

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique
Université Abderrahmane Mira-Bejaia
Faculté de Technologie
Département de Génie Civil



Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Génie Civil
Option: Structures

Thème

Activation chimique de la pouzzolane

Réalisé par:

M^r AMARI Mohand

Encadré par:

M^{me} MEZIANI. M

Soutenu Publiquement le : 30/06/2018

Devant le jury:

M^{me} SELLAMI

M^{me} ATTIL



Remerciements

Tout d'abord, je remercie Dieu le tout-puissant de m'avoir donné la volonté de réaliser ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à mon encadrant M^{me} MEZIANI Meriam, pour avoir accepté de diriger ce travail. Elle a su me faire partager son enthousiasme et ses connaissances. Son soutien et conseils m'ont permis de bien réaliser ce travail.

Je remercie vivement les membres du jury pour m'avoir honoré en acceptant de juger mon travail.

Un grand merci au technicien du laboratoire MDC Mr ZOUBIRI Djamel pour sa disponibilité et sa compréhension au niveau de laboratoire.

Un grand merci au technicien aux techniciens du Laboratoire des travaux public EST Samir et Hacene pour leurs services rendus.

Ma gratitude et appréciation les plus profondes sont réservées pour ma famille et tous (es) mes amis (es) pour leur appui et encouragement. Je dédie ce modeste travail à eux.

Table des matières

Liste des figures.

Liste des Tableaux.

Introduction Générale..... 1

CHAPITRE I : Synthèse bibliographique

Introduction	3
I.1. Définition des pouzzolanes	3
I.2. Réaction pouzzolanique	3
I.2.1. Mécanisme de la réaction pouzzolanique.....	4
I.2.2.Facteurs influençant la réaction pouzzolanique	4
I.3. Evaluation de la pouzzolanicité des matériaux	5
I.3.1.Essai de chaux saturée.....	6
I.3.2.Essai Fratini.....	6
I.3.3.Essai Chapelle	7
I.4.Méthode d'activation pouzzolanique :	7
I.4.1. Activation mécanique :	7
I.4.2. Activation thermique :	8
I.4.2.1. La calcination :	8
I.4.2.2. La cure à hautes températures:	9
I.4.3. Activation chimique :	9
I.4.3.1. Activation par les alcalins	10
I.4.3.2. activation par les sulfates	10
I.4.3.3. activation par les sels minéraux	11
I.5. Effet du dosage d'activateur sur l'activité pouzzolanique	12
I.6. Effet des activateurs chimiques sur la résistance mécanique.....	13
Conclusion.....	15

CHAPITRE II : Matériaux et méthodes

Introduction	16
II.1. Matériaux utilisés.....	16
II.1.1. Provenance de la pouzzolane:	19

II.1.2. Préparation de la pouzzolane :	19
II.2. Mesure de consistance normalisée.....	21
II.2.1. Objectif de l'essai	21
II.2.2. Principe de l'essai :	21
II.2.3. Équipement nécessaire.....	21
II.2.4. Conduite de l'essai.....	21
II.3. Activation chimique de la pouzzolane.....	22
II.4.Préparation et conservation des pâtes :	23
II.4.1. Préparation des pâtes	23
II.4.1.1. Quantité de matériaux	23
II.4.1.2. Procédures de malaxage.....	23
II.4.2. Conservation des pâtes.....	24
II.5. Résistance mécanique à la compression	25
II.6. Contrôle de l'activité pouzzolanique par l'essai chapelle.....	26
II.6.1. Matériels nécessaires	26
II.6.2. Mode opératoire	26
II.6.2.1. Préparation de la solution	26
II.6.2.2. Filtration et titration du produit	27
II.7. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	29
II.7.1. Domaine d'utilisation	30
II.7.2. Interaction des rayons X-matière	31
II.7.3. Méthode d'analyse.....	31
II.8. Analyse par spectrométrie infrarouge (IRTF).....	32
II.8.1. Matériel.....	33
II.8.2. Méthode d'analyse.....	33

CHAPITRE III : Résultats et discussion

Introduction	35
III.1. dénomination des échantillons utilisés	35
III.2. Analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IFTR)	35
III.2.1. Spectres infrarouge obtenues.....	35
III.2.2. Interprétation des résultats.....	39

III.3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	39
III.3.1. Diffractogrammes RX obtenus	39
III.3.2. Interprétation des résultats	43
III.1. Résistance à la compression	43
III.1.1. Présentations des résultats	43
III.1.2. Interprétation des résultats	47
III.2. Essai Chapelle	48
III.2.1. Volume de HCl ajouté	48
III.2.2. Quantité de chaux réagie et non-réagie	48
III.2.3. Interprétation des résultats	49
Conclusion générale et perspectives	50
Références bibliographiques	51
Annexes.	

