z_{D12} (rapport massique solution de sodium silicate/sodium rapports, $a = 0,8$; $b = 1,6$ et $c = 2,4$).....	75
Figure 34: Micrographes des géopolymères à base de Z_D ($R = Na_2O.SiO_2 / NaOH$) $a' : 0,8- 10$ M ; $b' : 1,6-10$ M ; $c' : 2,4-10$ M ; $d' : 0,8- 12$ M ; $e' : 1,6-12$ M ; $f' : 2,4-12$ M.....	77
Figure 35 : Micrographes des géopolymères à base de Z_G ($R = Na_2O. SiO_2 / NaOH$) $a : 0,8- 8$ M ; $b : 1,6-8$ M ; $c : 2,4-8$ M ; $d : 0,8- 10$ M ; $e : 1,6-10$ M ; $f : 2,4- 10$ M ; $g : 0,8- 12$ M ; $h : 1,6-12$ M ; $i : 2,4-12$ M.....	78
Figure 36: Temps de début de prise des géopolymères à base de Z_G	79
Figure 37 : Retrait linéaire des géopolymères à base de Z_G (a) : Z_{G8} ; (b) : Z_{G10} ; (c) : Z_{G10} ($R = Na_2O.SiO_2 / NaOH$).....	82
Figure 38 : Résistance à la compression (MPa) des géopolymères Z_{G8} , Z_{G10} et Z_{G12}	83
Figure 39 : Résistance à la compression (MPa) des géopolymères Z_{D10} et Z_{D12}	84
Figure 40: Diffractogrammes de rayons X de Z_{G5} . a : GP à 10 M et $R = 1,6$; b : GP à 10 M et $R = 2,4$; c : GP à 12 M et $R = 1,6$; d : GP à 12 M et $R = 2,4$	86
Figure 41 : Diffractogrammes de rayons X de Z_{G25} . a : GP à 10 M et $R = 1,6$; b : GP à 10 M et $R = 2,4$; c : GP à 12 M et $R = 1,6$; d : GP à 12 M et $R = 2,4$	87
Figure 42 : Diffractogrammes de rayons X de Z_{D5} . a : GP à 10 M et $R = 1,6$; b : GP à 10 M et $R = 2,4$; c : GP à 12 M et $R = 1,6$; d : GP à 12 M et $R = 2,4$	88
Figure 43 : Diffractogrammes de rayons X de Z_{D25} . $a' : GP$ à 10 M et $R = 1,6$; $b' : GP$ à 10 M et $R = 2,4$; $c' : GP$ à 12 M et $R = 1,6$; $d' : GP$ à 12 M et $R = 2,4$	89
Figure 44: Spectre IR de Z_{G5} (a : GP à 10 M et $R = 1,6$; b : GP à 10 M et $R = 2,4$; c : GP à 12 M et $R = 1,6$; d : GP à 12 M et $R = 2,4$).....	91
Figure 45: Spectres IR de Z_{G25} (e : GP à 10 M et $R = 1,6$; f : GP à 10 M et $R = 2,4$; g : GP à 12 M et $R = 1,6$; h : GP à 12 M et $R = 2,4$).....	92
Figure 46: Spectres IR de Z_{D5} ($a' : GP$ à 10 M et $R = 1,6$; $b' : GP$ à 10 M et $R = 2,4$; $c' : GP$ à 12 M et $R = 1,6$; $d' : GP$ à 12 M et $R = 2,4$).....	93
Figure 47: Spectres IR de Z_{D25} ($e' : GP$ à 10 M et $R = 1,6$; $f' : GP$ à 10 M et $R = 2,4$; $g' : GP$ à 12 M et $R = 1,6$; $h' : GP$ à 12 M et $R = 2,4$).....	94

Figure 48 : Micrographes des géopolymères à base de Z_G . (a : Z_{G5} , 10 M 1,6 ; b : Z_{G25} , 10 M 1,6 ; c : Z_{G5} , 10 M 2,4; d : Z_{G25} , 10 M 2,4; e : Z_{G5} , 12 M 1,6 ; f : Z_{G25} , 12 M 1,6 ; g : Z_{G5} , 12 M 2,4 ; h : Z_{G25} , 12 M 2,4.....	96
Figure 49 : Micrographes des géopolymères à base de Z_D . (a' : Z_{D5} , 10 M 1,6 ; b' : Z_{D25} , 10 M 1,6 ; c' : Z_{D5} , 10 M 2,4; d' : Z_{D25} , 10 M 2,4; e' : Z_{D5} , 12 M 1,6 ; f' : Z_{D25} , 12 M 1,6 ; g' : Z_{D5} , 12 M 2,4 ; h' : Z_{D25} , 12 M 2,4.....	97
Figure 50 : Temps de début de prise des géopolymères à base des mélanges scories volcaniques – metakaolin. R10 = $Na_2O.SiO_2/ NaOH$ (NaOH 10M) ; R12 = $Na_2O.SiO_2/ NaOH$ (NaOH12M).....	99
Figure 51 : Retrait linéaire des géopolymères à base des mélanges Z_G -MK. R10 = $Na_2O.SiO_2/ NaOH$ (NaOH 10M) ; R12 = $Na_2O.SiO_2/ NaOH$ (NaOH 12M).....	100
Figure 52 : Retrait linéaire des géopolymères à base des mélanges Z_D -MK. R10 = $Na_2O.SiO_2/ NaOH$ (NaOH 10M) ; R12 = $Na_2O.SiO_2/ NaOH$ (NaOH 12M).....	101
Figure 53 : Résistance à la compression des géopolymères à base des mélanges scories volcaniques – métakaolin. R10 = $Na_2O.SiO_2/ NaOH$ (NaOH 10M) ; R12 = $Na_2O.SiO_2/ NaOH$ (NaOH 12M).....	103
Figure 54 : Diffractogrammes de rayons X des géopolymères (Mi).....	105
Figure 55 : Diffractogrammes de rayons X des géopolymères (Zi).....	106
Figure 56 : Spectres IR de MK et des géopolymères à base de MK.....	108
Figure 57 : Spectres IR de Z_G et des géopolymères à base de Z_G	109
Figure 58 : Résistance à la compression des géopolymères à base des mélanges MK-Al et Z_G -Al.....	111
Figure 59:Micrographes des géopolymères (Mi).....	113
Figure 60 : Micrographes des géopolymères (Zi).....	114

RESUME

Deux variétés de scories volcaniques dénommées respectivement Z_D (scories volcaniques provenant de Djoungo) et Z_G (scories volcaniques provenant de Galim) prélevées dans deux localités camerounaises ont été caractérisées (composition chimique, minéralogique, teneur en phase amorphe, distribution granulométrique et surface spécifique) puis utilisées comme matières premières aluminosilicates pour la synthèse de ciments géopolymères à la température ambiante du laboratoire (24 ± 3 °C). Les produits synthétisés ont été caractérisés par la détermination du temps de début de prise, le retrait linéaire, la résistance à la compression, la diffractométrie des rayons X, la spectrométrie infrarouge à transformé de Fourier et la microscopie électronique à balayage. La composition minéralogique, la teneur en phase amorphe, la distribution granulométrique, la surface spécifique des matières premières aluminosilicates et le rapport massique de la solution alcaline (silicate de sodium / solution aqueuse de soude) sont les paramètres essentiels qui influencent l'obtention des géopolymères aux caractéristiques intéressantes à la température ambiante (24 ± 3 °C). Les scories volcaniques (Z_D) ayant l'anhydrite dans leur composition minéralogique, une faible quantité de phase amorphe et une faible surface spécifique se caractérisent par des géopolymères ayant un temps de début de prise élevé (au moins 14 jours). Par ailleurs, la formation de l'étringite conduit aux produits gonflant et présentant des craquelures, ce qui aboutit à de faibles valeurs de résistance à la compression (7-19 MPa). Les scories volcaniques (Z_G) ayant une quantité importante de phase amorphe et une surface spécifique élevée, conduisent aux géopolymères qui ont un temps de début de prise compris entre 120 et 490 min et les résistances à la compression qui varient entre 7 et 50 MPa à la température ambiante.

Les propriétés des ciments géopolymères sont améliorées grâce à l'élaboration de coupures scories volcaniques-metakaolin (Z_D -MK et Z_G -MK). Pour les géopolymères dont les coupures résultent des formulations Z_D -MK, le temps de début de prise est compris entre 160 et 500 min alors qu'il varie entre 125 et 220 min pour Z_G -MK. La résistance à la compression subit une forte augmentation et est comprise entre 23 et 68 MPa pour les géopolymères Z_D -MK contre 39 et 64 MPa pour les géopolymères Z_G -MK à la température ambiante du laboratoire.

Une étude comparative des propriétés des géopolymères formulés à partir de mélanges metakaolin-alumine et scories volcaniques-alumine montre que le metakaolin est une bonne source de Al_2O_3 et SiO_2 , est très réactive en présence d'une solution alcaline et donne des

géopolymères aux caractéristiques plus intéressantes que les produits de synthèse obtenus à partir des seules scories volcaniques. Les propriétés des géopolymères qui utilisent les scories volcaniques comme matières premières aluminosilicates sont aussi améliorées par ajout d'alumine amorphe. Ce dernier adjuvant compense efficacement le déficit en oxyde d'aluminium dans les scories volcaniques. L'intervalle d'incorporation varie de 20 à 40 % d'adjuvant et correspond à une augmentation des résistances à la compression de 18,1 % (géopolymères à base de metakaolin-alumine) et de 32,4 % (géopolymères à base de scorie volcanique-alumine).

Mots clés : Scories volcaniques, metakaolin, alumine amorphe, géopolymères, température ambiante, résistance à la compression.

ABSTRACT

Two types of volcanic ashes referenced as Z_D (volcanic ashes from Djoungo) and Z_G (volcanic ashes from Galim) were collected from two Cameroonian localities. They were characterized (chemical and mineralogical compositions, amorphous phase content, particle size distribution and specific surface area) and used as raw materials for the synthesis of geopolymer cements at ambient temperature of laboratory (24 ± 3 °C). The synthesized products were characterized by determining their setting time, linear shrinkage and compressive strength, X-ray Diffraction, Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Scanning Electron Microscopy. The mineralogical composition, the amorphous phase content, the particle size distribution, the specific surface area of the volcanic ashes as well as the mass ratio of the alkaline solution (sodium silicate / sodium hydroxide) were the main parameters which influenced the synthesis of geopolymers with interesting characteristics at ambient temperature (24 ± 3 °C). The volcanic ashes (Z_D) whose mineralogical composition contained anhydrite, low amorphous phase content and low specific surface area led to long setting times. Moreover, its products swelled and presented cracks due to the formation of ettringite and these resulted in low compressive strengths (7 to 19 MPa). The volcanic ashes (Z_G) containing high amounts of amorphous phase and high specific surface area led geopolymers with setting times between 490 and 180 minutes and compressive strength between 7 and 50 MPa at ambient temperature of laboratory.

The properties of geopolymers were improved when elaborated with a mixture of volcanic ashes and metakaolin (Z_D -MK and Z_G -MK). For geopolymers obtained from Z_D -MK, the setting time was between 500 and 160 minutes while it was between 220 and 125 minutes for geopolymers obtained from Z_G -MK. The compressive strength greatly increased between 23 and 68 MPa and 39 and 64 MPa for geopolymers obtained from Z_G -MK and Z_D -MK respectively.

A comparative study of the properties of mixtures of metakaolin-alumina and volcanic ash-alumina based geopolymers shows that metakaolin is a good source of Al_2O_3 and SiO_2 and which highly reactive with alkaline solution and produces geopolymers with better characteristics compared to volcanic ash based-geopolymer. The properties of volcanic ash-based geopolymer were also improved when amorphous alumina was incorporated into the volcanic ash. This additive is used to compensate the deficiencies in Al_2O_3 content in the volcanic ash. Compare to when volcanic ash is used alone 20 to 40 % incorporation of this

additive corresponded to increases of the compressive strength by 18.1 % for metakaolin-alumina based-geopolymers and by 32.4 % for volcanic ash-based geopolymers.

Keywords: Volcanic ashes, metakaolin, amorphous alumina, geopolymers, ambient temperature, compressive strength.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La fabrication des liants hydrauliques ordinaires (ciment Portland) est consommatrice de quantités importantes d'énergie. En effet, pour produire une tonne de clinker, il faut environ 4200 KJ du fait des températures élevées pour la clinkérisation (1450-1500 °C). D'autre part, cette fabrication s'accompagne d'importantes émissions de CO₂, gaz à effet de serre (Davidovits, 1991).

Depuis quelques décennies, des études sont entreprises dans le but de développer des liants moins consommateurs d'énergie et plus adapté à l'environnement (Davidovits, 1994a). Dans ce cadre, des recherches sur de nouveaux liants pouvant être utilisés pour la construction et les travaux de génie civil sont à l'ordre du jour. Parmi ces nouveaux liants, des composés connus sous l'appellation de géopolymères ont vus le jour.

La géopolymérisation est une géosynthèse impliquant des aluminosilicates naturels ou synthétiques dans lesquels les oxydes de silicium et d'aluminium amorphes réagissent en milieu fortement basique pour former des édifices chimiquement et structuellement comparables à ceux de la roche naturelle (Davidovits, 1991). Ils constituent une classe de matériaux aluminosilicates amorphes ayant une structure tridimensionnelle. La synthèse des géopolymères consiste en une activation alcaline de matériaux aluminosilicates à la température ambiante ou légèrement élevée. Ils sont aujourd'hui des matériaux intéressants du fait de leur utilisation pour la construction, l'encapsulation de certains déchets toxiques, leurs propriétés mécaniques élevées, leur faible retrait, la faible émission de CO₂ au cours de leur synthèse, la résistance aux acides, etc. (Komnitas et Zaharaki, 2007 ; Duxson et al., 2007).

Les matières premières aluminosilicates couramment utilisées pour leur synthèse sont les cendres volantes, certains déchets industriels ou le metakaolin (Davidovits, 1994b ; Palomo et al., 1999a ; Bell et al., 2009 ; Temuujin et al., 2009 ; Muniz-Villarreal et al., 2011 ; Elimbi et al., 2011). Les scories volcaniques constituent un matériau dont le pourcentage en Al₂O₃ et SiO₂ peut permettre son utilisation pour la synthèse des géopolymères (Kamseu et al., 2009) et de plus en plus certains auteurs l'utilisent comme source d'aluminosilicate pour produire des géopolymères (Bondar et al., 2011a ; Lemougna et al., 2011). Toutefois, les scories volcaniques prises dans leur état naturel et expérimentées jusqu'ici n'ont pas permis d'obtenir des pâtes géopolymères atteignant une résistance à la compression supérieure à 25 MPa à une température d'expérimentation se situant entre 20 et 40 °C (Bondar et al., 2011b ; Lemougna et al., 2011), à cause de la composition de la matière première utilisée.

Le Cameroun a été affecté par un gigantesque accident tectonique qui le reliait à Sao-Tomé et qui se poursuivrait jusqu'au Tibesti (Meukam, 2004). Cet accident est bien observé par l'alignement d'une quarantaine de massifs qui se répartissent sur plus de 500 Km, depuis l'océan Atlantique jusqu'au Lac Tchad selon la direction Sud-Ouest et Nord-Est. Ces massifs se situent dans la partie Ouest du Cameroun, à sa frontière avec le Nigeria et sont jonchés à leur bas-fond par de nombreux dépôts de scories volcaniques comme ceux du Mont Cameroun, du Mont Manengouba, de la plaine de Tombel autour de Djoungo, de la plaine du Noun autour de Foumbot où l'on recense quatre carrières ouvertes, dans la région du Lac Nyos, du plateau de l'Adamaoua (Kamseu et al., 2009), du Mont Bamboutos, du Mont Galim, etc. Ces matériaux sont très peu utilisés et essentiellement comme ajout pour la fabrication du ciment Portland composé, le renforcement de certaines routes non bitumées ou comme agrégat pour la formulation des bétons. Le cas patent est le gisement de scories volcaniques de Djoungo qui est utilisé comme additif pour la production de ciment CPJ 35 par Les Cimenteries du Cameroun (CIMENCAM).

Les scories volcaniques ou pouzzolanes naturelles sont des fragments de magma vésiculaire de faible densité et sont projetés lors des explosions volcaniques. La possibilité d'utiliser ces matériaux en leur état naturel pour la synthèse de géopolymères à la température ambiante peut être d'un atout économique important pour les pays qui disposent en abondance de ces matériaux.

L'objet de cette étude consiste à élaborer et à caractériser à la température ambiante des formulations pour ciment géopolymères à base de scories volcaniques provenant de Djoungo et de Galim comme matières premières aluminosilicates. Cette thèse s'articule autour de trois chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à la revue de la littérature et aborde les différents et importants aspects sur les ciments Portland et géopolymères ;
- Le second chapitre présente les matières premières et les méthodes expérimentales utilisées ;
- Le troisième chapitre présente et discute les résultats obtenus et se décline en quatre parties :
 - La première partie est consacrée à la caractérisation des matières premières aluminosilicates ;
 - La deuxième partie aborde les propriétés des formulations de ciments géopolymères obtenus à partir de scories volcaniques de Djoungo et de Galim ;

- A la troisième partie, les résultats des essais sur des ciments géopolymères obtenus à partir de mélanges scories volcaniques-metakaolin sont présentés;

- La quatrième partie est consacrée à l'étude comparative des propriétés des géopolymères qui utilisent comme matière première aluminosilicate les mélanges metakaolin-alumine et scorie volcanique-alumine.

Une conclusion générale et les perspectives terminent cette étude.

CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTERATURE

CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTERATURE

I-1- Ciments Portland

I-1-1- Définition

Le ciment (du Latin *caementum*, c'est à dire pierre taillée) Portland est une matière pulvérulente formant avec de l'eau ou une solution saline une pâte plastique liante, capable d'agglomérer, en durcissant, des substances variées. C'est aussi une gangue hydraulique durcissant rapidement et atteignant en peu de jours son maximum de résistance (Delisle et Alou, 1978). Ce durcissement est dû à l'hydratation de certains composés minéraux, notamment les silicates et les aluminates de calcium (Dreux et Festa, 1998).

I-1-2- Principaux constituants

Le composé de base des ciments Portland est un mélange de silicates et d'aluminates de calcium résultant de la combinaison de la chaux (CaO) avec la silice (SiO_2), l'alumine (Al_2O_3) et l'oxyde de fer (Fe_2O_3). La chaux est apportée par les roches calcaires et l'alumine, la silice et l'oxyde de fer par les argiles (Dreux et Festa, 1998).

I-1-3- Principe de fabrication

La fabrication de ciment Portland comporte les trois opérations suivantes :

- préparation du cru ;
- cuisson ;
- broyage et conditionnement.

Il existe quatre méthodes de fabrication du ciment Portland qui dépendent essentiellement de la matière première (Dreux et Festa, 1998; Dupain, 2000) :

- fabrication par voie humide (la plus ancienne) ;
- fabrication par voie semi-humide (en partant de la voie humide) ;
- fabrication par voie sèche (la plus utilisée) ;
- fabrication par voie semi-sèche (en partant de la voie sèche).

Le principe de fabrication consiste à concasser et à homogénéiser le mélange de calcaire (80 %) et d'argile (20 %) extraits des carrières. Le produit obtenu est ensuite chauffé dans un four. Au début du chauffage, on provoque le départ d'eau de mouillage, puis celui de l'eau de constitution. Autour de 600 °C commence la décomposition du calcaire (CaCO_3) en

gaz carbonique (CO_2) et en chaux (CaO) et les oxydes se combinent en début de fusion pour former les silicates et les aluminates hydrauliques :

- le silicate tricalcique, $3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ noté C_3S représente 50 à 70 % du clinker ;
- le silicate bicalcique, $2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ noté C_2S (10 à 30 % du clinker) ;
- l'aluminate tricalcique, $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ noté C_3A (2 à 15 % du clinker) ;
- l'alumino-ferrite tétracalcique, $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ noté C_4AF (5 à 10 % du clinker)

(Delisle et Alou, 1978; Dreux et Festa, 1998).

Le mélange est porté à haute température (1400-1500 °C) dans un four rotatif et le produit obtenu, après refroidissement rapide (trempe) est le clinker qui est finalement broyé pour donner un ciment aux propriétés hydrauliques actives. Ce broyage s'effectue dans des broyeurs à boulets. Lors de cette étape, le gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$), 3 à 5 %, indispensable à la régulation de la prise du ciment est ajouté au clinker et l'on obtient le ciment Portland (Delisle et Alou, 1978 ; Dupain, 2000). Le procédé de fabrication est représenté par la figure 1.

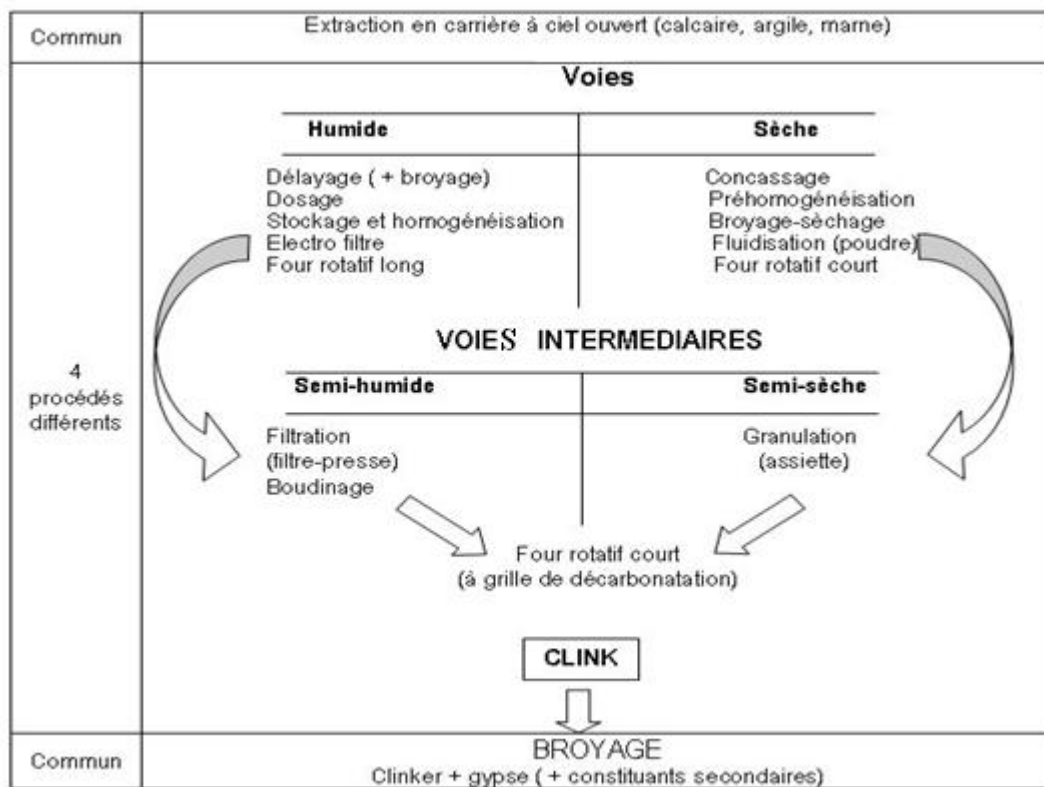


Figure 1 : Schéma du procédé de fabrication du ciment Portland (Dreux et Festa, 1998).

Lors du broyage, on pourra associer au clinker d'autres constituants qui peuvent modifier les propriétés du ciment grâce à leurs caractéristiques chimiques et physiques. Dans la mesure où ils sont des sous produits d'autres industries, ils contribuent ainsi à baisser le prix de revient du matériau obtenu. Ces constituants sont (Dupain, 2000) :

- le laitier granulé de haut fourneau. C'est le sous-produit de l'industrie métallurgique ayant des propriétés hydrauliques. Il est obtenu par refroidissement rapide (trempe) de certaines scories fondues provenant de la fusion du minerai de fer dans un haut fourneau ;

- les pouzzolanes naturelles. Ce sont des substances d'origine volcanique ou des roches sédimentaires ayant une composition appropriée ;

- les cendres volantes. Elles proviennent du dépoussiérage des gaz de combustion des centrales thermiques alimentées au charbon ;

- les schistes calcinés. Ce sont des schistes que l'on porte à une température d'environ 800 °C dans un four. Finement broyés, ils présentent de fortes propriétés hydrauliques et pouzzolaniques ;

- les fumées de silice. Ce sont des sous-produits de l'industrie du silicium et de ses alliages. Elles présentent des propriétés pouzzolaniques ;

- les fillers. Ce sont des constituants secondaires des ciments, c'est-à-dire qu'ils ne peuvent jamais excéder 5 % en masse dans la composition du ciment. Ce sont des matières minérales, naturelles ou artificielles qui agissent par leur granulométrie sur les propriétés physiques des liants hydrauliques (maniabilité, pouvoir de rétention d'eau).

I-1-4- Principales catégories de ciments Portland

Les ciments Portland peuvent être classés en fonction de leur composition et de leur résistance à la compression.

*** Classification en fonction de leur composition**

On distingue principalement (Dupain, 2000) :

- les ciments CPA (Ciments Portland Artificiels);
- les ciments CPJ (Ciments Portland Composés) qui contiennent au moins 65 % de clinker, ils sont les plus utilisés ;

- les ciments CHF (Ciments de Hauts Fourneaux) qui contiennent entre 60 à 75 % de laitier de hauts fourneaux ;

- les ciments CLK (Ciments de Laitier au Clinker) qui contiennent 80 % de laitier de haut fourneau ;

- les ciments CLX (Ciment de Laitier à la Chaux) ;

- les ciments prompts (CP).

*** Classification en fonction de leur résistance à la compression**

Il existe quatre classes majeures (Melo et Billong., 2004) :

- les ciments de classe 35, de la norme française NF-P-15-301. Ils sont utilisés en maçonnerie légère et ne supportent pas de trop fortes contraintes. Au Cameroun, ils sont produits par CIMENCAM (Les Cimenteries du Cameroun) et ils contiennent 65 % de clinker, 30 % de scorie volcanique et 5 % de gypse ;

- les ciments de classe 45, de la norme NF-P-15-301, ils sont utilisés dans des constructions en béton armé pour réaliser des structures de bâtiments. Dans les sociétés de Cimenteries du Cameroun (CIMENCAM), ils sont constitués de particules inférieures à 100 µm et sont composés de 95 % de clinker et 5 % de gypse ;

- les ciments de classe 55 et HP (Haute Performance) qui sont principalement utilisés pour de gros travaux de génie civil et pour des pièces en béton devant supporter de très fortes contraintes (Dupain, 2000) ;

- les ciments de classe 42,5 de marque Double Hills, ils sont utilisés dans les BTP (Béton très haute Performance) au Cameroun (Melo et Billong., 2004).

I-1-5- Pâte de ciment Portland

I-1-5-1- Caractéristiques

La pâte de ciment est composée de ciment anhydre et d'eau. Elle joue un rôle très important car elle permet de consolider les squelettes granulaires du béton. Elle est l'un des paramètres qui influencent la qualité, le prix et les propriétés mécaniques du béton (Dupain, 2000). Les caractéristiques principales de la pâte de ciment sont :

- **la consistance** qui est sa plus ou moins grande fluidité. Elle évolue au cours du temps. Pour pouvoir étudier la consistance en fonction des différents paramètres, il faut pouvoir partir d'une consistance qui soit la même pour toutes les pâtes étudiées (Dreux et Festa, 1998).

- **la stabilité** qui permet d'apprécier l'augmentation de volume (Dreux et Festa, 1998).

- **le temps de prise** qui est la propriété qu'ont les liants hydrauliques de passer d'une consistance fluide à une consistance visqueuse quand ils sont associés à de l'eau. Il dépend de plusieurs paramètres et il varie suivant la composition chimique et la finesse de mouture du ciment étudié ; il dépend aussi de la température ambiante (Dreux et Festa, 1998). Sa mesure consiste à suivre l'évolution de la consistance normalisée à l'aide de l'appareil de Vicat équipé d'une aiguille de 1,13 mm de diamètre (Dreux et Festa, 1998).

-les résistances mécaniques

Elles doivent être suffisantes en compression, en flexion et peuvent être améliorées grâce à un bon malaxage de la pâte (Delisle et Alou, 1978).

I-1-5-2- Principales applications

En général, la pâte pure de ciment est peu utilisée. On peut cependant l'utiliser :

- pour les travaux souterrains pour le remplissage de grosses cavités ;
 - en injection dans les failles et les grosses fissures dans les roches ;
 - pour le calage des voussoirs préfabriqués (dans la réalisation des tunnels) ;
 - pour les voiles d'étanchéité dans le sol (cas des barrages) par injection dans un squelette de granulats mis en place au préalable ;
 - pour le scellement de tirants d'ancrage, scellement et calage de machines ;
 - pour la consolidation de dalles ;
 - pour la réalisation des sols semi-rigides en injection dans le cas des puits de pétrole, etc.
- (Dupain, 2000).

I-2- Géopolymères

I-2-1- Définition

Les géopolymères sont une classe de matériaux aluminosilicates semi-cristallins, généralement synthétisés à la température ambiante ou légèrement élevée par une réaction chimique entre une poudre d'aluminosilicate amorphe et une solution alcaline très concentrée (van Deventer et al., 2007).

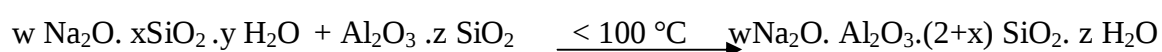
I-2-2- Historique de la technologie des géopolymères

Joseph Davidovits, chimiste Français, responsable d'un laboratoire de recherche textile à Saint-Quentin a été confronté dans ses activités au danger d'inflammabilité lié au port des blouses et des bas en nylon. L'horrible incendie du collège Edouard- Pailleron à Paris entre 1970 et 1973 est la preuve cruellement administrée que les matériaux de type polyester représentent un danger invraisemblable. Il était impératif d'installer sur le marché, des matériaux ininflammables. Dans l'industrie chimique, il était connu que cela est possible grâce à l'introduction de phosphines au sein du matériau. Cependant, les phosphines constituent des produits toxiques qu'il n'est pas convenable d'utiliser, sachant que leur emploi reviendrait à remplacer un mal par un autre (Delate et Facy, 1995).

Pour pallier ce danger, Davidovits décide de se lancer activement dans cette réflexion et crée sa propre société en 1972. Tout le problème est de parvenir à réaliser des matières plastiques qui ne brûlent pas et qui ne fassent pas appel à des produits carbonés. La solution est d'utiliser des éléments minéraux, telle la silice, mais à basse température. C'est ainsi que Davidovits découvre qu'il existe des réactions minérales tout à fait similaires à certaines réactions en chimie organique appelées polymères minéraux (Delate et Facy, 1995). Cette découverte conduit à la transformation à basse température des argiles pour la fabrication de panneaux de particules ininflammables. Mais le choc pétrolier issu des événements de 1973 remet tout en question. L'idée impose donc à Davidovits de s'orienter vers des applications plus pointues. Dans ses travaux, il met au point des matériaux formés de résine minérale ayant des propriétés liantes et pouvant résister aux températures allant de 1000 à 2000 °C (van Deventer et al., 2007). C'est ainsi qu'en 1979, il utilise le terme géopolymère pour qualifier ces polymères minéraux (Delate et Facy, 1995).

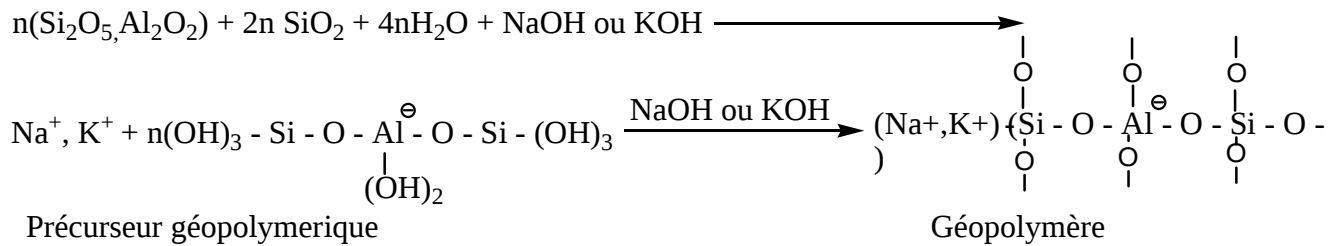
En 1980, cette propriété de stabilité thermique est utilisée pour la transformation des thermoplastiques. L'extension est alors opérée en vue de réaliser le formage superplastique d'aluminium pour le quel la gamme des températures est comprise entre 500 et 550 °C. Cette stabilité thermique oriente la recherche vers le secteur aéronautique (van Deventer et al., 2007).

En 1988, les travaux de Davidovits montrent que les recherches peuvent être orientées vers de nouvelles gammes de liants appelés ciments géopolymères, ce qui constitue une réelle alternative au ciment Portland (Yunsheng et Sun-Wei, 2006). Les premiers géopolymères ont été synthétisés à partir d'un mélange d'argile kaolinitique, de quartz et de sodium hydroxyde ou de potassium à basse température (150 °C), et ont conduit aux matériaux solides ayant des propriétés mécaniques élevées (Harjito et Rangan, 2005). Cependant ces propriétés deviennent améliorées lorsque le kaolin est converti en metakaolin par calcination à 650-750 °C pendant quelques heures. Les produits obtenus présentent des résistances au feu, des propriétés de dureté et de longévité exceptionnelle comme une roche naturelle (Cioffi et al., 2003). Pour leur synthèse, Rahier et al. (1997) suggèrent que les polymères inorganiques peuvent être synthétisés selon la réaction chimique :



où w , x et y dépendent de la composition de la solution alcaline et z est le degré d'hydratation. Cependant le mécanisme de cette réaction n'est pas connu, ce qui conduit

Davidovits (1991) à proposer un processus qui fait intervenir les réactions de polycondensation des monomères (ions orthosialates). Il explique ce qui précède par les réactions suivantes :



I-2-3- Terminologie et structure chimique des géopolymères

Les matériaux géopolymères sont des aluminosilicates désignés sous le terme poly(sialate) et sont la réciproque inorganique des polymères organiques. Sialate est une abréviation de silico-oxo-aluminate et le réseau des géopolymères encore appelé réseau sialate est constitué par des tétraèdres SiO_4 et AlO_4 alternativement liés entre eux par des atomes d'oxygène. Leur structure amorphe est une succession de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 (Fig. 2) (Davidovits, 1994a) pouvant être apparentée à celle observée dans certaines zéolites (van Jaarsveld et al., 1999). La position de l'aluminium en sites habituellement occupés par le silicium (Figs. 2 et 3), provoque un déficit de charge compensé par les cations M^+ (Na^+ ou K^+) dont la présence est essentielle au maintien de la neutralité de la matrice (Fig. 3). La charge négative dans la structure sialate est due à la substitution de l'ion Si^{4+} par l'ion Al^{3+} .

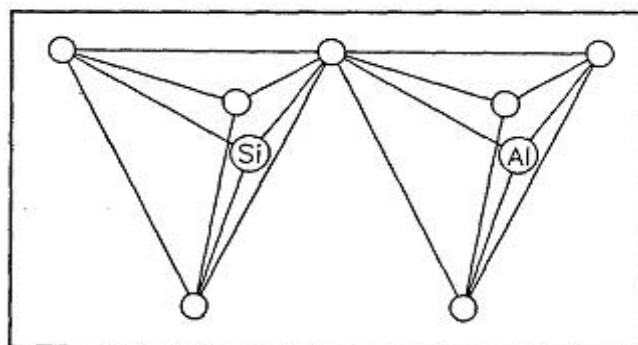


Figure 2 : Tétraèdres AlO_4 et SiO_4 .

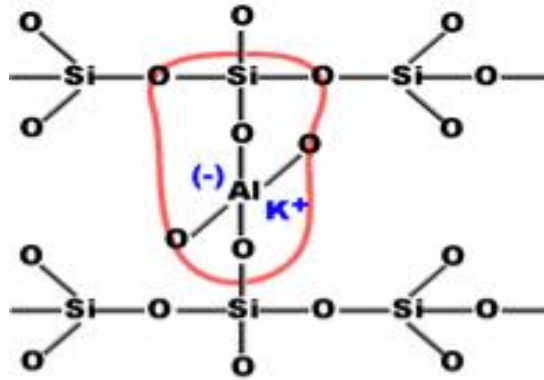
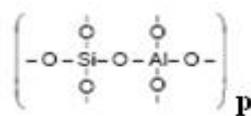


Figure 3 : Géopolymère poly (sialate-siloxo) résultant d'une géosynthèse.

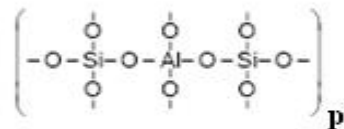
La formule empirique des poly (sialates) est la suivante : $M_p [(SiO_2)_z AlO_2]_p w H_2O$ où p est le degré de polymérisation, z est le rapport molaire Si/Al et peut être 1, 2 ou 3, w désigne la quantité d'eau dans le matériau (Davidovits, 1991).

La figure 4 présente quelques séquences d'occupation des sites tétraédriques et la nomenclature basée sur le rapport molaire Si/Al correspondant. La valeur de ce rapport influence à la fois la structure des géopolymères et leurs propriétés physico-chimiques. Selon certains auteurs (Phair, 2000), la consolidation résulterait soit de la formation d'un gel géopolymérique homogène soit de l'existence d'un hydrogel (gel colloïdal dans un milieu aqueux) jouant le rôle de liant. Davidovits (1994b) classe la forme polymérique de Si-O-Al en trois classes qui varient en fonction de z :

$z = 1$: Poly(sialate)



$z = 2$: Poly(sialate-siloxo)



$z = 3$: Poly(sialate-disiloxo)

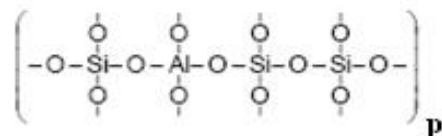


Figure 4 : Classes des différents géopolymères en fonction du rapport molaire Si/Al.

- Poly(sialate) Si/Al =1

Ils sont des polymères en chaîne et en cycle qui résultent de la polycondensation des monomères : ortho-sialate $(\text{OH})_3\text{-Si-O-Al-(OH)}_3$.

- Poly(sialate-siloxo) Si/Al =2

Ils sont considérés comme étant le résultat de la condensation de l'ortho-sialate avec l'acide ortho-silicique Si(OH)_4 .

- Poly(sialate-disiloxo) Si/Al =3

Ils sont considérés comme étant le résultat de la condensation de l'ortho-sialate avec deux molécules acides ortho-silicique Si(OH)_4 .

Les poly(sialate) et les poly(sialate-siloxo) sont synthétisés selon le procédé sol-gel. Ils sont utilisés pour immobiliser les déchets toxiques et pour la construction des infrastructures. Les poly(sialate-disiloxo) sont utilisés comme réfractaires de revêtement des matériaux composites (Davidovits, 1991).

Les géopolymères ont une structure amorphe ou cristalline selon la température de condensation du matériau. Ainsi, les matériaux amorphes sont obtenus aux températures variant de 20 à 90 °C alors que les polymères cristallins s'obtiennent pour les températures variant de 150 à 200 °C ; ces derniers ont une structure semblable à celle des zéolites A (Cioffi et al., 2003). Un modèle de structure proposé par Barbosa et al. (2005) est donné par la figure 5.

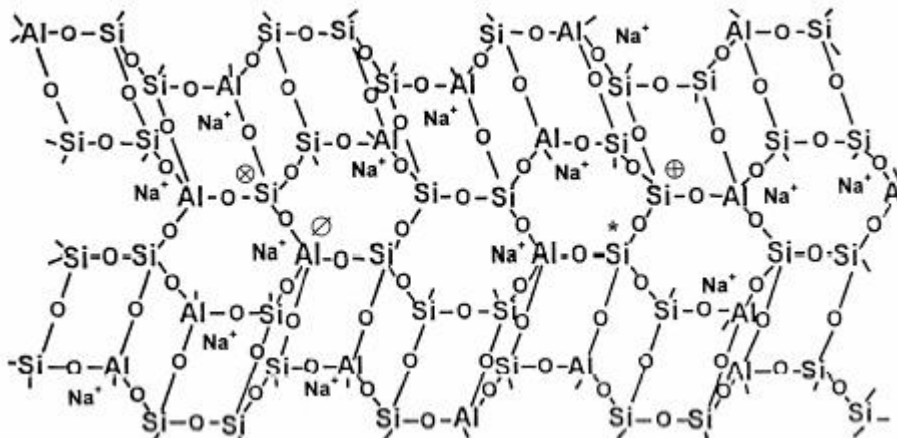


Figure 5 : Structure des géopolymères proposée par Barbosa et al (2000).

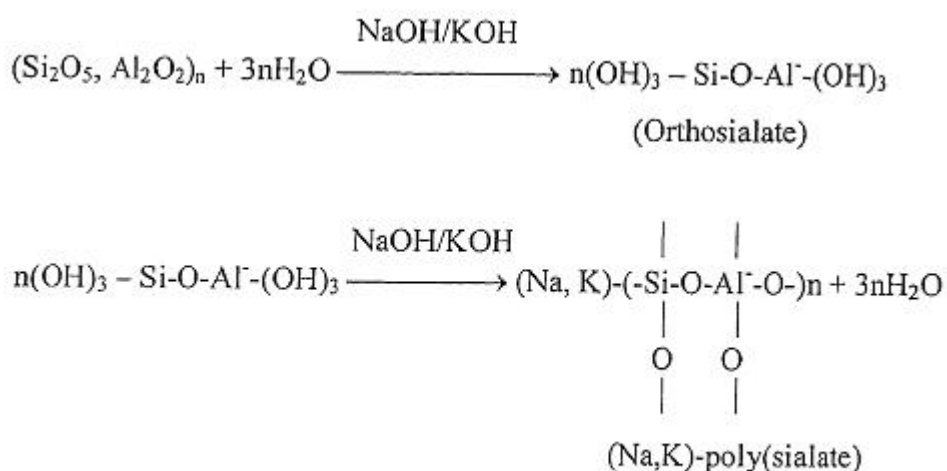
I-2-4- Chimie des géopolymères

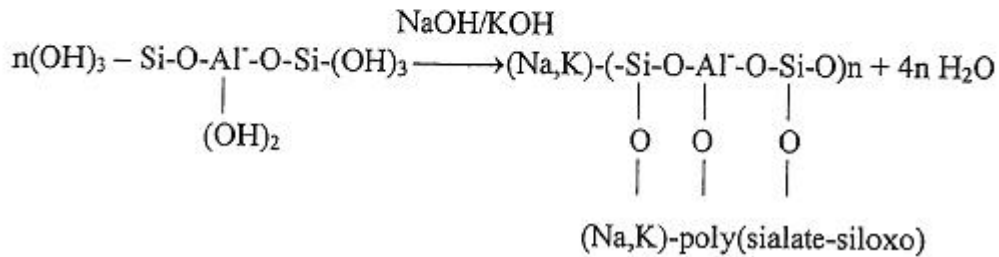
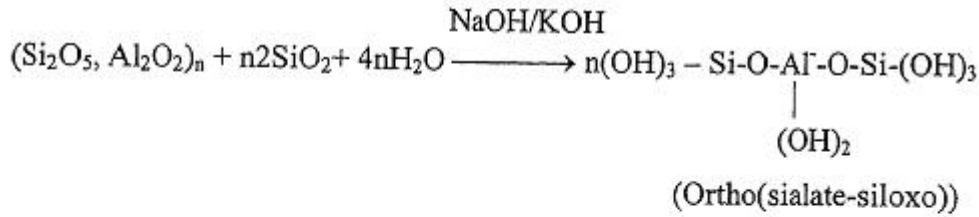
La méthode utilisée pour la synthèse des géopolymères est le procédé sol-gel qui permet de former par polymérisation aux températures proches de l'ambiante un réseau d'oxyde. Elle est une méthode de synthèse des matériaux à partir de précurseurs moléculaires

en solution aqueuse. Le principe de ce procédé repose sur la condensation et l'hydroxylation de précurseurs moléculaires. L'idée de base consiste à gélifier une solution, l'on obtient ainsi des espèces de plus en plus condensées qui forment un gel ; ce gel qui peut être rigide (gel de silice) ou élastique, crée progressivement un réseau tridimensionnel d'oxyde par un traitement thermique (Phalipon, 1987). Cette technique a été largement utilisée, d'abord pour fabriquer des combustibles nucléaires dans les années 60 puis pour élaborer des catalyseurs, des verres ordinaires, des céramiques, des dépôts en couche mince, des fibres, etc. (Brinker et al., 1990). Cette méthode de synthèse a été utilisée pour les avantages qu'elle a pu offrir par rapport à la méthode traditionnelle, car elle permet d'obtenir des matériaux à de plus basses températures (Brinker et al., 1990). La viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous les formes des plus variées : couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs, matériaux obtenus avec une grande pureté et une meilleure homogénéité. Ce procédé, connu pour la synthèse des gels de silice et des verres comprend les étapes suivantes :

- l'hydrolyse et la condensation des espèces silicatées ;
- le vieillissement du gel ;
- le traitement post-gélation.

Le processus de formation des géopolymères proposé respectivement par Davidovits (1994) puis Xu et van Deventer (2000) peut être résumé selon les réactions suivantes:

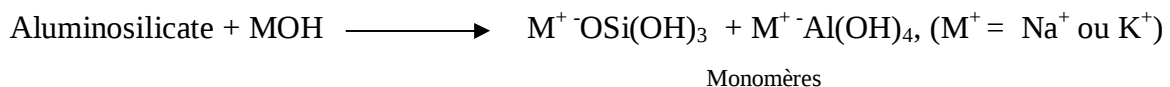




Cette réaction peut être sectionnée selon trois principales étapes : la dissolution/ hydrolyse ; le transport, l'orientation ou encore la condensation des ions précurseurs en monomères (la diffusion, la polymérisation, la formation du gel) et la polymérisation/polycondensation des monomères en structure polymérique. La cinétique de chaque étape dépend du type d'aluminosilicate, du type de solution alcaline, de la concentration en silicate, en alcali et de la quantité d'eau utilisée lors de la préparation de la liqueur liante (Xu et van Deventer, 2000 ; Xu, 2002). Ces trois étapes peuvent être décrites ainsi qu'il suit :

- **La dissolution du matériau aluminosilicate par action des ions hydroxyle :**

La géopolymérisation commence avec hydratation du matériau aluminosilicate. S'ensuit la phase de dissolution, c'est-à-dire la rupture des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al pour former des précurseurs réactifs $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$ et $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ dans la solution, ce qui se traduit par l'équation suivante (Xu et van Deventer (2000) ; Xu (2002) :



Cette dissolution est concomitante à la gélification de l'aluminosilicate.

- **Le transport, l'orientation ou encore la condensation des ions précurseurs en monomères.**

Les précurseurs aluminosilicatés dans la solution alcaline sont mobiles et se comportent de manière thermodynamiquement stable, avant d'être gélifiés. La condensation se produit entre les ions aluminates et les espèces silicatées formées et dépend de la concentration du silicium dans le milieu. Si le mélange est fait avec un rapport faible de Si /Al = 1, la condensation se produit entre l'ion aluminate et les espèces silicatées ; on obtient un polymère appelé

poly(sialate) ; pour un rapport Si/Al >1, les espèces silicatées formées par réaction avec la silice ont tendance à former les oligomères silicatés et ces derniers se condensent à leur tour avec l'ion aluminate pour former un réseau 3D rigide de poly(sialate-siloxo) ou poly(sialate-disiloxo) (Cioffi et al., 2003).

- La polymérisation /polycondensation des monomères en structure polymérique.

Lors de la réaction de polycondensation, les oligomères formés se condensent pour donner un réseau tridimensionnelle (3D) de poly(sialate-siloxo) et poly(sialate-disiloxo) (Cioffi et al., 2003). Lorsque la concentration en précurseur devient supérieure à la concentration de saturation, la polymérisation des Al^{3+} et Si^{4+} est immédiate.

I-2-5- Elaboration de ciments géopolymères

Pour la synthèse des géopolymères, l'on utilise essentiellement deux types de matière première : les matériaux aluminosilicates et les solutions alcalines.

I-2-5-1- Matériaux aluminosilicates

Les matériaux aluminosilicates utilisés pour l'élaboration des géopolymères doivent être riches à la fois en silice (SiO_2) et en alumine (Al_2O_3). Leur choix dépend de plusieurs facteurs parmi lesquels la disponibilité, le coût et le type d'application. Ces matériaux peuvent être naturels (kaolin, micas, andalousite, spinelle, illite, scories volcaniques) ou synthétiques (metakaolin, cendres volantes, sous-produits calcinés ou résidus d'exploitation industrielle) (Harjito et Rangan, 2005). L'amorphisation de certains matériaux conduit aux produits présentant une forte résistance à la compression comparée à celle des produits obtenus à partir des matériaux non amorphisés (argile kaolinitique et certains minéraux naturels) (De Silva et al., 2007). Parmi les matériaux aluminosilicates les plus utilisés, nous avons :

- **Les cendres volantes :** elles sont recueillies dans les centrales thermiques fonctionnant au charbon et sont généralement utilisées pour la finesse de leurs particules, ce qui accroît leur réactivité. Pour qu'une variété de cendres volantes à faible teneur en calcium puisse avoir des propriétés liantes optimales, elle doit avoir un pourcentage de matière non liante inférieure à 5%, une teneur en Fe_2O_3 inférieure ou égale à 10 % et celle en CaO qui doit être très faible. La teneur en aluminosilicate doit être comprise entre 40-90 % de particules d'un diamètre équivalent inférieur à 45 μm (Xu and van Deventer, 2002). Il existe trois types de classe de cendres volantes : les cendres volantes de classe C (proviennent de la lignite et

sont riches en CaO), les cendres volantes de classe F (pauvres en CaO, proviennent de la combustion de la houille et sont les plus utilisées pour l'élaboration des géopolymères à cause de leur faible teneur en CaO) (Xu and van Deventer, 2002) et les cendres volantes de classe N qui sont des aluminosilicates naturels ou synthétiques dont la somme des oxydes de silicium, aluminium et de fer est supérieur à 70 % et le taux de SO₃ est inférieur à 4 % (Tironi et al., 2013).

- **Le laitier granulé de haut fourneau :** c'est un sous produit de l'industrie métallurgique ayant des propriétés hydrauliques. Il est obtenu par refroidissement rapide (trempe) de certaines scories fondues provenant de la fusion du minerai de fer dans le haut fourneau. Il est composé principalement de silicates, aluminosilicates et de silicate de calcium. Il existe différents types de scories ("*air-cooled blast furnace slag, expanded or foamed slag, pelletised slag*", et laitier granulé de haut fourneau) dont la production dépend de la méthode utilisée. Le laitier granulé de haut fourneau est généralement utilisé pour produire du ciment géopolymère (Sindhunata, 2006).

