

Effet du rapport massique des activateurs alcalins sur les propriétés mécaniques de mortiers géopolymères à base de métakaolin

Chenafi Moustafa Habib^{*1}, Benabed Zohra^{#2}, Makhloufi zoubir^{#3}, Berkak Hichem^{#4}

[#]Structure Rehabilitation and Materials Laboratory (SREML), University of Amar TELIDJI, Laghouat 03000. Algeria.

¹mu.chenafi@lagh-univ.dz

²zohrabenabed04@gmail.com

³z.makhloufi@lagh-univ.dz

Résumé - L'objectif de cette recherche est d'étudier l'impact combiné des paramètres de solutions alcalines sur les propriétés physico-mécaniques des mortiers géopolymères à base de métakaolin. Les paramètres étudiés sont la concentration en NaOH, le rapport massique $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ et le rapport massique liquide/solide. L'effet de ces paramètres sur la résistance à la compression (Rc), la résistance à la traction (Rt) et la densité apparente (ρ) des mortiers géopolymères à base de métakaolin a été évalué. Seize mélanges ont été effectués. La résistance à la compression, la résistance à la traction et la densité apparente obtenues étaient de 21.257 MPa, 12.803 MPa et 2,389 g/cm³ respectivement, avec un dosage en NaOH = 6 Moles, des rapports massiques $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH} = 2.628$ et liquide/solide = 0.685 comme conditions optimales de formulation. Les résultats des essais ont démontré que l'échantillon de propriétés optimales présente une formation de gel amorphe d'alumino-silicate qui augmente les propriétés mécaniques et la densité apparente.

Mots clés : Géopolymère, Métakaolin, Hydroxyde de sodium, Silicate de sodium, Résistances mécaniques, Densité apparente.

I. INTRODUCTION

Les ciments géopolymères sont des liants obtenus par l'activation d'une matière première aluminosilicate « Kaolin –Métakaolin-, Laitier, cendre volante... » avec une solution alcaline « NaOH, Silicate de Sodium $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, ...etc. » donnant naissance à un véritable liant résistant et durable [1], [2].

Des travaux de recherche antérieurs ont montré que les liants géopolymères possèdent des propriétés mécaniques comparables, voire meilleures, à celles des

liants Portland conventionnels ainsi qu'une bonne résistance à haute température et aux attaques chimiques. Néanmoins, les propriétés à l'état frais, telles que l'ouvrabilité et le temps de prise aussi bien que les propriétés physiques à l'état durci n'ont pas été profondément étudiées.

L'activation alcaline a été initialement découverte par Purdon [3], [4] à travers l'étude de l'effet de l'incorporation de l'hydroxyde de sodium (NaOH) sur une gamme de minéraux silico-alumineux dont le laitier de haut fourneau présente l'un de ces minéraux. En effet, en faisant le mélange d'un laitier (composée de 41% de CaO, 30% de SiO_2 et 20,5% Al_2O_3) avec du NaOH (5,5-7,5%), L'auteur a observé une résistance en compression de 27 MPa à 1 jour et de 72 MPa après 5 ans. Le mécanisme de durcissement du laitier activé est réagi par la dissolution de la silice et de l'alumine et par la précipitation de silicate de calcium hydraté (C-S-H) ou d'aluminates hydratés [5]–[7].

Un peu plus tard, dans les années 50, Glukhovskiy a développé un nouveau liant qu'il nomme « sol-ciment » par activation alcaline de roche broyée. Il a proposé un mécanisme général pour l'activation alcaline des matériaux contenant principalement de la silice et de l'alumine. Le modèle de Glukhovskiy est divisé en un processus de trois étapes : (1) destruction-coagulation, (2) coagulation-condensation et (3) condensation-cristallisation [8].

Dans les années 70, Davidovits [9], [10] a développé le géopolymère par activation du kaolin et du métakaolin (MK) et déposa un brevet. Selon cet auteur Davidovits, le gel liant responsable de la prise du matériau a une structure en chaînes composée d'unités répétitives (monomères) à base de silice et aluminium d'où le nom

de « géopolymère » ou polymère inorganique par analogie avec les polymères organiques.