Liste des figures

Figure II. 1 : Diffractogramme rayon X de la pouzzolane	16
Figure II. 2: Spectre infrarouge de notre pouzzolane	17
Figure II. 3: Deffractogramme rayon X de la chaux	18
Figure II.4: Spectre infrarouge de la chaux	18
Figure II.5 : La pouzzolane extraite et concassée manuellement.....	19
Figure II. 6: Etuve utilisée pour sécher la pouzzolane	20
Figure II. 7 : Broyeur électrique utilisé	20
Figure II. 8: Tamis 63 micro	21
Figure II. 9 : Différents activateurs utilisés sous forme de poudre	22
Figure II. 10 : Moule prismatique	24
Figure II. 11 : Moules couvris avec du papier transparent.....	24
Figure II. 12 : Echantillons de 4x4x4 cm ³ couverts avec du papier transparent	25
Figure II. 13 : Presse de compression à béton avec mécanisme spéciale pour échantillons cubiques 4x4x4 cm ³	25
Figure II. 14 : Ensembles des échantillons préparés avec différents pourcentages.....	27
Figure II. 15: Bouteille de solution dans un bain marine	27
Figure II. 16: Système de filtration avec une pompe aspiratoire.....	28
Figure II. 17: Solution basique + indicateur colorant.....	28
Figure II. 18: Solution titré de couleur transparente	29
Figure II. 19 : Appareil de DRX de l'université de Bejaia.....	30
Figure II. 20 : Mortier et pilon	32
Figure II. 21 : le système rotatif projeteur des rayons X.....	32
Figure II. 22 : Appareil d'IRTF de l'université de Bejaia.....	33
Figure II. 23 : KBr + poudre a testé pesés avec une balance de 0.0001g pré.....	34
Figure II. 24 : Système moule + presse pour former une pastille	34
Figure III. 1 : Spectres infrarouge des échantillons activés avec le sel à 20°C.....	36
Figure III. 2 : Spectres infrarouge des échantillons activés avec le NaOH à 20°C.....	36
Figure III. 3 : Spectres infrarouge des échantillons activés avec le gypse à 20°C.....	37
Figure III. 4 : Spectres infrarouge des échantillons activés avec le sel à 60°C.....	37

Figure III. 5 : Spectres infrarouge des échantillons activés avec le NaOH à 60°C.....	38
Figure III. 6 : Spectres infrarouge des échantillons activés avec le gypse à 60°C.....	38
Figure III. 7 : Diffractogrammes RX des échantillons témoins	39
Figure III. 8 : Diffractogrammes RX des échantillons activés avec le sel à 20°C.....	40
Figure III. 9 : Diffractogrammes RX des échantillons activés avec le sel à 60°C.....	40
Figure III. 10 : Diffractogrammes des échantillons activés avec le NaOH à 20°C.....	41
Figure III. 11 : Diffractogrammes des échantillons activés avec le NaOH à 60°C.....	41
Figure III. 12 : Diffractogrammes des échantillons activés avec le gypse à 20°C.....	42
Figure III. 13 : Diffractogrammes des échantillons activés avec le gypse à 60°C.....	42
Figure III. 14 : Résistance f_{c28} de la 1 ^{ère} formulation en fonction des différents pourcentages d'activateur à 20°C.....	44
Figure III. 15 : Résistance f_{c28} de la 1 ^{ère} formulation en fonction des différents pourcentages d'activateur à 60°C.....	44
Figure III. 16 : Résistance f_{c28} la 2 ^{ème} formulation en fonction des différents pourcentages d'activateur à 20°C.....	45
Figure III. 17 : Résistance f_{c28} la 2 ^{ème} formulation en fonction des différents pourcentages d'activateur à 60°C.....	45
Figure III. 18 : Comparaison de la résistance pour chaque activateur avec le même pourcentage à 20°C	46
Figure III. 19 : comparaison de la résistance pour chaque activateur avec le même pourcentage à 60°C	46
Figure III. 20 : Comparaison de la résistance pour chaque activateur avec le même pourcentage à 20°C	46
Figure III. 21 : Comparaison de la résistance pour chaque activateur avec le même pourcentage à 60°C	46

Liste des Tableaux

Tableau II. 1 : Procédure de malaxage	22
Tableau III. 1 : Dénomination des différents échantillons	35
Tableau III. 2 : Volume de HCl ajouté pour atteindre le point d'inflexion.....	48
Tableau III. 3 : Quantité de chaux réagie et non-réagie en fonction d'activateur et son pourcentage	48

Notations et Abréviations

Abréviations et symboles	Notations et Abréviations
E/C	E au/ C imment
E/L	E au/ L iant
CO₂	Dioxyde de carbone
C-S-H	Silicate de C alcium H ydraté
C-A-H	Aluminate de C alcium H ydraté
C-H	Portlandite (hydroxyde de calcium)
Ca(OH)₂	Portlandite (hydroxyde de calcium)
CaO	Chaux vive
Na₂SO₄	Sulfate de sodium
DRX	D iffraction par R ayon X
FTIR	I nfra R ouge à T ransformée de F ourier
NaOH	Soude
NaCl	Sel
HCl	Chlorure d'hydrogène
pH	p otentiel h ydrogène

Introduction générale

Introduction Générale

Depuis le début de la construction moderne basée essentiellement sur le matériau béton, la cadence de l'industrie cimentaire a augmenté d'une façon importante, alors que la production du ciment consomme beaucoup d'énergie et produit une quantité excessive du dioxyde de carbone, la fabrication d'une tonne de ciment émis environ une tonne de gaz carbonique.