- **Les scories volcaniques :** La structure morphologique de type vacuolaire des scories volcaniques, ainsi que leur forme déchiquetée leur sont caractéristiques. Les vésicules de tailles variables que présentent les scories volcaniques sont dues aux gaz emprisonnés dans la lave ; plus celles-ci sont fluides moins elles sont vacuolaires. La forme extérieure provient des propriétés des explosions volcaniques qui provoquent l'éjection des lambeaux de laves constitutifs des scories volcaniques après refroidissement. Cette structure confère aux granulats une porosité remarquable ainsi qu'un haut pouvoir d'isolation thermique. Les scories volcaniques par toutes les caractéristiques qu'elles offrent de façon naturelle tant sur le plan physico-chimique que sur le plan économique trouvent un éventail toujours croissant de domaines de valorisation. Que ce soit au niveau artisanal ou agricole, l'utilisation des scories volcaniques se diversifie surtout au voisinage des régions volcaniques. Les principaux domaines d'utilisations sont :

- L'agriculture : les scories volcaniques sont riches en silices, en alcalino-terreux et en oligo-éléments. Elles offrent pour certaines cultures l'avantage d'un milieu bien aéré, chimiquement inerte, d'absence de parasites au départ de la mise en œuvre, de facilité la désinfection par la suite et d'une grande stabilité et durabilité. Elles servent aussi au drainage des tranchées, à l'amendement des sols. Elles sont également utilisées avec succès en horticulture et cultures maraîchères.
- Applications routières : Dans ce domaine, elles sont utilisées comme sable comportant des fines.

- Fabrication des ciments : Elles sont utilisées dans la fabrication de certains types de ciments comme constituant secondaire. Elles sont utilisées comme filler, donc comme un produit plus ou moins réactif du point de vue hydraulique et donc la présence accroît la maniabilité et diminue la capillarité du ciment Portland. De nombreuses applications possibles avec les scories volcaniques dépendent directement des propriétés de ce matériau. Possédant des phases amorphes et principalement constitués d'oxydes de silicium, d'aluminium et de fer, les scories volcaniques peuvent être aussi utilisées pour l'élaboration de ciments géopolymères.
- **Le metakaolin :** elle est obtenue par amorphisation des argiles kaolinitiques entre 500 et 800 °C (Elimbi et al., 2011). Le traitement au delà de 950 °C conduit à la formation d'un matériau qui a une structure cristalline de type spinelle Al ou celle de la mullite (Davidovits, 1988). La metakaolinite est une bonne source d'alumine et de silice. Elle a une grande réactivité au contact des solutions alcalines et peut être utilisée pour mieux comprendre le mécanisme de la géopolymérisation (Barbosa et al., 2005). La grande réactivité de ce matériau est liée à l'état de désorganisation de son réseau cristallin (Sindhunata, 2006). Les propriétés pouzzolaniques de la metakaolinite dépendent aussi de plusieurs autres facteurs :
 - la cristallinité. Une kaolinite bien cristallisée donne après amorphisation une metakaolinite moins réactive (Kakali et al., 2001) ;
 - la température de calcination. Une température de calcination autour de 700 °C conduit à une metakaolinite très réactive (Deepak et al., 1997 ; Kaloumenou et al., 1999 ; Kakali et al., 2001 ; Elimbi et al., 2011) ;
 - la granularité. Les particules de petite taille confèrent une grande surface spécifique et par conséquent une grande réactivité (Rahier et al., 2003 ; Diaz et al., 2010).

I-2-5-2- Adjuvants

L'effet de l'introduction d'ajouts dans une matrice géopolymère est évalué à l'aide d'essais mécaniques. Différents types d'ajouts ont déjà été introduits en tant que adjuvants dans les matériaux géopolymères, tels que des cendres volantes (Guo et al., 2009), ou des fibres d'alcool polyvinylique (PVA) (Li et al., 2005). Les travaux de Li et al. (2005) ont mis en évidence les modifications importantes entraînées par l'ajout de fibres sur les propriétés mécaniques. En effet, lors de l'introduction de fibres dans une matrice

géopolymère, la ductilité du matériau est particulièrement améliorée comparée à certains géopolymères sans adjuvants. Alors que ces géopolymères présentent globalement un comportement mécanique fragile, l'introduction d'adjuvant peut engendrer un comportement ductile (Li et al., 2005). Les adjuvants ont pour rôle d'assurer la fonction mécanique du point de vue de résistance. Il existe deux types d'adjuvants: les particules, principalement utilisées dans les matrices métalliques, et les fibres. Ces renforts peuvent être :

- inorganiques : verre, silice, céramiques, l'alumine amorphe ;
- organiques : aramide, polyester, polyamide, fibres végétales, fibres animales, le carbone.

a) Adjuvants inorganiques

- **Alumine** : L'alumine se trouve dans la nature sous la forme de minerais comme la bauxite, la bayerite, le corindon, la diaspre, la gibbsite.

Elle a principalement deux types d'états cristallins et existe sous plusieurs formes :

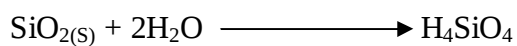
- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ou corindon est la forme pure obtenue par calcination de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ à température élevée (au-dessous de 1500°C) ; est très cristallisée, thermodynamiquement stable et faiblement soluble dans une solution alcaline concentrée ;
- $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ est un produit à base d'alumine contenant 3 à 5 % d'oxyde de sodium ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) avec de très faibles quantités de silice et d'oxyde de fer qui favorise le frittage ;
- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ est un mélange de boehmite et de bayerite. Elle est obtenue à des températures inférieures à 1400°C , par deshydroxylation des différents oxydes (gibbsite, boehmite, diaspre) ou par décomposition de l'alun aluminium vers 600°C . $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ est beaucoup plus réactive vis-à-vis de l'eau, de l'acide et des bases fortes (Huang, 2007). Elle peut être incorporée dans certaines matières premières pour modifier le rapport Si/Al dans le matériau aluminosilicate et compense ainsi le déficit en oxyde d'aluminium.

L'alumine est utilisée dans la production de l'aluminium, de matériaux réfractaires, d'abrasifs synthétiques etc.

- **Silice** : La silice est la forme naturelle du dioxyde de silicium (SiO_2) qui entre dans la composition de nombreux minéraux. Elle existe à l'état libre sous différentes formes cristallines, amorphes ou combinées. Dans les silicates, les groupes SiO_2 sont liés à d'autres éléments (Al : Aluminium, Fe : Fer, Mg : Magnésium, Ca : Calcium, Na : Sodium, K : Potassium). La silice amorphe peut être utilisée comme adjuvant dans la production des

géopolymères pour compenser le déficit en oxyde de silicium dans la matière première aluminosilicate (Yunsheng et al., 2010).

- **Sable :** Le sable est également un matériau très utilisé pour la modification des propriétés mécaniques (Yunsheng et al., 2008 ; Kamseu et al., 2010 ; Prud'homme et al., 2010 ; Temuujin et al., 2010). En effet, des travaux ont montré que les polymorphes de silice subissaient une réaction d'hydrolyse en milieu alcalin suivant l'équation :



Cette réaction apparaît majoritairement dans le cas de l'attaque de silice amorphe, mais les travaux de Dove et al. (2008) ont montré que le quartz subissait également cette réaction. De plus, l'utilisation de solutions alcalines permet d'accélérer la dissolution hydrothermale du quartz, par action catalytique de K^+ et Na^+ en solution, dû à l'adsorption de ces cations à la surface du quartz (Xiao et Lasaga, 1995). La précipitation de la silice intervient lorsque la solution est sursaturée. Ce phénomène de dissolution / précipitation permettra donc la création d'interactions entre le sable et une matrice basique de type géopolymère, conduisant à la modification des propriétés mécaniques du composite.

- **Oxyde de calcium :** L'oxyde de calcium, communément appelé « chaux vive », est un produit obtenu par calcination du calcaire. Le calcaire est un minéral naturel abondant et bon marché. Il a été utilisé par Yip et al. (2008) comme adjuvant pour améliorer les propriétés mécaniques des géopolymères.

b) Adjuvants végétaux

L'incorporation de fibres végétales dans des mortiers connaît une réelle expansion depuis les années 90 suite aux problèmes liés à l'amiante. En effet, les fibres végétales sont beaucoup plus saines et leur incorporation dans un mortier n'engendre aucun problème de type sanitaire (Arsène et al., 2001). La fonction des fibres dans une matrice minérale est de conférer au matériau composite des propriétés mécaniques adéquates tout en diminuant sa densité. Cependant, les propriétés obtenues sont fortement dépendantes de leur nature, de leur longueur, de leur forme, des conditions de séchages, etc. Les géopolymères étant particulièrement alcalin, le vieillissement de telles fibres dans ce milieu doit être pris en considération. Les fibres sont en effet affectées par l'humidité et la température extérieure, mais également par le milieu dans lequel elles sont immergées. L'alcalinité du milieu, susceptible de décomposer différents constituants de la fibre (hémicelluloses, lignines, etc.), ainsi que les variations dimensionnelles des fibres engendrent une dégradation des propriétés mécaniques des fibres à long terme (John et al., 2005 ; Van de Weyemberg et al., 2005). En effet, les études de Gram (1983) ont permis de conclure que le traitement alcalin entraînait

une délignification des fibres, ce qui diminuait considérablement la résistance en traction. Cependant, peu de travaux font état des composites fibres végétales et matrice géopolymère. Al Rim et al. (1999) ont étudié les propriétés mécaniques de composites à base de copeaux de bois et d'une matrice ciment/argile et ont mis en évidence une diminution de la masse volumique, une diminution des propriétés mécaniques, mais également une augmentation du caractère déformable et isolant. Le problème de ce type de matériaux réside cependant dans leur sensibilité à l'eau, qui peut conduire à des problèmes de durabilité.

I-2-5-3- Solutions alcalines

La solution alcaline la plus utilisée pour l'élaboration des matériaux géopolymères est le mélange d'une solution aqueuse de sodium ou de potassium hydroxyde, le sodium silicate ou le potassium silicate. Le type de solution alcaline joue un rôle très important dans la synthèse des géopolymères. La réaction est rapide lorsque la solution alcaline contient à la fois le sodium et/ou potassium silicate et la solution d'hydroxyde alcalin comparée à celle ne contenant que de l'hydroxyde alcalin (Davidovits, 1991). En outre, les études faites sur plusieurs matériaux montrent que la solution aqueuse de sodium hydroxyde produit une meilleure dissolution de l'aluminosilicate que celle de potassium hydroxyde (Harjito et Rangan, 2005).

En chimie de synthèse géopolymère, les cations Na^+ en milieu basique sont connus pour accroître la dissolution de la phase amorphe en association avec des monomères de silicate alors que les cations K^+ augmentent la croissance du gel par association avec de plus gros anions aluminosilicates (Cormick et Bell, 1989). Ce comportement a été montré par van Jaarsveld et van Deventer (1989) pour les géopolymères. La dissolution des précurseurs d'aluminium et de silicium est plus importante en présence de cations Na^+ qu'en présence de cations K^+ . Par contre, le degré de formation de gel dans les géopolymères à base de potassium est plus important que dans ceux obtenus à partir de sodium. Duxson et al. (2005) suggèrent que les alcalis utilisés jouent un rôle très important car ils équilibrent la charge négative des ions précurseurs $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$ et $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ après dissolution du matériau aluminosilicate. Par ailleurs, les matériaux aluminosilicates qui ont un pourcentage élevé en CaO tendent à réagir plus rapidement car la vitesse de dissolution de l'oxyde de calcium est plus grande que celle des oxydes de silicium et d'alumine (Lee et van Deventer, 2002). Ainsi, lors de la dissolution, le précipité $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se forme, ce qui conduit à la formation du CSH (silicate de calcium hydraté) dans la matrice du géopolymère. Un matériau aluminosilicate contenant un taux élevé en CaO est dissout dans une solution alcaline et conduit à la

formation d'un mélange de CSH et de gel géopolymère (Duxson et al., 2007 ; Pacheco-Torgal et al., 2008 ; Pacheco-Torgal et al., 2010). Cependant, la formation et la contribution du gel est différente suivant la concentration de la solution alcaline (Alonzo et Palomo, 2001 ; Granizo et al., 2002 ; Guo et al., 2010). Si la concentration de la solution alcaline est faible, le CaO se dissout facilement pour former le CSH. Au contraire, une concentration élevée de la solution alcaline retarde la dissolution du CaO (Alonzo et al., 2001 ; Granizo et al., 2002).

I-2-6- Méthodes de caractérisation des matières premières et des pâtes de ciments géopolymères

I-2-6-1- Distribution granulométrique

La granulométrie est l'étude de la distribution de la taille des particules d'un matériau. Cette technique repose sur un modèle où les particules sont supposées être sphériques. Effet, c'est la seule géométrie caractérisable à partir d'une seule grandeur dans les trois dimensions. La granulométrie permet de définir la taille moyenne des particules élémentaires d'une poudre et de présenter sa distribution statistique. Les résultats donnés par une telle analyse apportent de nombreuses informations : la taille des particules, leur répartition en nombre, appelée distribution granulaire, l'étalement de cette distribution, la présence d'une ou plusieurs populations de grains qui souvent nécessite une déconvolution de la courbe obtenue. La détermination de la granulométrie par diffraction laser consiste à faire traverser l'échantillon par un faisceau de lumière monochromatique émis par un laser. La connaissance de la répartition de la lumière diffractée permet de déterminer la courbe granulométrique. Les granulomètres laser classiques autorisent une distribution de classes granulaires allant de 1 à 192 μm en 16 tranches, certains appareils permettent d'analyser les grains de 0.1 μm jusqu'à 315 μm (Balachandar et al., 1994).

I-2-6-2- Surface spécifique

L'état de division d'un produit solide peut aussi être quantifié par la valeur de sa surface spécifique, c'est à dire la valeur de la surface totale des grains contenus dans une unité de masse. On peut déterminer la surface spécifique d'un matériau par la perméabilité de Blaine ou par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller). Le perméabilimètre de Blaine est un appareil d'un maniement simple et rapide, très répandu dans l'industrie cimentière (ASTM, 1993). Le principe de la mesure de la surface spécifique de Blaine repose sur le fait que le temps nécessaire pour faire traverser une couche de poudre par un volume d'air donné est fonction de la surface totale des particules composant cette poudre (ASTM, 1993).

Le perméabilimètre de Blaine mesure la perméabilité à l'air d'une couche de poudre tassée selon une procédure définie, l'air étant à la pression atmosphérique et à température connue. La méthode BET est la plus courante pour la détermination de l'aire spécifique des matériaux en général. Le modèle de détermination par la méthode BET [Brunauer, Emmett et Teller (1938)] est le plus utilisé pour décrire l'adsorption physique des adsorbats. Il est basé sur 3 hypothèses principales :

- l'enthalpie d'adsorption des molécules autres que celles de la première couche est égale à l'enthalpie de liquéfaction ;
- il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées ;
- le nombre de couches adsorbées devient infini à la pression de vapeur saturante.

Le principe est basé sur le phénomène de l'adsorption physique d'un gaz à une température voisine du point d'ébullition de ce gaz (Farid, 2008). La détermination de la quantité de gaz adsorbé nécessaire pour recouvrir la surface de l'échantillon à analyser avec une couche moléculaire permet de calculer sa surface spécifique. La quantité de gaz adsorbé à la température constante est fonction de la pression relative de ce gaz. Le modèle d'adsorption BET est décrit par l'équation suivante :

$$P / V (P_0 - P) = 1 / V_m C + P (C - 1) / P_0 V_m C \text{ où}$$

P : pression de gaz (N);

P₀ : pression de vapeur saturante de l'adsorbant ;

V : volume de gaz adsorbé par gramme de solide (m³) ;

V_m : volume de gaz nécessaire pour obtenir une monocouche par gramme de solide (m³) ;

C : constante décrivant les interactions adsorbant-adsorbat.

Le tracé de la droite P / V (P₀ - P) en fonction de P / P₀ permet d'accéder à la valeur du volume (V_m) de la monocouche, qui est égale à l'inverse de la pente et la valeur de V_m est directement proportionnelle à la surface spécifique $S = \sigma N V_m / V_M$, avec :

σ : surface occupée par une molécule d'adsorbat (m²) ;

N : nombre d'Avogadro (mol⁻¹) ;

V_M : volume molaire de l'adsorbat (m³).

Cette technique s'applique lorsque la finesse de la poudre est élevée.

I-2-6-3- Prise

La prise est la propriété qu'ont les liants hydrauliques de passer d'une consistance fluide à une consistance solide quand ils sont associés à de l'eau. Cette propriété comprend le temps de début de prise et la fin de prise. Le temps de début de prise correspond à

l'augmentation de la viscosité, ou raidissement de la pâte et une élévation de sa température, il peut se mesurer au moyen de l'aiguille normalisée, *Appareil de VICAT* selon la norme Française NF EN 196-3. Le début de prise correspond au temps écoulé depuis le gâchage jusqu'au moment où l'aiguille de l'appareil de Vicat s'arrête à une distance $d = 1,13$ mm du fond de l'anneau de 40 mm de hauteur remplie de pâte pure de ciment. La fin de prise correspond au moment où l'aiguille ne s'enfonce plus dans l'anneau (Dupain et al., 2000 ; Cheng et al., 2003) c'est-à-dire une transformation régulière et progressive de la pâte de ciment en un bloc rigide.

I-2-6-4- Diffractométrie des rayons X

C'est une technique de base pour la caractérisation des matériaux. La diffractométrie des rayons X permet la détermination des phases cristallines des matériaux. Cette méthode n'est applicable qu'à des matériaux composés d'un nombre relativement important de cristaux aux orientations non préférentielles (céramiques, roches et monocristaux) (Sindhunata, 2006). L'état cristallin est caractérisé par la répartition tri périodique dans l'espace d'un motif atomique. Cette répartition ordonnée constitue des plans parallèles et équidistants que l'on nomme plans réticulaires ($h k l$). Les distances interréticulaires sont de l'ordre de 0.15 à 15 Å et dépendent de la disposition et du diamètre des atomes dans le réseau cristallin. Elles sont constantes, caractéristiques du cristal et peuvent être calculées grâce à la diffraction de rayons X. Un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle qui frappe un cristal est diffracté dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires chaque fois que la condition ou loi de Bragg est réalisée :

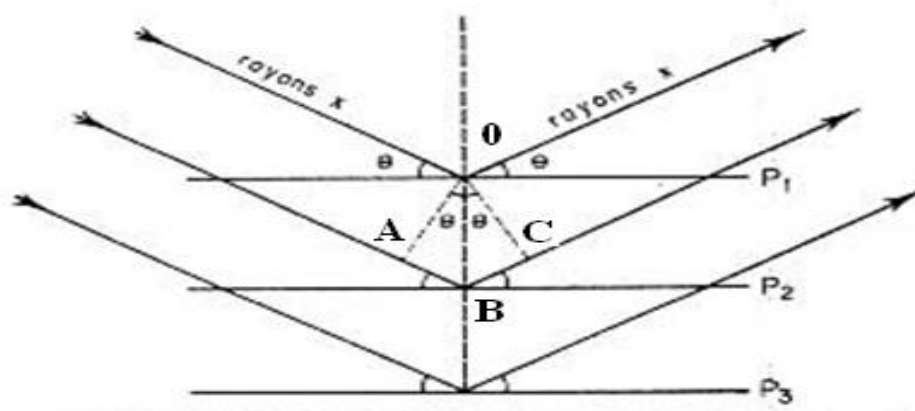


Figure 6 : Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires.

$$n\lambda = 2d \sin \Theta$$

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X,
 d : distance entre deux plans réticulaires,
 Θ : angle d'incidence des rayons X,
 n : ordre de la diffraction.

P_1, P_2, P_3 , sont une famille de plan; Θ est l'angle de Bragg. La différence de marche entre deux plans consécutifs est ici égale à $AB+BC$. Or $AB+BC = 2 OB \sin \Theta$. Comme OB est la distance inter réticulaire d et que $AB+BC$ doit être égale à un nombre entier de longueur d'onde λ , en posant n = nombre entier, on retrouve la formule de Bragg : $n = 2d \sin \Theta$. Pour que la diffraction se produise, il faut que les ondes diffractées par les différents plans soient en phase, c'est à dire que la différence de marche (Fig. 6) des rayons rencontrant ces plans soit égale à un nombre entier. Dans ce cas, l'angle suivant lequel le faisceau de rayons X est dévié est égal à l'angle d'incidence Θ et est caractéristique de la distance interplanarie ou inter réticulaire d . Si l'on connaît la longueur d'onde λ du faisceau de rayons X, on peut mesurer à partir de l'angle Θ l'équidistance d et ainsi identifier la nature du cristal (Sindhunata, 2006). La position en 2θ est convertie en distance inter réticulaire d par la loi de Bragg, afin d'avoir une valeur indépendante de la longueur d'onde des rayons X. L'intensité relative de chaque pic est exprimée en pourcentage, l'intensité relative la plus grande étant la hauteur du pic le plus intense. On constitue ainsi des bases de données, et le diagramme obtenu sur le produit inconnu est comparé à toutes les fiches des bases de données. La base de données la plus complète est la Powder Diffraction File (PDF) de l'ICDD (ex-JCPDS : Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

I-2-6-5- Spectrométrie Infrarouge à Transformé de Fourier

L'absorption du rayonnement infra rouge (IR) résulte du changement des états vibrationnels et rotationnels de liaisons moléculaires. Elle permet de révéler la présence de groupements atomiques spécifiques dans une phase donnée. C'est donc un excellent moyen de détection des composés organiques et des structures minérales (Dean, 1995). Pour effectuer une analyse de spectrométrie infrarouge, on peut utiliser le mode ATR (Attenuated Total Reflectance) ou le mode transmittance. Le mode ATR est utilisé pour le suivi de la consolidation des matériaux. Cette expérience consiste à poser l'échantillon à analyser sur le cristal en diamant du module ATR. L'intérêt de cette technique est que l'échantillon peut se trouver sous forme liquide ou solide. Dans le cas du mode de transmission, une masse de 1 à 4 mg de produit préalablement étuvé à 110 °C est mélangée à 100 mg de KBr déshydraté. Après

broyage, le mélange est pressé à l'aide d'une presse jusqu'à 7 tonnes pour obtenir une pastille (Bourlon, 2011).

I-2-6-6- Microscopie Electronique à Balayage

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) permet d'étudier la morphologie de la surface des échantillons. Elle permet d'observer des surfaces jusqu'à une échelle nanométrique. Le fonctionnement du microscope électronique à balayage est basé sur l'interaction forte entre les électrons secondaires émis et rétro diffusés qui permettent de reconstituer l'image de la surface de l'objet en haute résolution. Pour réaliser cette analyse, l'échantillon doit être métallisé avant son introduction dans la chambre d'analyse pour éviter une accumulation de charge importante à la surface du matériau et de réduire la profondeur de pénétration du faisceau, améliorant ainsi la qualité de l'image. Le microscope électronique à balayage est équipé d'un système complet de microanalyse (détecteur EDS ou WDS) et utilisé pour l'analyse chimique et la cartographie de certains échantillons (Kouassi, 2011). Cette analyse consiste à étudier les rayonnements X des atomes constituant l'échantillon. Le faisceau électronique traversant l'échantillon provoque l'ionisation d'atomes et ce dernier émet des rayons X lors de sa désexcitation. L'énergie du rayonnement émis est caractéristique de la nature chimique de l'échantillon et permet de faire une analyse élémentaire, c'est-à-dire de savoir quels sont les atomes présents dans l'échantillon. Cette analyse peut être quantifiée à l'aide de modèles qui prennent en compte l'absorption, la fluorescence, les caractéristiques matérielles, etc. et qui permettent de connaître la proportion de chaque élément dans la zone observée. Cette analyse n'est cependant pas dépourvue d'artefacts, les détecteurs ne mesurant pas seulement les rayons X venant de la zone irradiée mais aussi des alentours. La résolution spatiale est de quelques nanomètres ce qui permet alors d'effectuer des cartes de la composition. Cependant la résolution spectrale n'est pas aussi bonne qu'une analyse en perte d'énergie ou qu'une analyse dispersive en longueur d'onde (WDS), ceci est dû au principe de fonctionnement du détecteur (Adda, 1993).

I-2-6-7- Résistance mécanique

La caractéristique essentielle du béton, du mortier ou de la pâte durcie est la résistance mécanique en compression à un âge donné. Lorsqu'ils sont soumis à l'action d'une charge rapidement croissante, le béton, le mortier ou la pâte se comportent comme un matériau fragile. D'une part, leur rupture n'est pas précédée de déformations importantes et, d'autre part, sa résistance à la traction est beaucoup plus faible que sa résistance à la compression. On se

préoccupe assez peu de sa durabilité et de son imperméabilité. La résistance du béton ou du mortier dépend d'un grand nombre de paramètres : le dosage des matériaux utilisés, le degré et la condition de réalisation etc. Par ailleurs, la résistance du béton ou du mortier est de facteurs autres que la classe de ciment et qui sont à contrôler et à surveiller dès le choix de la qualité des granulats et tout au long de la chaîne de bétonnage. La résistance d'un béton, du mortier ou de la pâte de ciment durcie est une notion toute relative et elle dépend de la méthode d'essai utilisée (comprenant la forme des éprouvettes) (Dupain, 2004).

I-2-6-8- Analyses thermiques

Une substance soumise à un traitement thermique peut subir des transformations de phase, une modification de structure, une décomposition, une variation de volume, etc. L'analyse thermique permet d'observer ces modifications en fonction de la température. Parmi les techniques mises en œuvre, on peut citer l'analyse thermique différentielle (ATD), l'analyse thermogravimétrique (ATG), calorimétrie différentielle à balayage et l'analyse dilatométrique (Smkatz, 1974).

a) Analyse Thermique Différentielle

L'Analyse Thermique Différentielle (ATD) consiste à suivre l'évolution de la différence de température (ΔT) entre l'échantillon étudié et un corps témoin inerte, c'est-à-dire dépourvu d'effets thermiques dans le domaine de température étudié. Cette technique est sensible aux réactions endothermiques ou exothermiques, à la cinétique rapide, aux minéraux et autres constituants des matériaux argileux. Les résultats des analyses ici ne dépendent que de la seule nature minéralogique des constituants. Ils sont aussi influencés par l'atmosphère de chauffage, la conductivité thermique de l'échantillon et celle de la référence, la nature du thermocouple, la vitesse de chauffe, la taille des particules et bien d'autres facteurs (Smkatz, 1974). L'analyse thermique est la première méthode physique qui fut utilisée pour la recherche et la détection des changements de phases au cours de l'évolution d'un système chimique par variation de température. C'est une méthode calorimétrique, puisqu'elle met à profit les effets thermiques qui accompagnent ces changements. L'ATD s'appuie sur la mesure de la chaleur libérée ou absorbée par la matière au cours des transformations physico-chimiques. En dehors de l'aspect identification des espèces, l'ATD rend des services dans l'étude des comportements des minéraux vis-à-vis de la chaleur. Les changements de structure sont ainsi mis en évidence par recoupement avec les autres méthodes physico-chimiques (la Diffractométrie des Rayons X avant et après ATD) (Smkatz, 1974).

b) Analyse Thermique Gravimétrique

L'Analyse Thermique Gravimétrique (ATG) est une technique d'analyse qui consiste à enregistrer les variations de masse au cours d'un cycle thermique, liées à des réactions chimiques ou à des départs d'eau de constituants volatils adsorbés ou combinés dans un matériau. Les températures où interviennent ces pertes de masses constituent des informations complémentaires à celles obtenues par ATD pour l'identification des phénomènes physico-chimiques impliqués. Ces deux types d'analyses thermiques sont souvent effectués simultanément dans le même appareil (Smkatz, 1974).

c) Calorimétrie Différentielle à Balayage

La calorimétrie différentielle à balayage (en anglais, *Differential Scanning Calorimetry* ou DSC) est une technique d'analyse thermique. Elle mesure les différents échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence (alumine). Elle permet de déterminer les transitions de phase :

- température de transition vitreuse (T_g) des polymères et des verres métalliques ;
- températures de fusion et de cristallisation ;
- enthalpies de réaction pour connaître les taux de réticulation de certains polymères.

Les analyses sont réalisées sous balayage d'un gaz inerte (l'azote ou l'argon) pour éviter toute réaction du matériau à étudier avec l'atmosphère du four. L'appareil subit des changements de température importants. Par conséquent, la position de certains éléments de la DSC va varier. L'ensemble des calculs réalisés par l'interface informatique se fait par rapport au thermocouple positionné entre l'échantillon et la référence. Il est donc nécessaire de calibrer régulièrement en vérifiant par exemple les températures de fusion à l'aide de l'indium, du zinc ou du plomb (généralement, on utilise l'indium - $T_f = 156,6\text{ °C}$; $\Delta H = 28,45\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$). Cette technique est basée sur le fait qu'au cours d'une transformation physique (transition de phase, par exemple une certaine quantité de chaleur est échangée avec l'échantillon pour qu'il soit maintenu à la même température que la référence). Le sens de cet échange de chaleur entre l'échantillon et l'équipement dépend de la nature endothermique ou exothermique du processus de transition. Ainsi, par exemple, un solide qui fond va absorber plus de chaleur pour pouvoir augmenter sa température au même rythme que la référence. La fusion (passage de l'état solide à l'état liquide) est en effet une transition de phase endothermique car elle absorbe la chaleur. De même, l'échantillon peut subir des processus exothermiques tels que la cristallisation, lorsqu'il transmet de la chaleur au système. En mesurant la différence de flux de chaleur entre l'échantillon et la référence, un calorimètre différentiel à balayage peut mesurer la quantité de chaleur absorbée ou libérée au cours d'une transition. Cette technique

peut également être utilisée pour observer des changements de phase plus subtils comme les transitions vitreuses (Sindhunata, 2006). Cette méthode d'analyse a aussi permis d'étudier les différentes étapes de la géopolymérisation, depuis la dissolution jusqu'à la polycondensation (Sindhunata, 2006).

d) Analyse dilatométrique

L'analyse dilatométrique permet de déterminer les domaines de température de transformation et les coefficients de dilatation des matériaux. Le principe de l'analyse dilatométrique repose sur l'étude de l'évolution de la longueur de l'éprouvette en fonction de la température. Au cours d'un chauffage, le dilatomètre peut être (Cavallo, 1998) :

- différentielle : elle consiste alors à enregistrer les variations de longueur entre l'échantillon et un témoin de référence en fonction de la température au cours du chauffage. Cette technique est très sensible et est particulièrement adaptée à l'étude des transformations de faible amplitude. Elle suppose que les variations de température ne sont pas trop rapides, puisqu'il faut que le témoin soit à tout instant à la même température que l'échantillon;
- absolue : dans ce cas, elle consiste à mesurer les variations de dimension d'un échantillon d'un matériau au cours d'un cycle thermique en fonction du temps ou de la température.

Cette technique est davantage utilisée pour des vitesses de chauffage et de refroidissement rapides. Elle est très utilisée pour suivre l'aptitude au frittage des matériaux pulvérulents (Bernache-Assolant, 1993).

I-2-6-9- Retrait

Le retrait est la diminution des dimensions du matériau par rapport aux dimensions initiales. Il peut être expliqué par la présence de forces de tractions (capillaires) qui se développent par formation de ménisques lorsque l'eau contenue dans les capillaires est évacuée (Kouassi, 2011). Elle a pour but de mesurer les dimensions des éprouvettes en fonction du nombre de jours. Il existe plusieurs types de retrait :

- le retrait avant prise dû essentiellement à la perte prématurée d'une partie de l'eau de gâchage par évaporation ;
- le retrait hydraulique qui découle d'une part de la contraction de le Chatelier et d'autre part du retrait de dessiccation (contraction au séchage). Il est de l'ordre 0,2 à 0,4 % pour les bétons ;
- le retrait thermique qui est dû à la contraction du béton lors de son refroidissement.

I-2-6-10- Porosimétrie à Intrusion de Mercure

La Porosimétrie à Intrusion de Mercure (MIP) est l'une des techniques les plus adaptées pour déterminer de manière quantitative la structure poreuse des solides. Cette technique délivre des informations très fiables en ce qui concerne la distribution du volume et de la taille des pores, la distribution de la taille des particules, la densité apparente et la surface spécifique des solides. La Porosimétrie à Intrusion de Mercure est basée sur la mesure de la quantité de mercure qui peut être insérée dans les pores d'un solide à différentes pressions. L'accumulation de pression est essentielle à l'analyse: un certain temps est toujours nécessaire pour atteindre un équilibre lors du remplissage des pores. Ce dernier varie en fonction du diamètre des pores, la forme et de la complexité du réseau de pores. Les porosimètres au mercure Pascal utilisent un principe de mesure spécial, également appelé mise sous pression par logique d'ajustement en continu et d'accélération automatique. Avec cette méthode, l'accumulation de pression démarre lentement. En l'absence de pores, elle s'accélère cependant pour atteindre une vitesse maximale définie. Dès que l'intrusion de mercure commence, l'accumulation de pression ralentit, sans toutefois s'arrêter totalement. L'utilisation de la technique de mesure susmentionnée permet d'obtenir une durée d'analyse minimale avec une précision maximale (Sindhunata, 2006).

I-2-6-11- Résonance Magnétique Nucléaire

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique spectroscopique d'analyse chimique et structurale non destructive. Elle permet de déterminer l'environnement local d'un noyau dont le spin I est non nul (Derrien, 2004) comme ^{29}Si et ^{27}Al . Le principe de la RMN repose sur l'application d'un champ magnétique constant qui provoque une levée de dégénérescence des niveaux énergétiques des noyaux, appelée effet Zeeman nucléaire. La différence de population des états (population de Boltzman) donne lieu à une aimantation macroscopique qui peut être manipulée par des impulsions radio fréquences résonantes à la fréquence de Larmor (résonance). La RMN permet de distinguer les différents atomes de silicium selon leur environnement. Il est d'usage d'appeler espèce Q^n un silicium lié à n atomes d'oxygène impliqués aussi dans une liaison avec un autre atome de silicium (Bourlon, 2011).

I-2-7- Propriétés des matériaux géopolymères

Les tests faits par Davidovits (1944a) et Walla and Rangan (2006) ont montré que des ciments géopolymères possèdent de très grandes résistances mécaniques et se solidifient rapidement à la température ambiante ou peu élevée. Une résistance à la compression de l'ordre de 20 MPa peut être obtenue après 4 heures de séchage à 20 °C et de l'ordre de 70 à 100 MPa après 28 jours. Les ciments géopolymères ont un faible retrait (Duxson et al., 2007 ; Elimbi et al., 2011 ; Tchakoute et al., 2013a ; Tchakoute et al., 2013b). Ils ont la capacité de résister aux feux et aux agents atmosphériques, chimiques et biologiques pendant plusieurs dizaines de milliers d'années comme le granite, faible conductivité thermique (Duxson et al., 2007), encapsulation des métaux lourds (Yao et al., 2009 ; Cheng et al., 2012), temps de début de prise rapide (Elimbi et al., 2011 ; Tchakoute et al., 2013a ; Tchakoute et al., 2013b). La teneur en alcalis ne présente aucun danger pour les ciments géopolymères comparée aux ciments Portland (Barbosa et al., 2005). Les propriétés des géopolymères peuvent être améliorées en faisant une adjonction des cendres volantes au metakaolin (Pacheco-Torgal et al., 2008).

I-2-8- Facteurs affectant les propriétés des matériaux géopolymères

Plusieurs facteurs ont été identifiés comme paramètres importants affectant les propriétés des matériaux géopolymères.

- **Température**

La température est un accélérateur de réaction dans la géopolymérisation. Elle affecte significativement les résistances mécaniques, la durée de gâchage et le type de liquide alcalin (Sindhunata, 2006). Il a été montré qu'une température de traitement élevée et un temps de gâchage long donnent un matériau géopolymère avec une résistance à la compression élevée (Duxson, 2006). La teneur en eau et les conditions de calcination de l'argile kaolinitique affectent les propriétés des géopolymères. Cependant, un traitement à une température trop élevée fait apparaître des craquelures et a un effet négatif sur les propriétés chimiques et mécaniques du matériau (Sindhunata, 2006).

- **Nature et concentration des solutions alcalines**

Les alcalis, les solutions de sodium ou de potassium silicates ou encore un mélange de ses solutions pour la production des ciments géopolymères à base du metakaolin ont fait l'objet d'études. Le liquide alcalin (solutions de sodium ou de potassium silicates) contenant les silicates solubles accroît la vitesse de la réaction, comparé aux solutions alcalines qui

contiennent seulement de l'hydroxyde de sodium ou de potassium. Cependant, lorsqu'on augmente la température du milieu de synthèse et la concentration des alcalis (NaOH, KOH), les propriétés mécaniques des géopolymères croissent exponentiellement (Popel, 1999). Wang et al. (2005) ont étudié les propriétés des géopolymères en utilisant la solution de NaOH comme activatrice. Ils ont reporté que les propriétés des géopolymères dépendent de la concentration de la solution de NaOH. Les résistances à la compression, les résistances à la flexion et la densité apparente des géopolymères augmentent avec la concentration de la solution de NaOH de 4-14M. Ces résultats sont attribués à l'augmentation du degré de géopolymérisation dans le milieu réactionnel.

- **Rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$**

L'étude statistique des paramètres permettant d'obtenir des géopolymères à base du metakaolin montre que la composition molaire des oxydes contenus dans le matériau aluminosilicate joue un rôle très important. Ainsi, certains auteurs estiment que la composition optimale est obtenue lorsque le ratio $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ est de 0,25 et celui de $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ de 10 (Barbosa et al., 2005 ; Talling and Krinvenko, 1997). Les effets du rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ sur la résistance à la compression et la microstructure des géopolymères à base du metakaolin activé par les alcalis ont été étudiés par plusieurs auteurs (van Jaarvel and van Deventer, 1989 ; Rahier et al., 2003); la meilleure résistance est obtenue en faisant un mélange ayant un rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ qui varie de 3,0 à 3,8 couplé à un rapport $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ proche de 1 (Fernandez-Jimenez and Palomo, 2005a). Les facteurs tels que le pourcentage en CaO, K_2O et le rapport molaire de Si/Al dans le matériau influent de manière significative sur la résistance à la compression des ciments géopolymères (Davidovits, 1991). De Silva et al. (2007) ont étudié la cinétique de la géopolymérisation et concluent qu'une augmentation du rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ augmente le temps de prise. Pour des rapports molaires $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ se situant dans l'intervalle 3,4 - 3,8 ($1,7 \leq \text{Si}/\text{Al} \leq 1,9$), on observe un gain de résistance à la compression aux temps plus longs. De plus, des modifications mineures du rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ peuvent altérer fortement les propriétés des géopolymères. Sagoe-Crentsil and Weng (2007) et (Weng et al., 2007) ont étudié le processus de dissolution du metakaolin et la réaction de condensation pendant la géopolymérisation, et plus précisément le mécanisme de spéciation de l'aluminium par RMN MAS du ^{27}Al . Pour des rapports $\text{Si}/\text{Al} \leq 1$, la présence d'aluminates $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ est détectée aux premiers instant de la réaction. Tandis qu'à des rapports de composition $\text{Si}/\text{Al} \geq 3$, la présence de ces mêmes espèces n'est pas détectée. Cette observation suggère, selon Sagoe-Crentsil and Weng (2007) et Weng and Sagoe-Crentsil (2007) que la réaction

de condensation entre les aluminates $[Al(OH)_4]^-$ et les silicates en solution est assez rapide, et qu'ils sont consommés dès qu'ils sont formés. Mais comme le temps de condensation augmente avec le rapport Si/Al, Sagoe-Crentsil and Weng (2007) et (Weng et al., 2007) suggèrent que le processus de condensation se déroule en deux étapes : une condensation rapide entre les espèces aluminates et silicates suivie d'une condensation lente impliquant exclusivement des espèces silicatées.

- **Rapport massique solide/ liquide**

La résistance à la compression décroît lorsque le rapport massique solide/ liquide (S/L) augmente. Ce rapport est analogue au rapport eau/ciment lors de la fabrication des pâtes, mortiers et bétons à partir des ciments Portland. Les travaux de Yao et al. (2009) ont montré que lorsque le rapport S/L est grand, la viscosité de la pâte est faible et lorsque ce rapport est faible, la viscosité de la pâte est élevée et par conséquent, le degré de la réaction de polycondensation est élevé. D'autre part, Zuhua et al. (2009) ont montré que la vitesse de dissolution du matériau aluminosilicate est améliorée lorsque le rapport massique S/L est faible. Kong et al. (2007) ont montré que la résistance à la compression des géopolymères à base du metakaolin est optimale lorsque le rapport massique S/L est égal à 0,8 car ce rapport donne une bonne maniabilité de la pâte. Alors que la maniabilité de la pâte est faible lorsque ce rapport est plus grand que 0,8 et par conséquent, baisse les propriétés mécaniques du géopolymère.

I-2-9- Utilisations des matériaux géopolymères

Le rapport atomique Si/Al dans la structure du poly(sialate) détermine les propriétés et le domaine d'utilisation des matériaux géopolymères (Tableau I). Cette nouvelle génération de matériaux, qu'ils soient utilisés tels quels ou renforcés avec des charges trouvent déjà des applications dans certains domaines de l'industrie. Ces applications se trouvent dans l'industrie automobile, aérospatiale, fonderies non ferreuses, métallurgie, génie civil, industries du plastique, gestion des déchets ultimes, art et décoration, restauration des bâtiments, etc. (Davidovits, 1988 ; Sindhunata, 2006 ; Walla and Rangan, 2006), médecine (biomatériaux de comblements osseux) (Derrien, 2004).

Tableau I : Classification des structures poly(sialates) et leurs utilisations (Davidovits, 1988).

Classification	Structures des monomères	Utilisations
Poly(sialate) PS Si/Al=1	$M_n-(-Si-O-Al-O-)_n$	Brique, céramique, protection anti-feu, isolation thermique, médecine.
Poly(sialate-siloxo) PSS Si/Al=2	$M_n-(-Si-O-Al-O-Si-O-)_n$	Ciment et béton à teneur faible en CO ₂ , encapsulation des déchets toxiques et radioactifs, résistance au feu.
Poly(sialate-disiloxo) PSDS Si/Al=3	$M_n-(-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-)_n$	Protection anti-feu (composite en fibre de verre), composite (résistance à la chaleur de 200 à 1000 °C), équipement de fonderie.

I-3- Comparaisons entre ciments Portland et ciments géopolymères

Les ciments Portland et les ciments géopolymères se différencient selon les caractéristiques suivantes :

- **Matière première abondante**

Tout composé pouzzolanique ou aluminosilicate qui se dissout rapidement dans une solution alcaline peut être pris comme source de production de matériau géopolymère (Zongjin et al., 2005).

- **Economie d'énergie et protection de l'environnement**

Les ciments géopolymères ne requièrent pas une importante consommation d'énergie. Le traitement thermique des aluminosilicates naturels (kaolinite, halloysite) aux températures relativement basses (500-800 °C) fournit une matière première de qualité, ceci en consommant moins de 80% de l'énergie qu'on consomme lors de la production du ciment Portland (1400-1500 °C). Par ailleurs, la production des ciments géopolymères émet moins de 90 % de gaz carbonique (gaz à effet de serre) que le ciment Portland (Davidovits, 1994b).

- **Bonne stabilité du volume**

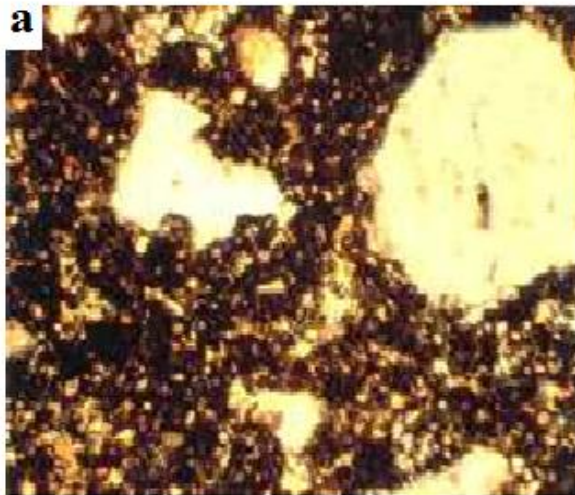
Les bétons ou mortiers géopolymères ont un faible retrait comparé aux ciments Portland, le retrait étant responsable des fissurations que l'on observe avec des bétons faits à partir du ciment Portland (Zongjin et al., 2005).

- **Prise rapide**

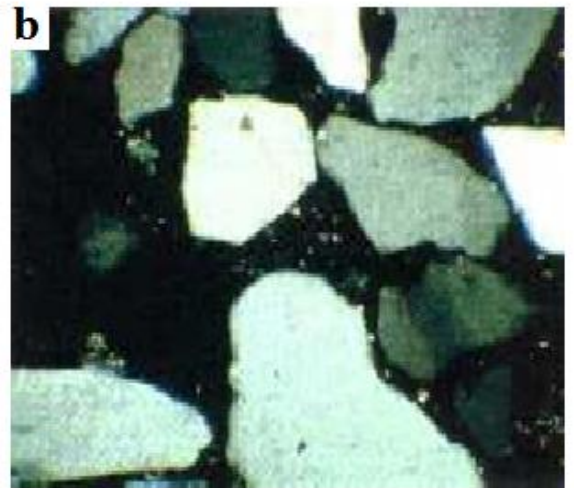
Les bétons géopolymères peuvent acquérir 70 % de leur résistance à la compression au cours des quatre premières heures tandis que le béton normal n'atteint cette résistance qu'après plusieurs jours (Barbosa et al., 2000).

- **Durabilité excellente :**

Les ciments géopolymères ont une bonne stabilité thermique (Subaer and van Riessen, 2007). L'observation au microscope de la structure de bétons faits l'un avec du ciment Portland (a) et l'autre avec du ciment géopolymère (b) montre que le béton à base de ciment Portland est une juxtaposition des grains de matières, ce qui cause des fissurations. Au contraire, le béton fait avec du ciment géopolymère est uniforme et possède de ce fait des caractéristiques supérieures (Fig. 7).



Structure granuleuse du ciment Portland enrobant du sable



Structure lisse et homogène du ciment géopolymère enrobant du sable

Figure 7 : Structure du ciment Portland (a) et de la structure du ciment géopolymère (b) (Subaer and van Riessen, 2007).

CHAPITRE II : MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES

CHAPITRE II : MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES

Ce chapitre présente les matières premières, les solutions alcalines nécessaires aux travaux menés au cours de cette étude ainsi que les méthodes utilisées pour l'élaboration des géopolymères. Il présente aussi les techniques de caractérisation physico-chimique, structurale, microstructurale et les propriétés mécaniques des produits synthétisés.

II-1- Matériaux aluminosilicates et solutions alcalines

II-1-1- Scories volcaniques

Les scories volcaniques proviennent des localités de Djoungo (Sud-Est du Mont Pélé, Département du Mounjo, Région du Littoral, Cameroun) et de Galim (Nord du Mont Tsopé, Département de Bamoutos, Région de l'Ouest du Cameroun) qui appartiennent à la « ligne du Cameroun » (Kamdem et al., 2002 ; Leonnelli et al., 2007). Djoungo a pour coordonnées géographiques 4°35'16'' latitude Nord et 9°37'32'' longitude Est (Meukam, 2004) et le matériau volcanique qui y est prélevé est dénommé Z_D. Le gisement de Galim se situe à 1143 mètres d'altitude et a pour coordonnées géographiques 5° 40'05'' latitude Nord et 10°23'10'' longitude Est. Le matériau volcanique prélevé dans cette localité est dénommé Z_G. Les figures 8 et 9 donnent respectivement une vue partielle des sites de scories volcaniques de Djoungo et de Galim.

Les scories volcaniques sont désignées en génie civil sous le terme de pouzzolane naturelle. Ce terme représente des cendres volcaniques claires et friables constituant un ciment naturel utilisé dès l'antiquité dans les constructions Romaines. On appelle donc pouzzolanes tout matériau naturel ou artificiel présentant des propriétés pouzzolaniques. La pouzzolanicité signifie l'aptitude de certains matériaux riches en silice et en alumine ou en oxyde de fer à réagir avec la chaux en présence d'eau à la température et à la pression normale pour former des composés possédant des propriétés liantes appelés ciment Romain ou ciment pouzzolanique (Camus, 1975 ; Wandji, 1988 ; Wandji, 1995). Les scories volcaniques sont constituées aussi de quelques phases cristallines comme la biotite, l'anorthoclase, l'hématite, l'anorthite, albite, le quartz, la calcite, etc. Des tests de l'activité pouzzolanique basés sur les proportions de la phase vitreuse ont montré que les scories volcaniques de Djoungo ont un effet pouzzolanique extrêmement lent. Ces scories

volcaniques, de couleur noire violacé et rouge brique, exploitées à cause de leur situation géographique privilégiée (proximité de la ville de Douala et de la voie ferrée) ont tout d'abord été utilisées comme agrégats par la Régie Nationale des Chemins de Fer du Cameroun, l'administration, la population locale et une entreprise de travaux publics qui avait ouvert une carrière pour son propre compte. Ce n'est qu'en 1951 que l'on commença à s'intéresser à ces pouzzolanes pour la fabrication de liants hydrauliques. Au cours des années 1952 et 1953, trois séries d'essais furent effectuées par le Bureau Central d'Etudes pour les Equipements d'Outre-Mer (BCEOM). La Société d'Exploitation des Carrières de scories volcaniques de Djoungo (SECAD) fournit alors en pouzzolanes la cimenterie de la SOLIBEMA installée à Douala, de 1954 à juillet 1959, date à laquelle cessa son activité (Meukam, 2004). De nos jours, ce gisement est utilisé par les Cimenteries du Cameroun (CIMENCAM) pour la fabrication du ciment CPJ 35.

Les scories volcaniques de Galim sont de couleur noire et sont utilisées par la population locale comme agrégats pour la fabrication de parpaings qui présentent de très bonnes qualités : légèreté, isolant thermique, résistance au feu, aux actions chimiques et pour les revêtements des routes. Elles servent aussi comme agrégats à la fabrication des bétons armés utilisés pour la construction de ponts du fait de leurs propriétés de prise et de durcissement rapide.

De nombreuses autres utilisations artisanales de produits volcaniques sont légions. Nous pouvons citer en guise d'exemple, l'utilisation des ponces comme brosse pour toilette corporelle dans de nombreux ménages. Ces matériaux peuvent servir à d'autres fins, notamment l'agriculture comme engrais minéraux de roches. Les variations de couleur sont liées au degré d'oxydation du fer. La couleur noire du matériau de Galim montre que le fer est à l'état d'oxydation magnétique ferreux alors que la couleur noire et rouge du matériau de Djoungo indique que le fer est respectivement à l'état d'oxydation magnétique ferreux et sous forme d'hématite (Wandji, 1995).