Cette recherche vise à étudier les propriétés physico-mécaniques des mortiers géopolymères à base de

métakaolin. Les facteurs étudiés sont : la concentration en NaOH, le rapport massique $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ et le rapport massique liquide/solide. L'effet de ces paramètres sur les résistances mécaniques (R_c , R_t) et la masse volumique (ρ) des mortiers géopolymères à base de métakaolin a été évalué.

II. MATÉRIAUX UTILISÉS

Les matériaux utilisés dans cette étude sont les suivants :

Le sable calcaire naturel concassé a été utilisé pour la formulation de ces mortiers géopolymères.

Le métakaolin : L'analyse par FRX montre qu'il s'agit d'un métakaolin composé essentiellement de SiO_2 et Al_2O_3 (e.g. Tableau 1).

Une Solution de silicate de sodium commercialisée (SSC) avec un rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (RM) de 2, elle est composée de 13% de Na_2O , 26% de SiO_2 et de 61% de H_2O et de l'Hydroxyde de sodium (NaOH) ajouté à la solution de silicate de sodium afin d'atteindre les rapports molaires choisis.

III. DÉMARCHE EXPÉRIMENTALE

A. Caractérisation des matériaux utilisés

1) Analyse par DRX

La nature des phases cristallines présentes dans l'argile kaolinique, et du metakaolin est déterminée par diffractométrie de Rayons X (DRX) sur poudre désorientée. Les diffractogrammes de rayons X de l'argile kaolinique, du metakaolin (MK) montrent des phases cristallines, la présence d'un dôme qui s'étend entre 20 et 40° (2θ). Ce dôme exprime l'existence des phases amorphes, ce qui montre que la phase amorphe serait plus importante dans Ce dôme apparait aussi sur les diffractogrammes de rayons X du métakaolin (e.g. Fig. 1).

En résumé, le métakaolin utilisé contient des phases amorphes et se prêter donc comme matières premières destinées à la synthèse des géopolymères.

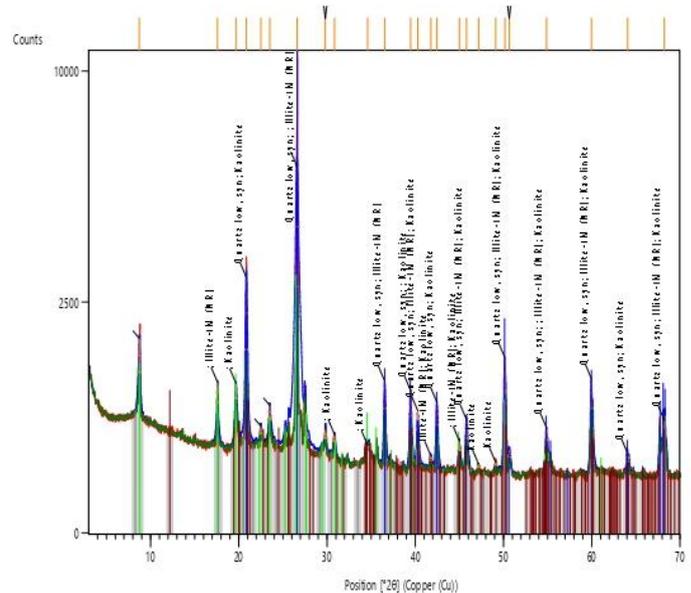


Fig.1 Diffraction aux rayons X de Métakaolin

La présence du MK, confirme les remarques faites sur les résultats des analyses chimiques (Tableau 1).

2) Composition chimique

A partir de l'analyse par FRX les compositions chimiques du métakaolin sont notés dans le tableau 1.

TABLEAU I
ANALYSE PAR FRX DU MÉTAKAOLIN

FRX du metakaolin	
Oxides	MK
CaO	3.27
SiO ₂	68.44
Al ₂ O ₃	19.09
Fe ₂ O ₃	-
K ₂ O	3.86
Na ₂ O	0.18
Others	5.16

3) Surface spécifique

La surface spécifique du Métakaolin est de $7.1647 \pm 0.0189 \text{ m}^2/\text{g}$.

4) Distribution granulométrique

Les distributions granulométriques du Métakaolin ont été déterminées à l'aide d'un granulomètre Laser de type Sympat et équipé d'un système optique Helos et du logiciel Windox pour le traitement informatique des résultats (e.g. Fig.2).