L'émission du CO_2 lors de la combustion des hydrocarbure et de la décarbonatation de carbonate de calcium (CaCO_3) contenue dans la matière première ainsi que d'autres gaz toxiques NO_x (un groupe de gaz hautement réactifs, tous contenant de l'azote et de l'oxygène dans des quantités différentes) et SO_x (des composés de soufre et d'oxygène qui comprennent les gaz d'acide sulfurique et de dioxyde de soufre) augmentent artificiellement l'effet de serre et contribuent au réchauffement climatique (augmentation de la température moyenne de la planète terre).

Le défi commun des chercheurs est de produire un ciment de qualité, à coûts réduits et ayant un faible impact environnemental.

Un moyen de réalisation de cet objectif est de s'orienter de plus en plus vers le développement de ciments avec pouzzolanes naturelles en substitution partielle du clinker. Ou même le développement de bétons avec pouzzolanes naturelles en substitution partielle du ciment.

Ces pouzzolanes doivent présenter une certaine activité chimique, appelée « activité pouzzolanique ».

Les pouzzolanes ayant une faible réaction pouzzolanique doivent être activées par plusieurs méthodes, à savoir la méthode mécanique, thermique, ou chimique. Ces méthodes améliorent la résistance mécanique et l'activité chimique de la silice et de l'alumine contenues dans ces matériaux.

Dans ce contexte, différents travaux ont été effectués par plusieurs chercheurs [1, 2, 3, 4, 5, 6], l'analyse des travaux de la littérature a permis d'aboutir au fait que plusieurs paramètres peuvent être pris en considération, tel que la composition, la texture et la forme des particules du matériau ainsi que sa pouzzolanité et la méthode d'activation adoptée.

Dans ce modeste travail, on visualise l'influence de la méthode d'activation chimique, ainsi que l'influence de type de l'activateur chimique utilisé et son dosage sur le comportement d'une pouzzolane naturelle.

L'objectif de notre projet de fin d'étude est de contribuer à l'amélioration de la réactivité d'une pouzzolane naturelle à caractère pouzzolanique moyen (ou insuffisant) en lui subissant un traitement chimique; dans ce contexte, nous menons une étude expérimentale paramétrique afin d'évaluer l'influence de quatre paramètres à savoir: le type d'activateur chimique, le dosage en activateur, la température de cure et le rapport E/L sur les propriétés des pâtes de pouzzolane-chaux.

Ce travail est organisé comme suit:

Le premier chapitre est consacré à une recherche bibliographique qui comprend des généralités sur les pouzzolanes et leurs caractéristiques ainsi que les méthodes d'activations et un résumé de quelques travaux réalisés auparavant qui traitent les quatre paramètres déjà cités.

Le deuxième chapitre c'est la partie pratique du travail, tel que la préparation des matériaux et des pâtes et les différents essais réalisés.

Les résultats et leurs interprétations sont portés dans le troisième chapitre ; consacré à l'étude expérimentale de l'interaction des quatre paramètres déjà cités et leurs influences sur le comportement des pâtes.

CHAPITRE I

Synthèse bibliographique

Introduction

Dans ce premier chapitre, nous allons parler des différents travaux réalisés dans ce contexte, les différentes méthodes d'activation pouzzolaniques, les types d'activateurs chimiques et leurs dosages.

I.1. Définition des pouzzolanes

Les pouzzolanes sont des matériaux naturels d'origine volcanique, pyroclastiques (qui signifient roches brisées par le feu), meubles, et peu denses; Ils entrent dans la catégorie des granulats ou agglomérats légers et se différencient les uns des autres par leur composition chimiques et leurs textures [7].

Les pouzzolanes sont des matériaux siliceux ou silico-alumineux, ils contiennent de 60 à 85% de silice (SiO_2) et d'alumine (Al_2O_3). En présence d'eau et de chaux, à des températures ordinaires, comme dit la norme américaine ASTM C125-07, elles vont former des silicates de calcium hydratés, semblables à ceux produits par l'hydratation du silicate tricalcique (C_3S) ($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{SiO}_2$), composé principal du ciment Portland [2].

Donc les pouzzolanes ne possèdent pas en elles-mêmes de propriétés liantes mais qui sous forme finement broyée en présence d'humidité, réagissent chimiquement avec l'hydroxyde de calcium à température ordinaire pour former des composés possédant des propriétés liantes [8].

Les pouzzolanes sont caractérisées par une réaction dite «pouzzolanique ». Cela signifie qu'elles peuvent réagir fortement ou faiblement en présence d'eau avec l'hydroxyde de calcium (portlandite) en le transformant en silicate de calcium et aluminat de calcium hydratés qui contribuent à l'amélioration de la résistance mécanique et l'étanchéité du matériau cimentaire.