Les scories volcaniques utilisées sont légères, à structure scoriacée et propre, sans argile, leur granulométrie est régulière et elles ne sont pas agglomérées. Elles sont des lambeaux de lave déchiquetée, vacuolaire, à surface irrégulièrement poreuse, parfois hérissée d'arêtes. Ces cendres volcaniques forment une couche suffisamment épaisse pour justifier une exploitation industrielle (Figs. 8 et 9). Une fois récoltées, les scories volcaniques sont lavées à l'eau distillée, étuvées à 105 °C pendant 48 heures, pulvérisées grâce à un broyeur à boulet pendant 6 heures puis tamisées jusqu'à passage intégral à l'aide d'un tamis d'ouverture de

maille égale à 80 μm . Il en résulte des poudres, de couleur rouge-brique (matériau Z_D) et grisâtre (matériau Z_G).

II-1-2- Metakaolin et alumine

Le matériau argileux utilisé pour obtenir le metakaolin provient du gisement argileux de Mayouom (Département du Noun, Région de l'Ouest du Cameroun). Ce gisement argileux se trouve à 830 mètres d'altitude, aux coordonnées géographiques 5°51' latitude Nord et 10°59' longitude Est. Le matériau argileux utilisé, dénommé MY_3 a déjà été étudié par Njoya (2005) pour la production des céramiques. Ce matériau contient approximativement 79 % de kaolinite et 8 % de quartz.

L'alumine (Al_2O_3) dénommé Al utilisé dans cette étude est un produit semi-cristallin commercialisé par Probus et a une pureté de 98 % en masse.

II-1-2-1- Purification du matériau argileux

II-1-2-1-1- Intérêt et principe

Cette méthode de purification est basée sur les différences de densité des espèces minérales constitutives du matériau argileux. Le quartz est l'une des impuretés majeures dans ce matériau (Njoya, 2005). L'étude bibliographique montre que les particules des minéraux argileux sont très fines, de sorte que, assimilées à des sphères, leurs diamètres équivalents sont en général inférieurs à 2 μm (Kong, 1989). Il est donc possible, en tenant compte de cette propriété et des différences de densités entre le quartz et les minéraux argileux, d'enrichir ce matériau en kaolinite par un tamisage humide (tamis d'ouverture de maille 100 μm). La fraction argileuse obtenue a été d'abord séchée à la température ambiante puis dans une étuve de marque *Heraeus, type VT 5042 EK* à 105 °C jusqu'à poids constant. L'extrait sec obtenu, dénommé MY_3' est pulvérisé dans un mortier en porcelaine, tamisé jusqu'à passage intégral à l'aide d'un tamis d'ouverture de maille 80 μm .

II-1-2-1-2- Calcination de la fraction argileuse

La calcination de la fraction argileuse se fait en quatre étapes :

- pesée de la matière argileuse et enfournement ;
- montée en température contrôlée par paliers ;
- maintien de la température au palier d'amorphisation ;
- refroidissement jusqu'à la température ambiante et défournement.

Dans le cadre de notre travail, la fraction argileuse est calcinée à 700 °C. Le choix de cette température tient des travaux de Elimbi et al. (2011) qui ont montré que le metakaolin obtenu à cette température possède un maximum de désordre. Le maintien au palier de cuisson dure 4 heures dans un four électrique à moufle (*Nabertherm*, Mod. LH 60/14), selon une montée en température de 5 °C / min. Après défournement, le metakaolin obtenu, dénommé MK est conservé dans un seau étanche.



Figure 8 : Vue partielle du gisement de Djoungo.



Figure 9 : Vue partielle du gisement de Galim.

II-1-3- Solutions alcalines

La solution alcaline consiste en un mélange de solution aqueuse de sodium hydroxyde et de sodium silicate. Les solutions de sodium hydroxyde de molarités 8, 10 et 12 M sont obtenues par dissolution dans l'eau distillée de paillettes de soude caustique (solid.UNNO.1823 contains) ayant une pureté de 99 %. Le sodium silicate a une composition massique de 28,7 % SiO_2 , 8,9 % Na_2O et 62,4 % H_2O , le rapport massique $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ étant de 3,22 avec une masse volumique de 1400 Kg/m^3 . Les solutions de sodium silicate et de sodium hydroxyde sont mélangées selon les rapports massiques sodium silicate/sodium hydroxyde égaux à 0,8 ; 1,2 ; 1,6 ; 2,0 et 2,4. Les solutions ainsi préparées sont placées dans des seaux en polyéthylène et sont hermétiquement fermés pendant au moins 24 heures avant leur utilisation pour permettre une dépolymérisation de la solution de sodium silicate.

II-2- Méthodes expérimentales

II-2-1- Formulations pour ciments géopolymères

II-2-1-1- Ciments géopolymères à base de scories volcaniques

L'élaboration des pâtes de ciments géopolymères consiste à mélanger la solution alcaline sodium silicate/sodium hydroxyde avec de la poudre de scorie volcanique selon un rapport massique solution alcaline / solide à 0,49 (ciments obtenus avec Z_G) et 0,37 (ciments obtenus avec Z_D). Le mélange est intimement homogénéisé à l'aide d'un malaxeur de marque M & O, modèle N50- G, (France) pendant 10 minutes d'où il en résulte une pâte homogène (Fig. 10, a-c). La pâte visqueuse obtenue est utilisée pour la détermination du temps de début de prise ou pour le façonnage des éprouvettes d'expérimentation. Pour façonner une éprouvette de ciment, la pâte est coulée dans deux types de moules cylindriques 31 x 62 mm et 10 x 20 mm (Fig. 10-d) en PVC. Les éprouvettes de hauteur 62 mm sont utilisées pour les mesures mécaniques et celles dont la hauteur est 20 mm pour faire la microscopie électronique à balayage. Pour la suite, l'ensemble est vibré pendant 10 minutes grâce à un vibreur électrique M&O, type 202, N° 106 (France) afin d'expulser l'air emprisonné par les particules de matériau lors du malaxage. Afin d'éviter l'évaporation d'eau au cours de la prise et du durcissement de la pâte de ciment, les éprouvettes sont couvertes avec un fin film de polyéthylène (Fig. 10-e) puis placées dans l'atmosphère ambiante du laboratoire ($24 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$). Le démoulage se fait 24 heures après le coulage pour les géopolymères obtenus à partir des scories volcaniques (Z_G) (Fig. 11-b) et au moins 14 jours pour les géopolymères obtenus à partir des scories volcaniques (Z_D) (Fig. 11-a). Les géopolymères obtenus avec Z_D et dont la

solution de sodium hydroxyde est 8 M se solidifient après 35 jours, ce qui n'a pas permis l'étude de cette formulation au cours de ce travail. Les éprouvettes de pâte de ciment obtenues sont dénommées respectivement Z_{G8} , Z_{G10} , Z_{G12} (produits obtenus à partir des poudres de Z_G et dont les solutions aqueuses de soude ont respectivement pour molarité 8, 10 ou 12 M) et Z_{D10} et Z_{D12} (produits obtenus à partir des poudres de scorie Z_D et dont les solutions aqueuses de sodium hydroxyde ont respectivement pour molarité 10 ou 12 M).



a Matériau aluminosilicate dans le malaxeur



b Addition de la solution alcaline au matériau



c Pâtes géopolymères



d Pâtes géopolymères dans les moules cylindriques



e Conditionnement des géopolymères moulés à l'abri de l'air ambiant du laboratoire

Figure 10 : Etapes d'élaboration des pâtes de ciments géopolymères.

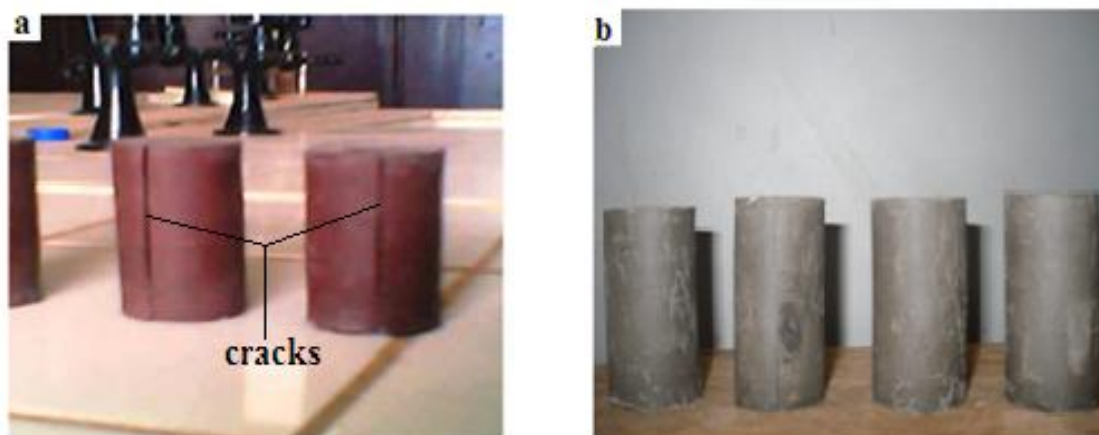


Figure 11 : Epreuves de pâtes géopolymères à base de Z_D (a) et Z_G (b) après démoulage.

II-2-1-2-Ciments géopolymères à base des mélanges scories volcaniques-metakaolin

L'élaboration des formulations scories volcaniques-metakaolin a pour effet de compenser le déficit en précurseurs géopolymériques dans les scories volcaniques. La pâte de ciment géopolymère optimisé consiste à mélanger d'abord les poudres de scories volcaniques et du metakaolin selon les rapports massiques 95/5, 90/10, 85/15, 80/20 et 75/25 pendant 30 minutes dans un malaxeur. A chaque mélange précédent, il est ajouté la solution alcaline de façon à obtenir le rapport massique (solution alcaline/solide) égal à 0,52 (géopolymères utilisant les poudres de Z_G) et 0,48 (les géopolymères utilisant les poudres de Z_D) et chaque formulation ainsi obtenue est homogénéisée pendant 10 minutes dans le malaxeur (M & O, modèle N50- G, France). Les pâtes géopolymères sont obtenues grâce à quatre types de solutions alcalines. Ainsi, la solution de sodium silicate et de sodium hydroxyde (10 ou 12 M) est mélangée selon le rapport massique sodium silicate / sodium hydroxyde égal à 1,6 ou 2,4. Les pâtes qui en résultent sont utilisées respectivement pour la détermination du temps de début de prise et pour la confection de deux types d'éprouvettes de pâtes de ciment (diamètre = 31 mm, hauteur = 62 mm et diamètre = 10 mm, hauteur = 20 mm). Les éprouvettes obtenues (Fig. 12 a-b) sont dénommées respectivement Z_{G5} ; Z_{G10} ; Z_{G15} ; Z_{G20} et Z_{G25} (géopolymères obtenus à base du mélange Z_G -MK) et Z_{D5} ; Z_{D10} ; Z_{D15} ; Z_{D20} et Z_{D25} (géopolymères obtenus à base du mélange Z_D -MK). Selon la durée de séjour des éprouvettes à la température ambiante de laboratoire (1 à 28 jours), les mesures de retrait linéaire et de résistance à la compression y sont effectuées. Certains fragments d'éprouvettes obtenues après la mesure de la résistance à la compression sont broyés, tamisés à 80 μm et les poudres qui en résultent sont utilisées pour les analyses de DRX et de FTIR.

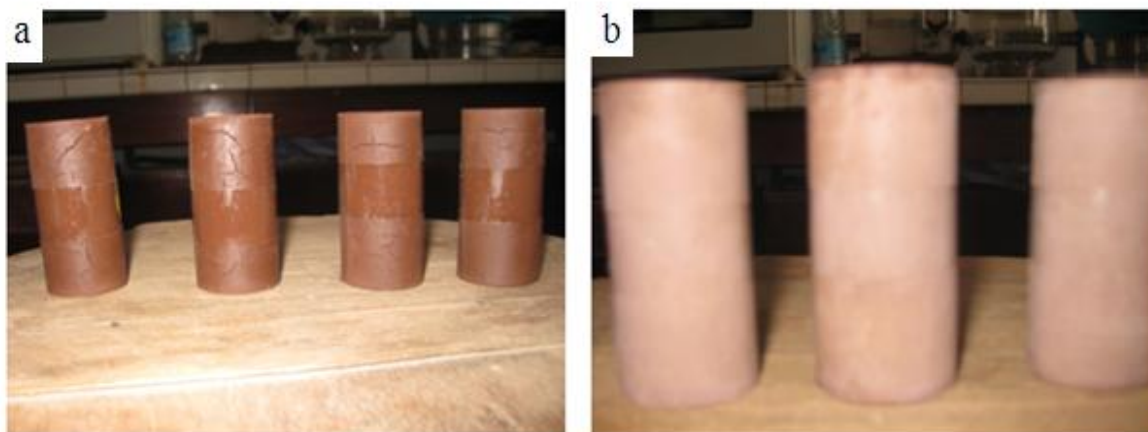


Figure 12 : Eprouvettes de pâtes à base de Z_D et avec 5 % (a) et 25 % (b) de MK après démoulage.

II-2-1-3- Analyse comparative du ciment géopolymère à base des mélanges scories volcaniques-alumine et ciment géopolymère à base des mélanges metakaolin-alumine

Les géopolymères sont obtenus en mélangeant dans le malaxeur pendant 10 min des poudres de mélanges metakaolin-alumine et scorie volcanique-alumine dans des proportions bien déterminées (10, 20, 30 et 40 % alumine). Afin d'avoir une bonne maniabilité des pâtes, le rapport massique liquide/solide est de 0,49 (géopolymères à base de Z_G) et de 0,60 pour les géopolymères à base de MK. Les pâtes géopolymères sont obtenues grâce à l'utilisation d'une solution de sodium hydroxyde (12 M) et de sodium silicate mélangées dans un rapport massique $Na_2O.SiO_2/NaOH$ égal à 2. Les pâtes qui en résultent sont utilisées pour la confection de deux types d'éprouvettes de ciment dans les moules cylindriques (diamètre = 31 mm, hauteur = 62 mm et diamètre = 10 mm, hauteur 20 mm). Les éprouvettes de pâtes de ciments obtenues avec 10, 20, 30 et 40 % d'oxyde d'aluminium sont dénommées M_i et Z_i (i varie de 0 à 40) respectivement pour les géopolymères à base du metakaolin (MK) et de scorie volcanique (Z_G). La résistance à la compression est effectuée 28 jours après le démoulage et les fragments d'éprouvettes obtenues après la mesure de la résistance à la compression sont broyés, tamisés à 80 μm et les poudres obtenues sont utilisées pour les analyses de DRX et FTIR. La MEB est effectuée sur les éprouvettes cylindriques de diamètre 10 mm et de hauteur 20 mm. Les compositions chimiques des différentes formulations sont présentées dans le tableau II.

Tableau II : Compositions massiques des différentes formulations.

Matières premières	Z _G	Z _D	Z _G -MK	Z _D -MK	Z _G -Al	MK-Al
Rapports massiques (Solutions alcalines / Solides)	0,49	0,37	0,52	0,48	0,49	0,60

II-2-2- Caractérisation des matériaux aluminosilicates

Les matières premières et les géopolymères obtenus ont été examinés par la détermination d'un ensemble de caractéristiques et d'analyses : granulométrie, surface spécifique, taux d'amorphe (scories volcaniques), analyses chimiques, diffractométrie des rayons X, temps de début de prise, retrait linéaire, résistance à la compression, spectroscopie infrarouge et microscopie électronique à balayage.

II-2-2-1- Distribution granulométrique

Nous avons utilisé le granulomètre Laser pour étudier la distribution de la taille des particules de scories volcaniques et du metakaolin. La poudre à analyser est mise en suspension dans l'eau contenant un défloculant (l'hexamétaphosphate de sodium à raison de 1g/L d'eau). La suspension obtenue est préalablement soumise pendant 5 minutes aux ultrasons (désagglomération) puis placée dans la cuve d'analyse du granulomètre contenant déjà de l'eau. L'essai consiste à envoyer le rayon laser (He-Ne) à travers les particules de matériau dispersé. Chaque particule va diffracter le rayon selon un angle qui dépend de son propre diamètre (grosseur de la particule). Les grosses particules diffractent la lumière selon un angle faible, tandis que les petites particules diffractent le rayon selon un angle plus grand. Les particules diffusent le faisceau incident et les lentilles de Fourier permettent la focalisation vers un même point du pan de détection du faisceau diffusé. Les distributions granulométriques des matières premières (Z_D, Z_G et MK) ont été déterminées à l'aide d'un granulomètre du type Sympatet équipé d'un système optique Helos et du logiciel Windox pour le traitement informatique des résultats. Cette analyse a été réalisée dans le Laboratoire Environnement et Minéralurgie de l'Université Nancy (France).

II-2-2-2- Surface spécifique

La mesure de la surface spécifique des poudres de scorie volcanique et de metakaolinite permet la détermination de l'aire de la totalité de la surface des particules y

compris celle des pores ouverts accessibles aux molécules de gaz extérieur. Elle est basée sur la mesure de la quantité de gaz adsorbé (azote) par un échantillon de poudre. A partir de la quantité d'adsorbat, de la dimension des molécules adsorbées et de leurs possibilités d'arrangement, la surface du solide responsable de l'adsorption est évaluée en utilisant le modèle de calcul dit de BET (Brunauer, Emmett et Teller). La méthode BET nécessite un pré-traitement des échantillons (dégazage et déshydratation entre 150 °C et 300 °C) afin d'évacuer toutes les molécules préalablement adsorbées par le solide. L'appareil utilisé est de type Micromeritics Flow Sorb ASAP 202. Cette analyse a été réalisée dans le Laboratoire Environnement et Minéralurgie de l'Université Nancy (France).

II-2-2-3- Analyses chimiques

Les analyses chimiques de Z_G , Z_D , MY'_3 et MK sont effectuées dans le but de déterminer les pourcentages massiques des différents éléments chimiques, dosés sous forme de leurs oxydes les plus stables dans ces matériaux. Elles ont deux intérêts : qualitatifs car elles nous donnent la nature des différentes espèces chimiques se trouvant dans le matériau et quantitatifs car elles permettent la détermination du titre des éléments majeurs. Ces analyses sont effectuées par fusion de la poudre de matériau avec le métaborate de lithium ($LiBO_2$) suivi de la dissolution dans l'acide nitrique. Les éléments mis en solution sont dosés par ICP-AES (Inductive Coupled Plasma- Atomic Emission Spectrometry) pour les éléments majeurs. Cette technique utilise une source d'argon partiellement ionisé à très haute température (4500 à 6000 K) comme moyen d'excitation. Les éléments à doser peuvent être introduits à partir de solutions ou de suspensions de particules fines ($< 1\mu m$). Ces analyses ont été effectuées dans le Laboratoire de Demo-Center de l'Université de Modène et Reggio Emilia (Italie).

II-2-2-4- Diffractométrie des rayons X

Les diffractogrammes de rayons X des matières premières et des géopolymères ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre destiné à la détermination des phases dans les échantillons de matériau polycristallin. Sa configuration est dérivée de celle de Debye-Scherrer et est équipé d'un détecteur courbe à localisation (INEL CPS 120 Curved Position Sensitive Detector) au centre duquel est placé l'échantillon. Cette géométrie permet la réalisation de diffractogrammes sous incidence fixe. Les diffractogrammes sont obtenus à l'aide d'un Philip PW 3050/60 opérant par réflexion du rayonnement k_α du cuivre ($\lambda = 1,5405$

Å). Les phases cristallines présentes dans les matériaux sont identifiées par comparaison avec les standards PDF (Powder Diffraction Files) du ICDD (International Centre for Diffraction Data). Cette méthode de caractérisation des matériaux a été élaborée dans le Laboratoire d'analyse des matériaux de Demo-Center de l'Université de Modène et Reggio Emilia (Italie).

II-2-2-5- Taux d'amorphe contenu dans les scories volcaniques

La méthode préconisée ici fait appel à une solution très concentrée en acide chlorhydrique qui ne dégrade pas le matériel utilisé et ne pose pas de problème majeur pour l'analyse. Par ailleurs, une solution de sodium hydroxyde diluée et tiède est associée au réactif acide pour dissoudre les oxydes amorphes. La méthode proposée par Segalen (1968) permet de dissoudre rapidement les substances amorphes, sans détruire les produits cristallisés. Une estimation semi-quantitative de ces substances est alors effectuée. Cette méthode de détermination se fait en deux étapes : la conduite des extractions et le calcul du pourcentage de la phase amorphe.

■ Conduite des extractions

Dans le tube à centrifugation, 2 g de poudre de scorie volcanique tamisée à 80 µm sont versés dans 200 mL d'acide chlorhydrique 8 N, l'ensemble est laissé au repos pendant 30 minutes puis centrifugé à 3000 tr/ mn pendant 10 minutes. La solution surnageante est constituée des ions Fe^{3+} et Al^{3+} provenant respectivement des oxydes de fer et d'aluminium amorphes. Le culot de centrifugation est placé dans 50 mL d'eau distillée et la suspension est centrifugée pour se débarrasser complètement des ions Fe^{3+} et Al^{3+} . 200 mL de solution de sodium hydroxyde 0,5 N sont ajoutés et le tube à centrifuger est porté dans un bain-marie bouillant pendant 5 minutes afin de dissoudre complètement les oxydes de silicium et d'aluminium amorphes. Les matériaux obtenus sont lavés avec de l'eau distillée afin d'éliminer complètement la phase amorphe et les traces de la solution de sodium hydroxyde.

■ Pourcentage d'amorphe dans les scories volcaniques

Les résidus obtenus sont séchés d'abord à la température ambiante ($26 \pm 3^\circ\text{C}$) puis dans une étuve de marque Heraeus, type VT 5042EK à 70°C pendant 3 heures. Les résidus secs sont pesés à l'aide d'une balance (Sartorius PT 600) et le taux d'amorphe dans le matériau expérimenté est obtenu par la relation (1).

$$\% \text{ amorphe} = \frac{m_{\text{échan}} - m_{\text{résidue}}}{m_{\text{échan}}} \times 100 \quad (1)$$

où $m_{\text{échan}}$: masse de l'échantillon ; $m_{\text{résidue}}$: masse du produit cristallisée obtenue.

II-2-2-6- Temps de début de prise

Le temps de début de prise correspond à l'instant où il se produit une augmentation de la viscosité, ou raidissement de la pâte de ciment, ce qui se mesure au moyen de l'aiguille normalisée, Appareil de VICAT (Fig. 13), selon la norme EN 196-3. Il correspond au temps écoulé depuis le gâchage de la pâte de ciment jusqu'au moment où l'aiguille s'arrête à une distance $d = 1,13$ mm du fond de l'anneau de 40 mm de hauteur remplie de pâte pure de ciment. Les essais sont effectués à la température du laboratoire (24 ± 3 °C). Pour mener un essai, le malaxage de la pâte est scindé en plusieurs étapes : mélange pendant 3 minutes à vitesse lente, arrêt du malaxeur pendant 50 secondes et raclage des parois du bol de malaxeur puis mélange pendant 7 minutes à vitesse rapide et raclage manuel avant de couler la pâte dans le moule tronconique. Toutes les 10 min, l'aiguille initialement placé à la surface du géopolymère est laissé tombé jusqu'au moment où l'aiguille s'arrête à une distance $d = 1,13$ mm du fond de l'anneau.



Figure 13 : Appareil de VICAT.

II-2-2-7- Retrait linéaire

Les mesures du retrait linéaire (R_L) sont effectuées à l'aide d'un pied à coulisse (Fig. 14) sur les éprouvettes cylindriques maintenues à la température du laboratoire (24 ± 3 °C). Pour chaque éprouvette, nous mesurons le retrait linéaire aux dates ci-après : 1^{er}, 7^{ème}, 14^{ème}, 21^{ème} et 28^{ème} jour. En désignant par L_0 la longueur de l'éprouvette au démoulage et L celle à une date déterminée, le retrait linéaire est donné par la relation (2).

$$R_L = \frac{L_0 - L}{L_0} \times 100 \quad (2)$$

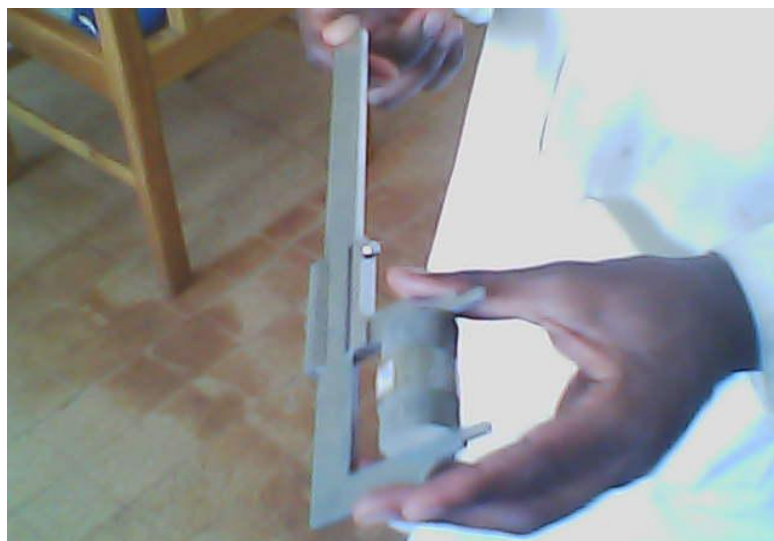


Figure 14 : Mesure du retrait linéaire d'une éprouvette cylindrique.

II-2-2-8- Résistance à la compression

La résistance à la compression (δ) est mesurée (Fig. 15) par écrasement de l'éprouvette cylindrique (31 x 61 mm) de pâte durcie à 28 jours d'âge dans l'atmosphère ambiante du laboratoire. La résistance à la compression est le quotient de la charge maximale supportée par l'éprouvette au cours de l'essai par sa section initiale. Pour chaque formulation, la résistance obtenue est la moyenne des essais effectués sur cinq éprouvettes. L'essai consiste à placer l'éprouvette sur le plateau d'une presse électro-hydraulique M &O, type 11.50, N° 21 (France). Pour la suite, elle est soumise à une charge continue et progressive à la vitesse moyenne de 3 mm/min jusqu'à l'écrasement. Les surfaces des échantillons ont été polies à plat pour éviter les charges non uniformes. En désignant par d le diamètre (mesuré avec le pied à coulisse) de l'éprouvette cylindrique et par F la charge maximale qu'elle supporte jusqu'à la rupture, δ est calculée d'après la relation (3).

$$\delta = \frac{4.10^3 F}{\pi d^2} \quad (3)$$

F: en KN;

d : en m;

δ : en MN / m² ou MPa



Figure 15 : Dispositif expérimental de l'essai de compression.

II-2-2-9- Spectroscopie Infra Rouge

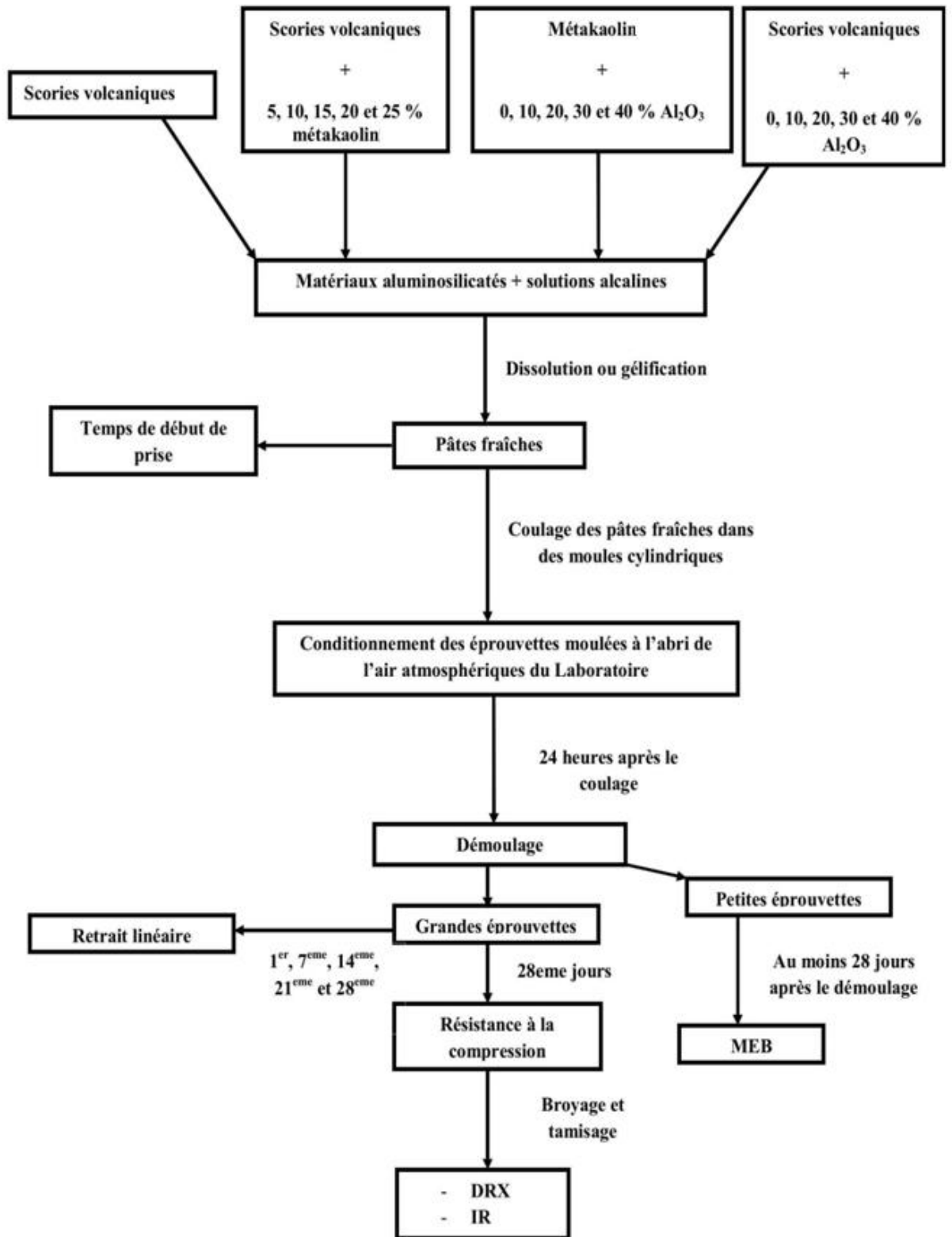
Environ 1 mg de poudre de matériau aluminosilicate est déposé à la surface d'un cristal ATR (Attenuated Total Reflexion) de diamant. Après avoir rabattu la manivelle pour recouvrir l'échantillon, l'enregistrement du spectre est directement réalisé. Cette étude est réalisée sur un *spectrophotomètre IR Alpha-p de marque Bruker* en mode absorbance pour un balayage du nombre d'onde qui varie entre 4000 et 400 cm⁻¹. Elle a été réalisée dans le Laboratoire de Chimie Analytique de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I.

II-2-2-10- Microscopie Electronique à Balayage

La morphologie des échantillons a été observée à l'aide d'un microscope électronique à balayage du type Phillips XL30 EM. Les éprouvettes cylindriques (10 mm de diamètre, 20 mm de hauteur) de ciment géopolymères à analyser sont sectionnées, polies et métallisées au carbone avant leur introduction dans la chambre d'analyse. Cette métallisation permet d'éviter une accumulation de charges importante à la surface de nos échantillons (qui est un isolant) et réduit la profondeur de pénétration du faisceau améliorant ainsi la qualité de l'image. Une fois

l'échantillon placé dans l'enceinte, le vide secondaire est réalisé puis le balayage par un faisceau d'électrons est effectué. L'interaction électrons-matière provoque différentes réactions (diffraction, diffusion et émission d'électrons secondaire). L'obtention d'images s'effectue par la collecte des électrons secondaires ou rétro diffusés, émis par la surface du matériau. Ces investigations ont été réalisées dans le Laboratoire de Demo-Center de l'Université de Modène et Reggio Emilia (Italie).

La procédure de synthèse et de caractérisation des géopolymères est donnée selon l'organigramme ci-après :



CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

III-1- Caractérisation des matières premières utilisées

III-1-1- Analyse granulométrique et surface spécifique

Le traitement informatique des résultats a permis d'obtenir la répartition des particules de matières premières aluminosilicates en fonction de leurs volumes occupés. Le logiciel assimile les grains à des sphères dont les valeurs des diamètres sont portées en abscisse. Les courbes obtenues (Figs. 16-18) présentent respectivement les volumes occupés par chaque classe de particules (courbe A) ainsi que les volumes cumulés (courbe B) des matériaux Z_D et Z_G (scories volcaniques) et MK (metakaolin). A l'aide des courbes B, nous avons évalué pour chaque matériau, le diamètre maximum correspondant à 10 % (d_{10}), 50 % (d_{50}) et 90 % (d_{90}) du volume cumulé des particules. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau III.

Tableau III : Caractéristiques granulométriques des matériaux étudiés.

Matériaux	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)
Z_D	1,38	13,01	43,25
Z_G	1,11	10,68	38,60
MK	2,16	9,95	32,79

Les courbes représentant les valeurs du volume occupé par chaque particule ainsi que le volume cumulé des scories volcaniques (Z_D et Z_G) sont semblables. Ces courbes présentent chacune une distribution bimodale dont la moins dominante est comprise dans l'intervalle 0,23-2 μm avec la majorité des particules qui ont un diamètre approximatif de 1,5 μm . La seconde population dominante est celle où les particules sont comprises entre 2-80 μm et la majorité a un diamètre approximatif de 35 et 32 μm respectivement pour Z_D et Z_G . L'épaule de la courbe A (Figs. 16 et 17) vers 80 μm traduit la présence de grosses particules. La figure 18 relative au metakaolin présente une distribution moins étalée que celle de scories volcaniques avec ici des diamètres compris entre 0,23 à 66 μm et une distribution granulaire unimodale. Elle présente la distribution granulométrique la plus fine avec une majorité de particules qui avoisine un diamètre équivalent à 16 μm . La distribution granulométrique d'un matériau est une propriété physique importante car elle a un impact sur la réactivité du matériau (Diaz et al., 2010) : plus les particules sont fines, plus la réactivité de ce matériau est élevée.

L'ensemble des poudres de matériaux utilisées ont un diamètre équivalent à 80 μm . La répartition des valeurs du volume cumulé (en pourcentage) présente une même allure ; la

penée la moins forte est observée pour les scories volcaniques, ce qui traduit une population de particules moins importante pour les petits diamètres (Figs. 16 et 17).

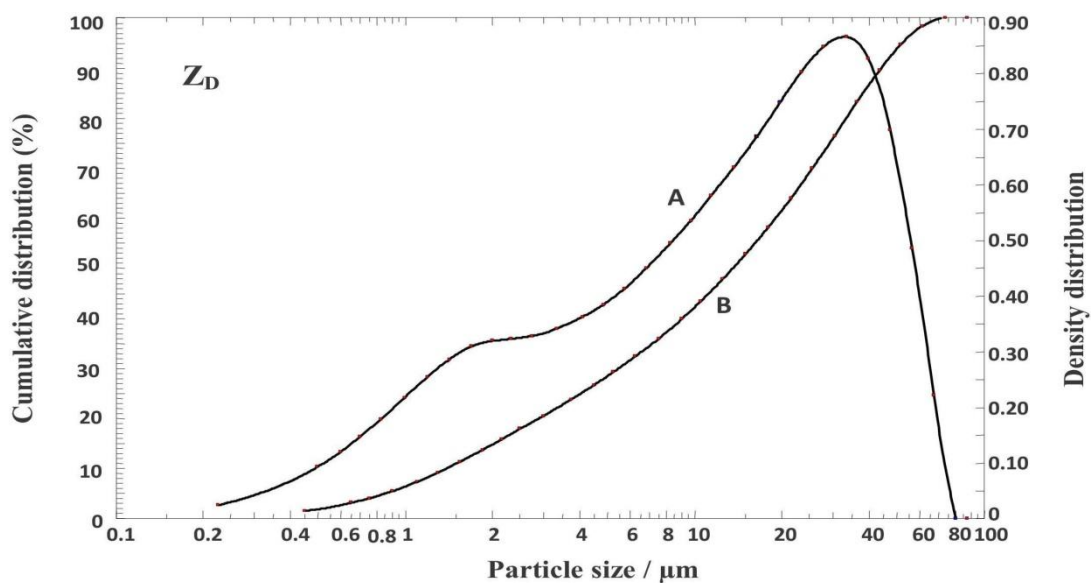


Figure 16 : Distribution granulométrique des scories volcaniques Z_D .

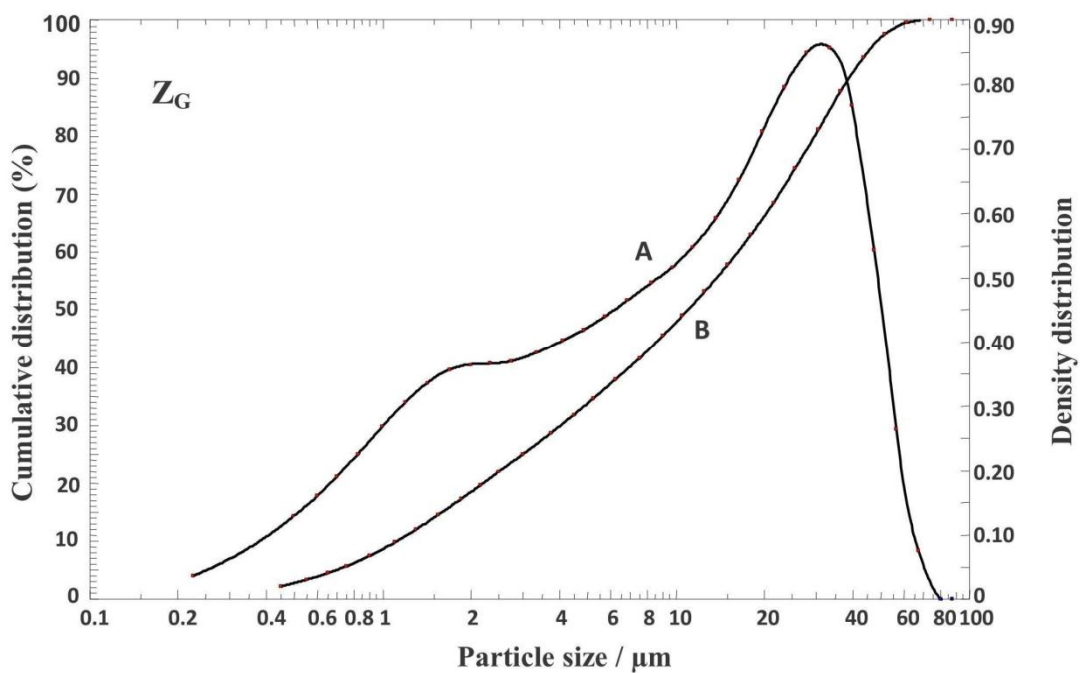


Figure 17 : Distribution granulométrique des scories volcaniques Z_G .

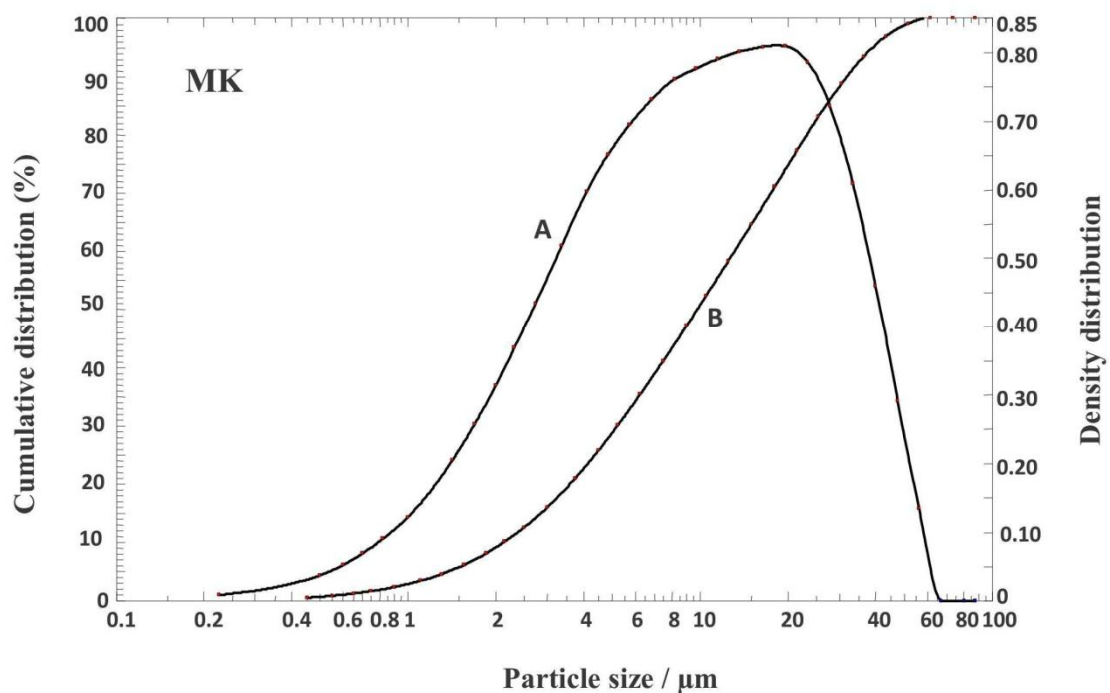


Figure 18 : Distribution granulométrique du métakaolin (MK).

Les surfaces spécifiques déterminées par la méthode BET sont consignées dans le tableau III. Il ressort de ce tableau que les surfaces spécifiques de Z_D , Z_G et de MK sont respectivement égales à 2,3 ; 15,7 et 20,5 m^2/g . La surface spécifique de MK est plus importante que celles des scories volcaniques. La surface spécifique d'un matériau est une grandeur qui a une influence sur son degré de réactivité. Ainsi, MK présentera une très grande réactivité que Z_G , lequel est plus réactif que Z_D .

Les résultats des figures 16-18 et du tableau IV montrent une forte corrélation entre la distribution granulométrique et la surface spécifique : plus les particules d'un matériau ont une petite taille, plus leur surface spécifique est grande. La taille des particules et la surface spécifique d'un matériau ont un impact important au cours de la géopolymérisation. En effet, la réaction commence à l'interface particule-liquide (Diaz et al., 2010). Ainsi, plus la taille des particules est petite et la surface spécifique élevée, plus le matériau est susceptible de réagir en présence de la solution alcaline (Weng et al., 2005).

Tableau IV : Surfaces spécifiques des scories volcaniques et du metakaolin.

Matériaux	Surface spécifiques (m^2/g)
Z_D	2,3
Z_G	15,7
MK	20,5

III-1-2- Analyses chimiques

Les résultats des analyses chimiques, exprimés en pourcentages massiques d'oxyde des matériaux Z_D , Z_G , MY'_3 et MK sont consignés dans le tableau V. La silice et l'alumine sont des oxydes majoritaires dans ces matériaux. Une faible teneur en Fe_2O_3 , K_2O et TiO_2 est observée pour MY'_3 et MK. Alors que pour Z_G , Z_D , en plus de SiO_2 et Al_2O_3 , ces matériaux sont constitués aussi d'oxydes de fer (Fe_2O_3), de calcium (CaO) et de magnésium (MgO) associées à une faible quantité de Na_2O , MnO , K_2O , P_2O_5 , TiO_2 et SO_3 . Le rapport massique SiO_2/Al_2O_3 de MY'_3 est 1,21 au lieu de 1,17 comme pour les kaolinites. Cet écart suggérerait la présence de silice libre (quartz) dans le kaolin utilisé (Koffi, 2006). La teneur en K_2O dans Z_D , Z_G , MY'_3 et MK est respectivement égale à 1,35 ; 0,90 ; 1,07 et 1,30. Ce taux un peu élevé peut suggérer la présence des minéraux micacés (Koffi, 2006) dans ces matières premières. Le rapport molaire de SiO_2/Al_2O_3 est de 4,90 (Z_D), 4,55 (Z_G) et 1,42 (MK) alors que la somme ($SiO_2+Al_2O_3$) est de 59,4 % (Z_D), 56,8 % (Z_G) et de 88,8 % (MK). Fernandez-Jimenez et al. (2005a) suggèrent que pour qu'un matériau aluminosilicate réagisse aisément en présence d'une solution alcaline, son rapport molaire SiO_2/Al_2O_3 doit être inférieur à 4 alors que De Silva montre que pour des rapports molaires SiO_2/Al_2O_3 comprise entre 3,4 et 3,8 ($1,7 \leq Si/Al \leq 1,9$), la résistance à la compression du géopolymère issu de l'aluminosilicate est améliorée. Ces deux oxydes sont des ingrédients fondamentaux pendant la géopolymérisation et dans l'un ou l'autre matériau utilisé, le rapport SiO_2/Al_2O_3 et la somme ($SiO_2+Al_2O_3$) correspondent aux recommandations émises par Davidovits (1994a) et Palomo et al. (1999a). La valeur de CaO , oxyde qui influence significativement les propriétés des ciments géopolymères (van Jaarsveld et al., 2003 ; Xu et al., 2004) est égale à 9,29 % (Z_D), 7,88 % (Z_G) et 0,04 % (MK). La perte au feu dans Z_D est très faible (1,1%) comparée à celui du metakaolin (2,43 %) ou de Z_G (9,31 %). Pour le cas particulier du matériau Z_G , la valeur élevée de la perte au feu est en relation avec la présence de la matière organique. La matière organique constitue une caractéristique critique pour l'évaluation potentielle de la synthèse géopolymère. En effet, elle absorbe une partie de la solution alcaline dans le milieu réactionnel, de ce fait l'obtention d'un mélange visqueux exige d'avantage de solution alcaline.

Tableau V : Composition chimique des matériaux aluminosilicates (PF : Perte au feu)

Oxydes	Z _D	Z _G	MY' ₃	MK
SiO ₂	44,04	41,36	43,05	48,31
Al ₂ O ₃	15,26	15,41	35,58	40,48
Fe ₂ O ₃	12,77	12,88	2,09	2,62
TiO ₂	2,87	3,04	4,35	4,45
MnO	0,17	0,2	0,03	0,03
MgO	7,00	6,45	0,28	0,36
CaO	9,29	7,88	0,03	0,04
K ₂ O	1,35	0,90	1,07	1,30
Na ₂ O	5,64	2,22	Trace	0,15
SO ₃	0,01	/	Trace	/
P ₂ O ₅	0,53	0,48	Trace	0,02
Cr ₂ O ₃	0,02	0,03	0,01	0,02
PF	1,1	9,31	14,10	2,43
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (Rapport molaire)	4,90	4,55	1,40	1,42
SiO ₂ + Al ₂ O ₃)	59,30	56,77	78,63	88,79
Total	100.04	100.10	100	100

III-1-3- Diffractométrie des rayons X

La nature des phases cristallines présentes dans les scories volcaniques (Z_D et Z_G), l'argile kaolinitique, l'alumine et du metakaolin est déterminée par diffractométrie de Rayons X (DRX) sur poudre désorientée.

- Le diffractogramme de scories volcaniques Z_D (Fig. 19) montre la présence de :
 - Maghémite (γ -Fe₂O₃), réflexions à 2,50 Å ; 2,97 Å ; 8,02Å ; 3,83 Å ; 3,48Å ; 3,24 Å ; 2,76 Å ; 2,33 Å ; 2,17 Å ; 1,95 Å ; 1,84Å ; 1,82 Å ; 1,73Å 1,68 Å et 1,66 Å. (Fiche J.C.P.D.S : 15-615) ;
 - Calcio-olivine (γ -Ca₂SiO₄), raies à 2,77 Å ; 1,90 Å ; 2,97Å ; 5,61Å ; 3,83 Å ; 3,24 Å ; 2,54 Å ; 2,49 Å ; 2,33Å ; 2,89Å ; 2,58Å ; 2,33Å ; 2,17 Å ; 1,95Å ; 1,92 Å ; 1,82 Å ; 1,68 Å et 1,51 Å. (Fiche J.C.P.D.S : 9-369) ;
 - Hématite (α -Fe₂O₃), raies à 1,68 Å ; 2,48 Å ; 3,62Å ; 2,17 Å ; 1,82 Å ; 1,66Å ; 1,59 Å et 1,46 Å (Fiche J.C.P.D.S : 13-534) ;

- Diopside ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2 \text{SiO}_2$) raies à 2,97 Å ; 2,54 Å ; 2,89 Å ; 3,35 Å ; 3,24 Å ; 2,58 Å ; 2,50 Å ; 2,38 Å ; 2,33 Å ; 2,17 Å ; 2,12 Å ; 1,95 Å ; 1,84 Å ; 1,82 Å ; 1,73 Å ; 1,68 Å ; 1,66 Å et 1,57 Å (Fiche J.C.P.D.S : 11-654) ;
- Anhydrite (CaSO_4) réflexions à 3,48 Å ; 2,33 Å ; 3,14 Å ; 2,79 Å ; 2,17 Å ; 1,92 Å ; 1,84 Å ; 1,73 Å ; 1,66 Å ; 1,56 Å et 1,51 Å (Fiche J.C.P.D.S : 6-226) ;
- Anorthite ($0,35\text{Na Al SiO}_8 \cdot 0,65\text{Ca Al}_2 \text{Si}_2\text{O}_8$) raies à 3,19 Å ; 4,04 Å ; 6,46 Å ; 3,74 Å ; 3,45 Å ; 3,34 Å ; 3,00 Å ; 2,95 Å ; 2,55 Å et 2,52 Å (Fiche J.C.P.D.S : 9-465) ;
- Muscovite ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$) raies à 10,03 Å ; 5,12 Å ; 3,90 Å ; 3,76 Å ; 3,50 Å ; 3,34 Å ; 2,78 Å ; 2,55 Å ; 2,52 Å ; 2,47 Å et 1,75 Å (Fiche J.C.P.D.S : 7-032).
- Le diffractogramme de rayons X de scories volcaniques Z_G permet de mettre en évidence la présence de :
 - Diopside ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$) raies à 3,00 Å ; 2,52 Å ; 2,95 Å ; 3,34 Å ; 2,37 Å ; 2,58 Å ; 2,50 Å ; 2,38 Å ; 2,33 Å ; 2,17 Å ; 2,12 Å ; 1,95 Å ; 1,84 Å ; 1,82 Å ; 1,73 Å ; 1,68 Å ; 1,66 Å et 1,57 Å (Fiche J.C.P.D.S : 11-654) ;
 - Maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) réflexions à 2,52 Å ; 2,95 Å ; 1,60 Å ; 3,74 Å ; 3,45 Å ; 3,19 Å ; 2,78 Å ; 2,47 Å ; 2,30 Å ; 1,98 Å ; 1,84 Å ; 1,82 Å ; 1,73 Å ; 1,68 Å et 1,66 Å. (Fiche J.C.P.D.S : 15-615) ;
 - Hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) raies à 1,67 Å ; 2,52 Å ; 2,28 Å ; 2,23 Å ; 1,83 Å ; 1,62 Å ; 1,60 Å et 1,42 Å (Fiche J.C.P.D.S : 13-534) ;
 - Néphéline ($\text{Na}_2\text{O Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) raies à 2,95 Å ; 4,04 Å ; 3,19 Å ; 2,52 Å ; 2,47 Å ; 2,30 Å ; 2,28 Å ; 2,23 Å ; 2,13 Å ; 2,02 Å ; 1,98 Å ; 1,83 Å ; 1,74 Å et 1,71 Å (Fiche J.C.P.D.S : 10-459) ;
 - Anorthoclase ($\frac{1}{2} (\text{Na},\text{K})_2\text{O Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) raies à 3,24 Å ; 6,47 Å ; 3,83 Å ; 3,62 Å ; 3,48 Å ; 2,97 Å ; 2,89 Å ; 2,76 Å ; 2,54 Å ; 2,33 Å ; 2,17 Å ; 1,92 Å et 1,84 Å (Fiche J.C.P.D.S : 9-478) ;
 - Muscovite ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$) raies à 10,03 Å ; 5,12 Å ; 3,90 Å ; 3,76 Å ; 3,50 Å ; 3,34 Å ; 2,78 Å ; 2,55 Å ; 2,52 Å ; 2,47 Å et 1,75 Å (Fiche J.C.P.D.S : 7-032).
- Le dépouillement du diffractogramme du matériau argileux MY'_3 (Fig. 20) met en évidence la présence de :
 - Kaolinite ($\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4$) raies à 7,21 Å ; 4,48 Å ; 4,38 Å ; 4,26 Å ; 3,87 Å ; 3,59 Å ; 3,35 Å ; 3,08 Å ; 2,57 Å ; 2,50 Å ; 2,38 Å et 2,29 Å (Fiche J.C.P.D.S : 14-164) ;
 - Illite [$\text{K}_2\text{O}, 2\text{H}_2\text{O}, 2(\text{Al}_2 (\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}\text{OH})$] raies à 10,19 Å ; 5,04 Å ; 4,48 Å ; 4,38 Å ; 3,35 Å ; 3,08 Å ; 2,57 Å ; 2,38 Å et 2,29 Å (Fiche J.C.P.D.S : 43-685) ;

- Quartz (SiO_2) raies à 3,35 Å ; 4,26 Å et 2,29 Å (Fiche J.C.P.D.S : 5-490) ;
- Hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) raie à 2,50 Å ; 2,29 Å ; 2,69 Å et 3,59 Å (Fiche J.C.P.D.S : 13-534).
- Le diffractogramme du metakaolin MK (Fig.20) met en évidence la présence de :
 - Illite [K_2O , $2\text{H}_2\text{O}$, $2(\text{Al}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}\text{OH})$] raies à 10,19 Å ; 5,04 Å ; 4,48 Å ; 4,38 Å ; 3,35 Å ; 3,08 Å ; 2,57 Å ; 2,38 Å et 2,29 Å (Fiche J.C.P.D.S : 43-685) ;
 - Quartz (SiO_2) raies à 3,35 Å ; 4,26 Å et 2,29 Å (J.C.P.D.S : 5-490) ;
 - Hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) raie à 2,50 Å ; 2,29 Å ; 2,69 Å et 3,59 Å (Fiche J.C.P.D.S : 13-534).
- Le diffractogramme de l'alumine (Fig. 20) met en évidence la présence de :
 - Gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) raies à 4,84 Å ; 4,36 Å ; 4,30 Å ; 3,17 Å ; 3,10 Å ; 2,41 Å ; 2,27 Å ; 2,22 Å ; 2,14 Å ; 1,99 Å ; 1,91 Å et 1,75 Å (Fiche J.C.P.D.S : 7-324) ;
 - Anhydrite (CaSO_4) réflexions à 3,48 Å ; 2,33 Å ; 3,14 Å ; 2,79 Å ; 2,17 Å ; 1,92 Å ; 1,84 Å ; 1,73 Å ; 1,66 Å ; 1,56 Å et 1,51 Å (Fiche J.C.P.D.S : 6-226) ;
 - Bassanite ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) réflexions à 5,99 Å ; 4,36 Å ; 3,46 Å ; 3,17 Å ; 3,00 Å ; 2,80 Å ; 2,71 Å ; 2,27 Å ; 2,18 Å ; 2,14 Å ; 1,99 Å et 1,85 Å (Fiche J.C.P.D.S : 14-453).