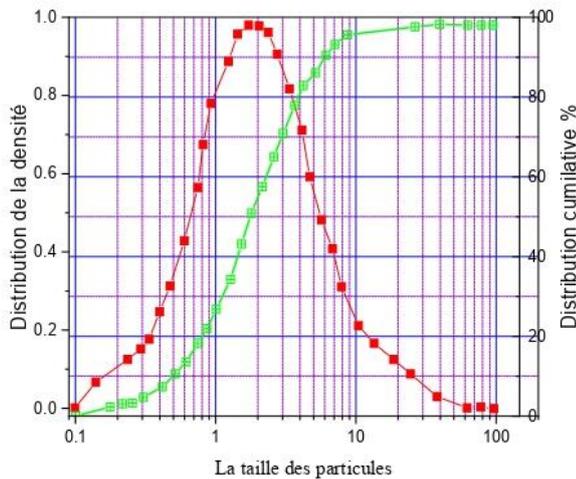


Fig. 2 Analyse granulométrique du Métakaolin 850

5) Solutions alcalines

Les solutions d'hydroxyde sodium de molarités 6,11,16 M sont obtenues par dissolution dans l'eau distillée. Le silicate de sodium a une composition massique de 26 % SiO_2 , 13 % Na_2O et 61 % H_2O , le rapport massique $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ étant de 2 à 2.2 avec une masse volumique de 1460 Kg/m^3 (Tableau 2).

TABLEAU II
CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUE DE Na_2SiO_3

Composants chimiques	Spécifications
$\text{SiO}_2\%$	26
$\text{Na}_2\text{O}\%$	13
$R=\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$	2

TABLEAU III
RAPPORTS MASSIQUES

N° éch.	Liquide/solide	Molarité	$\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$
01	0.85	6	0.8
02	0.5	6	0.8
03	0.85	6	3
04	0.5	6	3
05	0.675	6	1.9
06	0.675	11	3
07	0.675	11	1.9

08	0.5	11	1.9
09	0.85	11	1.9
10	0.675	11	1.9
11	0.675	11	0.8
12	0.5	16	0.8
13	0.85	16	0.8
14	0.85	16	3
15	0.5	16	3
16	0.675	16	1.9

Les solutions de sodium silicate et de sodium hydroxyde sont mélangées selon les rapports massiques sodium silicate/sodium hydroxyde égaux à 0.5,0.67, 0.85 (Tableau 3).

6)Sable calcaire

Le sable utilisé est un sable calcaire concassé de fraction 0/ 5 mm qui provient de la station de concassage de Ouezzane, située au nord de la ville de Laghouat - sud de l'Algérie (e.g. Fig. 3). Sa composition chimique, obtenue par analyse par fluorescence X, est présentée dans le tableau 4 et ses principales caractéristiques chimiques et physiques sont résumées dans le tableau 5, mesurées selon les normes en vigueur [11], [12].

L'analyse chimique a montré que le sable utilisé est de nature purement calcaire et ne contient aucune matière nocive pour la fabrication des mortiers. Par ailleurs, l'analyse DRX du sable révèle la présence des minéraux suivants : calcite (CaCO_3) presque exclusivement et quartz et dolomite à l'état de traces comme le montre la Fig. 4. Le sable est bien calibré et sa courbe granulométrique se situe dans les plages souhaitées, comme le montre la Fig.5.

TABLEAU IV
COMPOSITION CHIMIQUE DU SABLE CALCAIRE

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	P.F
0.51	0.33	0.31	54.82	0.89	0.05	0.01	0.16	42.92