I.2. Réaction pouzzolanique

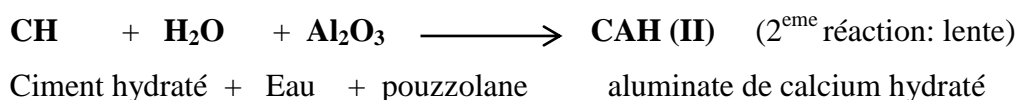
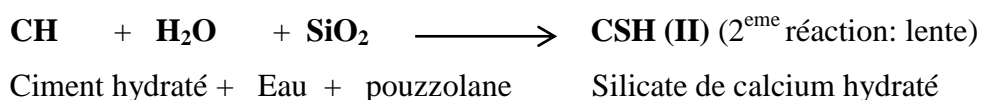
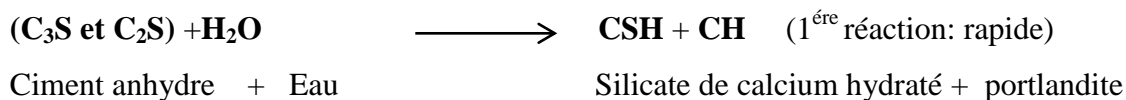
La réaction pouzzolanique est une réaction chimique entre la portlandite (Ca(OH)_2) produite lors de l'hydratation du ciment et la silice (SiO_2) ou l'alumine (Al_2O_3) de la pouzzolane, ce qui permet de réduire la teneur en Ca(OH)_2 et d'augmenter la résistance mécanique du mélange.

En même temps que l'on mélange le clinker Portland et la pouzzolane, une petite réaction immédiate se produit et libère les ions de calcium et d'aluminium dans la solution. Par la

suite, la pouzzolane réagit avec les hydroxydes alcalins puis avec l'hydroxyde de calcium libéré par le clinker Portland pour former alors les C-S-H et C-A-H [1]

I.2.1. Mécanisme de la réaction pouzzolanique

Les mécanismes de la réaction pouzzolanique sont très divers car il existe plusieurs types de pouzzolanes avec des formes et des compositions différentes, mais d'une manière simplifiée cette réaction qui est une réaction chimique se déroule comme suite [1]:



Le silicate de calcium hydraté (CSH) et l'aluminat de calcium hydraté (CAH) sont des produits insolubles possédant des propriétés liantes [9]. Ils jouent un rôle dans l'augmentation de la résistance mécanique et l'imperméabilité des matériaux en remplissant les vides et les pores qui contiennent ce dernier, cela par la transformation de la portlandite (CH) en forme de gros cristaux en C-S-H et C-A-H cristallisé [10],[11].

I.2.2. Facteurs influençant la réaction pouzzolanique

D'une manière générale, les paramètres influençant les réactions pouzzolaniques sont la nature des phases actives et leurs proportions [12]:

- la teneur en silice et en alumine, le pourcentage de ces derniers variés d'une pouzzolane à une autre, cette variation influe directement sur la réaction pouzzolanique ;
- le rapport chaux/pouzzolane dans le mélange, les quantités de chaux et de pouzzolane peuvent aussi être variées d'un mélange à un autre pour obtenir un rapport optimal qui donne de meilleur résultat ;
- la finesse de la pouzzolane : cela favorise leur effet physico-chimique tel que les tailles de grains plus fines ou des surfaces spécifiques plus élevées de ces pouzzolanes donnent une activité pouzzolanique plus élevée ;

- le rapport E/C du mélange : la quantité d'eau influe certainement sur la réaction pouzzolanique, la présence d'une grande quantité d'eau interrompt cette réaction, la même chose se produit lors de manque d'eau dans le mélange ;
- la température de cure : celle-ci peut accélérer ou retarder la réaction pouzzolanique, une température très élevée ou très diminuée influe négativement sur cette réaction, cependant une température optimale l'améliore ;
- la durée de cure : les résultats obtenus varient dans le temps et la durée de cure influe sur la réaction pouzzolanique à court et long terme.

I.3. Evaluation de la pouzzolanicité des matériaux

Avant d'utiliser un matériau qu'on considère pouzzolanique, on doit d'abord étudier sa pouzzolanicité.

La pouzzolanicité, ou effet pouzzolanique, se définit comme la capacité des matériaux, à température ambiante et en présence d'eau, à fixer l'hydroxyde de calcium (portlandite ou chaux éteinte) pour donner des composés stables possédant les propriétés hydrauliques du ciment, ces matériaux peuvent être naturels, comme c'est le cas des pouzzolanes, ou artificiels (comme les cendres volantes et la fumée de silice) [7].

Tandis que la réaction pouzzolanique consomme de l'hydroxyde de calcium, les méthodes chimiques généralement utilisées pour évaluer l'activité pouzzolanique d'un matériau consistent à déterminer la quantité de chaux fixée par ce matériau après un certain temps, ou à déterminer le taux de silice ou d'alumines activés et solubilisés par un traitement approprié.

Un certain nombre de méthodes d'essais a été développé pour évaluer l'activité pouzzolanique, ces méthodes sont soit directes soit indirectes. Les méthodes d'essai direct sont basées sur la consommation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ durant le processus de la réaction pouzzolanique, en utilisant les techniques de diffraction des rayons X (DRX) et de l'analyse thermogravimétrique (ATG), ainsi que le titrage chimique. Les essais chimiques englobent l'essai de Frattini, l'essai de chaux saturée et le test Chapelle. Les tests indirects impliquent la mesure des propriétés physiques liées à des réactions pouzzolaniques tels que résistance à la compression, conductivité électrique ou dégagement de chaleur par calorimétrie à conduction [1].