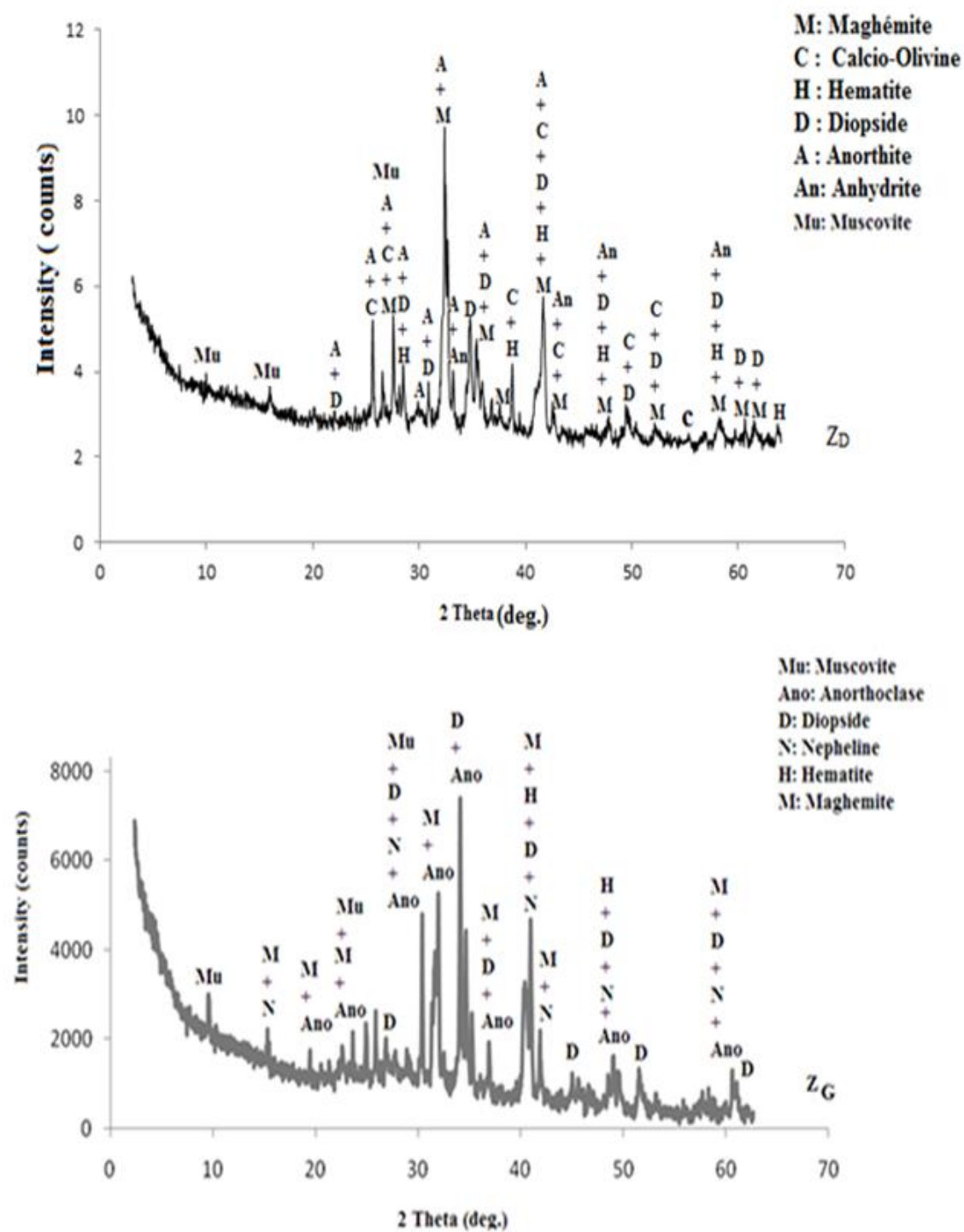


Figure 19 : Diffractogrammes de rayons X des scories volcaniques (Z_D et Z_G).

III-1-4- Spectrométrie Infra rouge à transformé de Fourier

La figure 21 présente les spectres infrarouges des scories volcaniques étudiées. Cette figure montre les bandes d'absorption autour de 1541-1650 et 3450 cm^{-1} qui expriment respectivement les vibrations de déformation des liaisons de valences H-O-H et les liaisons – OH des molécules d'eau (Farmer, 1988). Ces bandes d'absorption ont une faible intensité et celle à 3450 cm^{-1} est absente sur le spectre de Z_D. Les bandes d'absorption autour de 968-1005 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation symétrique et asymétrique des liaisons Si-O-Si ou Si-O-Al (Farmer, 1988), alors que les bandes à 913 et 736 cm^{-1} traduisent respectivement la présence des vibrations d'élongation de Al-OH et de Al-O où Al est en coordination VI. Les bandes à 968 cm^{-1} et 507-510 cm^{-1} observées sur le spectre de Z_D indiquent la présence des sorosilicates (Si_2O_7)⁶⁻ avec une substitution partielle de Si^{4+} par Al^{3+} en position tétraédrique. Ces bandes expriment aussi les vibrations internes de (SiO_4)⁴⁻ et (AlO_4)⁵⁻ dans les sites tétraédriques (Mozgawa, 2009) : La première (968 cm^{-1}) résulte des vibrations d'élongation symétriques et antisymétriques de Si-O-Si ou Si-O-Al alors que celle à 507-510 cm^{-1} est attribuable aux vibrations de déformation des liaisons O-Si-O (Mozgawa, 2009). Enfin, la bande d'absorption à 452-454 cm^{-1} indique la présence de la vibration de déformation des liaisons O-Si-O.

La figure 22 présente les spectres IR de MY'₃ et de MK. Il ressort de cette figure que MY'₃ présente des bandes d'absorption à 3688, 3648 et 3619 cm^{-1} caractéristiques de la kaolinite (van der Marel, 1976 ; Russel, 1987 ; Kakali et al., 2001 ; Mohammad et al., 2005). L'absence de la bande d'absorption entre 3665 et 3670 cm^{-1} traduit une inversion des intensités des bandes à 3648 et 3670 cm^{-1} . Ceci apparaît lorsqu'il existe un désordre dans le matériau (Bich et al., 2009). Les bandes d'absorption à 3688-3648 cm^{-1} et 3619 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations symétriques d'élongation provenant des groupements OH libres de la surface externe et des vibrations d'élongation des groupements OH interne de la kaolinite (Mohammad et al., 2005 ; Bich et al., 2009 ; Tironi et al., 2012). Ce qui confirme les résultats obtenus sur le diffractogramme de rayons X de MY'₃ (Fig. 20). La bande d'absorption à 3688 cm^{-1} présente seulement sur le spectre IR de MY'₃ et la bande à 1652-1541 cm^{-1} présente sur les spectres de MY'₃ et MK indiquent respectivement la présence des vibrations de valence O-H et des vibrations de déformation H-O-H des molécules d'eau adsorbée (Farmer, 1988 ; Deepak et al., 1997). La bande à 788 cm^{-1} présente sur les spectres de MY'₃ et de MK montre la présence des vibrations d'élongation de Al-O en coordination VI. Cette bande est très faible sur le spectre IR de MK, ce qui montre qu'après la calcination de la kaolinite à 700 °C, la concentration de Al en coordination VI est diminuée au profit de

celle en coordination IV et à cette température, le metakaolin atteint son degré de désordre maximal (Deepak et al., 1997 ; Elimbi et al., 2011). Les bandes à 457 et 437 cm^{-1} sur ces deux spectres IR sont attribuables à la présence des vibrations de déformation des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al (Mohammad et al., 2005). La bande de vibration à 908 cm^{-1} sur le spectre IR de MY₃ indique la présence de la liaison Al-OH où Al en coordination VI alors que celle à 749 cm^{-1} indique la présence de traces de quartz (Song, 2007) dans ces deux matériaux, ce qui confirme les résultats obtenus par la DRX (Fig. 20) et les analyses chimiques. Les bandes d'absorption à 1114, 1025 et 998 cm^{-1} sur le spectre IR de MY₃ correspondent respectivement aux vibrations de déformation des liaisons Si-O et symétrique de Si-O-Si et asymétrique Si-O-Al (Kakali et al., 2001 ; Mohammad et al., 2005). Après la calcination de MY₃, la transformation de la kaolinite en metakaolinite est confirmée par la disparition des bandes d'absorption à 1114, 1025, 998 et 908 cm^{-1} et l'apparition d'une large bande à 1046 cm^{-1} traduisant la présence des vibrations d'élongation asymétrique et symétrique des liaisons Si-O-Al et Si-O-Si (Farmer, 1988) ainsi que la présence de la silice amorphe dans le metakaolin (Song, 2007). La disparition de la bande à 908 cm^{-1} après amorphisation de la kaolinite à 700 °C et l'apparition concomitante de la bande à 546 cm^{-1} (Al-O, Al en coordination IV) est liée au changement de Al, du site octaédrique de la kaolinite en Al du site tétraédrique de la metakaolinite (Deepak et al., 1997). La présence de la bande d'absorption à 785 cm^{-1} sur le spectre IR du metakaolin montre qu'il existe encore au sein du metakaolin de l'aluminium en coordination VI. Il ressort de ces observations que la calcination de la kaolinite est complète parce qu'à cette température, le metakaolin présente un maximum en concentration de Al en coordination IV et un minimum en coordination VI (Fig. 22) (Deepak et al., 1997).

A partir du spectre infrarouge de l'argile kaolinitique, nous avons estimé sa cristallinité. Les rapports P_0 et P_2 des intensités des bandes de vibration de valence à 3619 et à 3688 cm^{-1} d'une part et 3648 et 3670 cm^{-1} (n'existe pas sur le spectre IR de l'argile kaolinite) d'autre part permettent de mesurer la cristallinité du kaolin (Worrall, 1986). L'indice P_0 est égal à 0,94 < 1 alors que l'indice P_2 n'est pas défini car la bande à 3670 cm^{-1} n'existe pas sur le spectre de MY₃. Ces résultats sont semblables à celle d'une argile kaolinitique contenant un réseau minéral désorganisé (Cases et al., 1982) et (Ambroise et al., 1992), ce qui corrobore les résultats obtenus sur le diffractogramme de rayons X de MY₃.

$$P_0 = \frac{I(3619)/I_0}{I(3688)/I_0} ; P_2 = \frac{I(3670)/I_0}{I(3678)/I_0} \quad (4)$$

I : Intensité des bandes d'absorptions ;

P_0 : Rapport entre les intensités des bandes observées à 3619 et 3688 cm^{-1} ;

P_2 : Rapport entre les intensités des bandes généralement observées à 3670 et 3648 cm^{-1} .

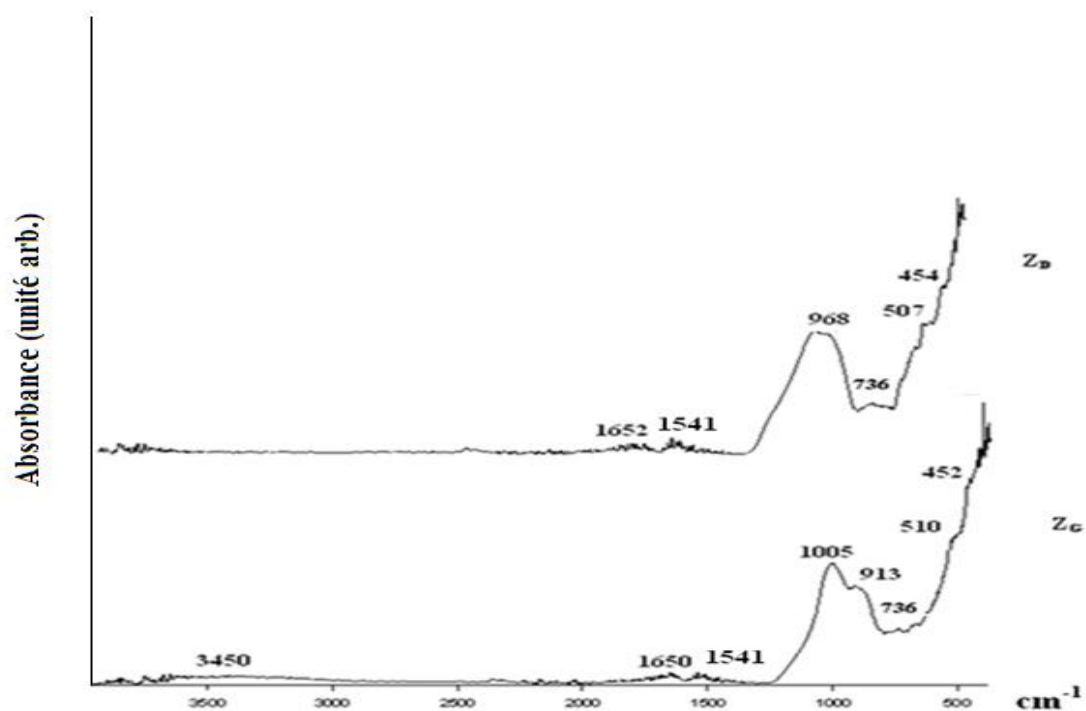


Figure 21 : Spectres infra rouge des scories volcaniques.

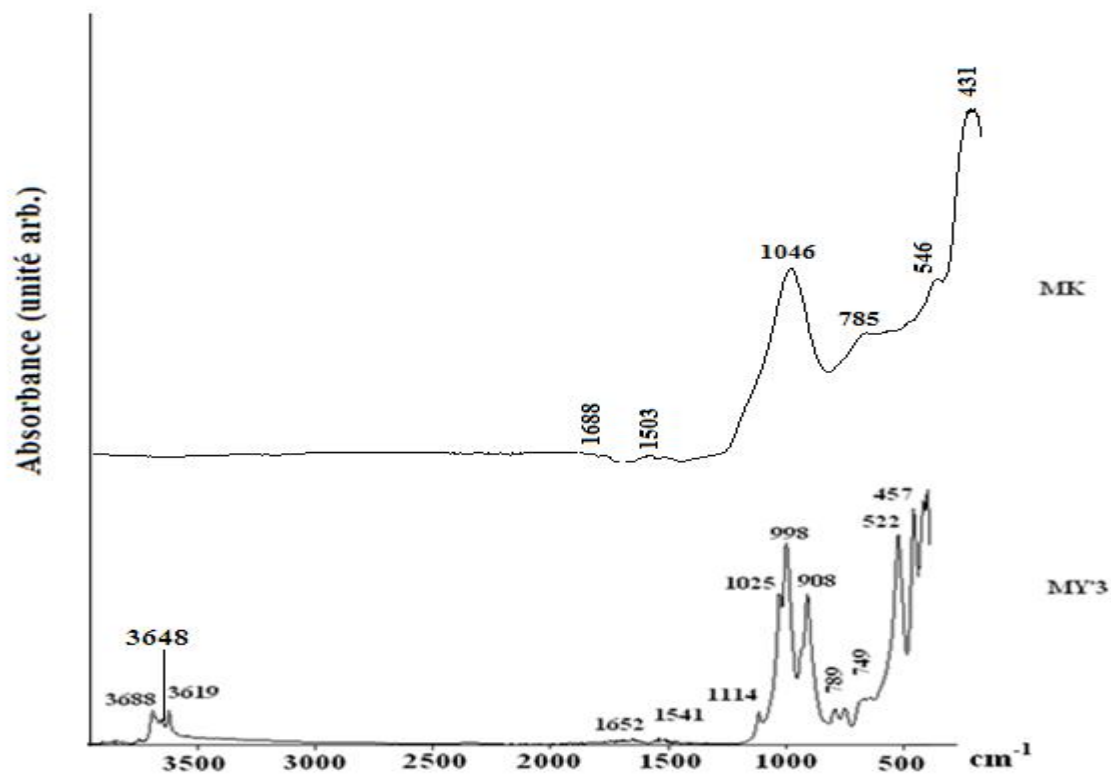


Figure 22 : Spectres infra rouge du kaolin et du métakaolin (MY'3 et MK).

III-1-5- Taux d'amorphe contenu dans les scories volcaniques

Bien que la diffraction de rayons X et la spectrométrie infrarouge peuvent être utilisées pour révéler la présence de phases amorphes dans un matériau, elles ne permettent pas leur détermination quantitative. Par conséquent, nous avons utilisé la méthode de Segalen (1968) pour quantifier la phase amorphe dans les scories volcaniques. Les résultats obtenus montrent que Z_G a une quantité de phase amorphe égale à 64,8 % alors que celle de Z_D est de 34,8 %. Les travaux de Diaz et al. (2010) et Weng et al. (2005) ont montré que plus un matériau est riche en phase amorphe, plus sa réactivité est importante. Les phases amorphes se dissolvent plus facilement que les composés cristallisés en présence d'une solution alcaline pendant la première étape de la géopolymérisation et cèdent les principaux précurseurs des phases intermédiaires ($[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$ et $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$) qui se combinent durant la phase de polycondensation.

Le metakaolin est globalement amorphe, avec quelques résidus cristallins de kaolinite responsable des pics observés sur le diffractogramme de rayons X de MK. L'analyse granulométrique des matériaux utilisés a montré que la majorité de particules est comprise entre 0,23 et 80 μm et que MK contient plus de particules fines (Figs. 16-18). Les surfaces spécifiques de Z_D et de Z_G (2,3 et 15,7 m^2/g) sont moins importantes que celle du metakaolin (20,5 m^2/g). Il apparaît donc que le metakaolin contiendrait une plus grande proportion en phase amorphe.

Les résultats obtenus montrent que ces matériaux sont des aluminosilicates riches en SiO_2 et Al_2O_3 et peuvent être une source de matière première pour l'élaboration de ciments géopolymères. Les résultats relatifs à la quantité de phase amorphe, la distribution granulométrique, la surface spécifique et la diffraction de rayons X permettent de penser que des produits géopolymères plus performants peuvent être obtenus avec Z_G qu'avec Z_D .

Les résultats combinés de l'analyse chimique et la diffraction de rayons X ont permis d'évaluer la quantité relative de metakaolinite contenue dans le metakaolin (MK). Cette approche a été effectuée selon les hypothèses suivantes :

- l'alumine est contenue seulement dans le metakaolin et l'illite ;
- la silice est répartie entre le metakaolin, le quartz et l'illite ;
- la totalité de potassium est contenue dans l'illite.

$$\% \text{ illite} = \frac{\% \text{ K}_2\text{O}}{\text{M}_{\text{K}_2\text{O}}} \times \text{M}_{\text{illite}} \quad (5)$$

$$\% \text{ MK} = \frac{\% \text{ Al}_2\text{O}_3 - \% \text{ illite} \frac{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{M_{\text{illite}}} \times 3}{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \times M_{\text{MK}} \quad (6)$$

$M_{\text{K}_2\text{O}}$ = la masse molaire de K_2O ; M_{illite} = masse molaire de l'illite ; M_{MK} = masse molaire du metakaolin ; $M_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ = masse molaire de l'alumine ; % illite = taux de l'illite et % MK = pourcentage de la metakaolinite.

Après l'amorphisation, le taux d'illite est de 11,56 % et celui de metakaolinite 78, 90 %. Le taux de metakaolinite peut alors être assimilé à la phase amorphe contenue dans MK.

III-2- Aspects des éprouvettes de ciments géopolymères

Les géopolymères à base de Z_D ne parviennent à durcir de façon à obtenir des éprouvettes pouvant être manutentionnées qu'après au moins une durée 14 jours d'âge pour une solution de sodium silicate et de sodium hydroxyde de molarités 10 ou 12 M. Enfin, 35 jours sont requis pour un mélange de sodium silicate et de sodium hydroxyde de molarité 8 M. Les géopolymères obtenus à partir d'une solution de NaOH de molarité 8 M n'ont pas été caractérisés. Un gonflement important se produit après démoulage sur les éprouvettes obtenues avec Z_D (Fig. 23.a). Ceci s'explique par la présence de l'anhydrite qui réagit avec le complexe $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ obtenu pendant la dissolution pour former de l'étringite $[(\text{Ca}_6(\text{Al}(\text{OH})_6)_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26 \text{ H}_2\text{O})]$ gonflant dans la matrice du géopolymère, d'où la fissuration du matériau (Aubert, 2003) (Fig. 23.a). Après quelques jours, les éprouvettes à base de Z_D laissées à la température ambiante du laboratoire ($24 \pm 3^\circ\text{C}$), présentent une efflorescence et un retrait linéaire très important (Fig. 23.b). Alors que les éprouvettes obtenues avec Z_G sont parfaites au démoulage (Fig. 23.e), celles obtenues avec Z_D/MK (95/5) présentent aussi des fissurations (Fig. 23.c) 30 minutes après le démoulage ; après quelques jours dans le laboratoire, elles présentent également une efflorescence (Fig. 23.d). L'efflorescence observée sur les géopolymères obtenus à partir des scories volcaniques de Djoungo et aussi sur les géopolymères obtenus après ajout de 5 % de la metakaolinite pourra être due à la vitesse de dissolution très lente car les travaux de Criado et al. (2005) ont montré que quand la vitesse de dissolution est lente, le CO_2 de l'air pénètre dans la matrice du géopolymère et réagit avec les cations alcalis pour former le bicarbonate (efflorescence). Alors que quand la vitesse de dissolution est rapide, le géopolymère durci rapidement et le CO_2 de l'air a des difficultés à pénétrer dans la matrice compacte du géopolymère d'où l'absence de ce phénomène sur les géopolymères obtenus à base de Z_G et les géopolymères

obtenus après l'ajout d'au moins 10 % de metakaolin dans Z_D . Il ressort que l'ajout de 5 % de metakaolin n'affecte pas considérablement les propriétés des géopolymères obtenus mais diminue les zones de fissuration (Figs. 23a. et 23b.). Ceci s'explique par l'habilité du metakaolin à réduire le temps de prise des géopolymères.

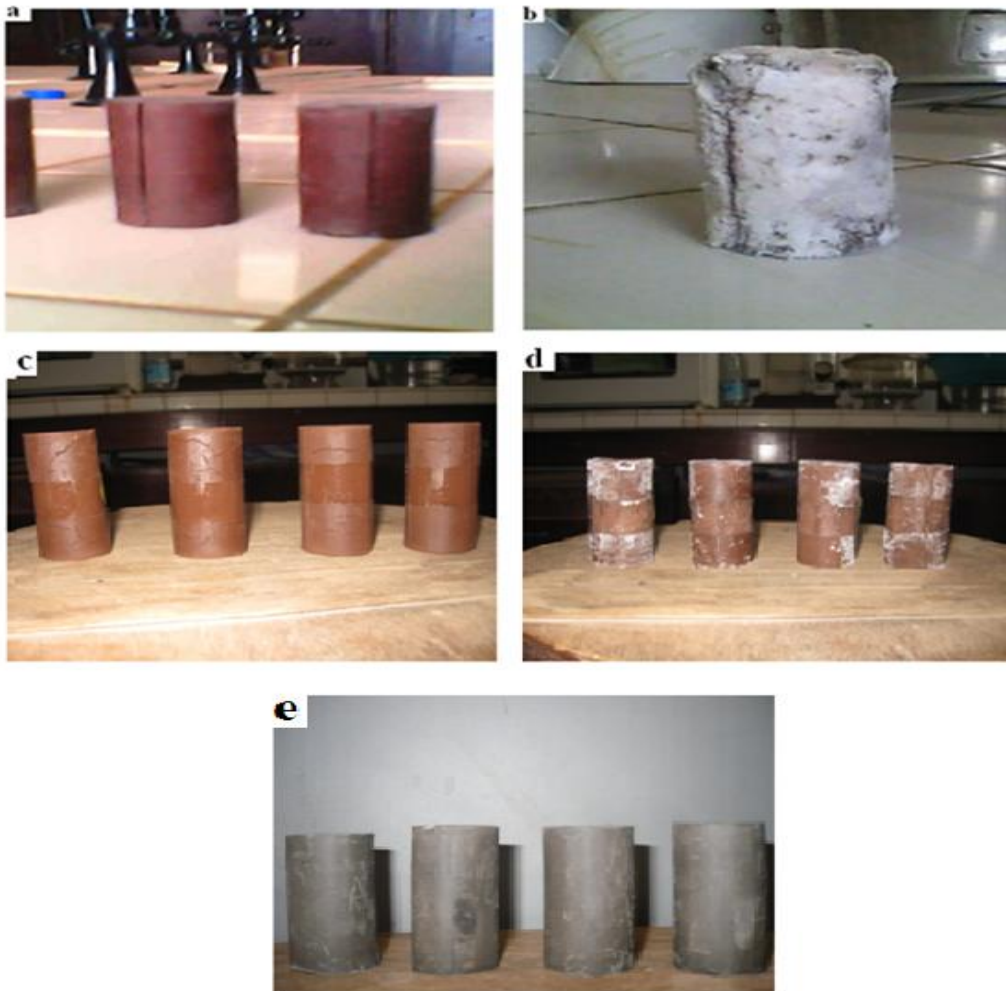


Figure 23 : Eprouvettes de pâtes à base de Z_D (a-d) et de Z_G (e).

III-3- Caractérisation de ciments géopolymères à base de scories volcaniques

III-3-1- Diffractométrie des rayons X

Les figures 24-28 présentent les diffractogrammes de rayons X de géopolymères élaborés à partir des matériaux Z_D et Z_G . Ces diffractogrammes permettent d'observer la diminution d'intensité et/ou la disparition ou encore l'apparition de certains pics. Sauf l'anhydride et la néphéline qui n'apparaissent plus respectivement dans les produits issus de Z_D (Figs. 27 et 28) et/ou Z_G (Figs. 24-26), les phases cristallines que l'on observe ici le sont aussi sur les diffractogrammes de matières premières (Z_D et Z_G) (Figs. 19, 24-28), ce qui

signifie que ces phases ne sont pas affectées par la géopolymérisation. La présence de l'ettringite (pics à 9,75 Å ; 5,64 Å ; 3,87 Å ; 4,67 Å ; 4,40 Å ; 4,02 Å ; 3,68 Å ; 3,61 Å ; 3,45 Å ; 2,99 Å ; 2,82 Å ; 2,76 Å ; 2,69 Å ; 2,64 Å ; 2,55 Å ; 2,50 Å ; 2,45 Å ; 2,40 Å ; 2,35 Å ; 2,12 Å ; 2,02 Å et 1,96 Å fiche J.C.P.D.S 9-414) dans les produits issus de Z_D résultent de la réaction chimique entre l'anhydrite et l'alumine qui est le résultat de la mise en solution du matériau aluminosilicate (Aubert, 2003). L'absence de la néphéline dans les produits de Z_G indique que ce minéral participe à la géopolymérisation. Le léger dôme précédemment observé entre 20 et 40° sur les diffractogrammes de rayons X de Z_D et Z_G se déplace légèrement vers les valeurs de 2 θ plus élevées (18-48°) sur les diffractogrammes des géopolymères. Ce qui précède montre une dissolution de la phase amorphe de matière première et la formation d'une nouvelle phase amorphe au sein des matériaux géopolymères (Fernandez-Jimenez and Palomo, 2005a ; Panias et al., 2007). Cependant, l'aire circonscrite par chaque dôme est d'autant plus importante que le rapport massique sodium silicate / sodium hydroxyde de la solution alcaline est élevée (Figs. 24-28). Tout se passe comme si cette surface est en relation avec la quantité de phase amorphe qui se forme au sein du produit géopolymère. En effet, de nombreux travaux (Maragkos, 2009) ont montré que le degré de polycondensation pendant la géopolymérisation est en relation avec le rapport massique (silicate de sodium / solution aqueuse de soude) et de la solution alcaline. En conséquence, il se forme une quantité plus importante de phase géopolymères dans les produits obtenus avec une solution alcaline ayant un rapport massique égal à 2,4. Enfin, l'intensité du dôme compris entre 2 θ = 18-48° sur les diffractogrammes de rayons X des géopolymères à base de Z_G est plus importante que celle observée sur les diffractogrammes des géopolymères à base de Z_D. Ce qui montre que les géopolymères à base de Z_G possèdent une plus grande proportion de phase amorphe que les géopolymères à base de Z_D.

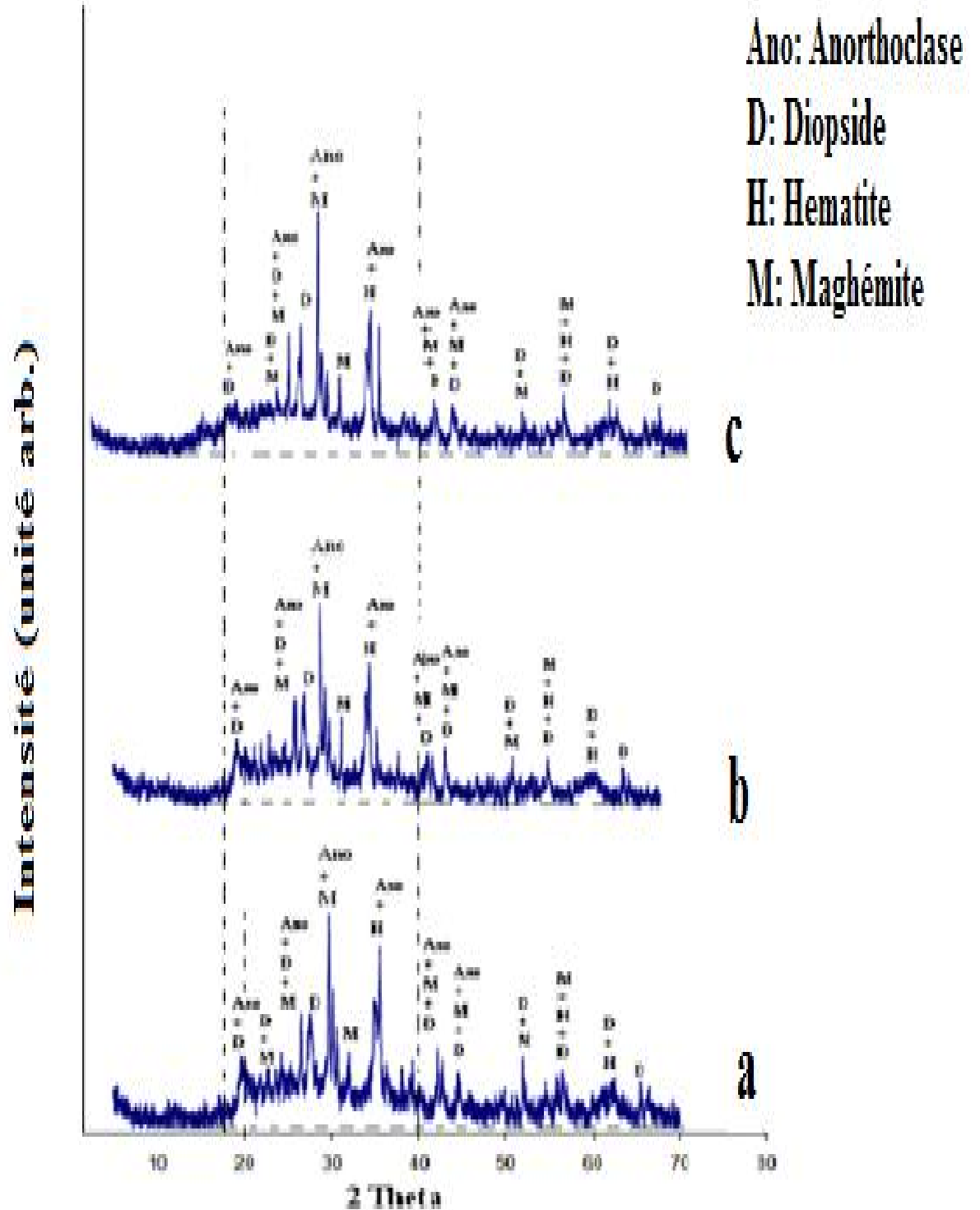


Figure 24 : Diffractogrammes de rayons X des géopolymères à base de Z_{G8} (rapports massiques solution de sodium silicate / sodium hydroxyde, $a = 0,8$; $b = 1,6$ et $c = 2,4$).

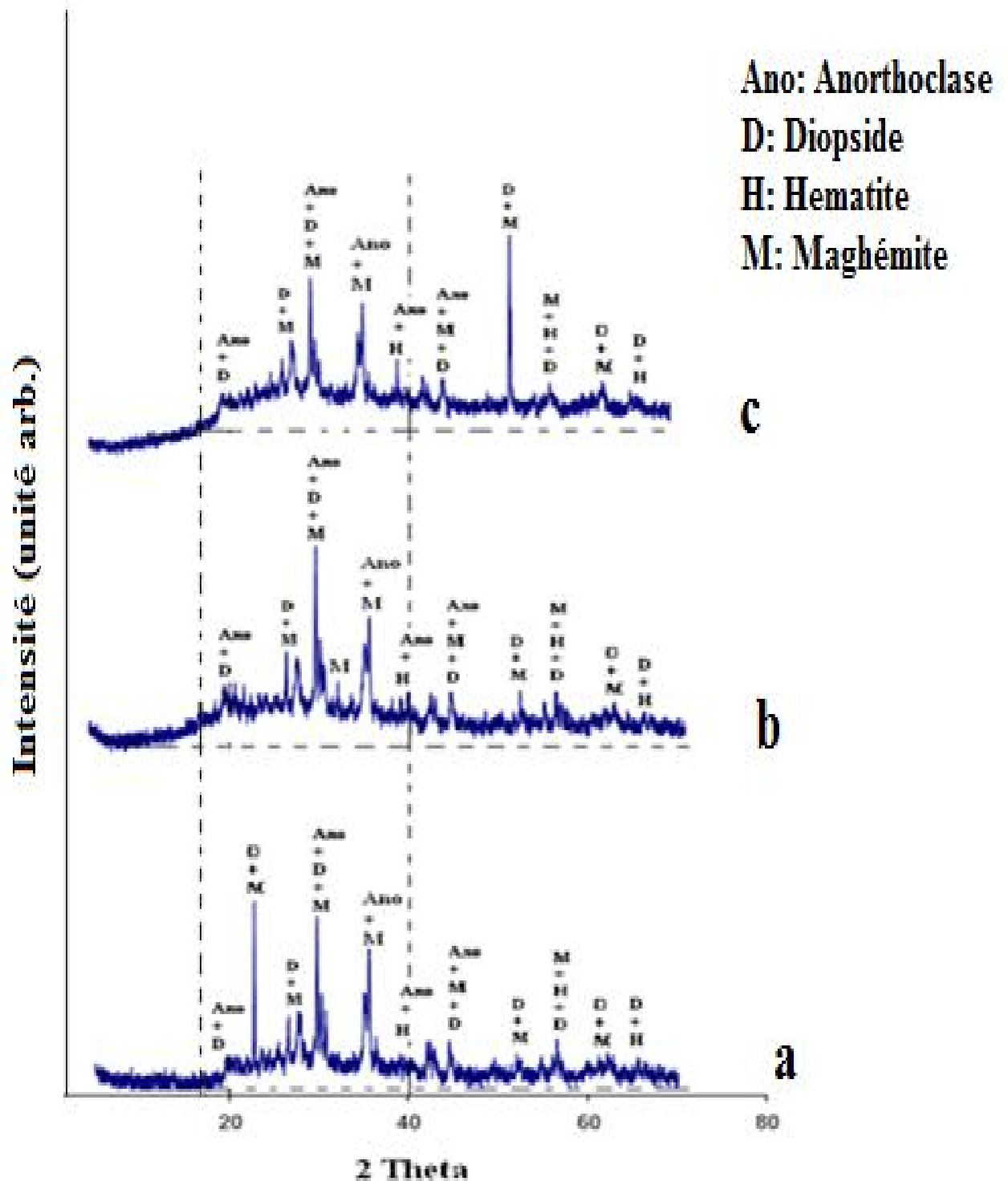


Figure 25 : Diffractogrammes de rayons X des géopolymères à base de Z_{G10} (rapports massiques solution de sodium silicate / sodium hydroxyde, a = 0,8 ; b = 1,6 et c = 2,4).

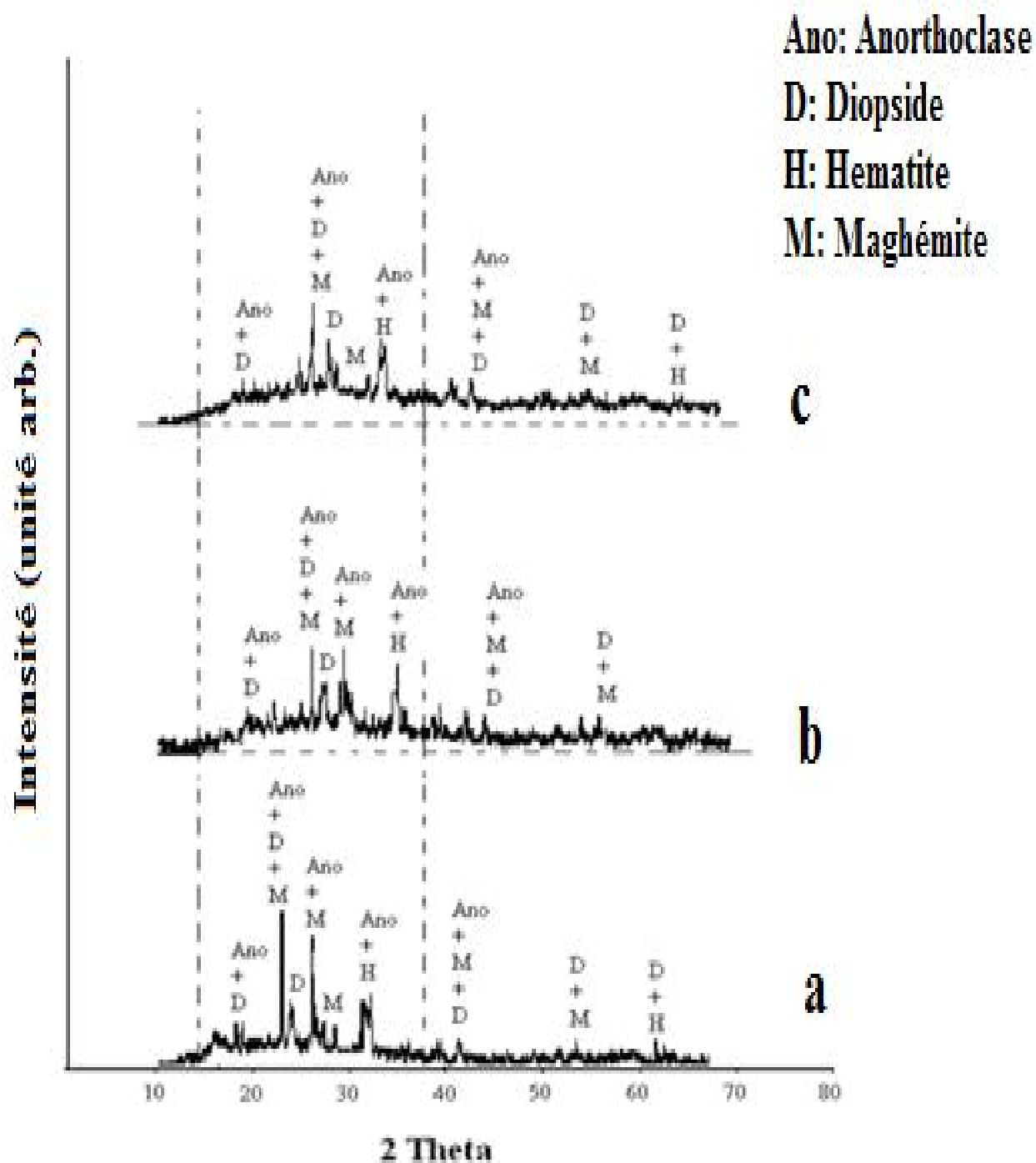


Figure 26 : Diffractogrammes de rayons X des géopolymères à base de Z_{G12} (rapports massiques solution de sodium silicate / sodium hydroxyde, a = 0,8 ; b = 1,6 et c = 2,4).

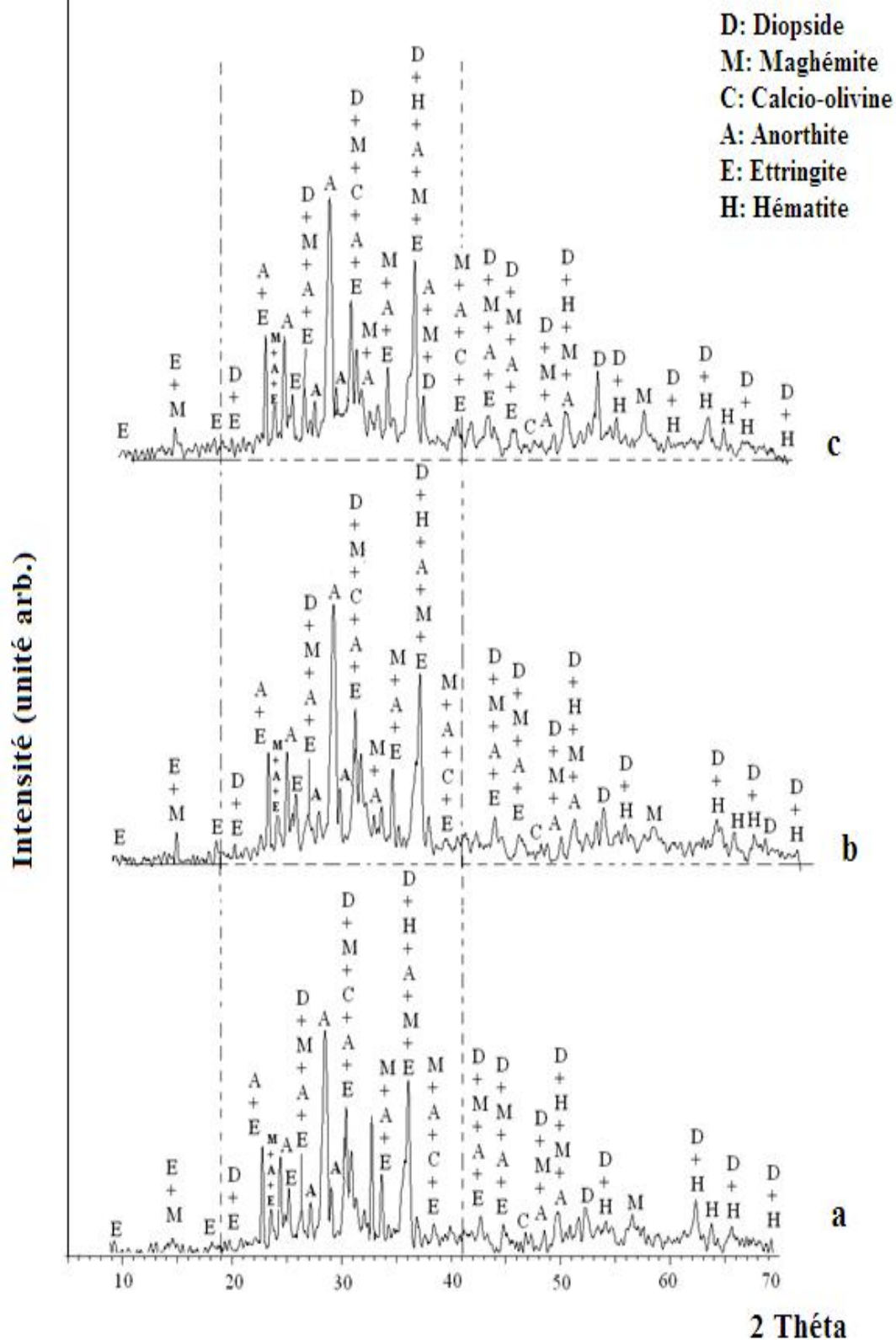


Figure 27 : Diffractogrammes de rayons X des géopolymères à base de Z_{D10} (rapports massiques solution de sodium silicate / sodium hydroxyde, $a = 0,8$; $b = 1,6$ et $c = 2,4$).

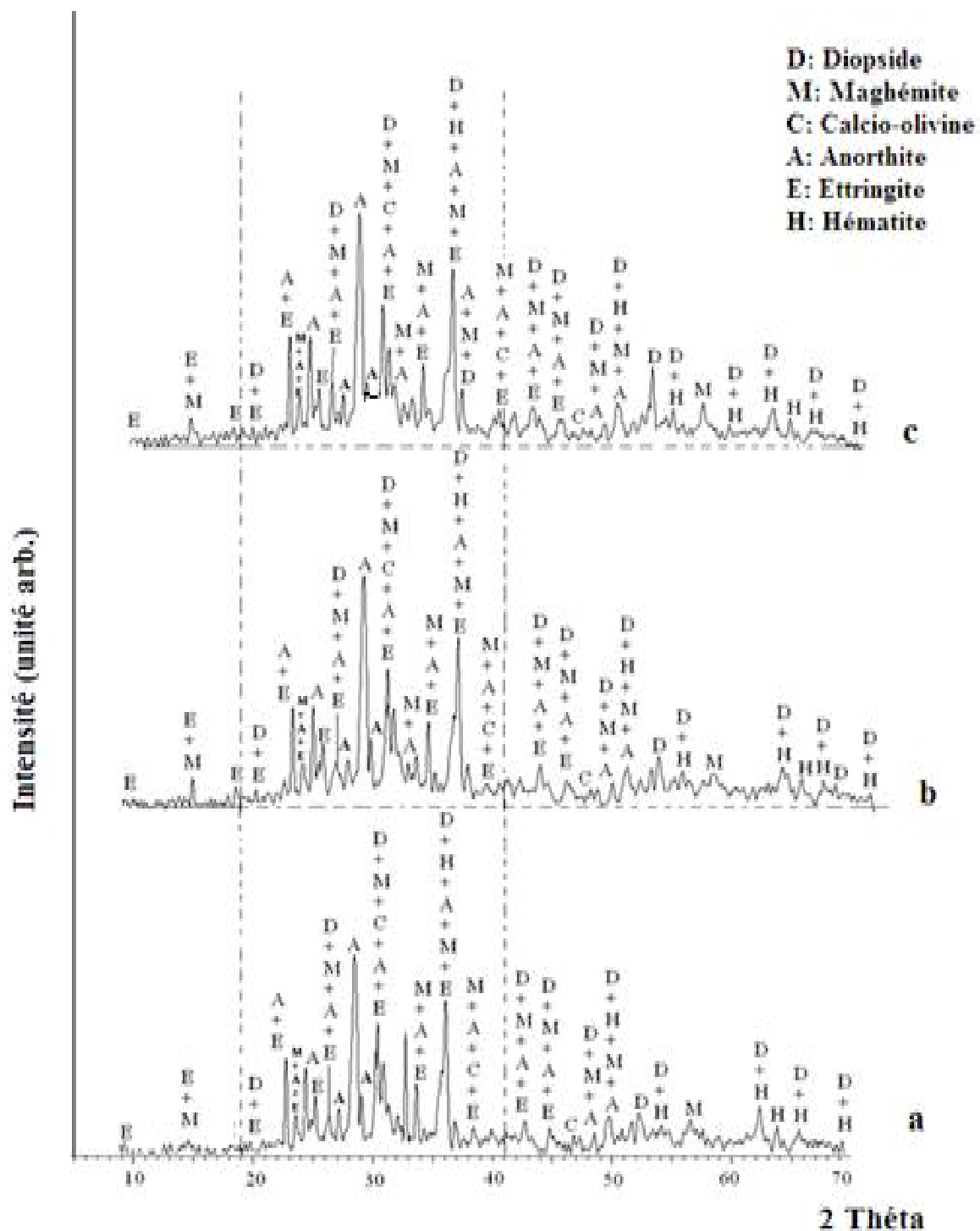


Figure 28 : Diffractogrammes de rayons X des géopolymères à base de Z_{D12} (rapports massiques solution de sodium silicate / sodium hydroxyde, a = 0,8 ; b = 1,6 et c = 2,4).