Fig. 3 Apparence générale du sable

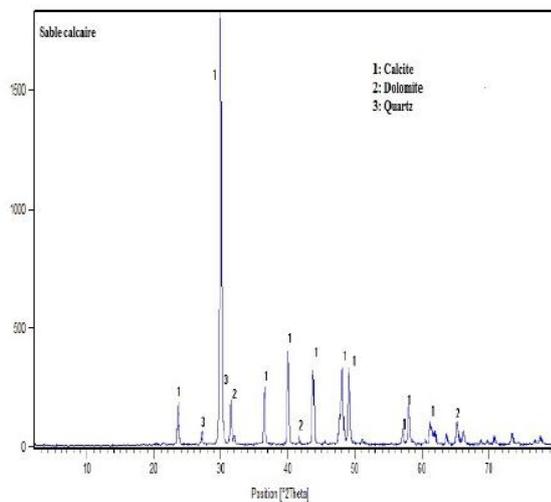


Fig. 4 Diffractogramme des rayons X du sable

TABLEAU V
PRINCIPALES CARACTÉRISTIQUES DU SABLE CALCAIRE

Caractéristiques	Résultat
Origine	Naturel-concassé
Composition minéralogique	Calcaire
Morphologie	Grains anguleux
Classe granulaire	0/5
Densité absolue (g/cm ³)	2.59
Densité apparente (g/cm ³)	1.49
Compacité (%)	74
Valeur de bleu de méthylène	0.3

(VB)	
% des éléments <0.08mm	7.5
Module de finesse (MF)	3.21
Coefficient d'absorption d'eau (WA ₂₄) (%)	4.70

L'analyse granulométrique du sable calcaire a été réalisée selon la norme NF EN 933-1. C'est un sable moyennement grossier avec une granulométrie continue et étalée et sa courbe granulométrique se situe à l'intérieur du fuseau normalisé.

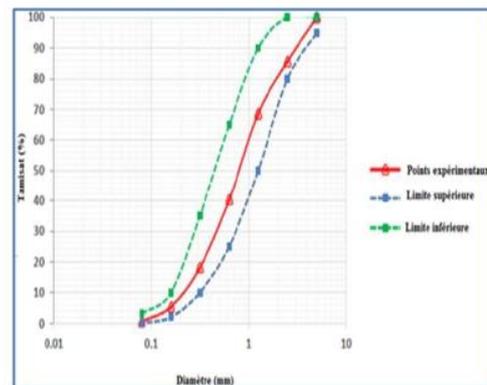


Fig. 5 Distribution granulométrique du sable calcaire

B. Méthodes de formulation

1) Malaxage

Le ciment Portland a été remplacé par le géopolymère qui se compose du métakaolin (MK), solution alcaline, sable calcaire, eau, eau distillée.

Le malaxage a été effectué à l'aide d'un malaxeur, selon le protocole suivant :

- 1/- Préparation de tous les constituants ;
- 2/- 0 à 1 min : Mélange du (NaOH + Eau) ;
- 3/- 1 à 3 min : Introduction du Na₂SiO₂ au mélange du (NaOH + Eau) ;
- 4/- 3 à 5 min : Malaxage de la solution alcaline + MK, jusqu'à l'obtention d'une pâte homogène marron chocolat ;
- 5/- 5 à 6 min : Ajoutons du Sable au mélange ;
- 6/- 6 à 7 min : Introduction de l'eau distillée.
- 7/ - Verser dans les éprouvettes.

Les mélanges des pâtes géopolymères préparés ont été introduits dans des moules en acier de 40x40x160 mm³ (e.g. Fig. 6).



Fig. 6 Introduction du mortier dans les moules

2) Mode de durcissement des mortiers géopolymères

Deux modes de durcissement ont été suivis dans cette étude :

Un durcissement dans l'étuve à une température de 60°C durant 24 heures.

Un durcissement à température ambiante à 25 °C au laboratoire.

Après démoulage, les essais mécaniques ont été effectués à 28 jours de durcissement à une température ambiante. Les échantillons ont été recouverts du papier film pour éviter l'efflorescence.

Les essais mécaniques sont réalisés selon la norme EN 196-1, sur des échantillons de mortier géopolymère (4x4x16)cm³ moyennant un appareil de marque CONTROLS de charge maximale de 100KN.

IV. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

A. Effet des paramètres de solutions alcalines sur les résistances à la compression et à la traction

Sur la base des résultats des 16 mélanges présentés dans la Fig. 7, il convient de noter que les valeurs de la résistance à la compression varient sur une large plage allant de 1.48 à 23.17 MPa ainsi que la résistance à la traction varie de 1.83 à 13.08 MPa. La résistance à la compression la plus élevée (23.17 MPa) a été obtenue pour le mélange 14, avec [NaOH] = 6, un rapport massique Na₂SiO₃/NaOH de 1.9 et un rapport massique liquide/solide de 0.675.