I.3.1.Essai de chaux saturée

Le test de chaux saturée est basé sur la détermination, par analyse chimique, du taux des ions calcium Ca^{2+} de la portlandite consommée par le matériau de pouzzolane. La consommation des ions de calcium dans le mélange ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ -pouzzolane) montre la réaction entre la chaux et la silice ou l'alumine réactive de cette pouzzolane et témoigne donc la pouzzolanité du matériau [13].

Le protocole opératoire de cet essai est décrit comme suit:

On pèse à 0,01 g près, 2 g de chaux hydratée et on l'introduit dans un erlen de 1000 ml avec environ 100 ml d'eau. Après agitation jusqu'à la dissolution complète de la chaux, on met la solution dans un ballon jaugé de 1 litre et on complète le volume avec de l'eau jusqu'à 1000 ml. On prélève 75 ml de la solution d'hydroxyde de calcium et on l'introduit avec 1 g du matériau à tester dans une bouteille en polyéthylène bien scellée. La bouteille est mise dans une étuve à 40°C pendant 2,7 et 28 jours, échéances pour effectuer le test.

A chaque échéance on retire la bouteille de l'étuve et on filtre la solution immédiatement sous vide dans une fiole à vide. Cette opération doit être effectuée en moins de 30 secondes pour éviter l'absorption du dioxyde de carbone ambiant et la baisse sensible de température de la solution. On ferme immédiatement la fiole à vide, de manière hermétique, et on laisse refroidir le filtrat à température ambiante. La fiole à vide est secouée pour homogénéiser le filtrat et, au moyen de la pipette, on prélève 15 ml de la solution pour l'introduire dans un bécher de 250 ml.

Après ajuster le pH à $(12,5 \pm 0,2)$ avec une solution tampon d'hydroxyde de sodium, on ajoute une pincée de l'indicateur Noir d'Eriochrome T (Net). Enfin, on titre la solution, jusqu'à ce que la coloration vire du rose au bleu, et qu'une goutte supplémentaire n'augmente plus l'intensité de la coloration bleue. Le résultat obtenu est la concentration des ions calcium de la chaux non fixés sur le matériau pouzzolanique.

I.3.2.Essai Fratini

Le test Frattini [14] exige qu'un mélange ciment composé renfermant entre 6 et 55% de pouzzolane, consomme la chaux ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) produite lors de l'hydratation du ciment mis dans une solution liquide, de sorte qu'après 8 ou 15 jours, la solution n'est pas saturée en chaux. Le test Frattini est considéré comme positif pour les additions pouzzolaniques naturelles ou

artificielles, lorsque la concentration en hydroxyde de calcium dans la solution est inférieure à l'isotherme de sa solubilité théorique, dans ce cas le matériau est jugé comme pouzzolanique. L'essai de Frattini [15,16] a été réalisé sur 5 différents types de pouzzolanes, en substituant 20% du ciment CEM-I, les résultats ont indiqué que pour les cendres volantes, la fumée de silice et le métakaolin montrent l'activité pouzzolanique, tandis que le sable et la boue d'épuration sont inactifs.

I.3.3.Essai Chapelle

Le teste se base sur la mesure de la quantité fixé d'hydroxyde de calcium sur les matériaux pouzzolaniques ceci permet de définir leur activité pouzzolanique. La chaux non-réagie est ensuite mesurée et le résultat s'exprime en mg de Ca(OH)_2 fixé par la pouzzolane ou par la concentration de Ca^{2+} libre dans la solution[1].

Il existe deux versions d'essai chapelle :

- Le 1^{er} consiste à utiliser : 1g de pouzzolane est mis à réagir avec 1g de chaux dans 200 ml d'eau.
- Le 2^{ème} consiste à utiliser : 1g de pouzzolane est mis à réagir avec 2g de chaux dans 250ml d'eau.

Dans notre recherche nous avons utilisé la version primaire de l'essai son mode opératoire est expliqué dans le chapitre II.

I.4.Méthode d'activation pouzzolanique :

Certains matériaux pouzzolanique possèdent une réactivité pouzzolanique insuffisante et ont besoin d'être traité par différentes méthodes pour qu'il puisse présenter une activité pouzzolanique suffisante, et ils conduisent à améliorer les caractéristiques physiques et chimiques de ciment.

I.4.1. Activation mécanique :

L'activation mécanique consiste à augmenter la finesse (surface spécifique) des matériaux par broyage. Le broyage a pour but de réduire les éléments en une poudre suffisamment fine afin de rendre la matière plus réactive (plus la surface spécifique est élevée, plus la réactivité chimique est importante) [17].

La pulvérisation forte des grains permet de détruire la structure de la surface des minéraux en créant ainsi des valences électriques libres qui conduisent facilement aux réactions physicochimiques du matériau et donc à une activité pouzzolanique dans notre cas. Cela conduit à accélérer le temps de prise et améliorer la résistance mécanique à la compression [18].