III-3-2- Spectrométrie Infra rouge à Transformé de Fourier

Les spectres FTIR des scories volcaniques et des géopolymères sont présentés sur les figures 29-33. La différence fondamentale entre ces spectres réside dans les transformations

chimiques qui se sont produites au cours de la géopolymérisation. Ainsi, les spectres IR de Z_D et Z_G (Fig. 21) comportent trois domaines d'absorption alors ceux des géopolymères en ont quatre (Figs. 29-33). Dans le premier domaine, la large bande de faible intensité qui s'étale entre 3550 et 3400 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation de la liaison O-H des molécules d'eau liées par liaison hydrogène (Panias et al., 2007). Le second domaine concerne uniquement les spectres des géopolymères et est traduit par la présence d'un pic aigu à 2360 cm^{-1} qui correspond à la vibration d'élongation —OH d'une forte liaison hydrogène (Lee et al., 2002). Ce qui précède montre que ces matériaux renferment des molécules d'eau adsorbée. Le troisième domaine comporte deux bandes d'absorption au voisinage de 1540-1650 cm^{-1} qui expriment les vibrations de déformation de la liaison H-O-H des molécules d'eau (Maragkos et al., 2009). Le quatrième domaine comporte une importante bande au voisinage de 950-1000 cm^{-1} à côté de laquelle s'épaule une faible bande à 840 cm^{-1} . Cette première bande d'absorption correspond aux vibrations symétriques et asymétriques de valence des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al (Villa et al., 2010). Pour les bandes d'absorptions à 968 et 1005 cm^{-1} respectivement sur les spectres de Z_D et de Z_G , le nombre d'onde se déplace vers de faibles valeurs 996-997 cm^{-1} sur les spectres de géopolymères à base de Z_G et 950-953 cm^{-1} sur les spectres des géopolymères à base de Z_D ; ce qui précède indique la formation d'une nouvelle phase amorphe (Fernandez-Jimenez and Palomo, 2005b ; Ji-Hsien et al., 2009 ; Maragkos et al., 2009). Ce résultat corrobore bien avec ceux obtenus sur les DRX des géopolymères (Figs. 24-28). D'après Yunsheng et al. (2010), ce déplacement traduit la substitution partielle du groupement SiO_4 en site tétraédrique par un groupement AlO_4 tétraédrique résultant du changement local de l'environnement chimique de la liaison Si-O. La faible bande à 840 cm^{-1} exprime la vibration de déformation de la liaison Si-OH. Cette liaison est en relation avec la première étape de la géopolymérisation, c'est-à-dire l'hydrolyse de la liaison siloxane Si-O-Si à la surface du matériau aluminosilicate (Fripiat, 1971) du fait d'un faible degré de polycondensation, ceci est dû peut-être à la composition chimique et minéralogique du matériau aluminosilicate, ou à la concentration de la solution alcaline utilisée, cette liaison ne subissant pas une polycondensation complète. La présence de cette bande induit une décroissance du degré de la réaction de polycondensation et par conséquent une diminution des propriétés mécaniques du géopolymère. Ce groupement silanol se forme à la suite d'une réaction de polycondensation incomplète (Yunsheng et al., 2010). La petite bande située autour de 600 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation des liaisons Si-O-Al et Si-O-Si caractéristique de la formation des matériaux géopolymères (Davidovits, 1999). Cette bande est absente sur les spectres IR de scories volcaniques et des géopolymères à partir

d'une solution de NaOH 8M. Ceci montre qu'à cette concentration, la dissolution des espèces Al_2O_3 et SiO_2 est incomplète et par conséquent le degré de la réaction de polycondensation est faible. La bande à 736 cm^{-1} sur le spectre IR des scories volcaniques révèle la présence des vibrations d'élongation de Al-OH et de Al-O avec Al en coordination VI. Après la géopolymérisation, cette bande disparaît, ce qui montre que Al initialement en coordination VI s'est partiellement transformé en Al de coordination IV (Yunsheng et al., 2010). Les vibrations symétriques d'élongation de Si-O-Si et de Si-O-Al apparaissent à $540\text{--}552\text{ cm}^{-1}$ alors que celles autour de 470 et 514 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Si et O-Si-O (Panias et al., 2007).

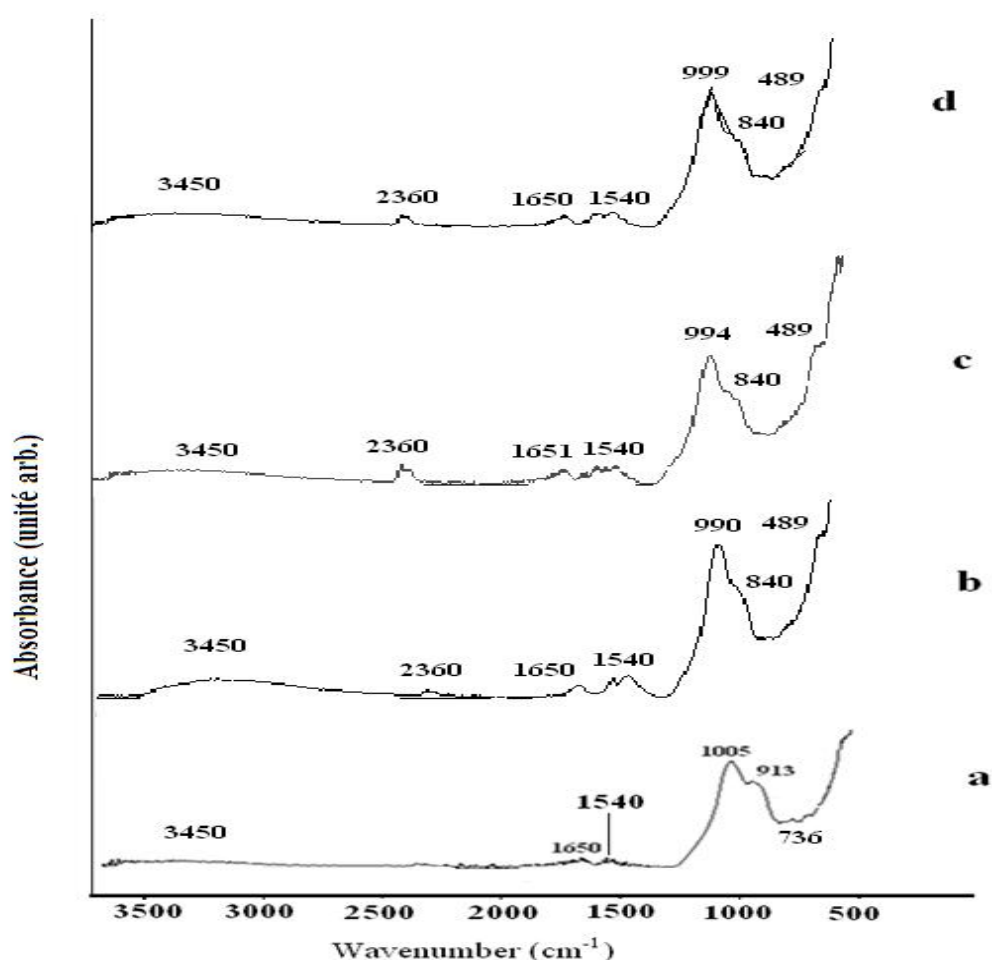


Figure 29 : Spectres infra rouge des géopolymères à base de Z_{G8} (rapports massiques solution de sodium silicate / sodium hydroxyde, a = Z_G ; b = 0,8 ; c = 1,6 et d = 2,4).

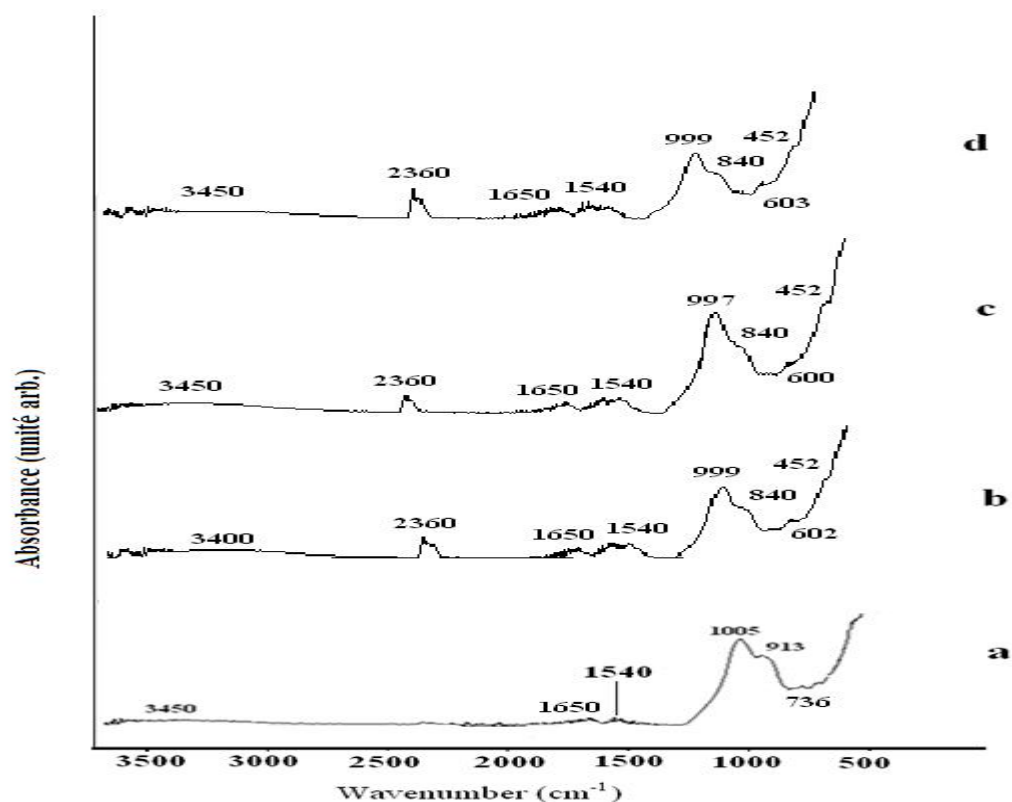


Figure 30 : Spectres infra rouge des géopolymères à base de Z_{G10} (rapports massiques solution de sodium silicate / sodium hydroxyde, a = Z_G ; b = 0,8 ; c = 1,6 et d = 2,4).

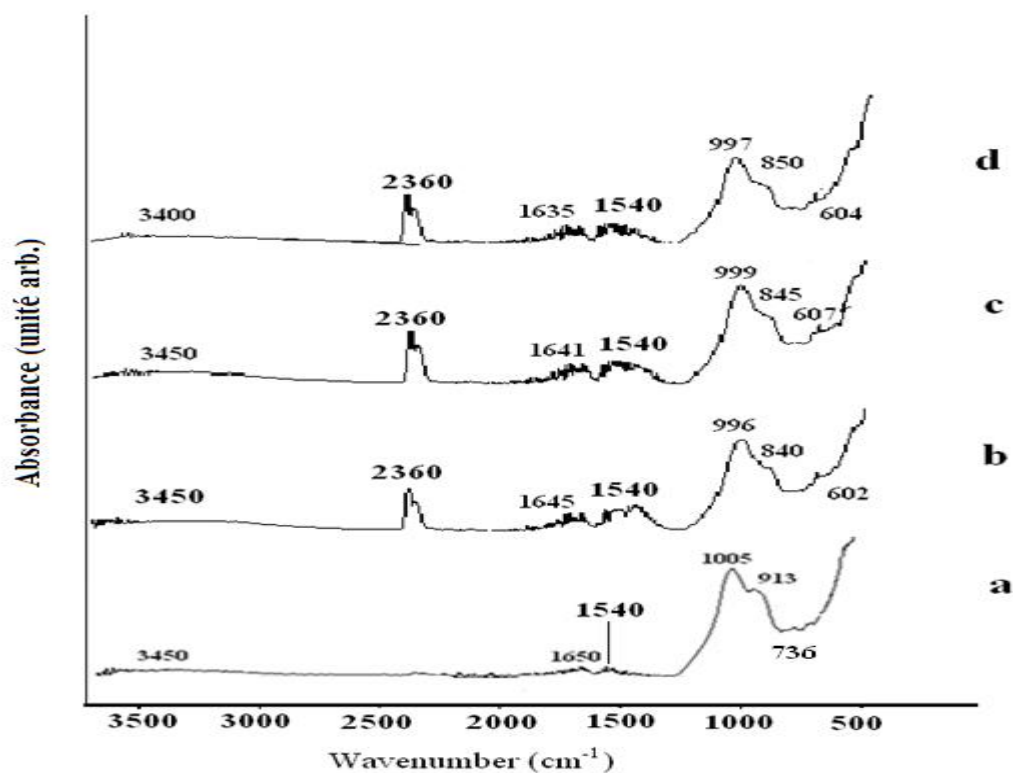


Figure 31 : Spectres infra rouge des géopolymères à base de Z_{G12} (rapports massiques solution de sodium silicate / sodium hydroxyde, a = Z_G ; b = 0,8 ; c = 1,6 et d = 2,4).

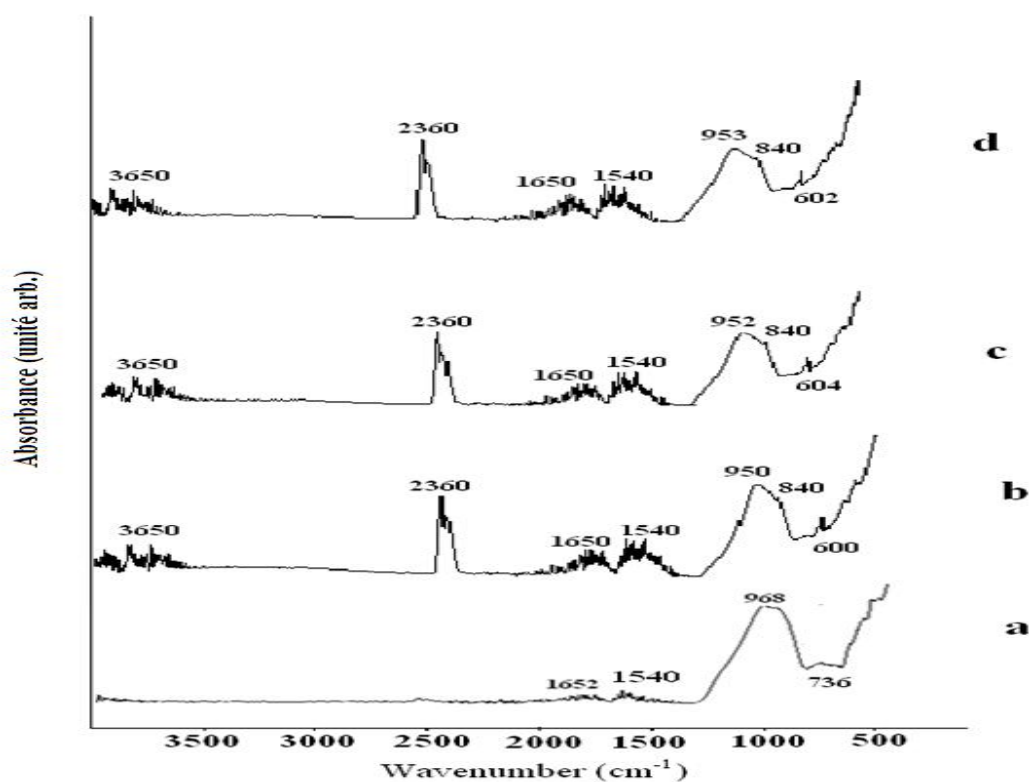


Figure 32 : Spectres infra rouge des géopolymères à base de Z_{D10} (rapports massiques solution de sodium silicate / sodium rapports, a = Z_D ; b = 0,8 ; c = 1,6 et d = 2,4).

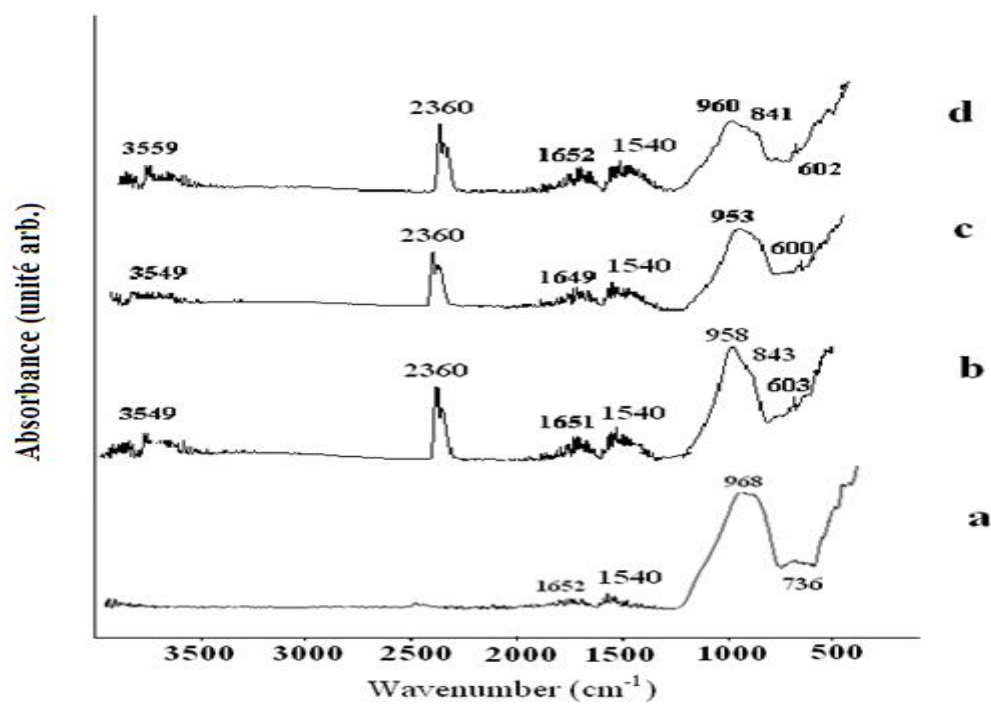
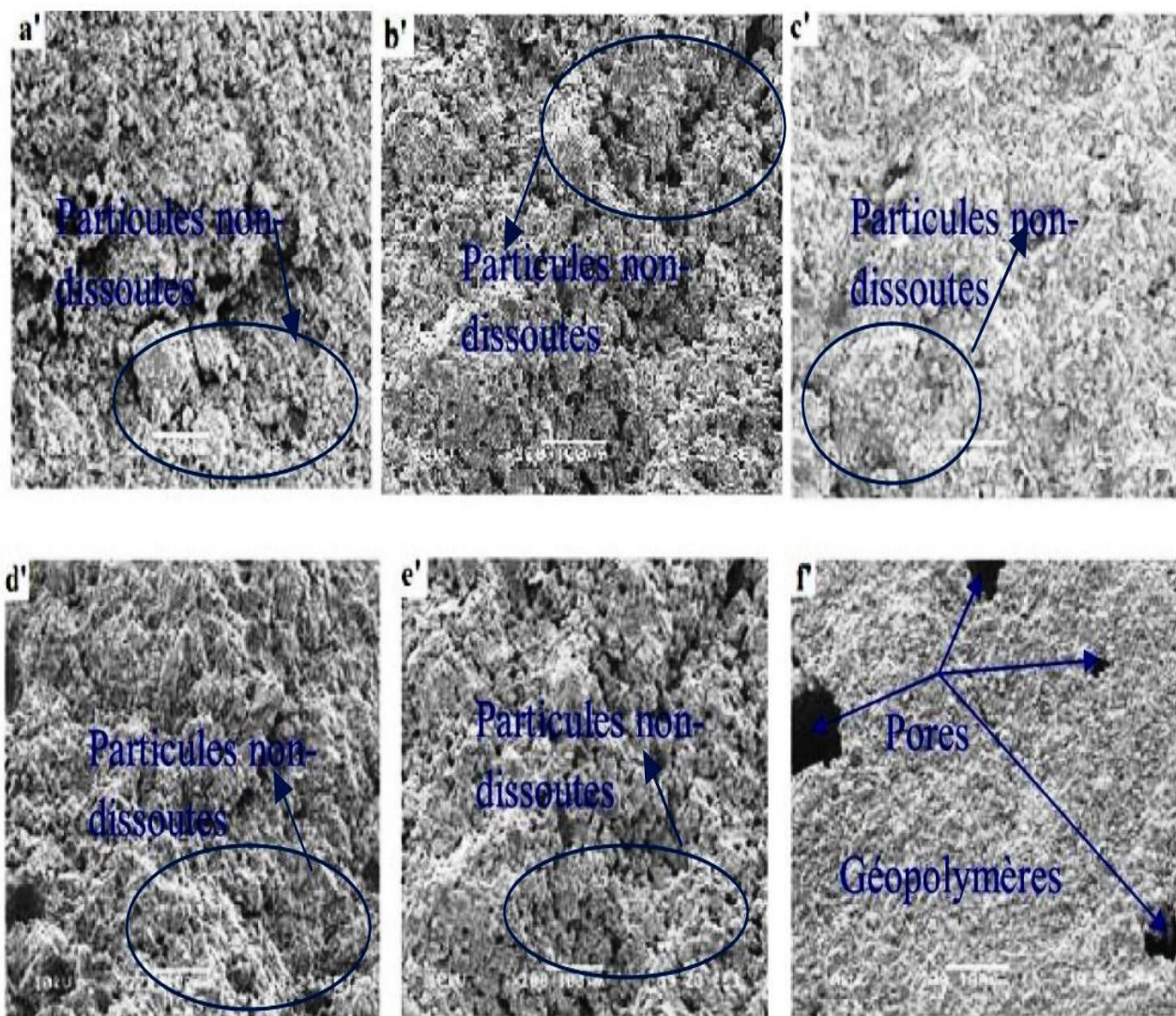


Figure 33 : Spectres infra rouge des géopolymères à base de Z_{D12} (rapports massiques solution de sodium silicate / sodium rapports, a = Z_D ; b = 0,8 ; c = 1,6 et d = 2,4).

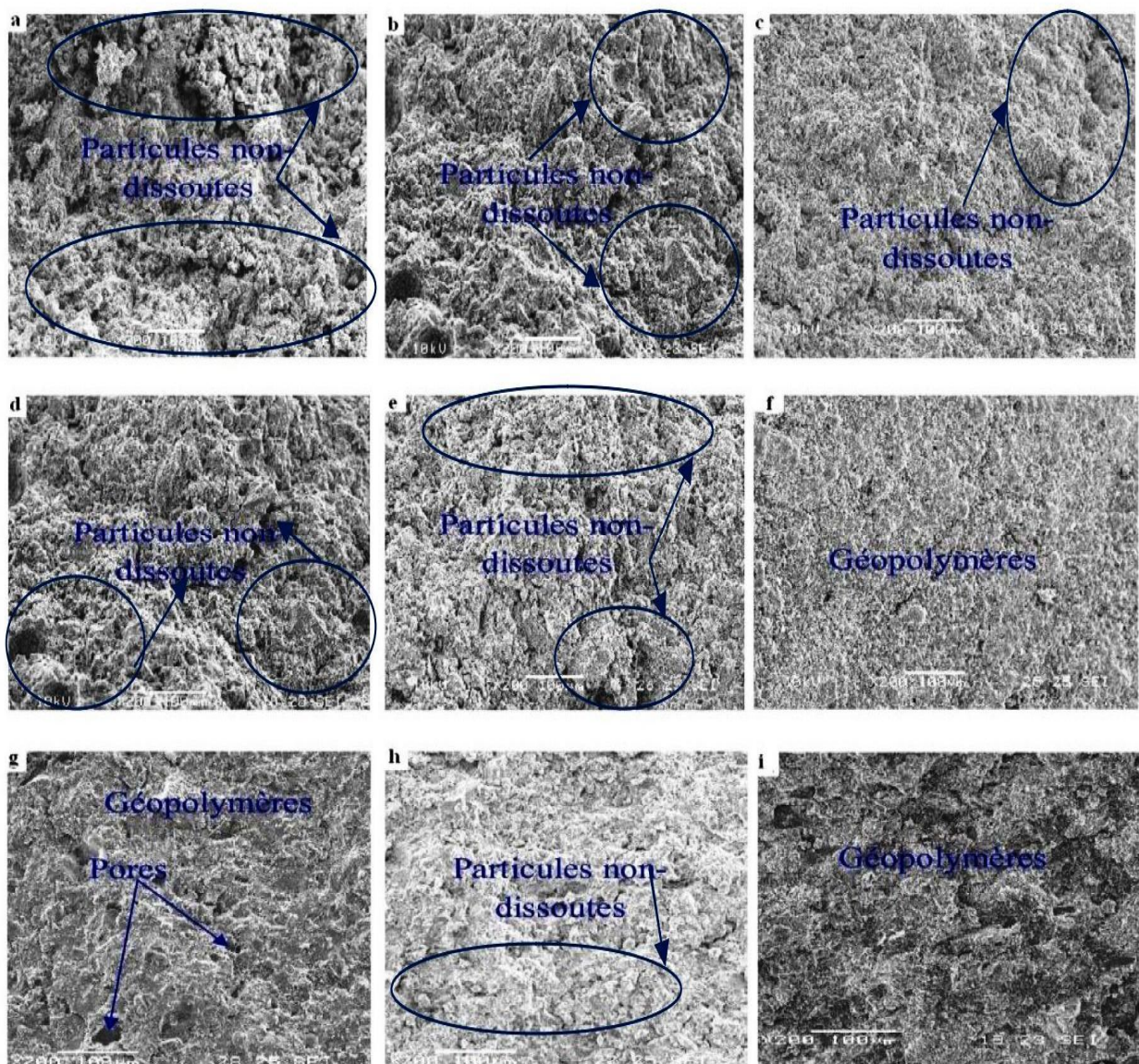
III-3-3- Microstructure

Les figures 34 et 35 présentent les micrographes de géopolymères obtenus respectivement avec Z_D et Z_G . Il ressort de ces figures que les géopolymères obtenus sont une compilation de grains de matière agencée. Les produits dont la synthèse a nécessité une faible concentration de sodium hydroxyde (8 ou 10 M) ou un faible rapport massique de solution de sodium silicate / sodium hydroxyde (0,8 ou 1,6) présentent une proportion élevée de particules non dissoutes et/ou un aspect d'éponge. Ceci est le résultat d'un faible degré de polycondensation dû à l'excès de soude contenue dans la solution alcaline (le rapport massique $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ est diminué) et par conséquent empêche la formation du gel aluminosilicate (Maragkos et al., 2009). D'autre part, la concentration de NaOH n'est pas suffisante pour dissoudre la silice et l'alumine contenues dans la phase amorphe des scories volcaniques. En effet pour ce type de solution alcaline la concentration de NaOH n'est pas suffisante pour provoquer la solubilisation des particules de scories volcaniques et en conséquence, la formation du gel aluminosilicate. Les géopolymères obtenus à partir d'une solution de sodium hydroxyde 12 M et ayant un rapport massique $\text{Na}_2\text{O}.\text{SiO}_2/\text{NaOH}$ égal à 2,4 présentent une microstructure assez compacte (Fig. 34c'et f' ; Fig. 35c, f et i) mais présente quelques pores et quelques particules non-dissoutes. En effet, l'augmentation du rapport massique $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ dans la solution alcaline favorise la polycondensation du fait d'une importante solubilisation de particules de scories volcaniques. Les ciments géopolymères obtenus avec Z_D sont moins compacts que les produits obtenus avec Z_G (Figs.34 et 35). Cette différence est due à la présence d'une phase amorphe plus importante dans Z_G (64,8 %) que dans Z_D (34,8 %).



100μm

Figure 34 : Micrographes des géopolymères à base de Z_D ($R = Na_2O.SiO_2 / NaOH$)
a' : 0,8- 10 M ; b' : 1,6-10 M ; c' : 2,4-10 M ; d' : 0,8- 12 M ; e' : 1,6-12 M ; f' : 2,4- 12 M.



100µm

Figure 35 : Micrographes des géopolymères à base de Z_G ($R = Na_2O \cdot SiO_2 / NaOH$)

a : 0,8- 8 M ; b : 1,6-8 M ; c : 2,4-8 M ; d : 0,8- 10 M ; e : 1,6-10 M ; f : 2,4- 10 M ;
g : 0,8- 12 M ; h : 1,6-12 M ; i : 2,4-12 M.

III-3-4- Temps de début de prise et retrait linéaire

La détermination du temps de début de prise effectuée sur les pâtes fraîches de Z_G à la température du laboratoire (24 ± 3 °C) a donné les résultats récapitulés dans le tableau VI (annexe 1). La figure 36 présente ces variations en fonction de la molarité de la solution de soude utilisée et du rapport massique silicate de sodium/sodium hydroxyde.

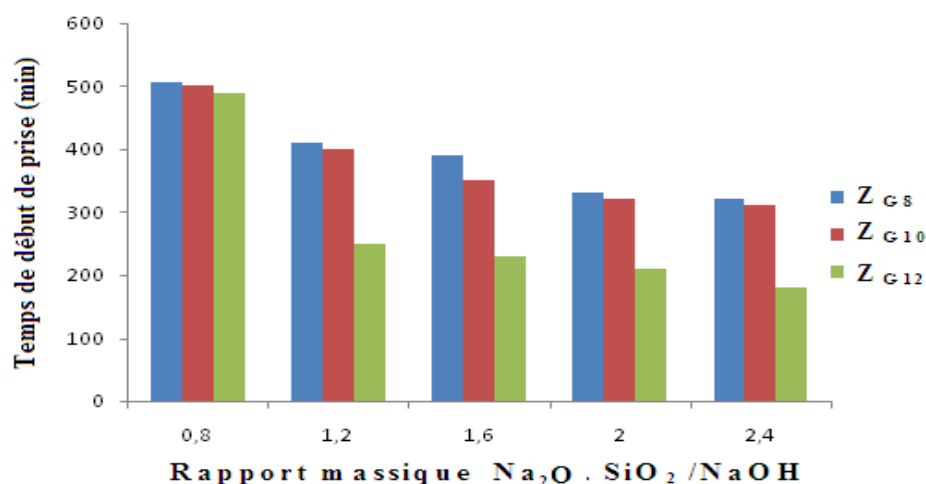


Figure 36 : Temps de début de prise des géopolymères à base de Z_G .

Les temps de début de prise des géopolymères obtenus à partir de Z_D n'ont pas été pris en compte car ils sont très long (le durcissement à la température ambiante du laboratoire se fait au moins 14 jours après le coulage). Ceci peut être attribué au faible pourcentage de phase amorphe contenue dans le matériau Z_D ainsi qu'à une quantité importante du complexe $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ dans le gel géopolymère. En effet, les travaux de Diaz et al. (2010) ont montré que les composés aluminosilicatés ayant une phase amorphe se dissolvent plus facilement que ceux ayant majoritairement des phases cristallisées pendant la première étape de la géopolymérisation (dissolution des espèces). Ainsi, les premiers composés cèdent une grande quantité des espèces $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ et $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$ qui se combinent pendant la phase de polycondensation. Il en résulte un degré important de géopolymérisation et par conséquent une diminution du temps de début de prise. Les valeurs élevées du temps de prise des pâtes de ciment géopolymère obtenus à base de Z_D comparées à celles de Z_G résultent aussi de leurs surfaces spécifiques ($2,3 \text{ m}^2/\text{g}$ pour Z_D contre $15,7 \text{ m}^2/\text{g}$ pour Z_G) et leur titre de CaO (9,29 % pour Z_D contre 7,88 % pour Z_G). En effet, si la surface spécifique des particules du matériau aluminosilicate est élevée, le temps de début de prise est faible car la vitesse de dissolution de la silice et de l'alumine devient élevée (Weng et al., 2005 ; Diaz et al., 2010). D'autre part, le temps de prise est élevé lorsque le pourcentage de CaO dans le matériau aluminosilicate est élevé (Yip, 2004 ; Diaz et al., 2010). En effet, la présence de CaO affecte le processus de géopolymérisation par la formation de sites de nucléation supplémentaires pour l'aluminosilicate: une partie des complexes $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ et $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$ formés précipite avec le calcium au lieu de former uniquement le gel géopolymère, ce qui allonge le temps de début de prise.

Le temps de prise est une propriété importante pour les liants hydrauliques. Il dépend de plusieurs paramètres tels que le type de matériau aluminosilicate, sa composition chimique, la finesse de ses particules et la température du milieu réactionnel (Komnitsas and Zaharaki, 2007). D'après De Silva et al. (2007) puis Provis et al. (2007) le temps de début de prise des ciments géopolymères est influencé par la teneur en Al_2O_3 du matériau aluminosilicate. En effet, si le rapport molaire de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (pourcentage d'alumine faible) du matériau est élevé, il en résulte un temps de début de prise long, ce qui explique le cas pour Z_D et Z_G qui titre moins de 16 % en alumine. La formation du gel géopolymère dépend de la disponibilité des précurseurs $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ et $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$ en milieu alcalin. Une faible teneur en Al_2O_3 dans le matériau peut perturber la formation de $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, en diminuant sa concentration et par conséquent allongé le temps de début de prise du ciment (Cioffi et al., 2003). Car lors de la réaction de polycondensation, les espèces silicatés ont tendance à se condenser entre eux pour former uniquement les liaisons Si-O-Si et par conséquent allonge le temps de début de prise. Le temps de début de prise des pâtes fraîches des géopolymères issus de Z_G (Fig. 36) est compris entre 180 et 505 minutes ; il diminue avec le rapport massique sodium silicate/sodium hydroxyde et avec la molarité de la solution sodium hydroxyde. Ceci est normal car d'après les travaux de Cheng et al. (2003), un faible rapport massique $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de la solution alcaline activatrice conduit à un long temps de début de prise. En effet, lorsque le rapport massique $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de la solution alcaline activatrice est faible, la viscosité du milieu réactionnel est faible, et qui conduit à un long temps de prise.

Les variations du retrait linéaire des géopolymères maintenus à la température ambiante (24 ± 3 °C) du laboratoire sont présentées sur la figure 37 et les résultats expérimentaux sont consignés dans les tableaux VIII-XI (annexe 2). Il ressort de cette dernière figure que :

- le retrait linéaire augmente avec l'âge du matériau. Inversement, il diminue faiblement avec l'augmentation du rapport massique sodium silicate/soude et avec la molarité de sodium hydroxyde ;
- le retrait linéaire des éprouvettes ayant le rapport massique solution de sodium silicate/sodium hydroxyde 2,4 est faible comparé à celui des éprouvettes avec les rapports massiques 2,0 ; 1,6 ; 1,2 et 0,8 ;
- le retrait linéaire des éprouvettes obtenues d'une manière générale est très élevé, par comparaison au retrait linéaire des géopolymères à base du metakaolin (Elimbi et al., 2011) ;

- Les résultats afférents aux produits obtenus à partir de Z_D n'ont pas été effectués à cause du temps de prise très long. Le retrait très élevé observé sur ces éprouvettes pourrait être dû à la surface spécifique très faible ($2,3 \text{ m}^2/\text{g}$). En effet, lorsque la surface spécifique d'un matériau est faible, il existe au sein des éprouvettes obtenues à partir de ce matériau une porosité capillaire élevée. Ceci provoque la formation d'une grande quantité de ménisques et la cinétique d'hydratation devient très rapide à l'intérieur de la pâte de ciment obtenu après l'étape de dissolution (augmentation des forces de traction qui se développent à l'intérieur des capillaires).

En dehors des valeurs très importantes observées sur les géopolymères à base de Z_D , les retraits linéaires les plus élevés regroupent les éprouvettes obtenues avec les solutions activatrices ayant les concentrations de NaOH de 8 et de 10 M et un rapport massique sodium silicate / sodium hydroxyde égal à 0,8 ; 1,2 et 1,6. Par ailleurs, pour les éprouvettes ayant un âge compris entre 21 et 28 jours, le retrait linéaire a une faible valeur (Fig. 37) pour les rapports massiques sodium silicate/sodium hydroxyde égaux à 2 et 2,4. Les réactions de géopolymérisation sont exothermiques, ce qui accélère la vitesse de réaction. Par conséquent, la température à l'intérieur du matériau augmente, provoquant une évaporation de l'eau et la formation des microcavités (Sathonsaowaphak et al., 2009). Avant les étapes de formation de la phase gélativeuse et de durcissement qui aboutissent aux géopolymères, les particules de la matière première subissent un certain nombre d'étapes (dissolution / hydrolyse, diffusion, polymérisation). En particulier, le retrait est la conséquence des tensions capillaires dans la matrice du gel au cours de la réaction de géopolymérisation (Brinker et al., 1990). Lorsque l'âge du matériau géopolymère augmente, la réaction se poursuit et les tensions capillaires qui en résultent font augmenter faiblement le retrait linéaire. Par ailleurs, le retrait linéaire est en relation avec l'eau chimiquement liée au gel géopolymère (Temuujin et al., 2009) car le matériau retient de l'eau dans les cavités de sa structure. Ainsi, un retrait élevé traduit une géopolymérisation insuffisante ce qui s'illustre avec les solutions alcalines qui ont un rapport massique $\text{Na}_2\text{O}.\text{SiO}_2/\text{NaOH}$ faible et une valeur faible de la molarité de la solution de NaOH. La diminution du retrait linéaire lorsque la concentration de NaOH (8 – 12 M) et le rapport massique $\text{Na}_2\text{O}.\text{SiO}_2/\text{NaOH}$ augmentent est en relation avec la réactivité du matériau. Une faible concentration de la solution de sodium hydroxyde et un faible rapport massique $\text{Na}_2\text{O}.\text{SiO}_2/\text{NaOH}$, conduit à une géopolymérisation lente du fait d'une faible concentration des ions OH^- dans la solution aqueuse. Pour la suite, la dissolution de la silice et de l'alumine de la matière première aluminosilicate est faible. Une forte concentration de NaOH (12 M) et un rapport massique de $\text{Na}_2\text{O}.\text{SiO}_2/\text{NaOH}$ élevé (2,4), conduit à une matrice du géopolymère

assez rigide, ce qui conduit à un faible retrait (2,46 % après 28 jours dans l’atmosphère ambiante du laboratoire).

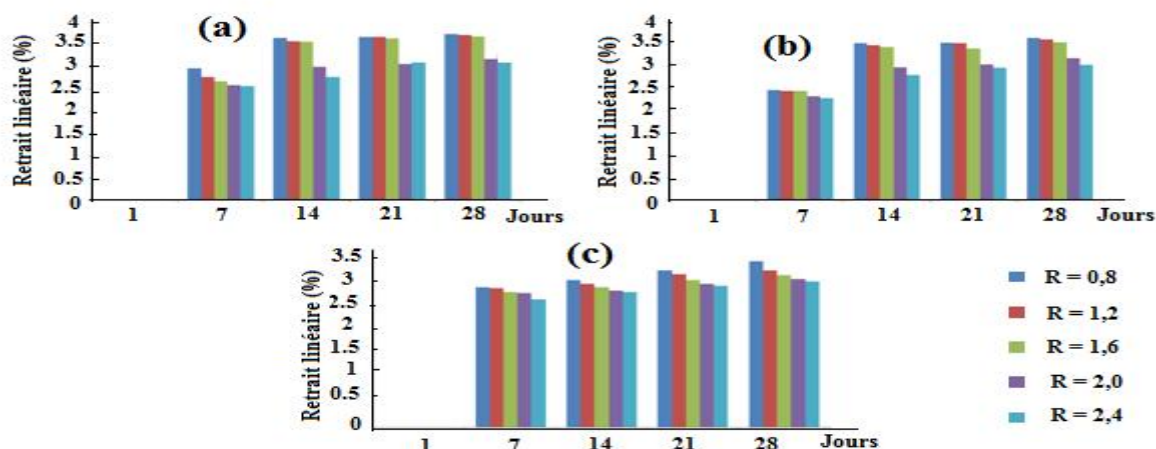


Figure 37 : Retrait linéaire des géopolymères à base de Z_G (a) : Z_{G8} ; (b) : Z_{G10} ; (c) : Z_{G10} ($R = Na_2O.SiO_2 / NaOH$).

III-3-5- Résistance à la compression

Les valeurs des résistances à la compression des géopolymères sont rassemblées dans le tableau VI et VII (annexe 1) et les figures 38 et 39 présentent les variations de la résistance à la compression des éprouvettes de pâtes en fonction du rapport massique sodium silicate /sodium hydroxyde et de la molarité de la solution de sodium hydroxyde. Les résultats sont obtenus sur des éprouvettes maintenues pendant 28 jours à la température moyenne du laboratoire égale à 24 ± 3 °C. Il apparaît sur ces figures que la résistance à la compression augmente avec le rapport massique de la solution alcaline ($Na_2O.SiO_2/NaOH$) et avec la concentration molaire de la solution de sodium hydroxyde. En effet, une augmentation de la molarité de sodium hydroxyde et du rapport massique SiO_2/Na_2O de la solution alcaline favorise la polycondensation et la formation du liant polymérique, par conséquent accroît la résistance à la compression des géopolymères. En effet, une augmentation du rapport massique SiO_2/Na_2O de la solution alcaline permet l’augmentation de la quantité de phase amorphe du matériau géopolymère et en conséquence la résistance à la compression (Maragkos et al., 2009). L’examen de ces figures montre aussi que les géopolymères obtenus avec le matériau Z_G ont les valeurs de résistance à la compression plus élevées que celles obtenues avec le matériau Z_D (7-19 MPa pour Z_D contre 7-50 MPa pour Z_G). Bien que la silice et l’alumine soient les principales entités qui assurent la formation des géopolymères, certaines caractéristiques des matières premières jouent un rôle significatif sur la résistance à la compression. Les faibles valeurs de la résistance à la compression des géopolymères à base de Z_D peuvent résulter d’une faible teneur en phase amorphe (64,8 % pour Z_G contre 34,8 %

pour Z_D) qui entraîne la formation d'une quantité importante du complexe $[Al(OH)_6]^{3-}$ dans le gel géopolymère, d'une différence de taille de leurs particules ($d_{50} = 10,63 \mu m$ pour Z_G contre $d_{50} = 13,01 \mu m$ pour Z_D) ainsi que de leur surface spécifique ($15,7 m^2/g$ pour Z_G contre $2,3 m^2/g$ pour Z_D) : tous ces facteurs affectent la géopolymérisation (van Jaarsveld et al., 2003). En particulier au cours de l'interaction scorie volcanique-solution alcaline, plus la phase amorphe contenue dans la matière première est abondante, plus il y a libération d'une quantité importante des complexes $[Al(OH)_4]^-$ et $[SiO(OH)_3]^-$ dans le milieu réactionnel (Diaz et al., 2010), ce qui favorise la formation d'une quantité importante du liant géopolymère, donc des résistances à la compression élevées. La taille des particules a aussi un effet sur la réaction de synthèse du géopolymère. En effet, si la matière première contient une importante quantité de particules fines, il en résulte une grande surface spécifique et en conséquence une grande réactivité, ce qui conduit à des valeurs de résistance à la compression élevées (Diaz et al., 2010). Enfin, les faibles valeurs de la résistance à la compression des produits obtenus à partir de Z_D peuvent être dues au fait que les matériaux géopolymères obtenus présentent un gonflement important au démoulage et quelques heures après, des craquelures apparaissent à leur sein (Fig. 23a). Ces craquelures résultent de la réaction chimique entre l'anhydrite et le complexe $[Al(OH)_6]^{3-}$ formé après dissolution de scories volcaniques en milieu alcalin. Ceci conduit à la formation de l'étringite (Havlica et al., 1998; Aubert, 2003) dans la matrice du géopolymère.

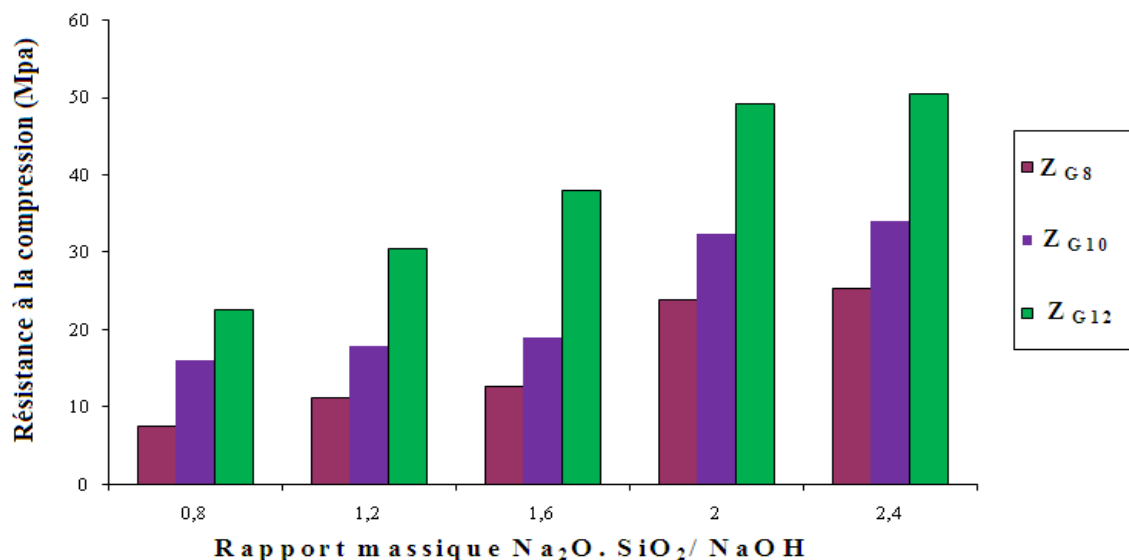


Figure 38: Résistance à la compression (MPa) des géopolymères Z_{G8} , Z_{G10} et Z_{G12} .

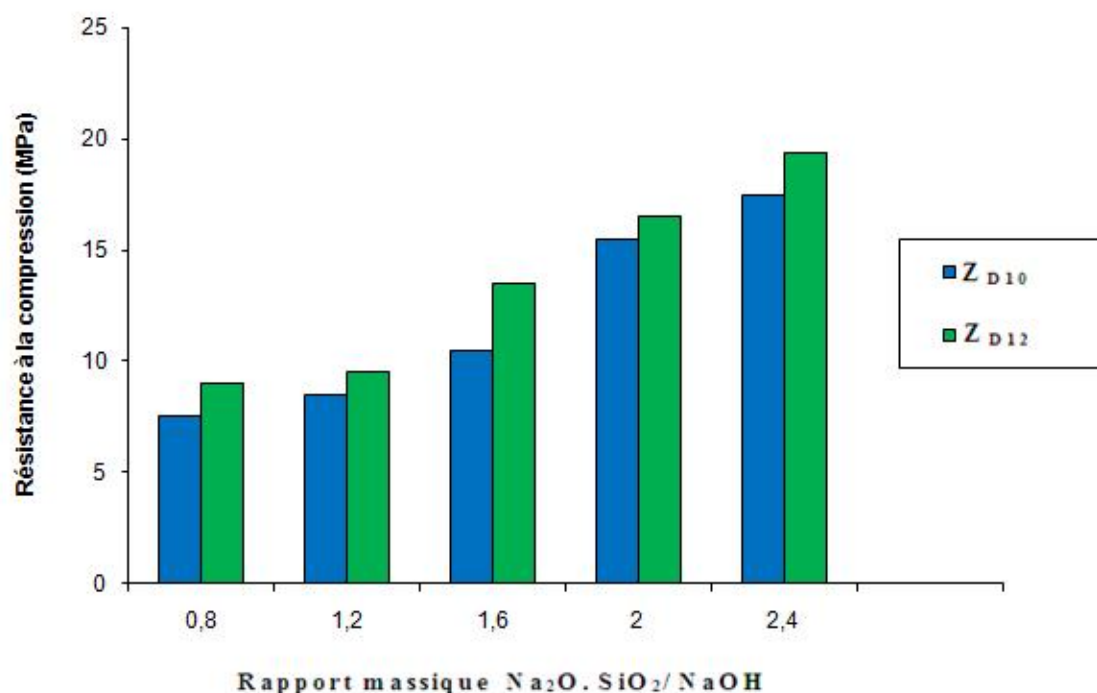


Figure 39 : Résistance à la compression (MPa) des géopolymères Z_{D10} et Z_{D12} .

III-3-6- Conclusion

Deux types de scories volcaniques ont été utilisés comme matières premières aluminosilicates pour la synthèse des géopolymères à la température ambiante du laboratoire, par activation avec des solutions alcalines concentrées. La composition minéralogique, la teneur en phase amorphe, la distribution granulométrique, la surface spécifique des scories volcaniques ainsi que le rapport massique de la solution alcaline (silicate de sodium/ solution aqueuse de soude) sont les paramètres essentiels qui influencent les caractéristiques des géopolymères obtenus à la température ambiante du laboratoire.

Les scories volcaniques dont la composition minéralogique indiquent la présence de l'anhydrite, un faible pourcentage en phase amorphe et une faible surface spécifique se caractérisent par des pâtes géopolymères qui ont un temps de début de prise élevé à la température ambiante. Les valeurs de la résistance à la compression augmentent avec le rapport massique de la solution activatrice $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 / \text{NaOH}$ mais restent assez faibles (7-19 MPa). En effet, les produits obtenus gonflent et présentent des craquelures à cause de la formation de l'ettringite. Les scories volcaniques qui ont une importante quantité de phase amorphe et une surface spécifique se situant autour de $15,7 \text{ m}^2/\text{g}$ ont des temps de début de prise qui diminuent avec l'augmentation de la concentration de la solution alcaline activatrice, et la résistance à la compression est plus élevée (7-50 MPa) à la température ambiante.

L'excès de solution de NaOH dans la solution alcaline activatrice diminue le rapport massique de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ dans la solution aqueuse, rend inefficace le phénomène de polycondensation et par conséquent fait baisser les valeurs de la résistance à la compression.

La metakaolinite est un matériau aluminosilicate essentiellement anhydre, obtenue après amorphisation des argiles kaolinitiques. Grâce à sa structure désordonnée (amorphe), elle possède une grande réactivité quand elle est activée avec une solution alcaline (Murat, 1983; Murat et Comel, 1983; Ambroise et al., 1985) ou avec du calcium hydroxyde en présence de l'eau (Palomo et al., 1999 ; Granizo et al., 2002). L'alumine est aussi constitué de phase amorphe et de la gibbsite comme minéral de base et pourront être utilisée pour compenser le déficit en SiO_2 et Al_2O_3 dans les scories volcaniques.