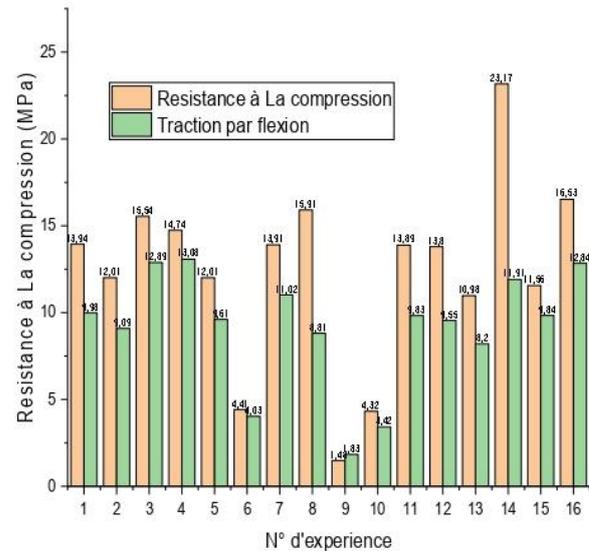
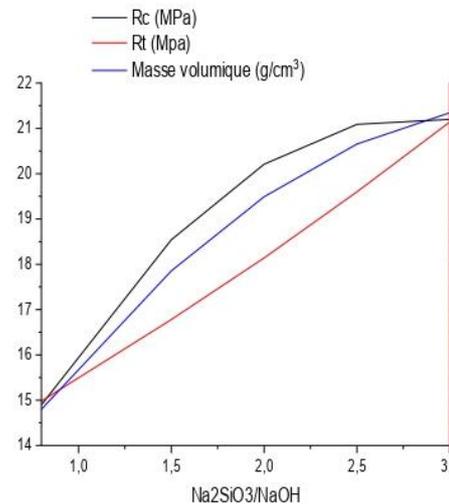


Fig.7 Effet des différents paramètres de solutions alcalines sur la résistance à la compression et à la traction des mortiers

B. Effet du rapport massique Na₂SiO₃/NaOH

La Fig. 8 montre l'évolution de la résistance à la compression, à la traction et la masse volumique des ciments géopolymères en fonction du rapport massique Na₂SiO₃/NaOH. Cette Fig. montre l'augmentation des résistances à la compression, à la traction et la masse volumique, avec l'augmentation du rapport massique Na₂SiO₃/NaOH. Ce fait peut être expliqué par l'augmentation de la teneur en espèces de silicium qui favorise la réaction de géopolymérisation et la formation du gel d'aluminosilicate N-A-S-H qui est responsable

Fig. 8 Evolution de Rc, Rt et MV en fonction du Na₂SiO₃/NaOH

de la consolidation de la matrice géopolymère (matricæ $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH} = 2.5$, illustrée dans la Fig. 13 montre dense) et du développement de la résistance mécanique que la résistance mécanique et la masse volumique [13]–[15].

C.Effet du rapport de la masse liquide/ solide

Le rapport de masse liquide/solide est un des paramètres de composition qui joue un rôle central dans les performances mécaniques des géopolymères. La résistance mécanique et la masse volumique en fonction du rapport de masse liquide/solide pour $\text{Na}_2\text{SiO}_3 = 2.5$ et $[\text{NaOH}] = 6$, illustrée dans la Fig. 9 montre une augmentation des résistances mécaniques (R_c , R_t) et la masse volumique avec l'augmentation du rapport de masse liquide/solide jusqu'à $L/S = 0.69$, après cette valeur on remarque une diminution significative en termes de résistance mécanique ainsi que de masse volumique.

L'augmentation de la résistance mécanique est due à la modification du contenu de l'activateur alcalin qui affecte le contenu des espèces de Si et des ions Na^+ [16].