Ce traitement possède de nombreux avantages, nous citons principalement [1]:

- Un avantage fonctionnel qui concerne l'amélioration des propriétés mécaniques et la durabilité du matériau de ciment, ainsi que la diminution de la chaleur d'hydratation dégagée du ciment, ce qui diminue la fissuration d'origine thermique.
- Un avantage écologique qui concerne la diminution de l'émission de CO₂ par l'industrie cimentière et économiques car le montant d'activation mécanique n'est pas élevé.

I.4.2. Activation thermique :

Il existe deux façons d'activation thermique, la calcination et la cure à haute température.

I.4.2.1. La calcination :

C'est la cuisson matériau à des températures élevées, cette calcination est utilisée généralement pour le traitement des argiles, des zéolithes et même pour les matériaux organiques (grignons d'olives...), afin d'obtenir un matériau qui possède une activité pouzzolanique.

La réaction pouzzolanique n'est observable que sur des matériaux qui comportent des phases minérales dans lesquelles la silice et l'alumine sont partiellement mobilisables. L'activité pouzzolanique des argiles calcinées ou amorphes et des cendres volantes essentiellement vitreuses est particulièrement liée à cette particularité. Seules la silice et l'alumine des phases vitreuses sont effectivement réactives [19].

Les matériaux volcaniques tels que les pouzzolanes ne nécessitent pas généralement de calcination car ces derniers sont produits par la fusion des roches à des hautes températures à l'intérieur du volcan ce qui forme le magma, qui est ensuite évacué à l'extérieur après l'explosion du volcan, donc ces matériaux sont naturellement calcinés. Mais ces derniers peuvent nécessiter un traitement pour améliorer sa pouzzolanité.

I.4.2.2. La cure à hautes températures:

Cette technique consiste à augmenter la température de cure de séchage en utilisant pour cela une étuve ou une bâche en polyane ou en plastique.

Selon Diop M.B [6], Au-dessous de 40°C les résistances à la compression obtenues sont faibles car la réaction pouzzolanique s'est déroulée partiellement. Pour que celle-ci soit complète, il faut que la température de cure de séchage soit supérieure ou égale à 40 °C.

Caijun S et Robert L Day [3] ont constaté que la diminution de la température de durcissement de 50°C à 23°C a ralenti le débit de la réaction pouzzolanique au cours des 3 premiers jours, mais a entraîné une augmentation du taux de réaction après, cependant, la quantité de Ca(OH)_2 consommée pendant 28 jours à 23°C était toujours inférieure à celle de 50°C.

Une augmentation de la température de durcissement de 50°C à 65°C accélérât la vitesse de la réaction pouzzolanique au cours du premier jour, mais ralentissait la vitesse de réaction après celle-ci et entraînait un plus faible pourcentage de Ca(OH)_2 consommé. Il semble que la réaction accélérée de la pouzzolane au cours des premiers stades à haute température retarde les réactions pouzzolaniques.

Donc l'élévation de la température conduit à une accélération des réactions chimiques ce qui donne un gain de résistance à la compression.

I.4.3. Activation chimique :

L'activation chimique est l'addition de substances chimiques sous forme de solutions liquides ou sous forme de poudre à un matériau riche en silice et/ou en alumine en vue de le rendre pouzzolanique. Ce traitement permet de détruire ou activer la structure des minéraux par des réactions chimiques entre ces derniers et l'activateur additionné [1].

D'après Caijun S et Robert L.D [3], les activateurs chimiques peuvent être ajoutés pendant le broyage de la pouzzolane naturelle ou pendant le mélange du béton contenant une pouzzolane, de sorte que l'exigence d'équipement supplémentaire est minimale contrairement à l'activation mécanique et thermique qui nécessite plus d'équipements et d'énergie.

Bien que l'ajout d'activateur (s) chimique (s) augmente les coûts totaux du matériau, le coût diminue donc l'activation chimique est la méthode la plus efficace et la plus réalisable pour l'activation des pouzzolanes naturelles.

I.4.3.1. Activation par les alcalins

C'est en utilisant des matériaux à pH élevé comme la soude (NaOH) ou la potasse (KOH). Ces solutions hautement alcalines sont utilisées pour dissoudre les ions de silicium et d'aluminium dans les matériaux de source et former la pâte de géopolymère avec trois étapes dans le processus comprenant: la dissolution de tout composé pouzzolanique, l'orientation partielle des précurseurs mobiles et la ré-précipitation des particules de la phase solide initiale.

Martinez-Ramirez et Palomo [20] ont défini l'activation alcaline comme un processus chimique où la structure amorphe est transformée en une structure squelettique qui présente des propriétés cimentaires.

Un gel polymérique à composition variable est formé dans les milieux de forte alcalinité. Le gel est produit lorsque la solution d'alcalinité élevée réagit avec les matériaux de départ. Le comportement principal des produits formés dans ces conditions est d'avoir des propriétés mécaniques à la première période d'hydratation.

Selon Palomo et ces collègues [21], comme le métakaolin est activé dans des milieux de haute alcalinité en présence de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, il produira de l'aluminosilicate de sodium qui a une structure morphique avec des caractéristiques similaires au gel géopolymérique.