III-4- Caractérisation de ciments géopolymères à base des mélanges scories volcaniques-métakaolin

III-4-1- Diffractométrie des rayons X

Les figures 40 à 43 présentent certains diffractogrammes de rayons X des géopolymères obtenus avec un mélange de scorie volcanique et du metakaolin. Le dépouillement des ces différents diffractogrammes révèlent la présence de l'illite et du quartz provenant du metakaolin. L'anorthoclase, le diopside, la maghémite, la calcio-olivine et l'anorthite proviennent de scorie volcanique alors que l'hématite est issue du metakaolin et des scories volcaniques. Ce qui précède montre que certains minéraux sont inertes à la géopolymérisation. Au contraire l'on note l'absence de la néphéline et de l'anhydrite preuve que ces minéraux ont réagit pendant la géopolymérisation. Les dômes sur l'intervalle $20-40^\circ$ (2θ) sur les diffractogrammes de scories volcaniques (Fig.19), ainsi que sur les intervalles $3-12^\circ$ et $12-34^\circ$ (2θ) sur des diffractogrammes de MK (Fig.20) se déplacent légèrement vers des valeurs de (2θ) élevées 5 à 13° et 15 à 42° sur des diffractogrammes de géopolymères (Figs. 40-43). Ceci traduit une dissolution partielle de phases amorphes des matières premières et la formation de nouvelles phases amorphes dans la matrice du géopolymère (Fernandez-Jimenez and Palomo, 2005a ; Parias et al., 2007). Le dôme compris entre 5 et 13° est observé seulement sur les diffractogrammes des géopolymères $Z_G\text{-MK}$ obtenus avec une solution de NaOH 12 M et les rapports massiques $\text{Na}_2\text{O}.\text{SiO}_2/\text{NaOH}$ égaux à 1,6 et 2,4. Ce dôme est absent sur les diffractogrammes des géopolymères $Z_D\text{-MK}$ sauf dans les produits de synthèse obtenus avec un rapport massique de solution sodium silicate / sodium hydroxyde

égale à 2,4 ayant une molarité en solution de sodium hydroxyde égale à 12 M. Ceci peut résulter de la faible réactivité de Z_D en présence d'une solution alcaline.

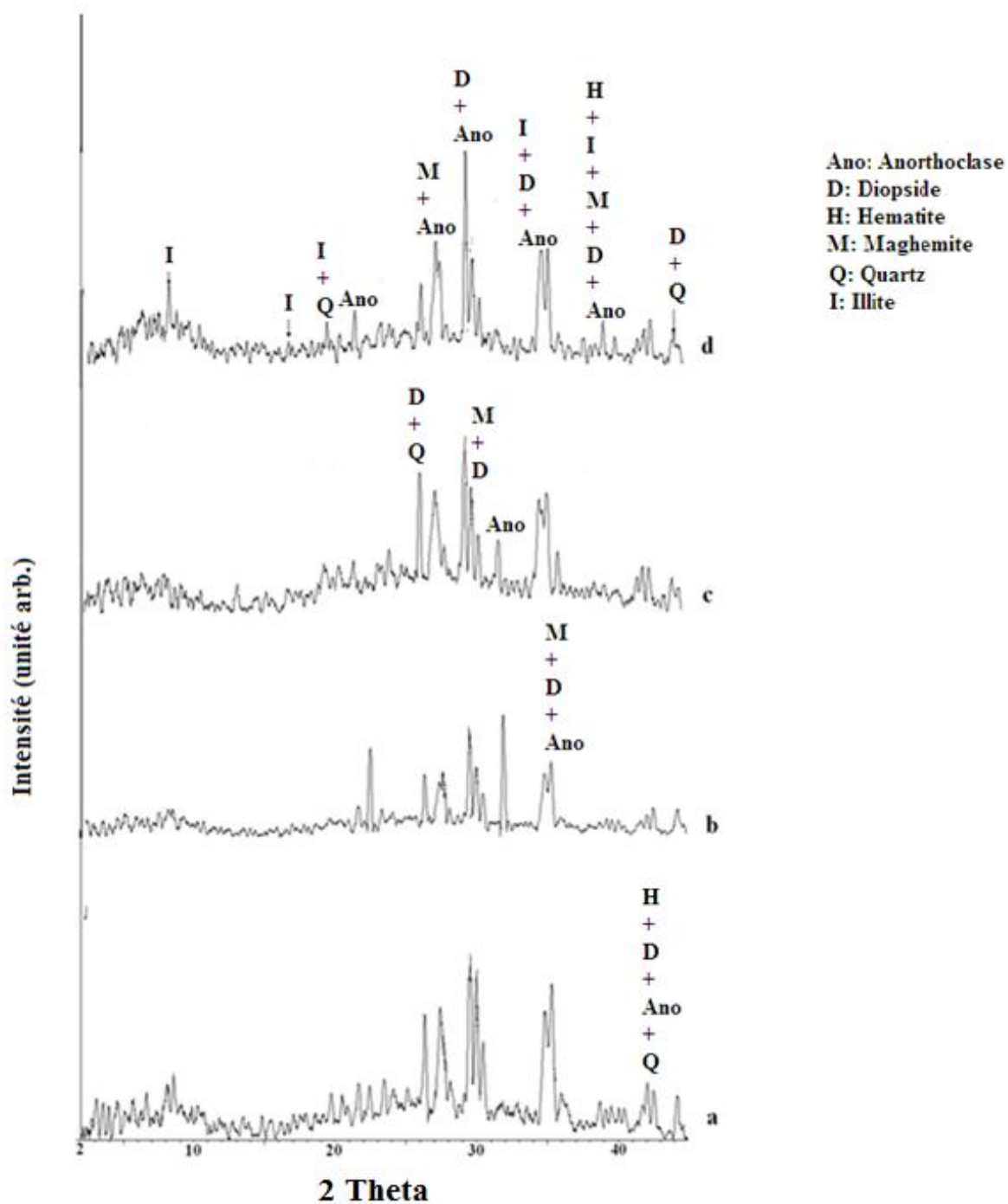


Figure 40 : Diffractogrammes de rayons X de Z_{G5} . a : GP à 10 M et R= 1,6 ; b : GP à 10 M et R= 2,4 ; c : GP à 12 M et R= 1,6 ; d : GP à 12 M et R= 2,4.

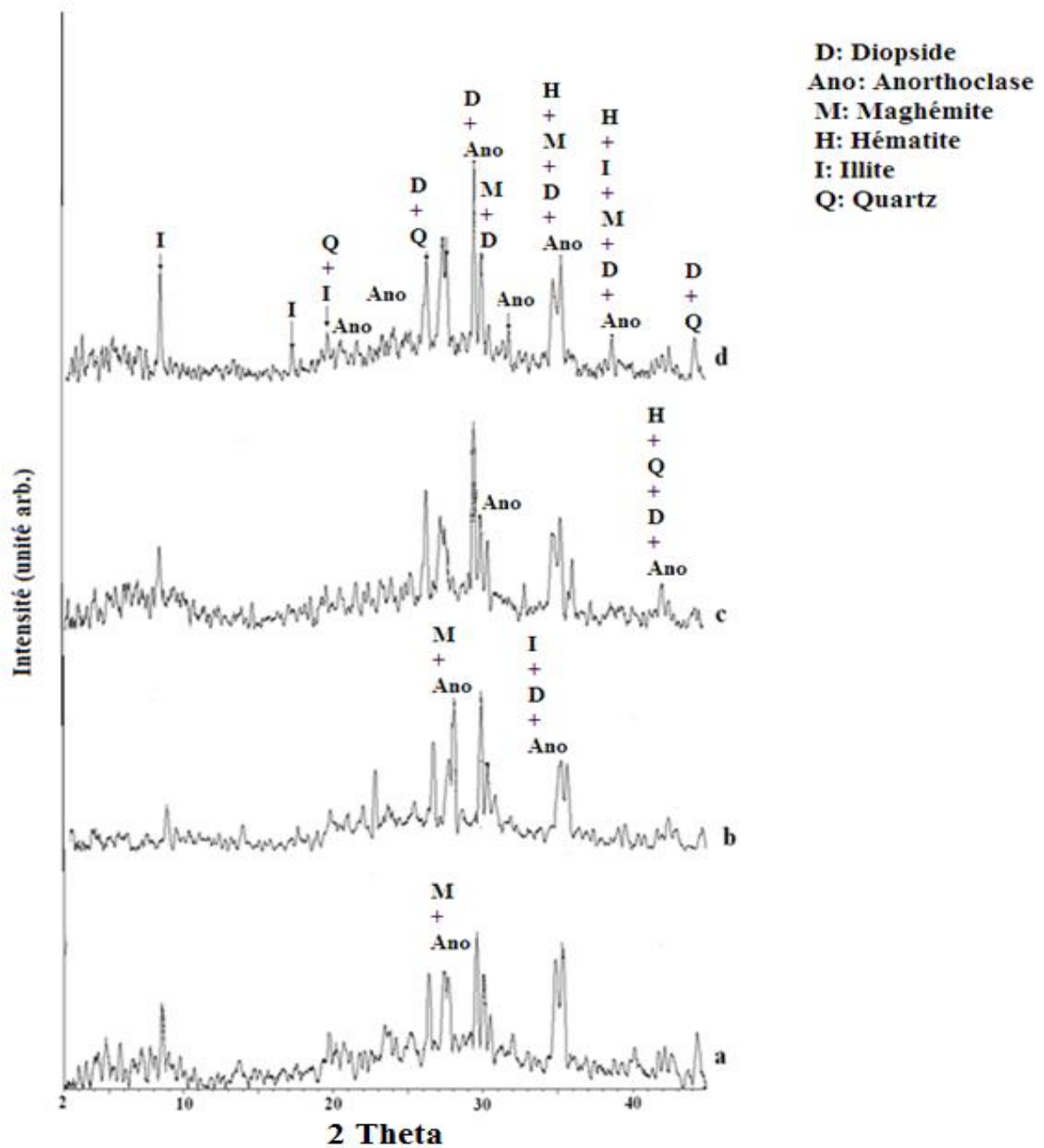


Figure 41 : Diffractogrammes de rayons X de Z_{G25} . a : GP à 10 M et R= 1,6 ; b : GP à 10 M et R= 2,4 ; c : GP à 12 M et R= 1,6 ; d : GP à 12 M et R= 2,4.

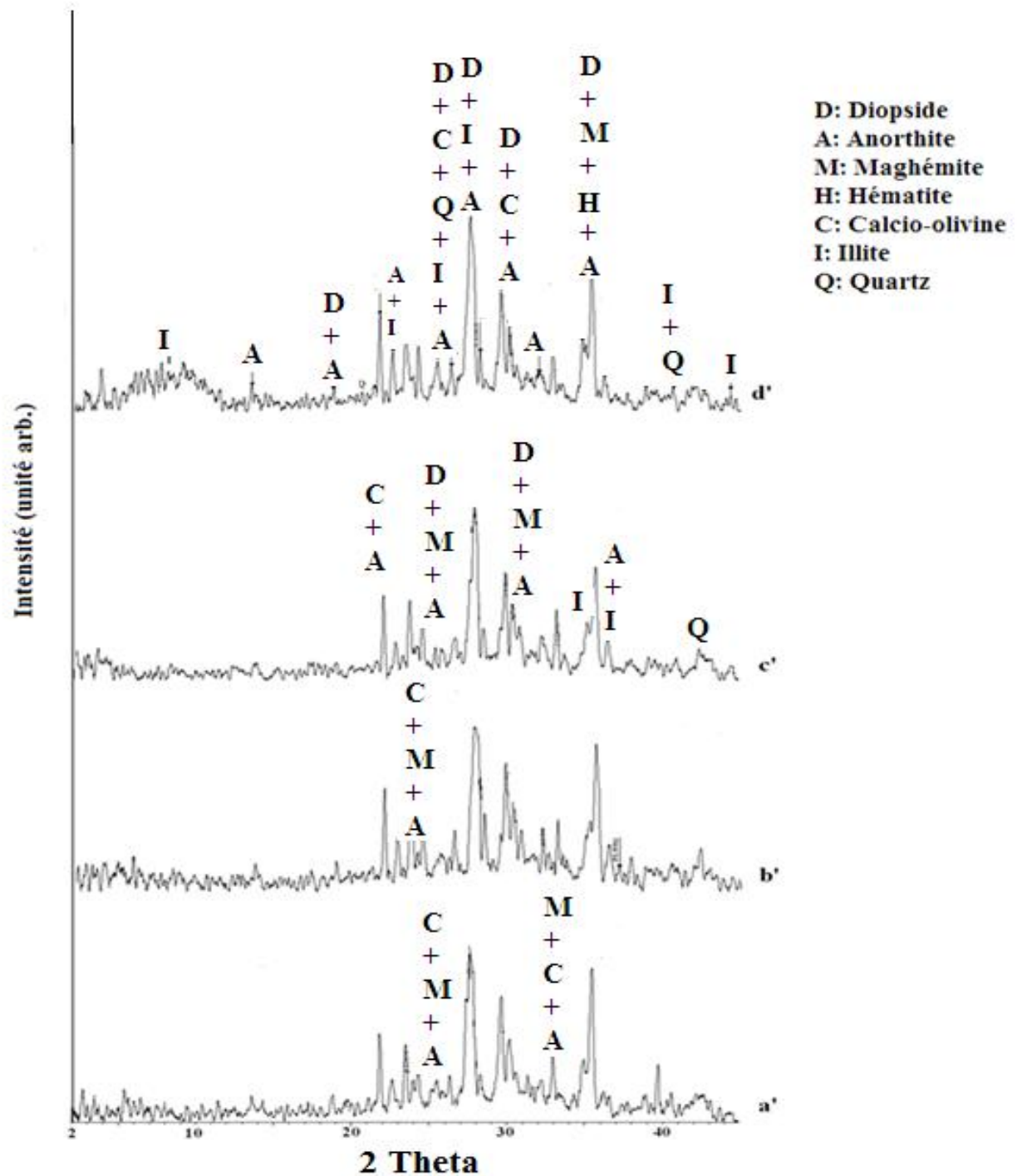


Figure 42 : Diffractogrammes de rayons X de Z_{D5} . a : GP à 10 M et R= 1,6 ; b : GP à 10 M et R= 2,4 ; c : GP à 12 M et R= 1,6 ; d : GP à 12 M et R= 2,4.

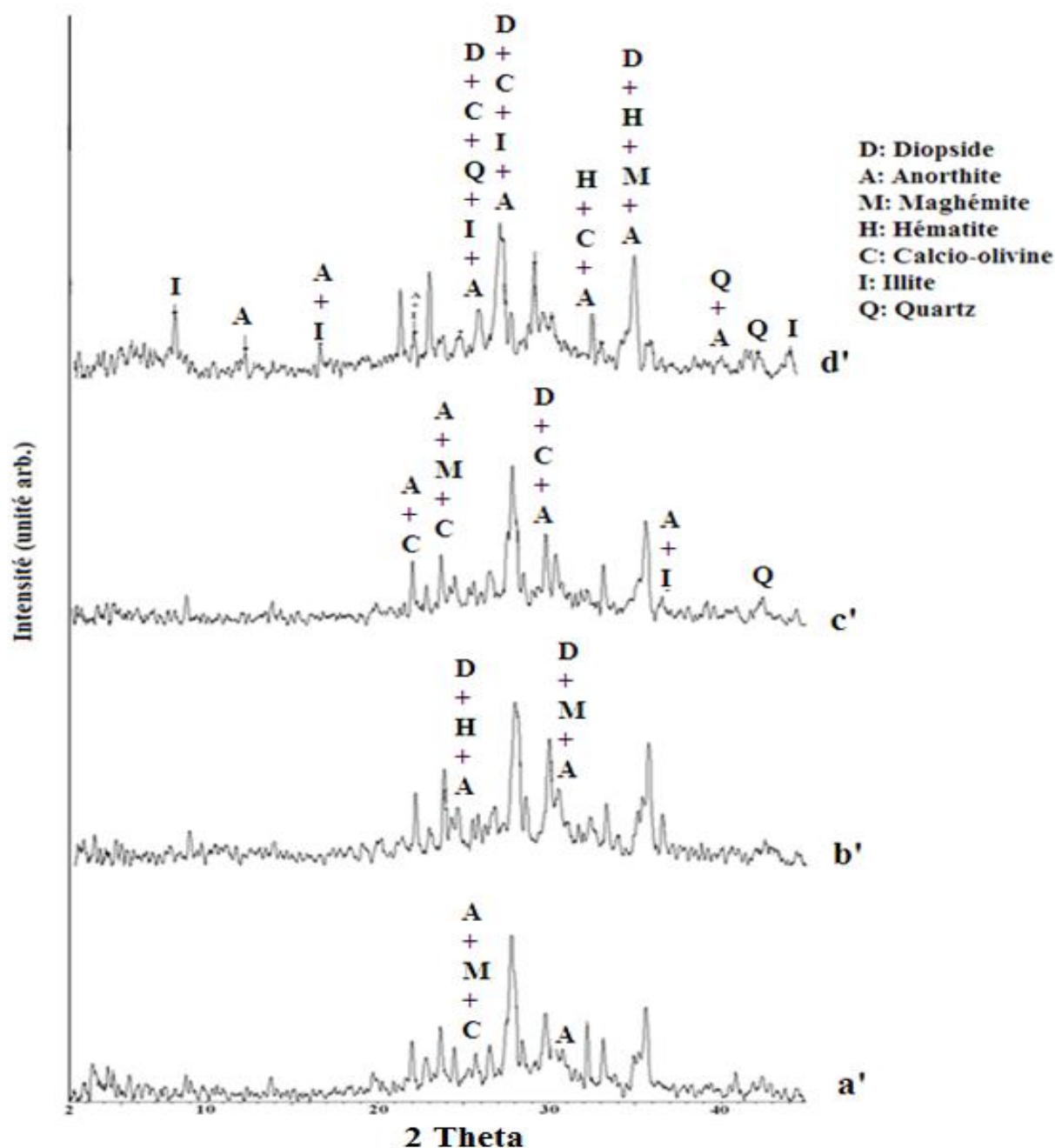


Figure 43 : Diffractogrammes de rayons X de Z_{D25} . a' : GP à 10 M et R= 1,6 ; b' : GP à 10 M et R= 2,4 ; c' : GP à 12 M et R= 1,6 ; d' : GP à 12 M et R= 2,4.

III-4-2- Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier

Les figures 44 à 47 présentent les spectres IR des géopolymères obtenus avec un mélange de scories volcaniques et du metakaolin selon les rapports scories volcaniques/metakaolin 95/5 et 75/25. Les bandes d'absorption à $3450-3410\text{ cm}^{-1}$ et $1640-1652\text{ cm}^{-1}$ traduisent respectivement la présence des vibrations d'élongation et de déformation des

liaisons O-H et H-O-H des molécules d'eau (Panias et al., 2007). La bande d'absorption sur l'intervalle $3450\text{-}3410\text{ cm}^{-1}$ est plus importante sur les spectres IR des géopolymères ayant 25 % de metakaolinite, ce qui traduit la présence d'une grande quantité de molécules d'eau liée dans la matrice du géopolymère. La bande autour de $1410\text{-}1484\text{ cm}^{-1}$, présente sur les spectres IR des géopolymères et absente sur celles des matières premières exprime la présence des vibrations de déformation de la liaison O-C-O de sodium carbonate responsable de l'efflorescence qui apparaît sur les géopolymères obtenus. Les bandes d'absorption à $978\text{-}998\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées aux vibrations asymétriques d'élongation des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al (Panias et al., 2007 ; Rattanasak and Chindaprasirt, 2009). Cette dernière bande est plus importante car elle indique le degré de géopolymérisation (Rattanasak and Chindaprasirt, 2009). Les bandes d'absorption respectivement à 968, 1005 et 1046 cm^{-1} sur les spectres IR de Z_D , Z_G et MK se déplacent vers de faibles nombre d'onde sur les spectres IR des géopolymères. Ceci est en relation avec la formation d'un gel aluminosilicaté amorphe dans le produit obtenu (Fernandez-Jimenez and Palomo, 2005a). Ce résultat corrobore ceux obtenus sur les diffractogrammes des géopolymères (Figs. 40-43) qui montre un déplacement des dômes de $13\text{ à }34^\circ (2\theta)$ à $15\text{ à }42^\circ (2\theta)$ respectivement sur les diffractogrammes des matières premières et des géopolymères. L'intensité de cette bande est plus importante pour les géopolymères obtenus avec une coupure scorie volcanique/metakaolin égale à 75/25. Ceci montre que les géopolymères obtenus avec le rapport 75/25 ont une grande quantité de phase amorphe, ce qui corrobore les résultats observés sur les diffractogrammes de rayons X (Figs. 40-43). L'intensité de cette bande sur les spectres IR des géopolymères obtenus avec un mélange de Z_D et 25 % de MK est plus grande. Ceci signifie que les produits obtenus avec 75 % de Z_D ou 25 % de MK ont une quantité de phase géopolymère plus importante (Rattanasak and Chindaprasirt, 2009 ; Yunsheng et al., 2010). A côté de cette bande d'absorption s'épaule une faible bande à $840\text{-}842\text{ cm}^{-1}$ sur les spectres IR des géopolymères Z_G /MK de coupure 95/5 et 75/25 et Z_D /MK de coupure 95/5. Ceci traduit la présence dans ces géopolymères, des vibrations de déformation de la liaison Si-OH obtenue après la première étape de la géopolymérisation (dissolution du matériau). La présence de cette bande d'absorption indique donc l'existence d'un degré faible de polycondensation et par conséquent ceci diminue la quantité de phase géopolymère obtenue et par là les mesures mécaniques (Yunsheng et al., 2010). Au contraire, cette bande d'absorption est absente sur les spectres IR des géopolymères Z_D /MK de coupure 75/25 que ces géopolymères donc ont un pourcentage important de phase amorphe (Yunsheng et al., 2010). La bande d'absorption autour de $569\text{-}736\text{ cm}^{-1}$ de faible intensité observée sur les spectres IR des géopolymères Z_G /MK de coupure

95/5 et 75/25 et Z_D/MK de coupure 95/5 sont absents sur les spectres IR de Z_D/MK de coupure 75/25 montre la présence de la liaison Al-O avec Al est hexacoordonné. Ce qui précède est le résultat d'une polycondensation incomplète. Les bandes d'absorption à 672-680 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation symétrique de la liaison Al-O avec Al est tétra coordonné (Guo et al., 2010). Cette dernière bande présente seulement sur les spectres IR des géopolymères montre qu'au cours de la géopolymérisation, certains atomes d'aluminium préalablement hexacoordonnés ont migré dans des sites tétraédriques de la matrice du géopolymère, ce qui améliore les propriétés mécaniques (Yunsheng et al., 2010). Enfin les bandes d'absorption observées à 569-570 cm^{-1} révèlent la présence de Al hexacoordonné (Li et al., 2012).

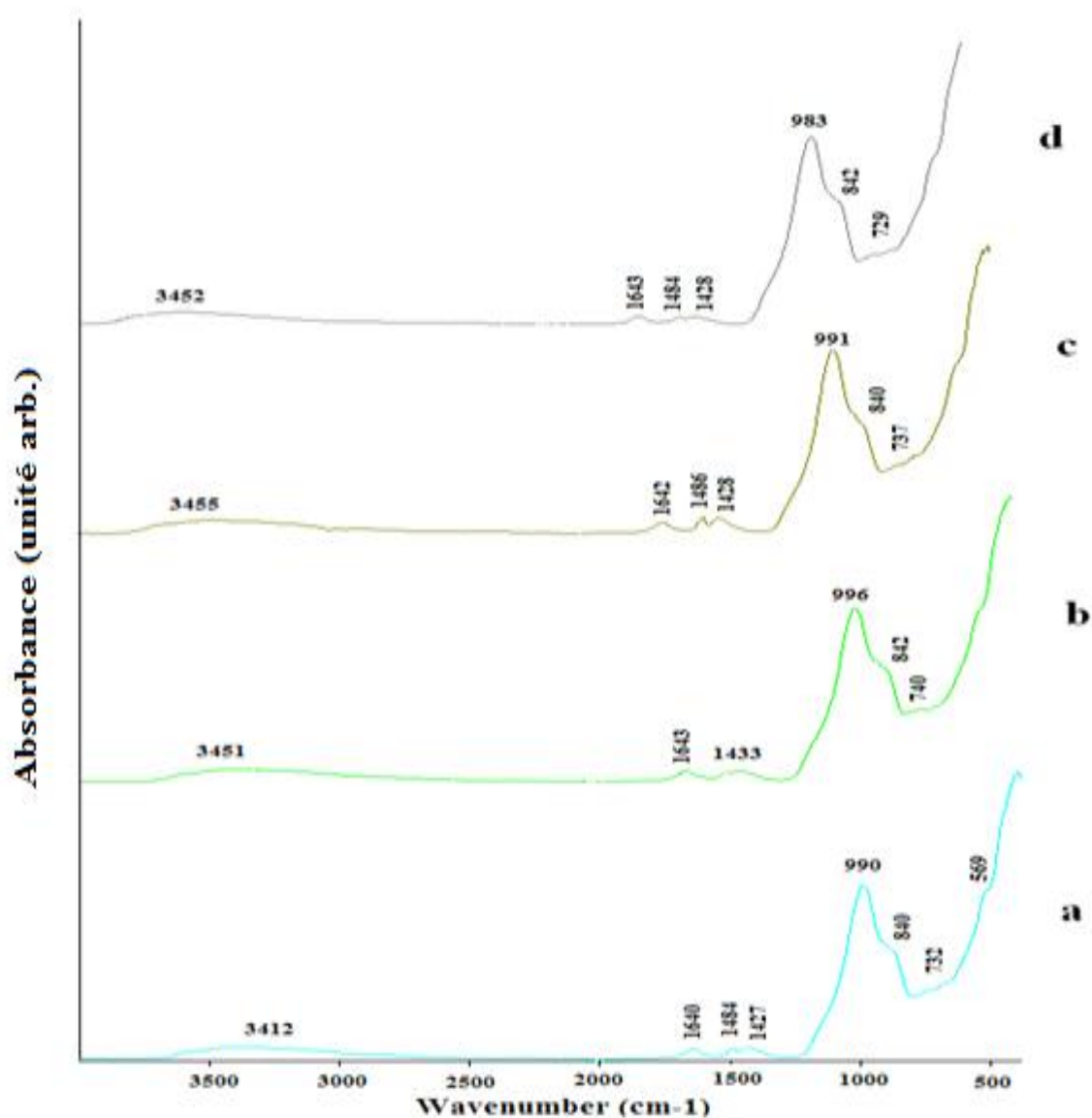


Figure 44 : Spectres IR de Z_{G5} (a : GP à 10 M et R = 1,6 ; b : GP à 10 M et R = 2,4 ; c : GP à 12 M et R = 1,6 ; d : GP à 12 M et R = 2,4).

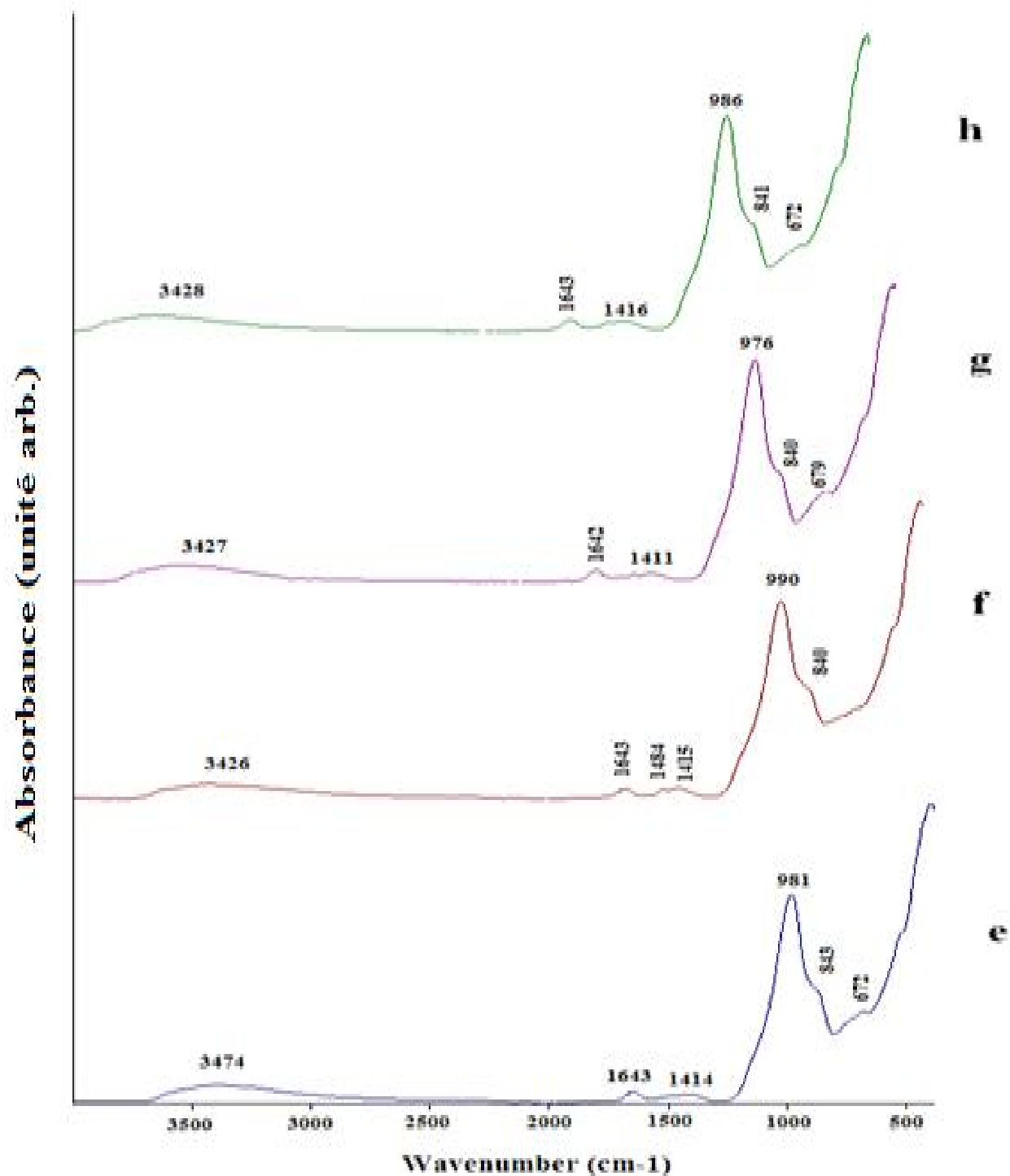


Figure 45 : Spectres IR de Z_{G25} (e : GP à 10 M et R = 1,6 ; f : GP à 10 M et R = 2,4 ; g : GP à 12 M et R = 1,6 ; h : GP à 12 M et R = 2,4).

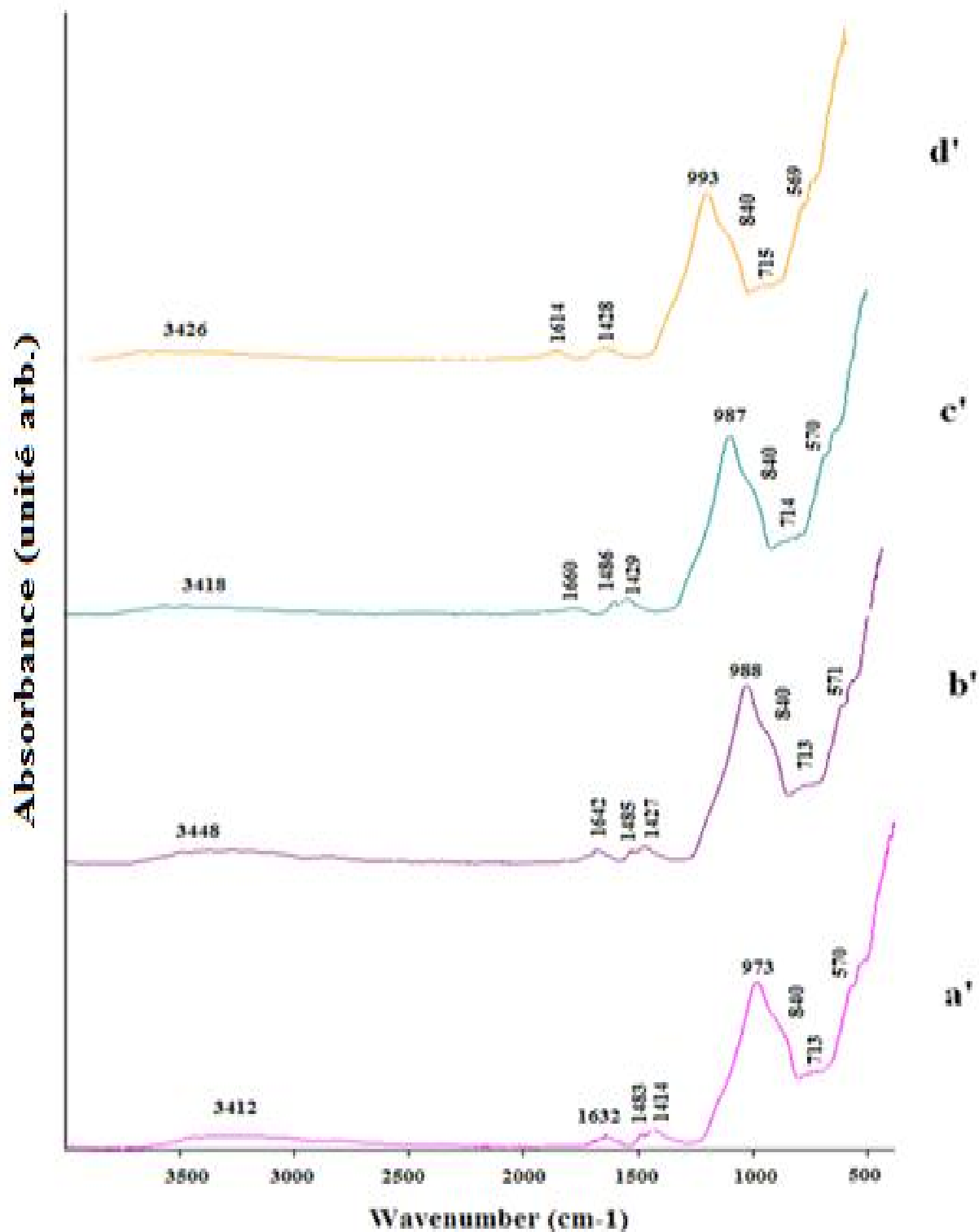


Figure 46 : Spectres IR de Z_{D5} (a' : GP à 10 M et R = 1,6 ; b' : GP à 10 M et R = 2,4 ; c' : GP à 12 M et R = 1,6 ; d' : GP à 12 M et R = 2,4).

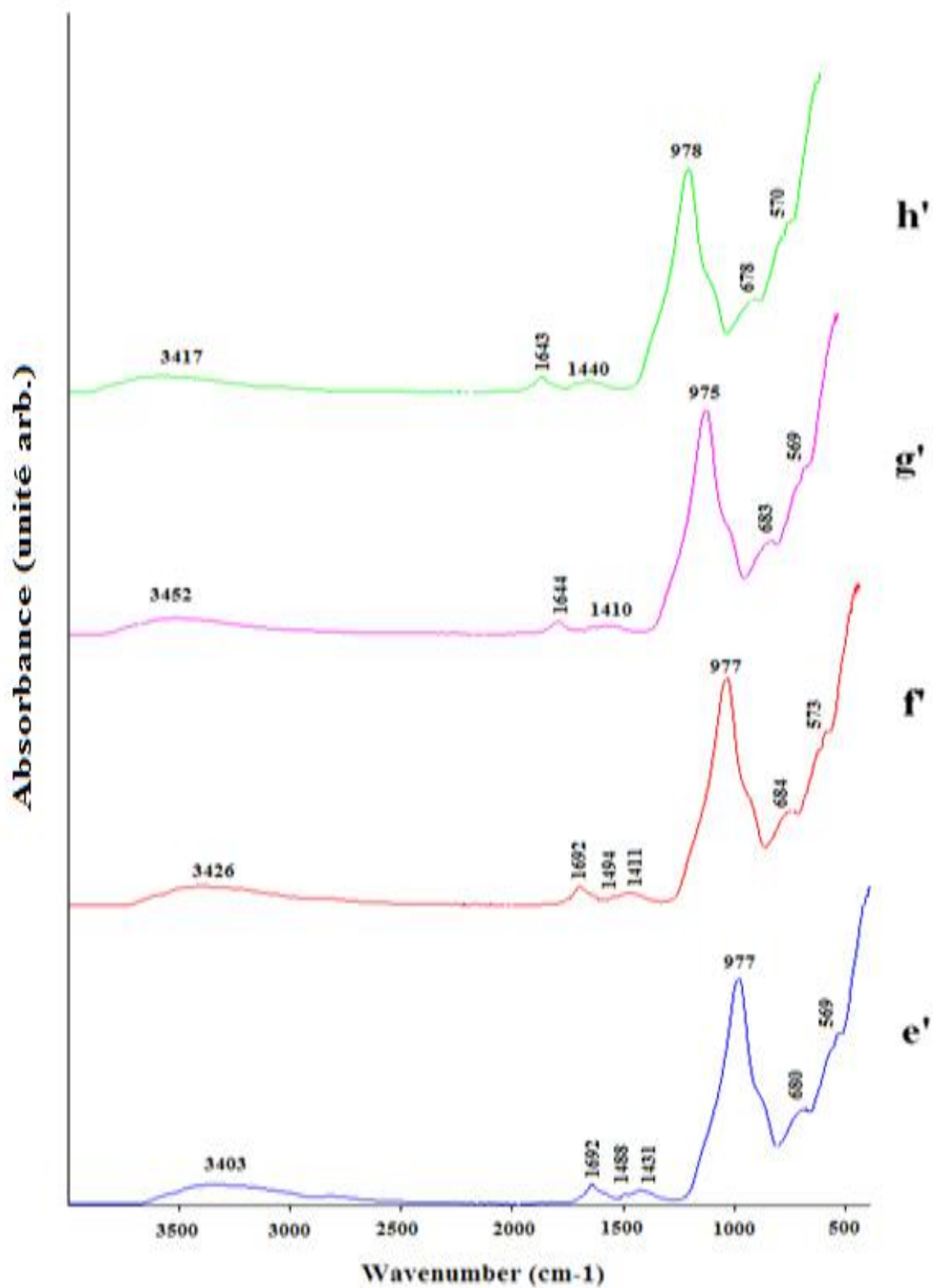
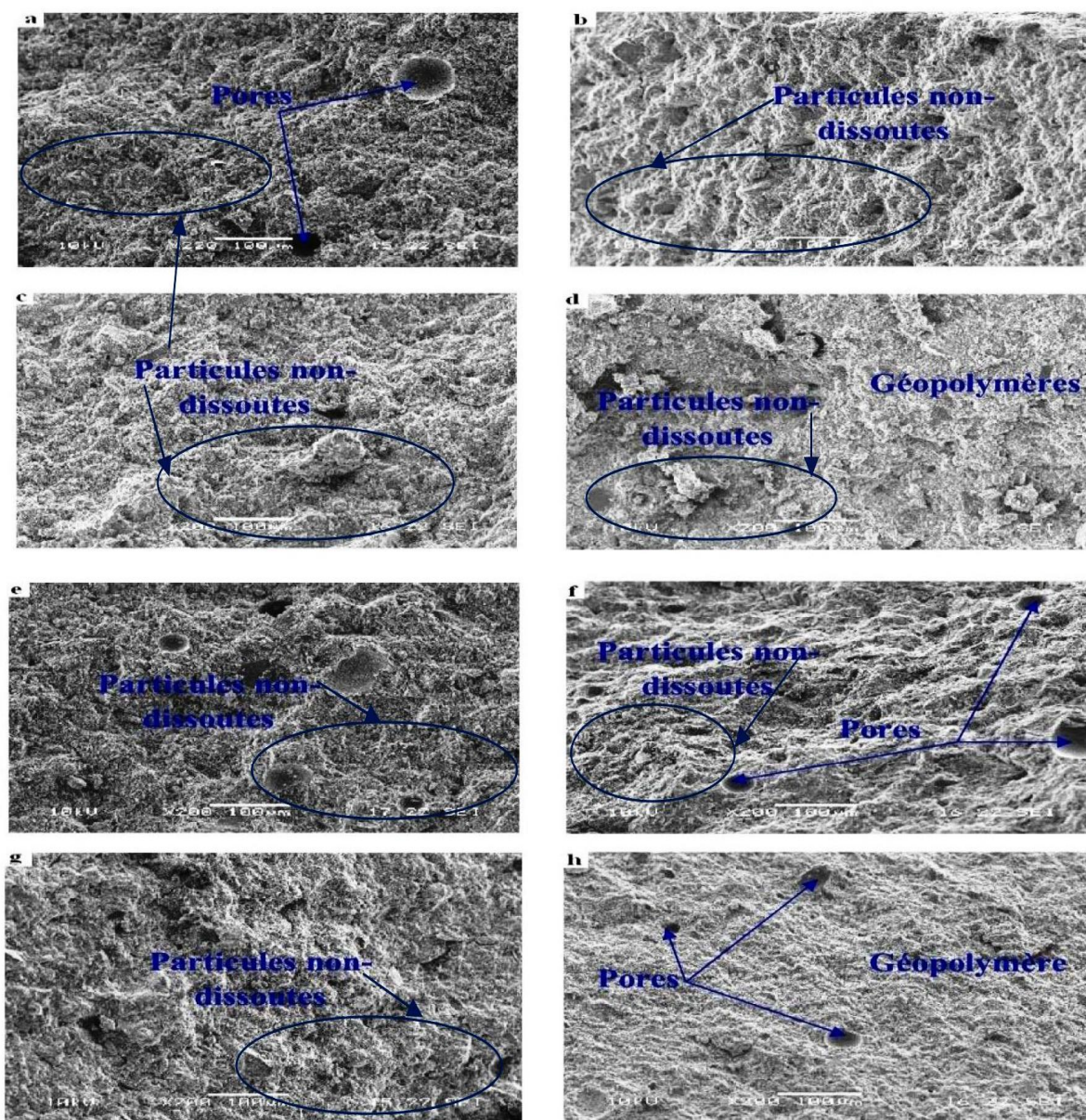


Figure 47 : Spectres IR de Z_{D25} (e' : GP à 10 M et R = 1,6 ; f' : GP à 10 M et R = 2,4 ; g' : GP à 12 M et R = 1,6 ; h' : GP à 12 M et R = 2,4).

III-4-3- Microstructure

Les figures 48 et 49 présentent les micrographes des géopolymères obtenus après ajout de 5 et 25 % du metakaolin sur les scories volcaniques. On remarque sur ces micrographes que plus la concentration de la solution de NaOH, le rapport massique sodium silicate / sodium hydroxyde et le pourcentage du metakaolin augmentent, plus la matrice des géopolymères obtenus est compacte : pendant la réaction de géopolymérisation, les solutions de fortes concentrations et le rapport massique sodium silicate/sodium hydroxyde élevé sont nécessaires pour la solubilisation de la silice et l'alumine apportée par les scories volcaniques et le metakaolin afin de permettre une dissolution totale du matériau aluminosilicate et le transformé en une matrice géopolymère assez compacte mais présentent quelques pores (Figs. 48 et 49). Quand les scories volcaniques sont mélangées avec 25 % du metakaolin (Z_{D25} et Z_{G25}), le déficit en silice, en alumine amorphe est compensé par l'ajout de ce dernier et par conséquent, donne des géopolymères avec une matrice assez homogène. Les micrographes des géopolymères obtenus (Figs. 48 h et 49 h') sont donc plus compacts car l'ajout du metakaolin implique aussi la croissance de la phase amorphe dans les géopolymères obtenus. La structure amorphe du metakaolin incorporé est un facteur très important dans la réaction de géopolymérisation. Les micrographes des géopolymères obtenus après incorporation de 5 % de metakaolin et aussi certains géopolymères obtenus après incorporation de 25 % de MK dans les scories volcaniques montrent la présence des particules non-dissoutes (Figs. 48 a, b, c, d, e, f, g et 49 a', b', c', d', e', f', g'). Ce qui montre que la géopolymérisation est incomplète et corrobore avec les résultats obtenus sur les spectres IR des géopolymères (présence de la bande d'absorption autour de 840 cm^{-1}).



100µm

Figure 48 : Micrographes des géopolymères sélectionnés à base de Z_G . (a : Z_{G5} , 10 M 1,6 ; b : Z_{G25} , 10 M 1,6 ; c : Z_{G5} , 10 M 2,4; d : Z_{G25} , 10 M 2,4; e : Z_{G5} , 12 M 1,6 ; f : Z_{G25} , 12 M 1,6 ; g : Z_{G5} , 12 M 2,4 ; h : Z_{G25} , 12 M 2,4.

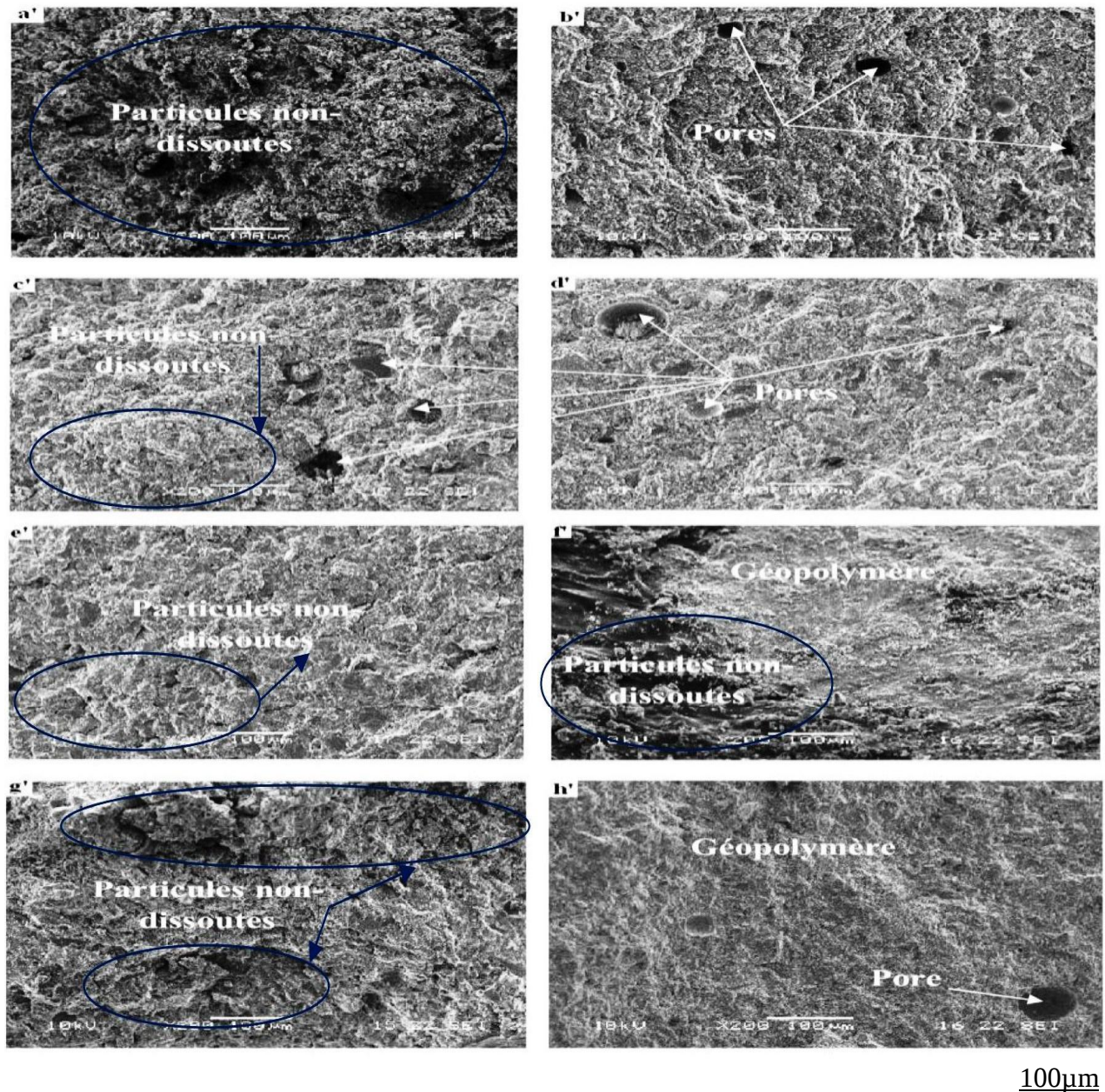


Figure 49 : Micrographes des géopolymères sélectionnés à base de Z_D . (a' : Z_{D5} , 10 M 1,6 ; b' : Z_{D25} , 10 M 1,6 ; c' : Z_{D5} , 10 M 2,4; d' : Z_{D25} , 10 M 2,4; e' : Z_{D5} , 12 M 1,6 ; f' : Z_{D25} , 12 M 1,6 ; g' : Z_{D5} , 12 M 2,4 ; h' : Z_{D25} , 12 M 2,4.

III-4-4- Temps de début de prise et retrait linéaire

Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux XII et XIII en annexe 3 alors que les variations du temps de début de prise en fonction du pourcentage de MK sont présentées sur la figure 50. Il ressort de cette figure que le temps de début de prise diminue avec l'augmentation du titre du metakaolin, de la concentration de la solution de sodium hydroxyde et du rapport massique solution de sodium silicate / sodium hydroxyde. Ce temps

de début de prise est compris entre 220 et 125 minutes pour les géopolymères de Z_G/MK et entre 500 et 160 minutes pour les géopolymères de Z_D/MK. La fluidité des pâtes de ciment diminue avec l'augmentation du pourcentage du metakaolin, ce qui permet de diminuer le temps de début de prise. La fluidité de pâtes pourrait être due aux particules plus fines et la surface spécifique élevée du metakaolin, ainsi que de la phase amorphe qu'elle apporte. En effet, les travaux de Diaz et al. (2010) ont montré que le temps de prise des ciments géopolymères est régit par la teneur en phase amorphe contenue dans le matériau aluminosilicate. Plus la quantité de phase amorphe du matériau aluminosilicate est abondante, plus le temps de prise diminue. Les entités libres de la phase amorphe se dissolvent facilement dans une solution alcaline fortement concentrée que les phases cristallisés au cours de la première étape de la géopolymérisation pour former des quantités importantes de précurseurs $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$ et $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. Ces derniers se combinent pendant la phase de condensation et il en résulte un degré important de géopolymérisation, ce qui diminue le temps de début de prise (van Jaarsveld et al., 2003 ; Fernandez-Jimenez and Palomo, 2003 ; Wang et al., 2005). Par ailleurs, les travaux de Silva et al. (2007) ont montré que le temps de début de prise est régit par la quantité de Al_2O_3 contenu dans le matériau aluminosilicate. Ainsi, le mélange du metakaolin avec les scories volcaniques compense le déficit en Al_2O_3 dans la formulation, et réduit le rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, ce qui assure une augmentation de la quantité de phase amorphe. Le temps de prise dépend aussi de la concentration de la solution aqueuse de NaOH et du rapport massique $\text{Na}_2\text{O}.\text{SiO}_2/\text{NaOH}$ de la solution alcaline. Pour une faible concentration de NaOH (10 M) et un faible rapport massique de la solution alcaline ($\text{Na}_2\text{O}.\text{SiO}_2/\text{NaOH}$) 1,6, la vitesse de la réaction est faible du fait, d'une part de la libération d'une faible quantité de complexes $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$ et $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ et d'autre part de la diminution du rapport massique $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ce qui rend inefficace le phénomène de polycondensation d'où l'augmentation du temps de début de prise (Maragkos et al., 2009). Pour une concentration élevée de NaOH (12 M) et un important rapport massique de ($\text{Na}_2\text{O}.\text{SiO}_2/\text{NaOH}$) 2,4, il en résulte la libération d'une quantité importante des complexes $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$ et $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ et une augmentation du rapport massique $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, ce qui augmente la viscosité de la solution alcaline d'où une diminution du temps de début de prise (Cheng et al., 2003).