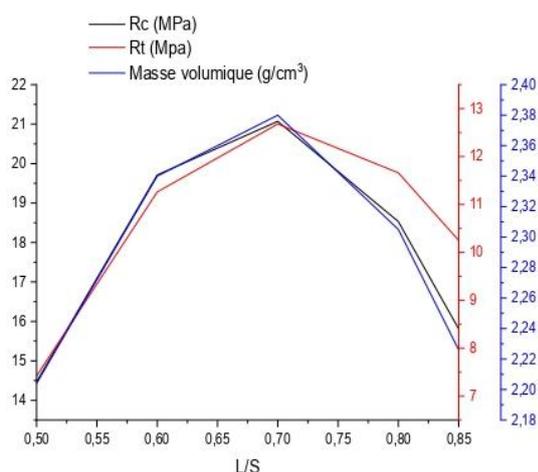


Fig. 9 Effet du rapport L/S sur Rc,Rt et MV

Plus précisément, l'augmentation observée de la résistance des géopolymères de métakaolin pourrait être attribuée à deux raisons, lorsque le rapport L/S augmente de 0.50 à 0.69.

D.Effet de la concentration en NaOH

La concentration de la solution NaOH joue un rôle important dans la production des matériaux géopolymères. La solubilité des aluminosilicates dans les solutions alcalines dépend des charges d'aluminium et de silicium ainsi que de la concentration en hydroxyde [17]–[19]. La résistance à la compression ainsi que la masse volumique en fonction de la concentration en NaOH pour $L/S = 0.675$

optimales pour une concentration $[\text{NaOH}]$ égale à 6 et 16, au contraire reste minimale pour un intervalle de 18moles/l.

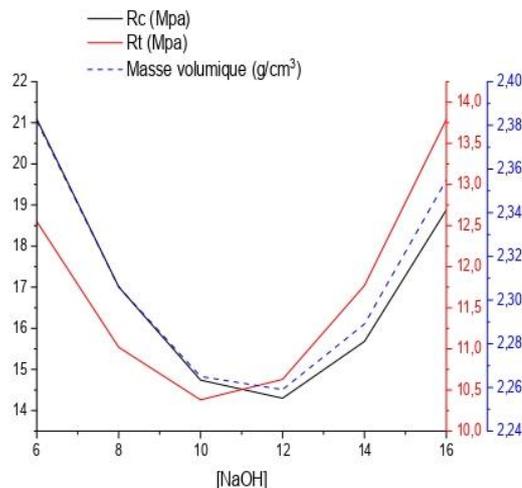


Fig. 10 Evolution de Rc, Rt et MV en fonction de concentration de NaOH

La Fig. 10 montre l'évolution de la résistance mécanique et la masse volumique des ciments géopolymères en fonction de la concentration en hydroxyde de sodium. Les ciments géopolymères préparés avec une concentration en NaOH égale à 6 et 16 augmentent la résistance mécanique optimale après 28 jours de durcissement.

TABLEAU VI
RÉSISTANCE A LA COMPRESSION

N°	$\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$	Liquide/Solide	NaOH	Rc28j	Rt28j	ρ_{28j}
1	2.62	0.68	6.00	21.20	12.80	2.39

V. CONCLUSIONS

Les propriétés des géopolymères à base de métakaolin, synthétisés en utilisant du kaolin calciné à 850 °C comme matière première sont influencées par le rapport $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$, le rapport de masse liquide/solide et la concentration molaire de NaOH. La résistance à la compression des seize échantillons avec la différence des trois facteurs a été étudiée. Il a été constaté qu'une bande entre 1.48 et 23.17 MPa a été atteinte et que la plus grande résistance à la compression était de 23.17 MPa. De plus, il a été trouvé pour ces échantillons de géopolymères élaborés pour une résistance à la compression optimale de l'ordre de 23.17 MPa sont les suivants : une concentration de NaOH de 6 M, un rapport de masse $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ de 1.9, et un rapport

de masse liquide/solide de 0.675. Les techniques analytiques (DRX/MEB) ont permis de détecter la formation d'un gel de silicate d'alumine amorphe qui apparaît dans l'échantillon optimal, ce qui augmente la résistance à la compression de l'échantillon.