Le produit formé est similaire au produit obtenu une fois que le métakaolin est activé en l'absence de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et il s'est avéré que le produit secondaire qui est également connu sous le nom de C-S-H est formé. Soumettre le métakaolin à l'activation alcaline est un moyen de produire des matériaux cimentaires à haute résistance.

I.4.3.2. activation par les sulfates

En utilisant des matériaux riches en acide sulfurique donc riches en soufre, tel que le sulfate de calcium (gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et le sulfate de sodium (Na_2SO_4). Dans l'activation sulfatique, le sulfate de calcium agit comme un véritable réactif puisqu'il se combine avec les éléments de la pouzzolane solubilisé par l'eau et donne naissance au tri-sulfoaluminate de calcium.

L'ettringite (un composé de sulfate de calcium et d'aluminium hydraté) ne mobilise qu'une partie seulement de l'alumine : il se forme également de l'hydroxyde d'aluminium et du silicate de calcium hydraté.

L'introduction d'un activateur sulfatique accélère la réduction de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dans le système cimentaire des cendres volants au début de l'étape d'hydratation [22].

Shi et Day [23] ont utilisé diverses doses de CaSO_4 comme activateur pour étudier son effet sur le développement de la résistance des pâtes de ciment de chaux-pouzzolane. Ils ont constaté que la résistance mécanique était la plus élevée avec l'ajout de 6% de CaSO_4 .

Bien qu'à des âges ultérieurs d'hydratation, la résistance des pâtes augmente avec une addition de 6% de CaSO_4 , cependant, son effet est plus faible que les pâtes activées avec l'addition de 4% de CaCl_2 .

L'ettringite formée au début de l'hydratation dans les pâtes de cendres volantes et de ciment est augmentée avec l'ajout de Na_2SO_4 et de K_2SO_4 puisque les ions SO_4^{2-} vont réagir avec l'aluminate tricalcique, C_3A . Après 7 jours d'hydratation, l'ettringite est principalement formée et convertie plus tard en monosulfates, en C_4AH_{13} et en C_2ASH_8 .

Cela montre que la production d'ettringite est influencée par l'ajout de Na_2SO_4 et de K_2SO_4 , ce qui contribue au développement précoce de la résistance des mortiers composés de cendres volantes et de ciment. D'après les diagrammes DRX, il a été observé qu'un petit pic d'ettringite a été observé quand aucun activateur n'a été ajouté aux pâtes de cendres volantes.

Pour les pâtes de cendres volantes en présence d'activateurs chimiques, un pic a été observé au début de l'hydratation (jusqu'à 7 jours) résultant de la formation d'ettringites. Ces produits d'hydratation ont été créés par la réaction entre les ions SO_3^{2-} qui proviennent des activateurs et des aluminates.

I.4.3.3. activation par les sels minéraux

C'est matériaux ont un effet sur la réaction pouzzolanique, parmi les sels généralement utilisés, on distingue le chlorure de sodium (NaCl) et le chlorure de calcium (CaCl_2).

Le pourcentage de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ayant réagi à la présence de cet activateur augmente avec le temps. Ils ont donc montré un effet d'accélération très significatif jusqu'à ou le $\text{Ca}(\text{OH})_2$ serait totalement consommé après plusieurs jours d'hydratation [3].

Shi et Day [23] ont étudié le développement de la résistance des pâtes de ciment contenant certaines quantités de NaCl. Ils ont constaté que lorsque du NaCl a été ajouté au système, il ne contribuait pas au développement de la résistance des pâtes avec une addition allant jusqu'à 5% et à 180 jours d'hydratation.

Shi C [22] a également étudié l'influence de l'addition de NaCl de 0 à 5% sur le développement de la résistance des pâtes (de gypse et de chaux). Ils ont également constaté que l'ajout d'un activateur de NaCl avait un effet insignifiant sur le développement de la résistance des pâtes. Une observation similaire a été obtenue lorsque des pâtes constituées de mélanges de pouzzolanes et de chaux naturelle ont été testées par les mêmes chercheurs (Shi et Day) [23].

Selon Abdullah A [24], Lorsque la solution de CaCl_2 a été ajoutée dans le mélange chaux-pouzzolane, le $\text{Ca}(\text{OH})_2$ résultant se dissout et réduit l'alcalinité de la solution. Une réduction de l'environnement alcalin montre l'effet négatif lorsque le processus de dissolution de la pouzzolane a tendance à être retardé.

L'addition de CaCl_2 conduit à une plus grande teneur en Ca^{2+} mais la quantité d'espèces de monosilicate et d'aluminium dissoutes est beaucoup plus faible dans la solution de pâtes activées que dans la pâte témoin. Cela entraîne la formation de $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Sel de Friedel) très rapidement, ce qui rend notre matériau sensible aux attaques chimique externe.

I.5. Effet du dosage d'activateur sur l'activité pouzzolanique

Des recherches ont été effectués [5] montrent que le pourcentage optimal en activateur diffère selon le type de silicate d'alumine utilisé qui défère d'un matériau à un autre et le type de solution d'activation, la diminution où l'augmentation excessive de ce pourcentage présente un effet négatif sur la réaction pouzzolanique.