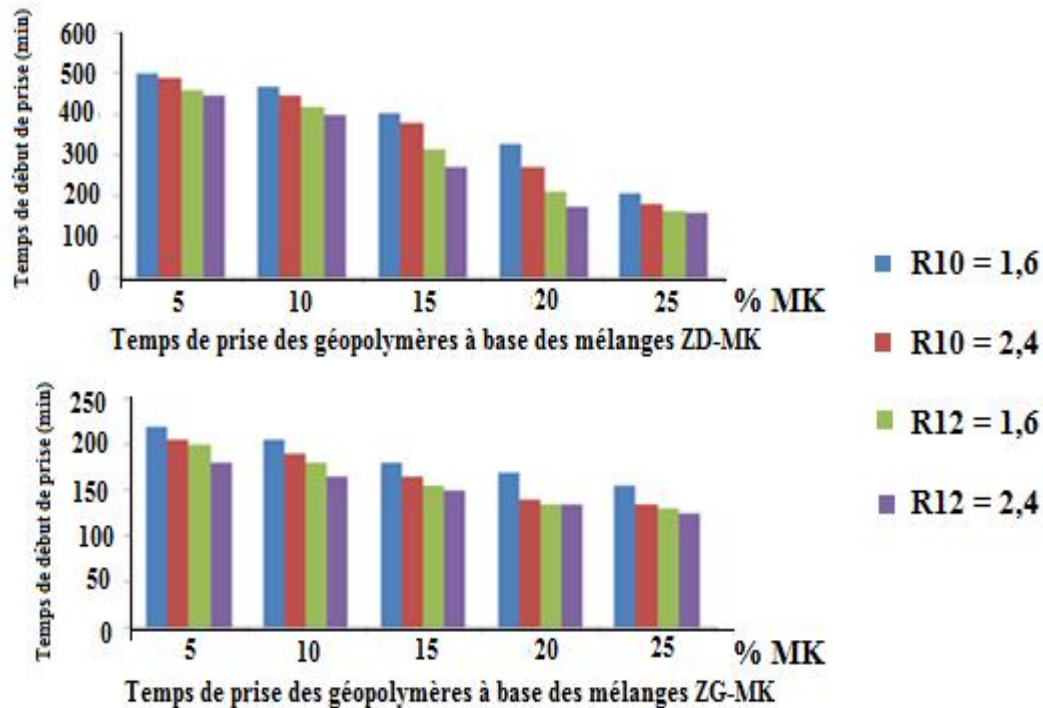


Figure 50 : Temps de début de prise (min) des géopolymères à base des mélanges scories volcaniques – métakaolin. $R_{10} = \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 / \text{NaOH}$ (NaOH 10M) ; $R_{12} = \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 / \text{NaOH}$ (NaOH 12M).

Pour ce qui concerne le retrait linéaire, les résultats sont rassemblés les tableaux XIV-XXI en annexe 3 alors que les figures 51 et 52 présentent ses variations avec des quantités bien déterminées du metakaolin, (pour les géopolymères âgés de 1 à 28 jours). Il ressort de cette figure que le retrait linéaire varie entre 0,32 et 2,06 % pour les géopolymères de Z_D/MK et entre 0,98 et 1,42 % pour les géopolymères de Z_G/MK . Le retrait est plus faible pour les géopolymères de Z_D/MK .

Si l'excès d'eau contenue dans le gel géopolymère n'est pas consommé pendant le processus d'hydratation, l'eau libre va se répandre à l'extérieur du produit de synthèse après quelques temps. En raison de la taille moléculaire considérable de l'eau, sa diffusion hors du géopolymère peut laisser des pores, ce qui peut induire des craquelures dans les géopolymères. La perte d'une quantité importante d'eau par évaporation induit également le rétrécissement des éprouvettes (Sathonsaowaphak et al., 2009). Il est donc évident d'observer un retrait linéaire important pour les géopolymères obtenus avec 100 % de Z_D ou de Z_G ou avec un faible pourcentage en MK (5, 10 et 15 %). La formation du gel géopolymère dans une matrice qui contient 25 % de MK réduit considérablement le retrait linéaire. Cette réduction peut résulter de la quantité des phases amorphes, de la proportion élevée d'alumine et de la silice amorphe, de la finesse des particules et d'une surface spécifique importante du

metakaolin. Les valeurs du retrait linéaire obtenues par le mélange de scorie volcanique et du metakaolin sont faibles aussi peut-être parce qu'au sein des géopolymères, les capillaires ne sont pas saturés d'eau du fait de la surface spécifique élevée du metakaolin. En effet, l'ajout de MK aux scories volcaniques empêche au sein des géopolymères la création d'une porosité capillaire élevée ce qui diminue la cinétique de la réaction d'hydratation au sein du géopolymère.

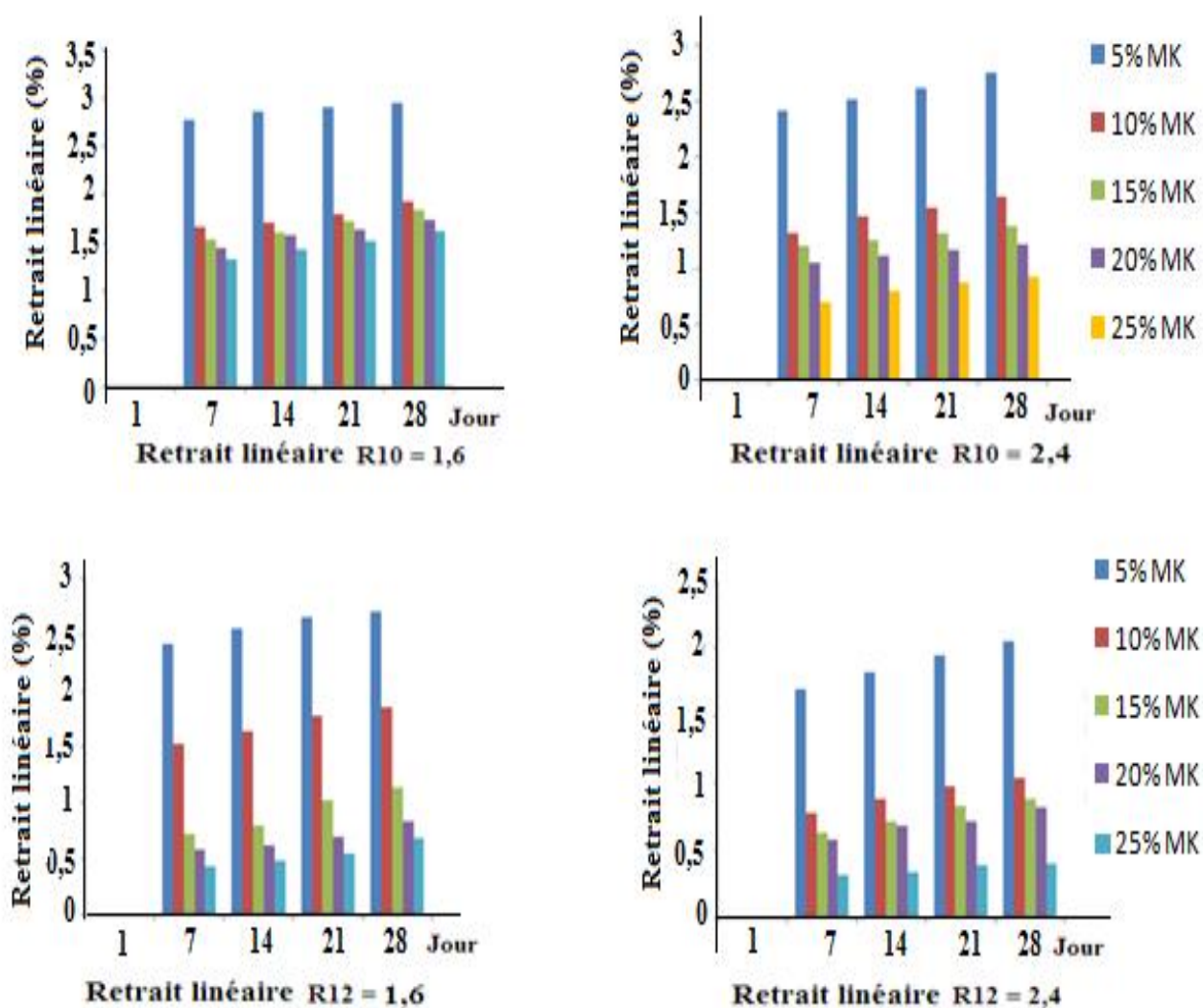


Figure 51 : Retrait linéaire des géopolymères à base des mélanges Z_G -MK. R10 = $\text{Na}_2\text{O}.\text{SiO}_2 / \text{NaOH}$ (NaOH 10M) ; R12 = $\text{Na}_2\text{O}.\text{SiO}_2 / \text{NaOH}$ (NaOH 12M).

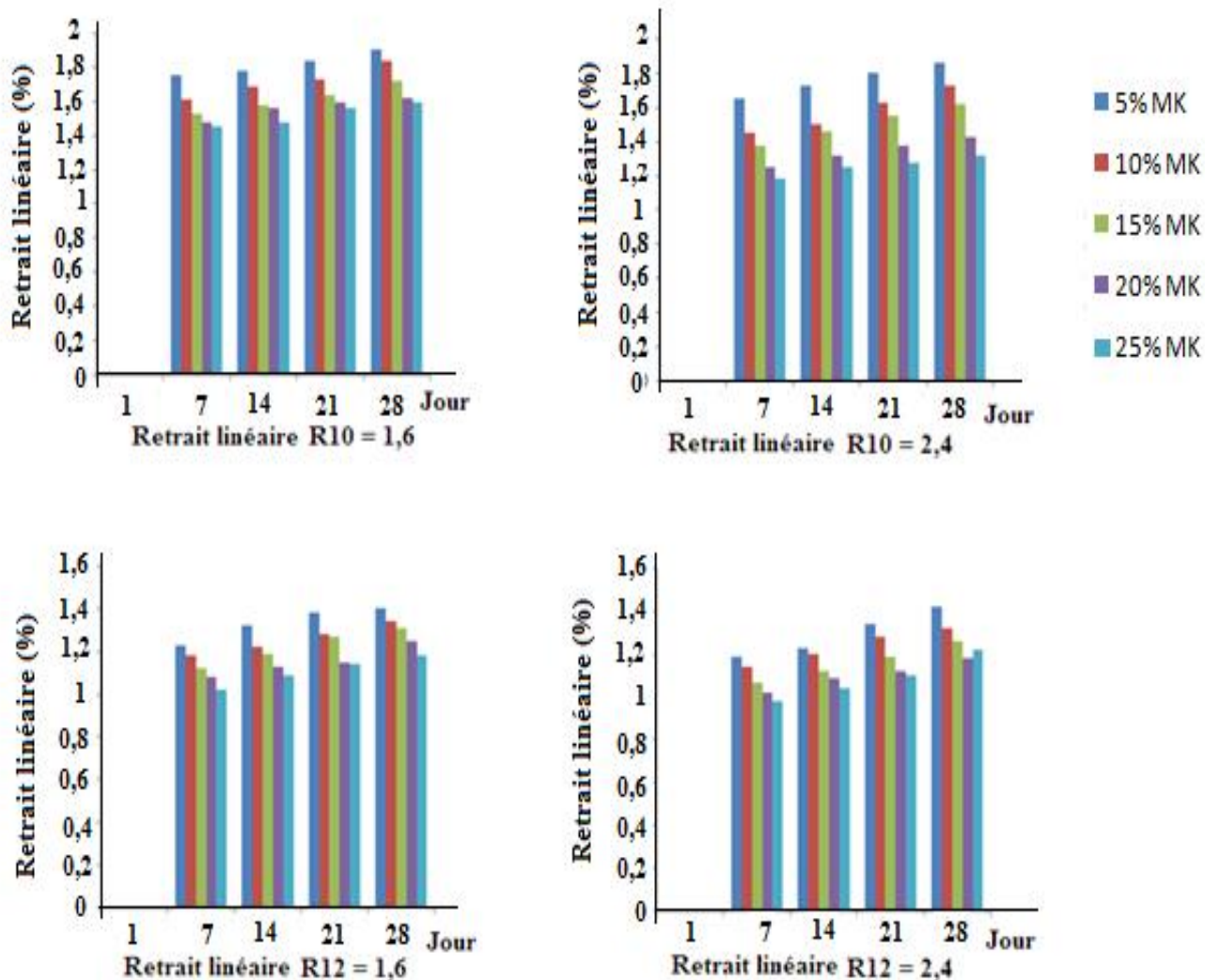


Figure 52 : Retrait linéaire (%) des géopolymères à base des mélanges Z_D-MK. R10 = Na₂O.SiO₂/ NaOH (NaOH 10M) ; R12 = Na₂O.SiO₂/ NaOH (NaOH 12M).

III-4-5- Résistance à la compression

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau XXII en annexe 4 alors que la figure 53 présente les variations de la résistance à la compression des géopolymères âgés de 28 jours en fonction du pourcentage du metakaolin (MK). Il ressort de cette figure que la résistance à la compression des géopolymères augmente avec le pourcentage du metakaolin incorporé, la concentration de la solution de sodium hydroxyde et le rapport massique sodium silicate / sodium hydroxyde. Ces valeurs sont comprises entre 23,5 et 68,8 MPa pour les géopolymères issus des formulations Z_D/MK et entre 39,4 et 64,3 MPa pour les géopolymères issus des formulations Z_G/MK. Cette figure montre que les géopolymères obtenus après ajout de 25 % de MK dans Z_D ont la plus importante résistance à la compression (68,8 MPa). Ceci pourra être dû à la présence d'un taux élevé des oxydes de

silicium et d'aluminium dans Z_D (59,30 % pour Z_D contre 56,80 % pour Z_G) car l'incorporation des quantités de metakaolinite dans Z_D accroît ces entités et libère une quantité importante des complexes $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$ et $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ pendant la phase de dissolution et par conséquent la résistance à la compression est élevée. La résistance à la compression des géopolymères issus de Z_D/MK (75/25) est plus grande. Ceci corrobore les résultats obtenus sur les spectres IR de ces géopolymères (Fig.47) qui montre une quantité importante de phase géopolymères (intensité de la bande d'absorption entre 993-973 cm^{-1} plus grande) et par conséquent la résistance à la compression est élevée. En milieu de basicité moins élevée (solution avec une concentration de NaOH égale à 10 M), la résistance à la compression des géopolymères croît avec l'ajout du metakaolin. En milieu de basicité plus élevée (solution avec une concentration de NaOH égale à 12 M), l'ajout de MK donne des valeurs optimales de la résistance à la compression. Il est important de noter que le metakaolin possède des particules plus fines que celles de Z_D ou de Z_G (d_{50} est de 9,95 μm pour MK, 13,01 μm pour Z_D et 10,68 μm pour Z_G) et une surface spécifique (2,3 m^2/g pour Z_D , 15,7 m^2/g pour Z_G et 20,5 m^2/g pour MK) plus importante. Ainsi, au cours de l'étape de dissolution, la metakaolinite est plus réactive grâce à ses particules plus fines et sa surface spécifique plus importante, rend la viscosité de suspension plus élevée et par conséquent, la réactivité plus élevée et donc la résistance à la compression plus grande. La résistance à la compression élevée des géopolymères obtenus avec un mélange de scories volcaniques et du metakaolin peut aussi s'expliquer par la diminution du rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ au sein des mélanges. En effet, les travaux de De Silva et al. (2007) ont montré que le rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dans le matériau aluminosilicate joue un rôle important lors de la synthèse des géopolymères car ils montrent que le rapport idéal doit être compris entre 3,4 et 3,8. Pour les scories volcaniques, ce rapport est respectivement de 4,90 (Z_D) et 4,55 (Z_G). L'augmentation du metakaolin dans les scories volcaniques accroît aussi le degré de désordre dans les formulations de mélange, ce qui confère aux géopolymères des meilleures caractéristiques (Elimbi et al., 2011). Ces résultats montrent bien que l'incorporation du metakaolin aux scories volcaniques fournit une quantité additionnelle d'alumine et de silice, ce qui assure la production d'une quantité plus importante de gel géopolymère.

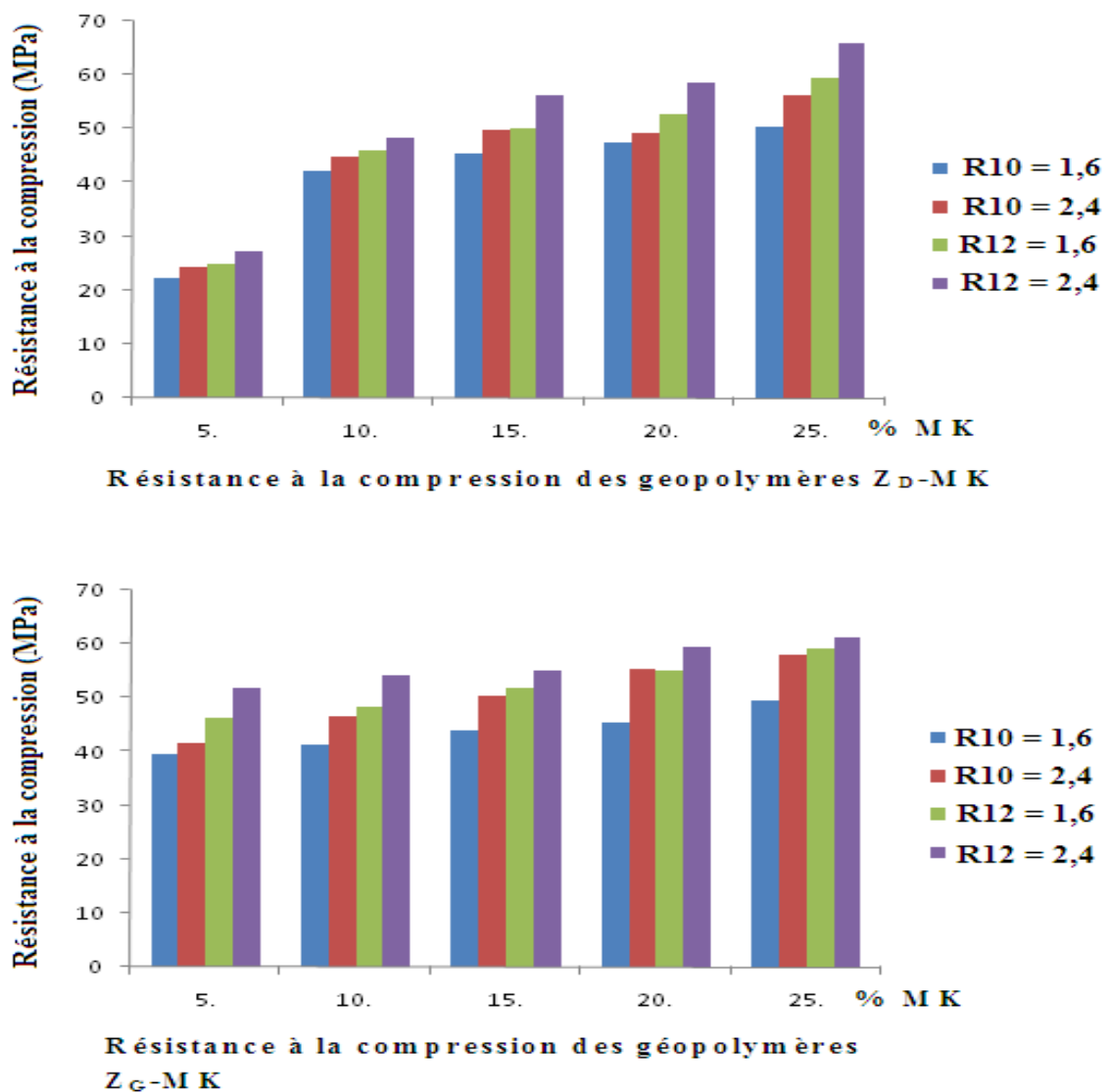


Figure 53 : Résistance à la compression des géopolymères à base des mélanges de scories volcaniques – métakaolinite. R10 = $\text{Na}_2\text{O}.\text{SiO}_2 / \text{NaOH}$ (NaOH 10M) ; R12 = $\text{Na}_2\text{O}.\text{SiO}_2 / \text{NaOH}$ (NaOH 12M).

III-4-6- Conclusion

Le metakaolin a une structure amorphe (taux d'amorphe autour de 80%) et une grande surface spécifique ($20,5 \text{ m}^2/\text{g}$) par rapport aux scories volcaniques. L'addition du metakaolin (5-25 %) dans les scories volcaniques augmente le degré de désordre, compense le déficit des oxydes d'aluminium et de silicium et par conséquent améliore la résistance à la compression des géopolymères (entre 23 et 68 MPa pour les géopolymères issus des mélanges Z_D-MK contre 39 et 64 MPa pour les géopolymères issus des mélanges Z_G-MK), diminue le temps de début de prise (500 et 160 min et entre 220 et 125 min pour les géopolymères issus respectivement des mélanges Z_D-MK et Z_G-MK) et diminue aussi le retrait linéaire.

III-5- Analyse comparative entre caractéristiques des ciments géopolymères à base des mélanges scories volcaniques-alumine et métakaolin-alumine

III-5-1- Diffractométrie des rayons X

Les diffractogrammes de rayons X des ciments géopolymères issus de mélanges du metakaolin-alumine (Mi) et du mélange scorie volcanique-alumine (Zi, i varie de 0 à 40) sont présentés sur les figures 54 et 55. Les phases cristallines initialement présentes sur les diffractogrammes de rayons X de MK ou de Z_G (Figs. 19 et 20) sont aussi observées sur les diffractogrammes des rayons X de tous les géopolymères synthétisés mais l'on note la réduction de la hauteur de certaines raies (sauf la néphéline qui a réagit pendant la géopolymérisation). Cette réduction de hauteur exprime une dissolution partielle des particules de MK et Z_G dans les produits obtenus (Figs. 54 et 55). Les raies présentées initialement sur le diffractogramme de rayons X de l'alumine ne sont pas observées sur les diffractogrammes des ciments géopolymères. Ce qui précède montre que cet oxyde est complètement dissous dans la solution alcaline et a ainsi contribué à l'augmentation du degré de géopolymérisation. En effet, pendant la réaction de synthèse géopolymère, l'alumine compense le déficit de cette entité chimique. En présence de la solution alcaline l'alumine produit une quantité additionnelle importante du complexe $[Al(OH)_4]^-$ dans le milieu réactionnel et améliore le rendement de la polycondensation. Les dômes observés initialement entre 20 et 40° (Fig. 19 : diffractogramme de rayons X de Z_G), entre 5 et 12° et entre 12 et 32° (Fig. 20 : diffractogramme de rayons X de MK) se déplacent légèrement vers des valeurs élevée de 2 θ sur les diffractogrammes de rayons X des géopolymères : entre 12 et 18° et entre 25 et 42° (géopolymères Mi) et entre 20 et 40° (géopolymères Zi). Ces déplacements indiquent une dissolution de phase amorphe des mélanges Z_G-Alumine ou MK-Alumine et la formation de phase amorphe dans les géopolymères (Fernandez-Jimenez and Palomo, 2005b ; Panias et al., 2007). Le dôme situé entre 4 et 9° qui apparaît sur les diffractogrammes de rayons X des géopolymères Mi et Zi traduit la formation d'une phase amorphe additionnelle et un degré important du phénomène de polycondensation. Ce dôme proviendrait de la dissolution complète de l'alumine. L'intensité du dôme situé entre 25 et 42° et présent sur les diffractogrammes de rayons X des géopolymères Mi est plus grande que celle observée sur les diffractogrammes des géopolymères Zi. Ceci montre que les géopolymères Mi possèdent une grande quantité de phase amorphe.

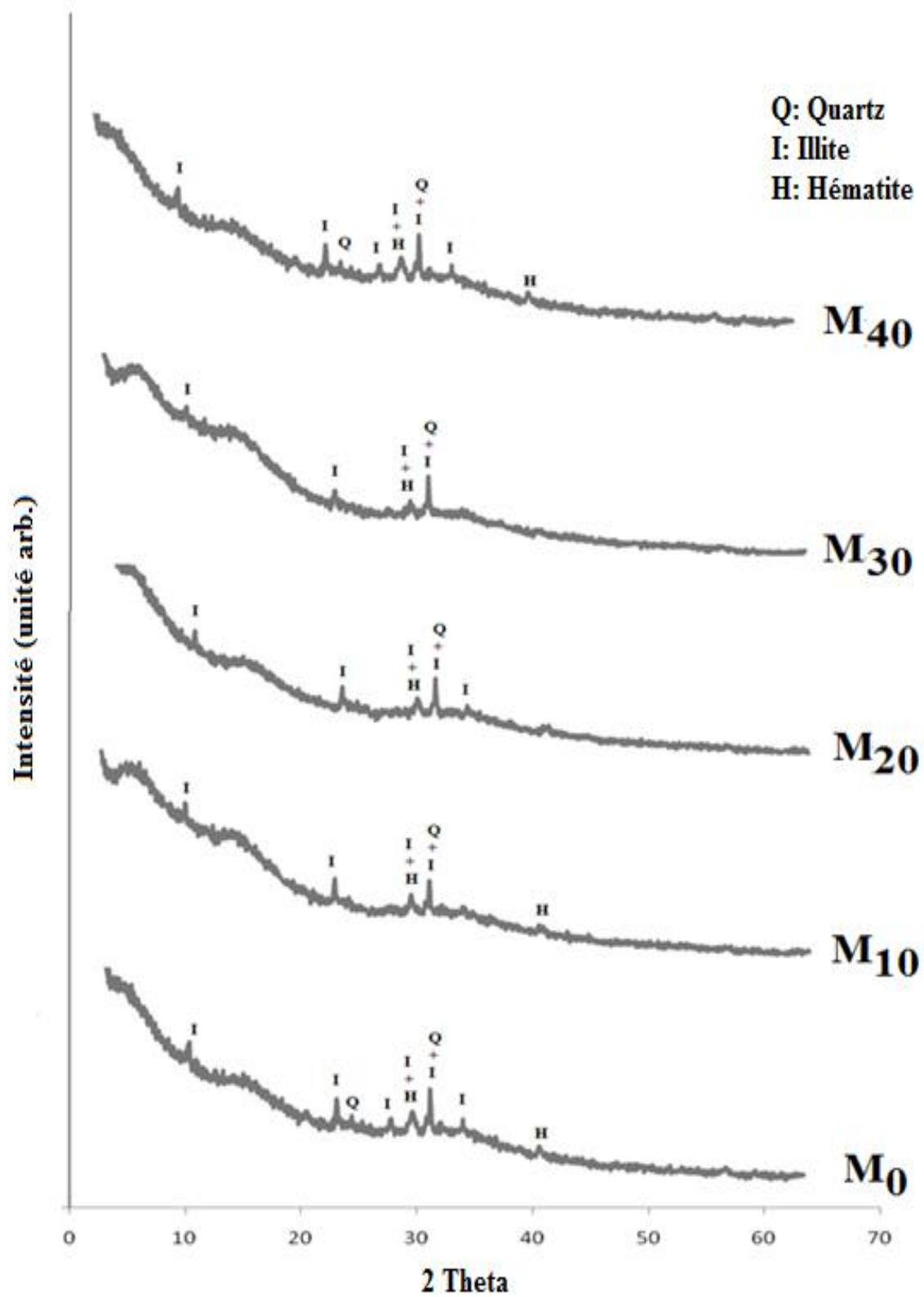


Figure 54 : Diffractogrammes de rayons X des géopolymères Mi.

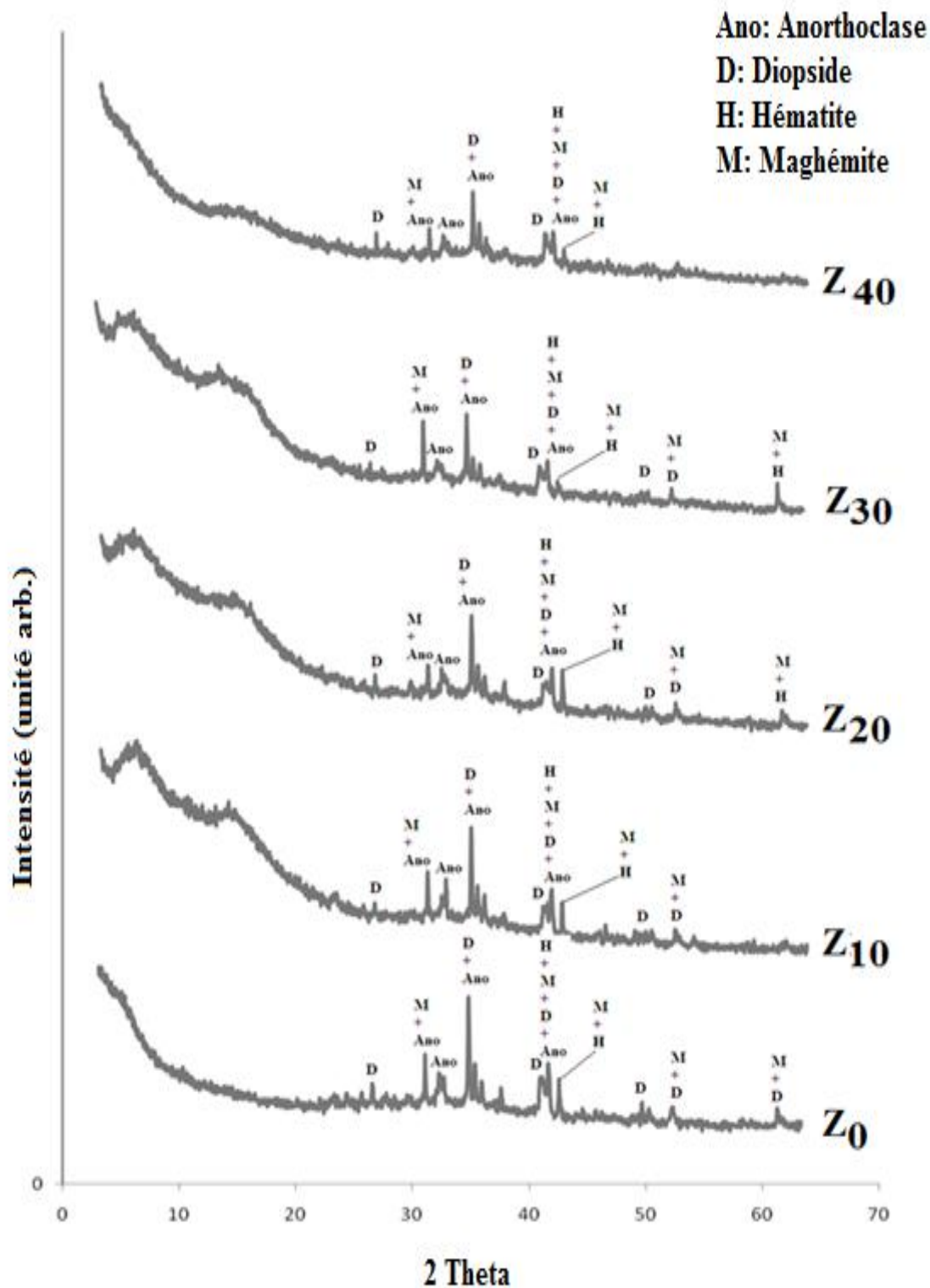


Figure 55 : Diffractogrammes de rayons X des géopolymères Zi.

III-5-2- Spectrométrie infra rouge à transformé de Fourier

Les figures 56 et 57 présentent les spectres IR de MK, Z_G et les géopolymères Mi et Zi. Il apparaît sur les spectres IR des matières premières (MK et Z_G) et des géopolymères, les

bandes d'absorption à $3225\text{--}3384\text{ cm}^{-1}$, 1392 cm^{-1} et $1504\text{--}1645\text{ cm}^{-1}$ attribuées respectivement aux vibrations d'élongation de la liaison --OH et de déformation de la liaison H--O--H des molécules d'eau physisorbée dans la cavité des géopolymères et des matières premières (Swanepoel and Strydom, 2002 ; Fernandez-Jimenez and Palomo, 2005). L'intensité de ces bandes d'absorption est plus importante sur les spectres IR des géopolymères ce qui indique que les géopolymères ont une grande quantité d'eau dans leur structure. Les bandes d'absorption situées entre 1410 et 1484 cm^{-1} et présentes seulement sur les spectres IR des géopolymères Zi sont attribuées aux vibrations d'élongation de la liaison O--C--O indiquant la présence de sodium bicarbonate (Panas et al., 2007). La différence fondamentale qui est observée sur les spectres IR de MK, de Z_G et ceux des géopolymères Mi et Zi concerne la bande des vibrations d'élongation asymétriques des liaisons Si--O--Si et Al--O--Si . Cette bande d'absorption qui apparaît autour de 1005 et 1046 cm^{-1} respectivement sur les spectres IR de Z_G et MK se déplace légèrement vers de faibles nombres d'onde ($1003\text{--}976\text{ cm}^{-1}$) sur les spectres IR des géopolymères. Ce déplacement indique la formation d'un gel aluminosilicate amorphe dans les géopolymères (Fernandez-Jimenez and Palomo, 2005a). Ce résultat corrobore les résultats obtenus des diffractogrammes de rayons X (Figs. 54 et 55) qui ont montré également le déplacement de dômes après la géopolymérisation. L'intensité de cette bande d'absorption est plus importante sur les spectres IR des géopolymères Mi (Fig. 56) que ceux des géopolymères Zi (Fig. 57). Ceci montre que les géopolymères Mi ont une proportion de phase amorphe plus importante (Rattanasak and Chindaprasirt, 2009). Une faible bande d'absorption autour de $849\text{--}878\text{ cm}^{-1}$ apparaît sur tous les spectres IR des géopolymères. Cette bande est attribuée à la vibration de la liaison Si--OH . La présence de cette bande traduit une décroissance du degré de la réaction de polycondensation, ce qui a pour conséquence la diminution des mesures mécaniques des géopolymères (Yunsheng et al., 2010). Les bandes d'absorption à 913 cm^{-1} (le spectre IR de Z_G), 736 cm^{-1} et 788 cm^{-1} (spectres IR de MK) attribuées respectivement aux vibrations d'élongation des liaisons Al(VI)--OH et Al(VI)--O (Yunsheng et al., 2010), disparaissent après la géopolymérisation. L'apparition de la bande d'absorption autour de $668\text{--}680\text{ cm}^{-1}$ sur les spectres IR des géopolymères Mi sont attribuées aux vibrations symétriques de la liaison Al--O . Ceci montre qu'après la géopolymérisation, les Al qui étaient en coordination VI se retrouvent en IV dans la matrice de géopolymères (Yunsheng et al., 2010). Les bandes d'absorption autour de $526\text{--}530\text{ cm}^{-1}$ sur les spectres IR des géopolymères Mi sont attribuées aux vibrations d'élongation symétrique des liaisons Si--O--Si et Al--O--Si . Enfin, la bande à 510 cm^{-1} sur le spectre IR de

Z_G est attribuée à la vibration de déformation des liaisons Si-O-Si ou O-Si-O (Panias et al., 2007).

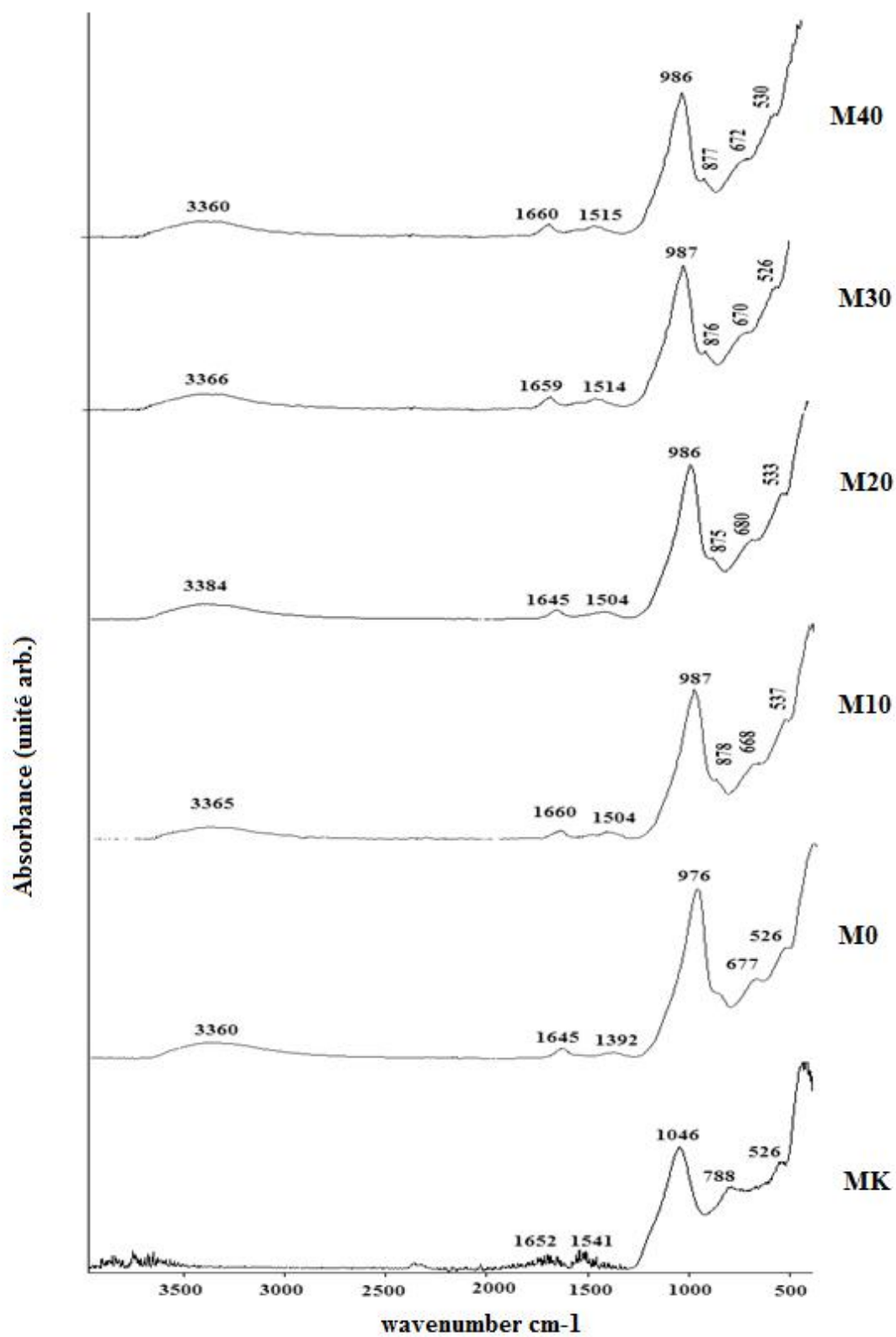


Figure 56 : Spectres IR de MK et des géopolymères à base de MK.

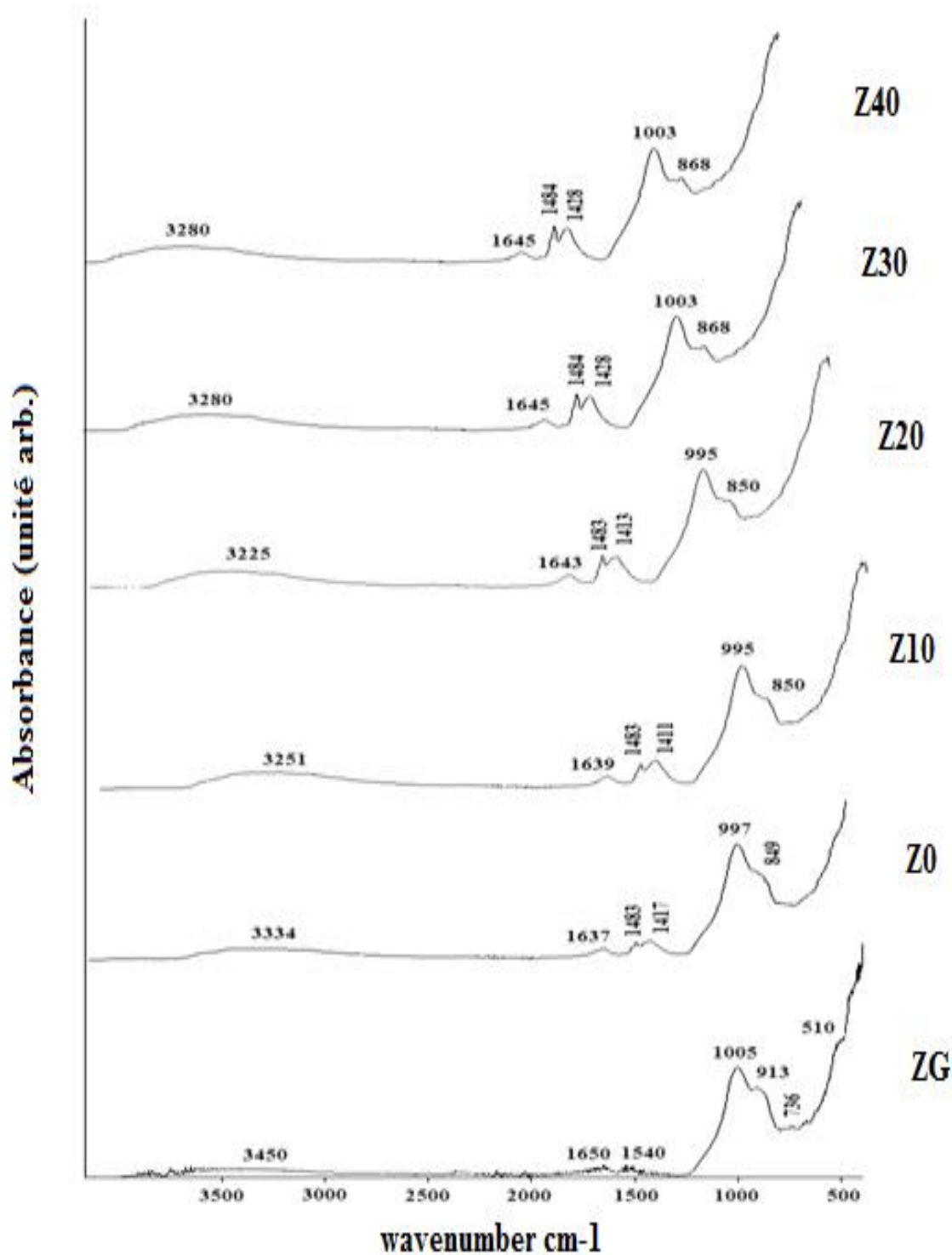


Figure 57 : Spectres IR de Z_G et des géopolymères à base de Z_G .

III-5-3- Résistance à la compression

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau XXIII en annexe 5 alors que la figure 58 présente les résistances à la compression des géopolymères M_i et Z_i en fonction du pourcentage d'alumine ajouté. La résistance à la compression du géopolymère Mo (44,8 MPa)

est plus grande que celle du géopolymère Zo (36,1 MPa). Cette différence peut s'expliquer par les quantités de phase amorphe contenue dans Z_G (34,8 %) et MK (78,90 %), par le diamètre moyen (d_{50}) des particules (Tableau III) et par leur surface spécifique (Tableau IV). En effet, la phase amorphe se dissout en présence de la solution alcaline pour produire la phase géopolymère dont la quantité est en relation avec la résistance à la compression. D'autre part, plus les particules sont fines, plus la surface spécifique du matériau aluminosilicate est grande, plus il est réactif (van Jaarsveld et al., 2003 ; Fernandez-Jimenez and Palomo, 2003). La résistance à la compression des géopolymères Mi croît avec l'ajout de l'alumine jusqu'à 20 % puis diminue au dessus de ce pourcentage. L'incorporation d'un excès d'alumine (plus grand que 20 %) diminue les valeurs de la résistance à la compression (Fig. 58). Cette diminution de la résistance à la compression est due à la saturation du milieu réactionnel par l'ion aluminate obtenu lors de la phase de dissolution qui empêche le phénomène de polycondensation car lors de cette réaction (polycondensation), les ions aluminates ont tendance à se condenser entre eux pour former uniquement les liaisons Al-O-Al et par conséquent baisse les mesures mécaniques. Ceci est en accord avec les travaux de Fletcher et al. (2005) et De Silva et al. (2007) qui ont montré que plus le pourcentage d'alumine augmente (faible rapport molaire SiO₂/Al₂O₃) plus la résistance à la compression est faible. Pour les géopolymères Zi, la résistance à la compression croît sur tout l'intervalle de concentration exploré. Il apparaît des résultats obtenus que l'alumine incorporée ait des particules plus fines et quand la dissolution a lieu, il est prévu que les particules de cette alumine étant plus fines réagissent plus que celles de la scorie volcanique. Par la suite, la viscosité du gel avec plus d'alumine est plus grande que celle avec plus de scorie volcanique. Les faibles valeurs de la résistance à la compression des géopolymères obtenus avec 0 % d'alumine dans Z_G sont dues à un taux faible d'alumine amorphe dans le matériau Z_G (Tableau IV). Par conséquent, le déficit de cette alumine contenue dans Z_G est compensé par l'incorporation de cet oxyde.

Le calcul du pourcentage d'augmentation de la résistance à la compression par ajout de l'alumine est donné par la relation :

$$X = [(F_i - F_0) \times 100] / F_0$$
 où X est le pourcentage d'augmentation de la résistance à la compression; F_0 la résistance à la compression des géopolymères obtenue avec 0 % d'alumine et F_i la plus grande résistance à la compression obtenue par ajout d'alumine.

L'augmentation du taux d'alumine jusqu'à 20 et 40 % respectivement pour les géopolymères Mi et Zi donne les valeurs de pourcentage d'augmentation de la résistance à la compression de 18,1 % (Mi) et 32,4 % (Zi). Ce qui précède montre que l'incorporation de

l'alumine à MK ou à Z_G contribue significativement à l'augmentation de la résistance à la compression des ciments géopolymères élaborés.

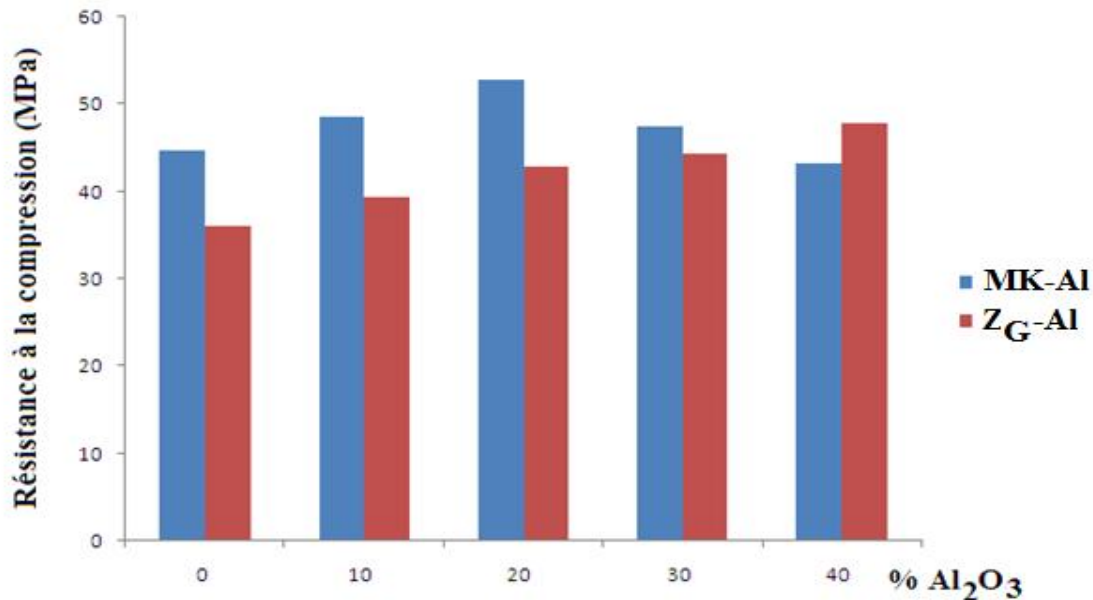


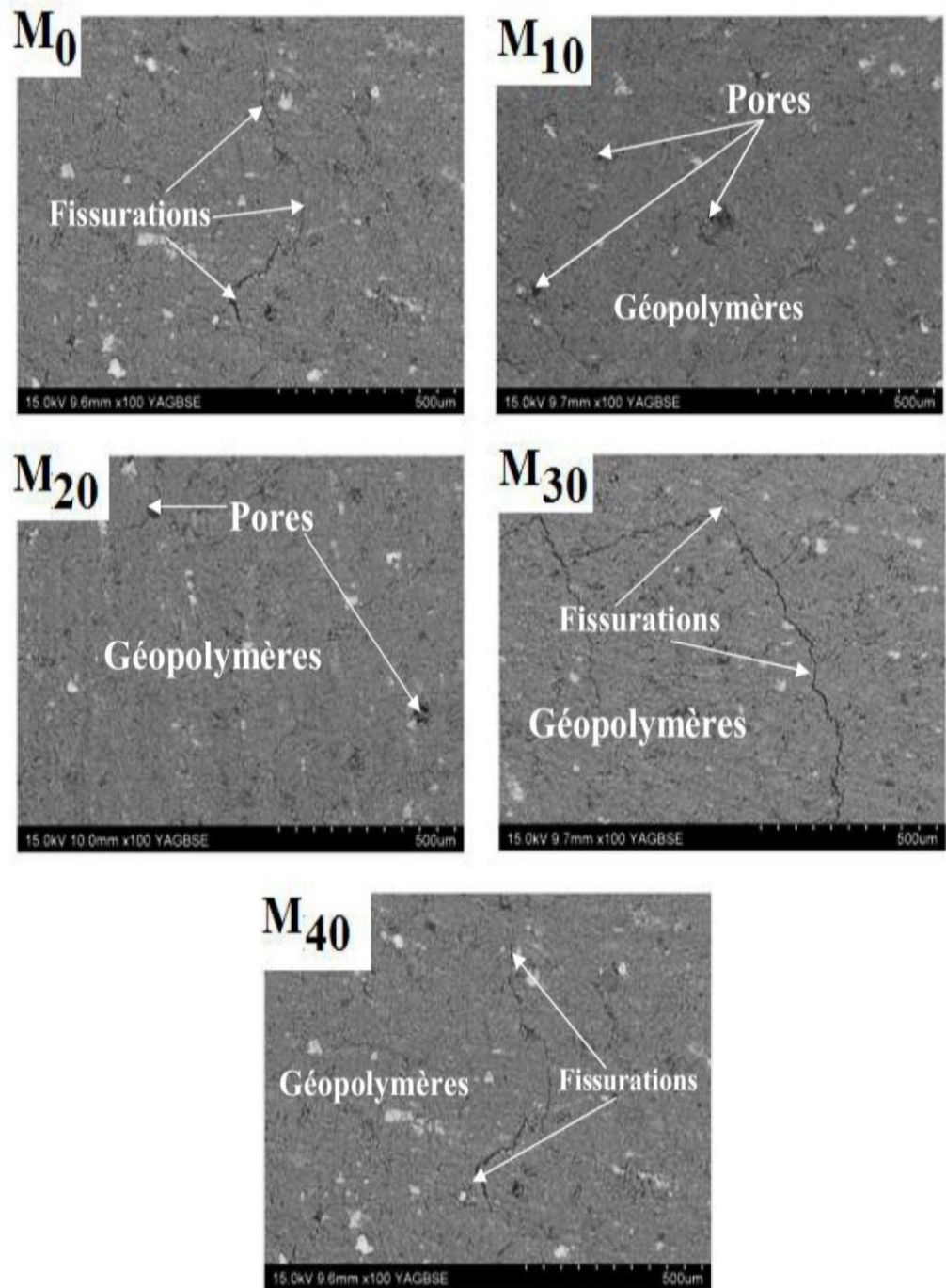
Figure 58 : Résistance à la compression des géopolymères à base des mélanges MK-Al et de Z_G-Al.