RÉFÉRENCES

- [1] Provis J.L., Lukey G.C. and van Deventer J.S.J., Do Geopolymers Actually Contain Nanocrystalline Zeolites? A Reexamination of Existing Results. *Chemistry of Materials*, 17(12) (2005) 3075-3085.
- [2] Davidovits J. 30 years of successes and failures in geopolymer applications. Market trends and potential breakthroughs. In: Geopolymer 2002 conference. Saint-Quentin, France, Melbourne, Australia: *Geopolymer Institute*; (2002).
- [3] Saidi N, Samet B, Baklouti S. Effect of composition on structure and mechanical properties of metakaolin based PSS geopolymer. *Int J Mater Sci*;3(4) (2013) 145–51.
- [4] Davidovits J., *Geopolymer Chemistry and Applications*, *Geopolymer Institute* (2008).
- [5] Duxson P., Fernández-Jiménez A., Provis J.L., Lukey G.C., Palomo A., van Deventer J.S.J., Geopolymer technology: the current state of the art, *J. Mater. Sci.* 42 (9) (2007) 2917–2933.
- [6] Lyu S.J., Wang T.T., Cheng T.W., Ueng T.H. Main factors affecting mechanical characteristics of geopolymer revealed by experimental design and associated statistical analysis, *Constr. Build. Mater.* 43 (2013) 589–597.
- [7] G.M. Nasab, F. Golestanifard, K.J.D. MacKenzie, The effect of the SiO₂/Na₂O ratio in the structural modification of metakaolin-based geopolymers studied by XRD, FTIR and MAS-NMR, *J. Ceram. Sci. Technol.* 5 (3) (2014) 185–192.
- [8] Provis J., van Deventer J.J., Direct measurement of the kinetics of geopolymerisation by in-situ energy dispersive X-ray diffractometry, *J. Mater. Sci.* 42 (9) (2007) 2974–2981.
- [9] Duxson P. Geopolymer technology: The current state of the art, *Journal of Materials Science*, 42 (2007) 2917-2933.
- [10] Pelisser F. et al. Micromechanical characterization of metakaolin-based geopolymers. *Constr Build Mater* 49 (2013) 547–53.
- [11] Z. Makhloufi, M. Bederina, T. Bouziani, E.H. Kadri, M. Bouhicha, Formulation of superplasticized limestone concrete of Turonian. *International Review of Mechanical Engineering (I.R.E.M.E.)*, 7(6):1103-1115, 2013.
- [12] Jaya N.A., Liew Y.M., Heah C.Y., Abdullah M.M.A.B. Effect of solid-to-liquid ratios on metakaolin geopolymers, in: Bandung, Indonesia, *AIP Conference Proceedings* 2045, 020099 (2018).
- [13] Zhang Z.H., Wang H., Provis J.L., Bullen F., Reid A., Zhu Y.C., Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 1. The activation of metakaolin with sodium hydroxide, *Thermochim. Acta* 539 (2012) 23–33.
- [14] Z.H. Zhang, J.L. Provis, H. Wang, F. Bullen, A. Reid, *Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 2. Thermodynamics of sodium silicate activation of metakaolin*, *Thermochim. Acta* 565 (2013) 163–171.
- [15] Hajjimohammadi A., Provis J.L., van Deventer J.S.J. Effect of alumina release rate on the mechanism of geopolymer gel formation, *Chem. Mater.* 22 (18) (2010) 5199–5208.
- [16] Turner, L.K. et Collins, F.G.. Carbon dioxide equivalent (CO₂-e) emissions: A comparison between geopolymer and OPC cement concrete. *Cem. Concr. Res.* 43 (2013) 125-130.
- [17] H. Berkak, M. Bederina, Z. Makhloufi, Physico-mechanical and microstructural properties of an eco-friendly limestone mortar modified with styrene-polyacrylic latex, *Journal of Building Engineering*, 32: 101463, 2020.
- [18] H. Berkak, Z. Makhloufi, M. Bederina, “Microstructural study of Styrene Polyacrylic (SPA) latex modified mortars”, *Journal of Materials and Engineering Structures*, vol.6, p.p.535–545, 2019. doi: 10.1016/J.CONBUILDMAT.2019.117701.
- [19] Z. Kerrida, H. Berkak, Z. Makhloufi, M. Bederina, A. Perhat, “Effect of Gravel-sand Ratio on Physico-mechanical, Thermal and Macrostructural Properties of Micro Epoxy Polymer Concrete based on a Mixture of Alluvial-dune Sand”, *The Open Civil Engineering Journal*, vol.14, p.p. 247-261, 2020.