III-5-4- Microscopie électronique à balayage

Les figures 59 et 60 présentent respectivement les micrographes des géopolymères Mi et Zi. La figure 59 montre que les micrographes des géopolymères (M₀, M₃₀ et M₄₀) ont des craquelures ou des pores et que l'on n'observe pas sur les micrographes M₁₀ et M₂₀. Cette observation indique que l'addition d'un pourcentage approprié d'alumine favorise la formation d'une quantité conséquente de phase géopolymère (Fig. 56) ce qui justifie les valeurs élevées de résistance pour les géopolymères M₁₀ et M₂₀. En outre, les micrographes M₃₀ et M₄₀ sont plus hétérogènes et présentent des fissurations (Fig. 58). Ceci peut résulter de la formation de l'aluminium hexa coordonné lorsque la quantité de Al est importante (Wittf and Uytterhoeven, 1996) dans la matrice du géopolymère. Les mesures mécaniques du géopolymère M₄₀ sont moins élevées que celles de Z₃₀ et Z₄₀ parce que son micrographe fait apparaître des particules non dissoutes qui provoquent un retrait, ce qui induit des fissurations au sein de sa matrice. La figure 60 montre que les micrographes des géopolymères Zi ont des particules non dissoutes ou partiellement dissoutes. Par ailleurs, le micrographe du géopolymère Z₀ présente des fissurations ; ces fissurations diminuent avec l'augmentation du taux d'alumine incorporée (Fig.60) montrant que les géopolymères deviennent progressivement homogènes. L'augmentation de cette homogénéité est en accord avec

l'augmentation de la résistance à la compression (Fig. 58). Il devient donc évident que le déficit en Al_2O_3 de scorie volcanique (Z_G) (Tableau IV) est favorablement compensé par l'ajout de Al_2O_3 amorphe.

D'après les figures 59 et 60, les géopolymères M_i sont plus homogènes que les géopolymères Z_i et ceci est en relation avec les valeurs moins élevées des résistances à la compression des produits de synthèse. Ceci corrobore les résultats des résistances à la figure 58. La metakaolinite apparaît donc comme une bonne source d'aluminosilicate dans la production de ciments géopolymères. Cependant, les scories volcaniques peuvent aussi être utilisées comme matières premières pour la synthèse des géopolymères si le taux d'alumine est compensé. En particulier, au cours de cette étude, le déficit en alumine dans Z_G a été compensé par l'incorporation de Al_2O_3 . L'addition d'alumine amorphe favorise la dissolution simultanée de silice et d'alumine ce qui conduit à la formation d'une importante quantité des complexes intermédiaires $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$ et $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ à une amélioration la réaction de polycondensation.



500 μm

Figure 59 : Micrographes des géopolymères M_i .

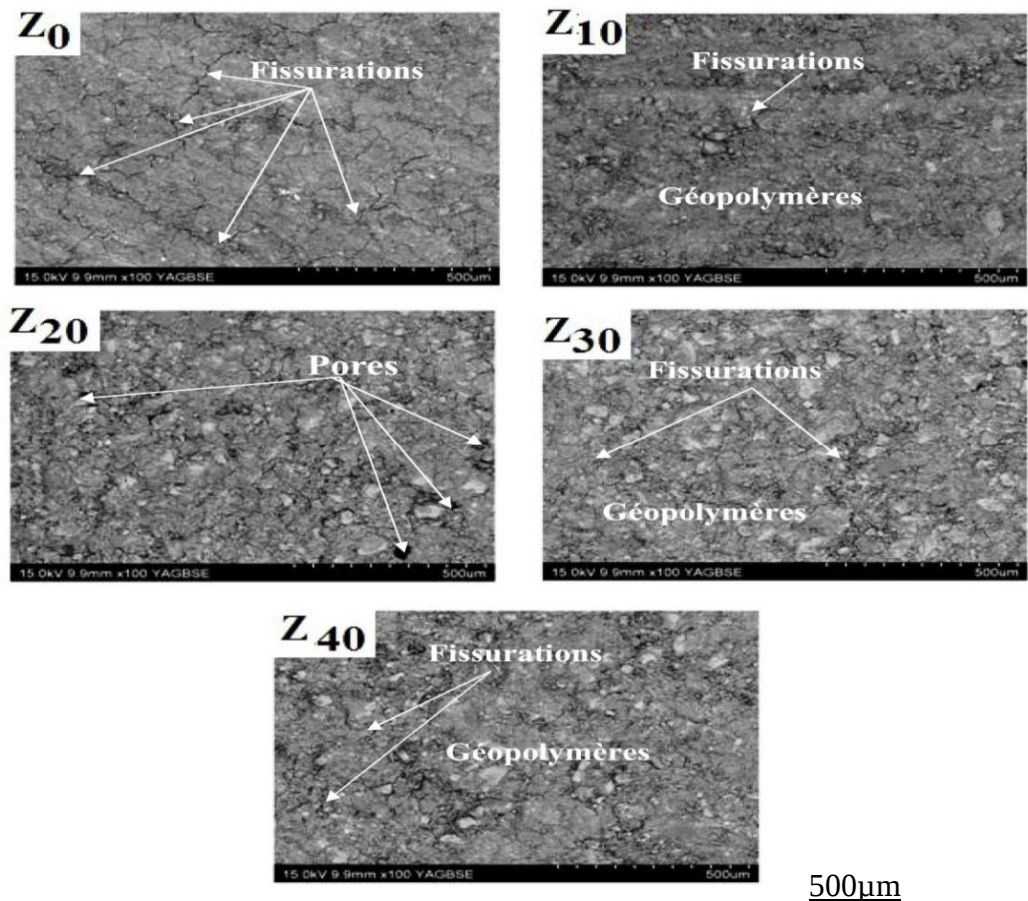


Figure 60: Micrographes des géopolymères Zi.

III-5-5- Conclusion

Le but de cette partie de travail était de comparer les propriétés des géopolymères obtenus en mélangeant le metakaolin et les scories volcaniques (Z_G) à l'alumine amorphe. Les différentes analyses effectuées sur les matières premières montrent que la teneur en phase amorphe, la taille des particules et leur surface spécifique influencent significativement les propriétés des géopolymères. L'ajout de l'alumine améliore les propriétés mécaniques en favorisant la formation des quantités croissantes de phase amorphe dans la matrice du géopolymère. En particulier, pour le cas des mélanges Z_G -alumine, le titre maximal d'adjuvant nécessaire pour avoir de meilleures propriétés mécaniques n'a pas été cerné alors que les mélanges MK-Alumine, le domaine d'incorporation varie entre 20 et 40 %. Le pourcentage d'augmentation de la résistance à la compression est de 18,1 et 32,4 % respectivement pour les géopolymères Mi et Zi. La metakaolinite est une bonne source de silice et d'alumine et permet d'élaborer des géopolymères avec des propriétés mécaniques élevées comparés aux scories volcaniques. Cependant, certaines scories volcaniques peuvent être utilisées comme source d'aluminosilicate dans la production du ciment géopolymère.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Cette étude a comme objectif la possibilité d'utiliser les scories volcaniques comme matière première aluminosilicate au cours de la synthèse de ciments géopolymères. L'incorporation de certains adjuvants (metakaolin ou alumine amorphe) aux scories volcaniques a permis d'optimiser certaines caractéristiques des ciments synthétisés. La synthèse de ces ciments a nécessité plusieurs étapes : caractérisation des matières premières aluminosilicates, élaboration de nombreuses formulations et détermination de certaines caractéristiques des produits de synthèse.

Les scories volcaniques sont récoltées dans les localités camerounaises de Djoungo (Z_D) et de Galim (Z_G). Du point de vue chimique, les scories volcaniques ont leur rapport molaire $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ assez élevé (4,90 pour Z_D et 4,55 pour Z_G) comparativement à la metakaolinite idéale ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ voisin de 3,4), connue comme matière première aluminosilicate idoine pour la synthèse de ciments géopolymères ayant des caractéristiques attractives. La surface spécifique des particules ($2,3 \text{ m}^2 / \text{g}$ (Z_D) et $15,7 \text{ m}^2 / \text{g}$ (Z_G)), la quantité de phase amorphe (34,8 % (Z_D) et 64,8 % (Z_G)) ainsi que la présence de l'anhydrite contenu dans la composition minéralogique de Z_D sont les paramètres convaincants à considérer le matériau Z_G comme étant le mieux indiqué à la synthèse de ciments géopolymères aux caractéristiques attractives.

Les ciments synthétisés en utilisant Z_D comme matière première aluminosilicate se caractérisent par un long temps de début de prise et les produits obtenus gonflent et présentent des fentes du fait de la formation de l'ettringite, ce qui conduit aux matériaux ayant des résistances à la compression peu élevées (7 à 19 MPa). Les produits de synthèse élaborés à partir de Z_G ont leur temps de début de prise compris entre 490 et 180 minutes et les résistances à la compression s'étalent entre 7 et 50 MPa. D'une manière générale, la composition minéralogique, la teneur en phase amorphe, la distribution granulométrique, la surface spécifique ainsi que le rapport massique $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ de la solution alcaline sont les paramètres essentiels à l'obtention de ciments géopolymères aux caractéristiques attractives à la température ambiante.

Les formulations de coupure scories volcaniques / metakaolin ont permis d'obtenir une matière première aluminosilicate enrichie en phase amorphe et dont le déficit en alumine est compensé par Al_2O_3 additionnelle qu'apporte l'adjuvant. Ainsi, aussi bien pour Z_D que

pour Z_G , les produits de synthèse sont traduits par le temps de début de prise et le retrait linéaire amoindris ainsi que les propriétés mécaniques fortement améliorées.

Une étude comparative entre les caractéristiques des géopolymères synthétisés par l'utilisation des mélanges metakaolin-alumine et scories volcaniques-alumine a été effectuée. Il ressort de cette étude que la metakaolinite est une bonne source de Al_2O_3 et SiO_2 et est très réactive en présence d'une solution alcaline, ce qui conduit aux produits de synthèse ayant les caractéristiques plus intéressantes que ceux obtenus à partir des seules scories volcaniques. Les propriétés des ciments géopolymères qui utilisent les scories volcaniques comme matière première aluminosilicate sont aussi améliorées par ajout d'alumine amorphe. En effet, l'alumine amorphe compense le déficit en Al_2O_3 des scories volcaniques. Dans l'un ou l'autre cas, l'intervalle d'incorporation de l'adjuvant varie entre 20 et 40 % et conduit aux produits de synthèse présentant un pourcentage d'augmentation de la résistance à la compression de 18,1 % (géopolymères à base de mélanges metakaolin – alumine amorphe) et de 32,4 % (géopolymères à base de mélanges scories volcaniques – alumine amorphe).

Cette étude a montré que comme le metakaolin ou les cendres volantes, les scories volcaniques peuvent être utilisées comme source de matière première aluminosilicate destinée à la synthèse des ciments géopolymères. Ce travail a particulièrement révélé qu'à partir de scories volcaniques de Galim, il est possible de synthétiser à la température ambiante, des géopolymères aux propriétés mécaniques comparables à ceux élaborés par utilisation de la seule metakaolinite.

Ce travail peut offrir des perspectives à l'industrie cimentière. Par ailleurs, la synthèse géopolymère par fusion alcaline est un important champ d'investigation aux scories volcaniques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Adda Y., Dupouy J.M., Philibert J., Quéré Y. Techniques du laboratoire de science des matériaux, tome 2, INSTN CEA Collection enseignement, Gif-sur-Yvette (1993) 750 p.
- Al Rim K., Ledhem A., Douzane O., Dheilly R.M., Queneudec M. Influence of the proportion of wood on the thermal and mechanical performances of clay-cement-wood composites. *Cement and Concrete Composites* 21 (1999) 269-276.
- Al-Akhras N.M. Durability of metakaolin concrete to sulfate attack. *Cement and Concrete Research* 36 (2006) 1727-1734.
- Alonzo S. and Palomo A. Calorimetric study of alkaline activation of calcium hydroxide-metakaolin solid mixtures. *Cement and Concrete Research* 31(2001) 25-30.
- Ambroise J, Murat M, Péra J. Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals.V. Extension of the research and general conclusion. *Cement and Concrete Research* 15 (1985) 261-268.
- Ambroise J., Martin-Calle S., Pera J. Pozzolanic behaviour of thermally activated kaolin. In: Mahlotra V.M. Eds. *Proc. of 4th international conference on Fly ash, Silica fume, slag and natural pozzolans in concrete, Istanbul (1992)* 731-748.
- American Society for Testing and Materials. Standard test method of hydraulic-cement, mortar and concrete. *Philadelphia, C-158, (1993)*.
- Andini S., Cioffi R., Colangelo F., Grieco T., Montagnaro F., Santoro S. Coal fly ash as raw material for the manufacture of geopolymer-based products. *Waste Management* 28 (2007) 416-423.
- Arsène M.A., Bilba K., Ouensanga A. Etude d'un matériau composite : ciment/fibre de bagasse de canne à sucre. *Revue des Composites et Matériaux Avancés* 1 (2001) 7-20.
- Aubert J.E. Utilisation de déchets dans les bétons: exemple des cendres volantes d'incinérateurs d'ordures ménagères. *XXI^{ème} rencontres universitaires de génie civil-prix René Houpert (2003)* 11-20.
- Bakharev T. Thermal behaviour of geopolymers prepared using class F fly ash and elevated temperature curing. *Cement and Concrete Research* 36 (2006) 1134-1147.
- Balachandar R., Mupuru S.R., Ungurian M.H. Particle size measurements: Applications of laser techniques. *7th International Symposium, Lisbon Portugal (1994)* 741-748.

- Barbosa V.F.F., Mackenzie K.J.D., Thaumaturgo C. Synthesis and characterization of materials based on inorganic polymeric of alumina and silica: Sodium polysialate polymers. *International Journal of Inorganic Materials* 2 (2005) 309-317.
- Bell, J.L., Driemeyer, P.E., Kriven, W.M. Formation of ceramics from metakaolin-based geopolymers. Part II. K-based geopolymer. *Journal of the American Ceramic Society* 92 (2009) 607-615.
- Bernache-Assolant D. Chimie-physique du frittage. *Paris: Hermes*, (1993) 348 p.
- Bich Ch., Ambroise J., Péra J. Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of metakaolin. *Applied Clay Science* 44 (2009) 194-200.
- Bondar D., Lynsdale C.J., Milestone N.B., Hassani N., Ramezaniapour A.A. Effect of heat treatment on reactivity-strength of alkali-activated natural pozzolans. *Construction and Building Materials* 25 (2011a) 4065-4071.
- Bondar D., Lynsdale C. J., Milestone N.B., Hassani N., Ramezaniapour A.A. Effect of adding mineral additives to alkali-activated natural pozzolan paste. *Construction and Building Materials* 25 (2011b) 2906-2910.
- Bourlon A. *Physico-chimie et rhéologie de géopolymères frais pour la cimentation des puits pétroliers*. Thèse Doctorat PhD, Université Pierre Marie et Curie, France (2011) 201p.
- Brinker CJ, Scherrer GW. Sol science. The physics and chemistry of sol-gel processing. *San Diego: Academic Press*; 1990.
- Brunauer S., Emmet P.H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Ceramic Society* 60 (1938) 309-319.
- Camus G. *La chaîne des puys (Massif central français). Etude structurale et volcanologique*. Thèse doctorat, Université de Clermont- Fernand, France (1975) 320p.
- Cases J.M., Lietard O., Yvon J., Delon J.F. Etude des propriétés cristallochimiques, morphologiques, superficielles de kaolinites désordonnées. *Bulletin de minéralogie* 105 (1982) 439-455.
- Cavallo N., *Contribution à la validation expérimentale de modèles décrivant la Z.A.T lors d'une opération de soude*. Thèse de Doctorat PhD, Institut national des sciences Appliquées de Lyon, France (1998) 176p.
- Cheng T.W., Chiu J.P. Fire resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag. *Minerals Engineering* 16 (2003) 205-210.
- Cheng T.W., Lee M.L., Ko M.S., Ueng T.H., Yang S.F. The heavy metal adsorption characteristics on metakaolin-based geopolymer. *Applied Clay Science* 56 (2012) 90-96.

- Chindaprasirt P., Jaturapitakkul C., Chalee W., Rattanasak U. Comparative study on the characteristics of fly ash and bottom ash geopolymers. *Waste Management* 29 (2009) 539-543.
- Chindaprasirt P., Rattanasak U. Utilization of blended fluidized bed combustion (FBC) ash and pulverized coal combustion (PCC) fly ash in geopolymer. *Waste Management* 30 (2010) 667-672.
- Cioffi R., Maffucci L., Santoro. Optimization of geopolymer synthesis by calcination and polycondensation of a kaolinitic residue. *Ressource, Conservation and Recycling* 40 (2003) 27-38.
- Criado M., Palomo A., Fernandez-Jimenez A. Alkali activation of fly ashes. Part I. Effect of curing condition on the carbonation of reaction products. *Fuel* 84 (2005) 2084-2054.
- Davidovits J and Orlinski J, eds, Procceeding of Geopolymer '88, European conference on soft mineralurgy. *Université de Technologie, Compiègne, France (1988)* 1-2.
- Davidovits J. Chemistry of geopolymeric systems terminology. In: Proceedings of Geopolymer '99 *International Conference. Saint Quentin, France (1999a)* 9-40.
- Davidovits J. Geopolymer cements to minimize carbon-dioxide greenhouse-warming. In: M. Moukwa, S.L Sarkar, K. Luke, editors. Ceramic transactions cement-based materials: present, future and environmental aspects. Westerville: *Journal of the American Ceramic Society (1993)* 165-181.
- Davidovits J. Geopolymer chemistry and properties. In: J. Davidovits, J. Orlins, editor, Proceedings of the first European conference of soft mineralogy. *The geopolymer Institute, Compiègne (1988)* 25-48.
- Davidovits J. Geopolymers of the first generation SILIFACE-PROCESS. *Paper presented at the geopolymer 88, First European conference on soft Mineralogy. Compiègne, France (1988)* 26p.
- Davidovits J. Geopolymers: inorganic polymeric new materials. *Journal of thermal analysis and Calorimetry* 37 (1991) 1633-1656.
- Davidovits J. Global warming impact on the cement and aggregates industries. *World Resources Review* 6 (1994a) 263-278.
- Davidovits J. Properties of geopolymer cement. *Published in proceedings first international conference on alkaline cement and concretes, scientific research institute on binder and materials, Kiev state technical university, Kiev, Ukraine (1994b)* 131-149.

- Davidovits J., Davidovits R. and James C. Geopolymer '99, Proceedings 2nd European Conference on Geopolymer, Geopolymer Institute and I.N.S.S.E.T., Saint-Quentin, France (1999b) 32p.
- De Silva P., Crenstel K.S., Sirvisatnanon V. Kinetics of geopolymerisation: Role of Al_2O_3 and SiO_2 . *Cement and Concrete Research* 37 (2007) 512-518.
- Dean J.A. Analytical chemistry handbook, New York: Mc Graw-Hill, 1995.
- Deepak A, Alan C, Russell FH. The transformation of kaolin to low-silica X zeolite. *Zeolites* 19 (1997) 359-365.
- Delate J. and Facy G. Des bétons antiques aux géopolymères adopté de la revue arts et métiers. *Geopolymer Institute* 180 (1995) 8-16.
- Delisle J.P., Alou F. Matériaux de construction 1. *Ecole polytechnique Fédérale de Lausanne, Octobre* (1978).
- Derrien A.C. *Synthèse et caractérisation physico-chimique de géopolymères. Application : cinétique de minéralisation de géopolymères et du biomatériau CaCO_3 synthétique*. Thèse Doctorat PhD, Université de Rennes 1, France (2004) 233p.
- Diaz E.I., Allouche E.N., Eklund S. Factors affecting the suitability of fly ash as source material for geopolymers. *Fuel* 89 (2010) 992-996.
- Dove P.M., Han N., Wallace A.F., De Yoreo J.J. Kinetics of amorphous silica dissolution and the paradox of the silica polymorphs. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 105 (2008) 9903–9908.
- Dreux G, Festa J. Nouveau guide du béton et de ces constituants. *Editions eyrolles* (1998) 416p.
- Dupain R., Lanchon R., Arroman S.J.C. Granulats, sols, ciments et béton. *Edition Casteilla, Paris, France* (2000) 226p.
- Duxson P. *The Structure and thermal evaluation of metakaolin geopolymers*. PhD thesis. University of Melbourne, Australia (2006) 355p.
- Duxson P., Fernandez-Jimenez A., Provis J.L, Lukey G.C., Palomo A., van Deventer J.S.J. Geopolymer technology : the current state of the art. *Journal of Materials Science* 42 (2007) 2917-2933.
- Duxson P., Lukey G.C., Separovic F., van Deventer J.S.J. Effect of alkali cations on aluminium incorporation in geopolymeric gels. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 44 (2005) 832-839.
- Duxson P., Provis J.L., Lukey G.C., van Deventer J.S.J. The role of inorganic polymer technology in the development of 'Green Concrete'. *Cement and Concrete Research* 37 (2007) 1590–1597.

- Elimbi A., Tchakoute H.K., Njopwouo D. Effects of calcination temperature of kaolinite clays on the properties of geopolymers cements. *Construction and Building Materials* 25 (2011) 2805-2812.
- Farid A. *Synthèse et caractérisation des catalyseurs xérogels et aérogels à base de molybdène et de tungstène et leur application dans l'isomérisation des paraffines C₅- C₆*. Magister en Chimie Appliquée. Université M'hamed Bougara-Boumerdes (2008) 122p.
- Farmer V.C. The infrared spectra of minerals. *London. Mineralogical Society Monogram* (1988) 539p.
- Fernandez-Jimenez A., Monzo M., Vicent M., Barba A., Palomo A. Alkaline activation of metakaolin-fly ash mixtures: Obtain of Zeoceramics and Zeocements. *Microporous and Mesoporous Materials* 108 (2008) 41-49.
- Fernandez-Jimenez A., Palomo A. Characterisation of fly ash. Potential reactivity as alkaline cements. *Fuel* 82 (2005a) 2259-2265.
- Fernandez-Jimenez A., Palomo A. Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: effect of the activator. *Cement and Concrete Research* 35 (2005b) 1984-1992.
- Fletcher R.A., Mackenzie K.J.D., Nicholson C.L., Shimada S. The composition rang of aluminosilicate geopolymers. *Journal of the European Ceramic Society* 25 (2005) 1471-1477.
- Fripiat J. In *Chimie Physique des Phénomènes de Surface*. Masson Ed. Paris, France (1971) 355 p.
- Gram H.E. Durability of natural fibres in concrete. *Swedish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm, Suède* (1983) 255p.
- Granizo M.L., Alonzo S., Blanco-Varela M.T., Palomo A. Alkaline activation of metakaolin : effect of calcium hydroxide in the products of reaction. *Journal of the American Ceramic Society* 85 (2002) 225-231.
- Guo X., Shi H., Chen L., Dick W.A. Performance and mechanism of alkali-activated complex binders of high-Ca-fly ash and other ca-bearing materials. *3rd World of coal ash, WOCA Conference – proceedings, Lexington, USA, 2009*.
- Guo X., Shi H., Dick W.A. Compressive strength and microstructural characteristics of class C fly ash geopolymer. *Cement and Concrete Composites* 32 (2010) 142-147.
- Harjito D. and Rangan B. V. Development and properties of low-calcium fly ash-based geopolymer concrete. *Research report GC1. Faculty of Engineering, Curtin University of Technology Perth, Australia* (2005) 94p.

- Havlica J., Brandstetr J., Odler I. Possibilities of utilizing solid pressured fluized bed coal combustion (PSBC) for the production of blended cement. *Cement and Concrete Research* 28 (1998) 299-307.
- Huang K.L. Inorganic chemistry, science press; Beijing, Chine (2007).
- Ji-Hsien C., Jong-Shin H., Yi-Wen C. A preliminary study of reservoir sludge as a raw material of inorganic polymers. *Construction and Building Materials* 23 (2009) 3264-3269.
- John V.M., Cincotto M.A., Sjöström C., Agopyan V., Oliveira C.T.A. Durability of slag mortar reinforced with coconut fiber. *Cement and Concrete Composites* 27 (2005) 565-574.
- Kakali G., Tsivilis T., Badogiannis E. Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity. *Applied Clay Science* 20 (2001) 73-80.
- Kaloumenou M., Tsivilis T., Badogiannis E. Effect of the kaolin particle size on the pozzolanic behaviour of the metakaolinite produced. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 56 (1999) 901-907.
- Kamdem, J.B., Kraml, M., Keller, J., Henjes-kunt, F. Cameroon line magmatism: conventional K/Ar and single-crystal laser $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages of rocks and minerals from the hossere nigo anarogenic complex, Cameroon. *Journal of African Earth Sciences* 35 (2002) 99-105.
- Kamseu E., Leonelli C., Perera, D.S., Melo U.C., Lemougna P.N. Investigation of volcanic ash-based geopolymers as potential building materials. *InterCeram* 58 (2009) 136-140.
- Kamseu E., Rizzuti A., Leonelli C., Perera D. Enhanced thermal stability in K_2O -metakaolin-based geopolymer concretes by Al_2O_3 and SiO_2 fillers addition. *Journal of Materials Science* 45 (2010) 1715-1724.
- Koffi L.K. *Interactions entre les matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium*. Thèse de Doctorat PhD, Université de Limoges, France (2006) 144p.
- Komnitas K, Zaharaki D. Geopolymerisation: a review and prospects for the minerals industry. *Minerals Engineering* 20 (2007) 1261-1277.
- Kong D.L.Y., Sanjayan J.G., Sagoe-Crentsil K. Comparative performance of geopolymers made with metakaolin and fly ash after exposure to elevated temperatures. *Cement and Concrete Research* 37 (2007) 1583–1589.
- Kong S. *Contribution à l'étude de la purification des argiles kandiques tropicales et de leurs charges superficielles*. Thèse de Doctorat de 3^{ème} Cycle, Université Yaoundé I, Cameroun (1989) 121p.
- Kouassi S.S. *Etude de la dissolution d'un réseau silicaté en présence d'une solution alcaline*. Thèse Doctorat PhD, Université de Limoge, France (2011) 122p.

- Lee W.K.W. and van Deventer J.S.J. Structural reorganisation of class F fly ash in alkaline solutions. *Colloids and Surfaces A: Physico-chemical and Engineering Aspects* 211 (2002) 49-66.
- Lemougna P. N., Mackenzie K.J.D., Melo U.F.C. Synthesis and thermal properties of inorganic polymers (geopolymers) for structure and refractory applications from volcanic ash. *Ceramics International* 37 (2011) 3011-3018.
- Leonelli C., Kamseu E., Boccaccini D. N., Melo U. C., Rizzuti A., Billong N., Miselli P. Volcanic ash as alternative raw materials for traditional vitrified ceramic products. *Advances in Applied Ceramics* 106 (2007) 1-7.
- Li Z., Zhang Y., Zhou X. Short fiber reinforced geopolymer composites manufactured by extrusion. *Journal of Materials in Civil Engineering* 17 (2005) 624-631.
- Maragkos I., Giannopoulou I.P., Panias D. Synthesis of ferronickel slag-based geopolymers. *Minerals Engineering* 22 (2009) 196-203.
- Mc Cormick A. V. and Bell A. T. The solution chemistry of zeolite precursors. *Catalysis Reviews-Science and Engineering* 31 (1989) 97-127.
- Melo U.C. and Billong N. Activité pouzzolanique des déchets de briques et tuiles cuites. *African Journal of Science and Technology* 5 (2004) 92-100.
- Meukam P. *Caractérisation de matériaux locaux en vue de l'isolation thermique de bâtiments*. Thèse Doctorat PhD. Ecole Nationale Supérieure Polytechnique de l'Université de Yaoundé I, Cameroun (2004) 140p.
- Mohammad Q.A., Naji Al-Trawneh I. Characterization of kaolinite of the Bten El-Ghoul region south Jordan by infrared spectroscopy. *Spectrochemical Acta Part A* 61 (2005) 1519-1523.
- Mozgawa W. and Deja J. Spectroscopic studies of alkaline activated slag geopolymers. *Journal of Molecular Structure* 924-926 (2009) 434-441.
- Muñiz-Villarreal, M.S., Manzano-Ramírez, A., Sampieri-Bulbarela, S., Ramón Gasca-Tirado, J., Reyes-Araiza, J.L., Rubio-Ávalos, J.C., Pérez-Bueno, J.J., Apatiga, L.M., Zaldivar-Cadena, A., Amigó-Borrás, V. The effect of temperature on the geopolymerization process of a metakaolin-based geopolymer. *Materials Letters* 65 (2011) 995-998.
- Murat M. Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals: II. Influence on mineralogical properties of the raw-kaolinite on the reactivity of metakaolinite. *Cement and Concrete Research* 13 (1983b) 511-518.
- Murat M., Comel C. Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. III. Influence of calcinations process of kaolin on mechanical strengths of hardened metakaolinite. *Cement and Concrete Research* 13 (1983a) 631-637.

- Njoya D. *Minéralogie, propriétés physiques et mécaniques des céramiques des argiles de Mayouom (Cameroun)*. Thèse doctorat 3^e cycle, Faculté des Sciences Université de Yaoundé I, Yaoundé, Cameroun (2005) 97p.
- Pacheco-Torgal F., Castro-Gomes J., Jalali S. Alkali-activated binder: A review. About materials and binders manufacture. *Construction and Building Materials* 22 (2008a) 1315-1322.
- Pacheco-Torgal F., Castro-Gomes J., Jalali S. Durability and environmental performance of alkali-activated tungsten mine waste mud mortars. *Journal of Materials and Civil Engineering* 22 (2010) 897-904.
- Pacheco-Torgal F., Castro-Gomes J., Jalali S. Properties of tungsten mine waste geopolymeric binder. *Construction and Building Materials* 22 (2008b) 1201-1211.
- Palomo A., Blanco-Varela M.T., Granizo M.L., Puertas F., Vazquez T., Grutzeck M.W. Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin. *Cement and Concrete Research* 29 (1999a) 997-1004.
- Palomo A., Grutzeck M.W., Blanco-Varela M.T. Alkali-activated fly ashes. A cement for the future. *Cement and Concrete Research* 29 (1999b) 1323-1329.
- Panias D., Giannopoulou I., Perraki T. Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers. *Colloids and Surfaces A: Physico-chemical Engineering Aspects* 301 (2007) 246-254.
- Phair J.W., van Deventer J.S.J., Smith J.D. Mechanism of polysialation in the incorporation of zirconia into fly ash-based geopolymers. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 39 (2000) 2925-2934.
- Phalipon J. Une nouvelle voie de synthèse d'oxydes : Applications aux verres. *L'industrie Céramique* 81 (2006) 11-18.
- Popel G. N. Synthesis of a mineral-like stone on alkaline aluminosilicate binders to produce the materials with the increased corrosion resistance. In: Krivenko, editor. 2nd International conference on alkaline cements and concretes, Kiev, Ukraine; 1999. p. 208-219.
- Provis J.L., van Deventer J.S.J. Geopolymerisation kinetics.1.In-situ energy-dispersive X-ray diffractometry. *Chemical Engineering Science* 62 (2007) 2309-2317.
- Prud'homme E., Michaud P., Joussein E., Peyratout C., Smith A., Rossignol S. Consolidated geo-materials from sand or industrial waste. *Ceramic Engineering and Science Proceedings* 30 (2010) 313-324.
- Qin Li, Hui Xu, Feihu Li, Peiming Li, Lifeng Shen, Jianping Zhai. Synthesis of geopolymer composites from blends of CFBC fly and bottom ashes. *Fuel* 97 (2012)24-37.

- Rahier H., Denayer J. F., Mele B. Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses. Part IV. Modulated DSC study on the effect of particle size of metakaolinite on the production of inorganic polymer glasses. *Journal of Materials Science* 38 (2003) 3131-3136.
- Rahier H., Simon W., Mele V. B., Biesemans M. Low-temperature synthesized aluminosilicate glass: Part III Influence of the composition of the silicate solution on production, structure and properties. *Journal of Materials Science* 32 (1997) 2237-2247.
- Rattanasak U., Chindaprasirt P. Influence of NaOH solution on the synthesis of fly ash geopolymer. *Minerals Engineering* 22 (2009) 1073-1078.
- Russel J.D. Infrared spectroscopy of inorganic compounds, Laboratory Methods infrared spectroscopy. Wiley, New York, 1987.
- Sagoe-Crentil K., Weng L. Dissolution processes, hydrolysis and condensation reaction during geopolymers synthesis: part II. High Si/Al ratio systems. *Journal of Materials Sciences* 42 (2007) 3007-3014.
- Sathonsaowaphak A., Chindaprasirt P., Pimraksa K. Workability and strength of lignite bottom ash geopolymer mortar. *Journal of Hazardous Materials* 168 (2009) 44-50.
- Segalen P. Note sur une méthode de détermination des produits minéraux amorphes dans certains sols à hydroxydes tropicaux. *Cahier ORSTOM Série Pédol* 4 (1968) 105-126.
- Sindhunata A. *Conceptual model of geopolymerisation*. Bachelor of engineering (Hong), University of Melbourne, Department of chemical and biomolecular engineering. PhD thesis (2006) 262p.
- Smkatz K. Differential thermal analysis. New York: Springer-Verlag, (1974).
- Song X. *Development and performance of class F fly ash-based geopolymer concretes against sulphuric acid attack*. PhD thesis. University of New South Wales Sydney, Australia (2007) 322p.
- Subaer, van Riessen A. Thermo-mechanical and microstructural characterization of sodium-poly(sialate-siloxo) (Na-PSS) geopolymers. *Journal of Materials Science* 42 (2007) 3117–3123.
- Talling B. and Krivenko P. V. Blast furnace slag the ultime binder, in waste materials used in concrete manufacturing. *New Jersey Noyer publication* (1997) 235-289.
- Tchakoute Kouamo H., Elimbi A., Dikko Kenne B.B., Mbey J.A., Njopwouo D. Synthesis of geopolymers from volcanic ash via the alkaline fusion method: Effect of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ molar ratio of soda–volcanic ash. *Ceramics International* 39 (2013a) 269-276.

- Tchakoute Kouamo H., Mbey J.A., Elimbi A., Diffo Kenne B.B., Njopwouo D. Synthesis of volcanic ash-based geopolymer mortars by fusion method: Effects of adding metakaolin to fused volcanic ash. *Ceramics International* 39 (2013b) 1613-1621.
- Temuujin J, van Riessen A. Effect of fly ash preliminary calcination on the properties of geopolymer. *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 634-639.
- Tironi A A., Trezza M., Scian A. N., Irassar E. F. Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays. *Cement and Concrete Composites* 37 (2013) 319-327.
- Tironi A., Trezza M.A., Scian A.N., Irassar E. F. Kaolinite calcined clays: Factors affecting its performance as pozzolans. *Construction and Building Materials* 28 (2012) 276-281.
- Van de Weyenberg I., Chi Truong T., Vangrimde B., Verpoest I. Improving the properties of UD flax fiber reinforced composites by applying alkaline fiber treatment. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 37 (2005) 1368-1376.
- Van der Marel H.W. and Beutelspacher H. Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures. *Clay Minerals* 12 (1977) 279-280.
- Van Deventer J.S.J., Provis J.L., Duxson P., Lukey G.C. Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products. *Journal of Hazardous Materials* 139 (2007) 506-513.
- Van Jaarsvel J.G.S. and van Deventer J.S.J. Effect of the alkali metal activator on the properties of fly ash-based geopolymer. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 38 (1989) 3932-3941.
- Van Jaarsveld J.G.S., van Deventer J.S.J, Lorenzen L. The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: part I Theory and applications. *Minerals Engineering* 10 (1999) 659-669.
- Van Jaarsveld J.G.S., van Deventer J.S.J., Lukey G.C. The characterization of source materials in fly ash-based geopolymers. *Materials Letters* 57 (2003) 1272-1280.
- Villa C, Pecina E.T, Torres R, Gomez L. Geopolymer synthesis using alkaline activation of natural zeolite. *Construction and Building Materials* 24 (2010) 2084-2090.
- Wallah S.E., Rangan B.V. *Low calcium fly ash based geopolymers concrete long-term properties*. Research report GC2, Faculty of Engineering, Curtin University of Technology Perth, Australia (2006) 94p.
- Wandji P. *Le volcanisme récent de la plaine du Noun (Ouest-Cameroun). Volcanologie, pétrologie, géochimie et pouzzolanité*. Thèse doctorat d'Etat, Université de Yaoundé I, Cameroun (1995) 295p.

- Wandji P., Njie Ivo E. Contribution à l'étude des propriétés géothermiques des projections volcaniques de Foubot. *Labog. (RLG)* 16 (1988) 7-16.
- Wang H., Li H., Yan F. Synthesis and mechanical properties of metakaolin-based geopolymer. *Colloid Surface A: Physico-chemistry Engineering Aspects* 268 (2005) 1-6.
- Weng L., Sagoe-Crentsil K. Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: part I- low Si/Al ratio systems. *Journal of Materials Sciences* 42 (2007) 2997-3006.
- Weng L., Sagoe-Crentsil K., Broun T., Song S. Effects of aluminates on the formation of geopolymers. *Materials Sciences and Engineering B* 117 (2005) 163-168.
- Williams R. *Characterisation of fly ash for production of geopolymer*. Honours Thesis, Curtin University of Technology, Australia (2006) 152p.
- Worrall W. E. Clay and ceramic raw materials, Amsterdam. *Elsevier* (1986) 239p.
- Xiao Y., Lasaga A.C. Ab initio quantum mechanical studies of the kinetics and mechanisms of quartz dissolution: OH-catalysis. *Geochimica Cosmochimica Acta* 60 (1996) 2283–2295.
- Xu H. and van Deventer J.S.J. Geopolymerisation of Multiple Minerals. *Minerals Engineering* 15 (2002) 1131-1139.
- Xu H. *Geopolymerisation of aluminosilicate*. PhD Thesis, University of Melbourne, Australia (2002) 270p.
- Xu H., Lukey G.C., van Deventer J.S.J. The activation of class c-class F-fly ash and blast furnace slag using geopolymerisation. Eighth CANMET/ ACI international conference on fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete 23-29 May 221 (2004) 797-820.
- Xu H., van Deventer J.S.J. The effect of alkali metals on the formation of gels from alkali-feldspars. *Colloid Surface A: Physico-chemistry Engineering Aspects* 216 (2003) 27-44.
- Xu H., van Deventer J.S.J. The geopolymerisation of alumino-silicateminerals. *International Journal of Mineral Processing* 59 (2000) 247-266.
- Yao X., Zhang Z., Zhu H., Chen Y. Geopolymerization process of alkali-metakaolinite characterized by isothermal calorimetry. *Thermochemica Acta* 493 (2009) 49–54.
- Yip C.K. *The role of calcium in geopolymerization*. PhD Thesis, University of Melbourne, Australia (2004) 389p.
- Yunsheng Z. and Sun-Wei. Fly ash based geopolymer concrete. *The Indian Concrete Journal* 9 (2006) 1-6.
- Yunsheng Z., Sun Wei, Li Zongjin. Composition design and microstructural characterization of calcined kaolin-based geopolymer cement. *Applied Clay Science* 47 (2010) 271–275.

- Yunsheng Z., Xing J., Yu L., Li J. Preparation and characterization of functional geopolymer. *Advanced Materials Research* 47-50 (2008) 977-979.
- Zongjin L., Zhu D., Yunsheng Z. Development of sustainable cementitious materials. International workshop on sustainable development and concrete technology. *Chinese* (2005) 55-76.
- Zuhua Z, Xiao Y, Huajun Z, Yue C. Role of water in the synthesis of calcined kaolin-based geopolymer. *Applied Clay Science* 43 (2009) 218–223.

**LISTE DES PUBLICATIONS ISSUES
DES TRAVAUX DE THESE**

PUBLICATIONS ISSUES DES TRAVAUX DE THESE

- 1) **H. Kouamo Tchakoute**, A. Elimbi, J. A. Mbey, C.J. Ngally Sabouang, D. Njopwouo. The effect of adding alumina-oxide to metakaolin and volcanic ash on geopolymer products: A comparative study. *Construction and Building Materials* 35 (2012) 960-969.
- 2) **H. Kouamo Tchakoute**, A. Elimbi, E. Yanne, C.N. Djangang. Utilization of volcanic ashes for the production of geopolymers cured at ambient temperature. *Cement and Concrete Composites* 38 (2013) 75-81.
- 3) **H. Kouamo Tchakoute**, A. Elimbi, J.N. Yankwa Djobo, D. Njopwouo. Effects of adding metakaolin to volcanic ashes on the properties of geopolymer pastes cured at ambient temperature. *Soumis dans Construction and Building Materials*.

ANNEXES

Annexe 1

Temps de début de prise et résistance à la compression des géopolymères à base de scories volcaniques.

Tableau VI : Temps de début de prise (min) des géopolymères obtenus à partir de Z_G.

R	0,8	1,2	1,6	2,0	2,4
Z _{G8}	505	410	390	330	320
Z _{G10}	500	400	350	320	310
Z _{G12}	490	250	230	210	180

Tableau VII : Résistance à la compression (MPa) des géopolymères à base de Z_G.

R	0,8	1,2	1,6	2,0	2,4
Z _{G8}	7,6	11,2	12,6	23,8	25,3
Z _{G10}	16,2	17,9	19,1	32,4	34,1
Z _{G12}	22,5	30,4	38,0	49,20	50,5

Tableau VIII : Résistance à la compression (MPa) des géopolymères à base de Z_D.

R	0,8	1,2	1,6	2,0	2,4
Z _{D10}	7,5	8,5	10,9	15,5	17,4
Z _{D12}	9,0	9,5	13,1	16,6	19,4

Annexe 2

Retrait linéaire des géopolymères à base de scories volcaniques.

Tableau XIX : Retrait linéaire (%) des Z_{G8} avec les différents rapports $R = Na_2O.SiO_2/NaOH$.

R	1 ^{er}	7 ^{eme}	14 ^{eme}	21 ^{eme}	28 ^{eme}
0,8	0,00	2,98	3,66	3,69	3,75
1,2	0,00	2,78	3,59	3,69	3,73
1,6	0,00	2,69	3,58	3,65	3,70
2,0	0,00	2,60	3,01	3,08	3,18
2,4	0,00	2,58	2,78	3,11	3,28

Tableau X : Retrait linéaire (%) des Z_{G10} avec les différents rapports $R = Na_2O.SiO_2/NaOH$.

R	1 ^{er}	7 ^{eme}	14 ^{eme}	21 ^{eme}	28 ^{eme}
0,8	0,00	2,48	3,53	3,55	3,65
1,2	0,00	2,46	3,49	3,53	3,62
1,6	0,00	2,46	3,45	3,42	3,56
2,0	0,00	2,34	2,99	3,06	3,20
2,4	0,00	2,30	2,82	2,98	3,05

Tableau XI : Retrait linéaire (%) des Z_{G12} avec les différents rapports $R = Na_2O.SiO_2/NaOH$.

R	1 ^{er}	7 ^{eme}	14 ^{eme}	21 ^{eme}	28 ^{eme}
0,8	0,00	2,36	2,48	2,64	2,80
1,2	0,00	2,34	2,42	2,58	2,64
1,6	0,00	2,28	2,36	2,48	2,56
2,0	0,00	2,26	2,30	2,42	2,50
2,4	0,00	2,16	2,28	2,38	2,46

Annexe 3

Temps de début de prise et retrait linéaire des géopolymères à base des mélanges scories volcaniques-métakaolin.

Tableau XII : Temps de début de prise (min) des géopolymères à base des mélanges Z_G-MK.

% MK	5	10	15	20	25
R10 = 1,6	220	205	180	170	155
R10 = 2,4	205	190	165	140	135
R12 = 1,6	200	180	155	135	130
R12 = 2,4	180	165	150	135	125

Tableau XIII : Temps de début de prise (min) des géopolymères à base des mélanges Z_D-MK.

% MK	5	10	15	20	25
R10 = 1,6	500	470	405	330	205
R10 = 2,4	490	445	380	270	180
R12 = 1,6	460	420	315	210	165
R12 = 2,4	445	400	270	175	160

Tableau XIV : Retrait linéaire (%) des géopolymères à base des mélanges Z_G-MK. R10 = 1,6 ; R= Na₂O.SiO₂/NaOH, (NaOH 10M).

% MK Jour	5	10	15	20	25
	1	7	14	21	28
	0	1,75	1,78	1,84	1,9
	0	1,61	1,69	1,73	1,84
	0	1,53	1,58	1,64	1,72
	0	1,48	1,56	1,59	1,62
	0	1,45	1,48	1,56	1,59

Tableau XV : Retrait linéaire (%) des géopolymères à base des mélanges Z_G-MK. R10 = 2,4 ; R= Na₂O.SiO₂/NaOH, (NaOH 10M).

Jour	5	10	15	20	25
1	0	0	0	0	0
7	1,65	1,45	1,38	1,25	1,18
14	1,73	1,5	1,46	1,32	1,25
21	1,8	1,63	1,55	1,38	1,28
28	1,86	1,73	1,62	1,43	1,32

Tableau XVI : Retrait linéaire (%) des géopolymères à base des mélanges Z_G-MK. R12 = 1,6 ; R= Na₂O.SiO₂/NaOH, (NaOH 12M).

Jour	5	10	15	20	25
1	0	0	0	0	0
7	1,23	1,18	1,12	1,08	1,02
14	1,32	1,22	1,19	1,13	1,09
21	1,38	1,28	1,27	1,15	1,14
28	1,4	1,34	1,31	1,25	1,18

Tableau XVII : Retrait linéaire (%) des géopolymères à base des mélanges Z_G-MK. R12 = 2,4 ; R= Na₂O.SiO₂/NaOH, (NaOH 12M).

Jour	5	10	15	20	25
1	0	0	0	0	0
7	1,19	1,14	1,07	1,02	0,98
14	1,23	1,2	1,12	1,09	1,04
21	1,34	1,28	1,19	1,12	1,1
28	1,42	1,32	1,26	1,18	1,22

Tableau XVIII : Retrait linéaire (%) des géopolymères à base des mélanges Z_D-MK. R10 = 1,6 ; R= Na₂O.SiO₂/NaOH, (NaOH 10M).

Jour	5	10	15	20	25
1	0	0	0	0	0
7	2,78	1,66	1,53	1,44	1,32
14	2,86	1,7	1,6	1,58	1,43
21	2,9	1,8	1,72	1,64	1,52
28	2,95	1,92	1,84	1,74	1,62

Tableau XIX : Retrait linéaire (%) des géopolymères à base des mélanges Z_D-MK. R10 = 2,4 ; R= Na₂O.SiO₂/NaOH, (NaOH 10M).

Jour	5	10	15	20	25
1	0	0	0	0	0
7	2,42	1,32	1,2	1,05	0,7
14	2,52	1,47	1,25	1,12	0,8
21	2,62	1,54	1,32	1,17	0,87
28	2,76	1,6	1,38	1,22	0,92

Tableau XX : Retrait linéaire (%) des géopolymères à base des mélanges Z_D-MK. R12 = 1,6 ; R= Na₂O.SiO₂/NaOH, (NaOH 12M).

Jour	5	10	15	20	25
1	0	0	0	0	0
7	2,42	1,52	0,72	0,58	0,43
14	2,55	1,64	0,8	0,62	0,48
21	2,66	1,78	1,02	0,7	0,55
28	2,7	1,85	1,13	0,83	0,68

Tableau XXI : Retrait linéaire (%) des géopolymères à base des mélanges Z_D-MK. R12 = 2,4 ; R= Na₂O.SiO₂/NaOH, (NaOH 12M).

Jour	5	10	15	20	25
1	0	0	0	0	0
7	1,7	0,78	0,63	0,58	0,32
14	1,83	0,88	0,72	0,68	0,34
21	1,95	0,98	0,82	0,72	0,39
28	2,06	1,04	0,88	0,82	0,4

Annexe 4

Résistance à la compression des géopolymères à base des mélanges scories volcaniques– métakaolin.

Tableau XXII : Résistance à la compression (MPa) des géopolymères à base des mélanges scories volcaniques – métakaolin.

Echantillons % MK	Z _G	Z _G	Z _G	Z _G	Z _D 10M	Z _D 10M	Z _D 12M	Z _D 12M
	10M	10M	12M	12M	1,6	2,4	1,6	2,4
	1,6	2,4	1,6	2,4				
5	39,4	41,5	46,2	54,8	23,5	24,2	25,0	27,2
10	41,2	46,6	48,3	57,3	42,3	44,9	46,1	48,4
15	43,9	50,5	51,9	58,2	45,5	49,8	50,1	56,1
20	45,4	55,4	56,0	62,5	47,4	49,1	52,7	58,6
25	49,4	58,1	61,1	64,3	50,4	66,3	61,4	68,8

Annexe 5

Résistance à la compression des géopolymères à base du metakaolin, scorie volcanique et des mélanges métakaolin-alumine et scorie volcanique – alumine.

Tableau XXIII : Résistance à la compression (MPa) des géopolymères à base des mélanges scorie volcanique-alumine et metakaolin-alumine.

Al_2O_3 (%)	Résistance à la compression	(MPa)
0	44,8	36,1
10	48,6	39,4
20	52,9	42,9
30	47,5	44,4
40	43,2	47,8

Annexe 6

Tirés-a-part des publications