Selon Shi C et L.Day R [25] l'activateur chimique peut jouer le rôle d'accélérateur ou de retardateur de durcissement du ciment composé, ce qui est lié à son pouvoir d'activation pouzzolanique de matériau composant le ciment. Ceci dépend de la composition chimique de matériau pouzzolanique et de la nature et le pourcentage de l'activateur utilisé.

L'addition de petite quantité de Na_2SO_4 et CaCl_2 peut améliorer la réactivité pouzzolanique des cendres volantes en augmentant la résistance mécanique.

Ces activateurs ont une influence prédominante sur la résistance au jeune âge, mais à long terme leur influence change selon leurs pourcentages et la nature des cendres volantes utilisées. En générale, la résistance mécanique augmente avec l'augmentation de la quantité de l'activateur ajouté dans le mélange [25].

Les analyses par diffraction des rayons X (DRX) ont montré que l'addition de Na_2SO_4 forme d'avantage l'ettringite (un composé de sulfate de calcium et d'aluminium hydraté), par contre CaCl_2 conduit à la formation d'une solution solide de chloro-aluminate calcique hydraté [25].

D'autre part, des recherches [26] montrent qu'avec des concentrations d'activateur plus faibles (c'est-à-dire inférieures à 5 M KOH), il y a une dissolution significativement plus faible de la pouzzolane naturelle, ce qui donne un polymère ayant une force de liaison inférieure donc la réaction pouzzolanique n'est pas complète.

Cependant, la viscosité plus élevée de la solution d'hydroxyde alcalin à une concentration supérieure à 7,5 M signifie que les pâtes géo-polymères résultantes nécessitent un temps plus long et/ou une température plus élevée pour que l'excès d'eau s'évapore du système avant de former un géo-polymère monolithique.

Le résultat de recherche de Xu H et Van Deventer JSJ [27] montrent qu'il y'a un rapport entre la concentration d'activateur et la température de cure pour une activation parfaite de la pouzzolane, tel que l'augmentation de dosage et de température de cure permet d'accélérer la réaction et assure sa continuation à long terme au lieu de s'arrêter après quelques jours [24].

I.6. Effet des activateurs chimiques sur la résistance mécanique

D'après les séries de recherches publiées sur l'activation des pouzzolanes naturelles et les cendres volantes [28,29]. Les chercheurs ont constaté que Na_2SO_4 et CaCl_2 sont les activateurs les plus efficaces qui permettent d'améliorer la réactivité pouzzolanique et conduisent à l'augmentation de la résistance du ciment composé.

D'après Qian et ses collaborateurs [30] l'addition de Na_2SO_4 au mélange ciment-cendres volantes améliore sa résistance à la compression à court et à long terme. Les essais effectués sur différents types de ciments ont confirmé l'effet positif de l'activation chimique au jeune âge (3 à 7 jours).

Le broyage poussé des cendres volantes peut également améliorer la résistance mécanique du ciment composé, mais cela est peu significatif devant le traitement chimique avec Na_2SO_4 . La combinaison des deux traitements de cendres volantes, par broyage et avec l'addition de Na_2SO_4 , donne des résistances à la compression au ciment composé plus grandes que l'utilisation de chacun des traitements séparément. En outre, l'addition de Na_2SO_4 aux laitiers des hauts fourneaux donne des résistances à la compression au ciment composé beaucoup plus grandes que celles des ciments à cendres volantes activées [30].

L'ajout de phosphogypse (gypse non naturel, issu du traitement industriel des minerais calciques fluorophosphatés, pour la fabrication de l'acide phosphorique et des engrais phosphatés) au mélange ne provoque ni la création de minéraux nouveaux, ni un changement de texture des briques. Cependant, l'observation des photographies effectuées au microscope électronique à balayage (MEB) montre la présence de mousses de silicate de calcium hydraté (CSH) bien visibles.

On peut en déduire que les cristaux observés à l'oeil nu sont constitués de silicates de calcium hydratés et d'hydroxyde de calcium. L'ettringite et le monosulfo-aluminate pourraient être présents lorsque le sulfate de calcium (phosphogypse) s'ajoute aux réactifs [3], cette texture bien organisée donne une résistance mécanique élevée.

Les géopolymères synthétisés montrent une augmentation importante de la résistance à la compression lors de la première semaine de durcissement. Ils présentent la plus faible résistance aux tests réalisés à température ambiante. Le temps de durcissement des essais à température ambiante favorise la résistance dans le géopolymère exactement comme cela se manifeste dans les valeurs pour les essais effectués pendant 90 jours [31]. Donc l'activation alcaline augmente la résistance mécanique, cette augmentation se manifeste encore à des températures de cure supérieures à 40°C .

Mingyu Huet [32], ont utilisés la zéolithe naturelle pour synthétiser un géopolymère à caractère liant. Cette zéolithe a été mélangée avec les cendres volantes dans une solution basique composée de NaOH et de CaO , utilisés comme activateurs. Selon les résultats obtenus, la concentration de la solution de NaOH et la teneur en CaO jouent un rôle important dans le développement de la résistance mécanique du matériau.

L'utilisation de zéolithe comme additif, améliore fortement la résistance mécanique du géopolymère à base des cendres volantes qui montre une grande résistance mécanique et une meilleure résistance aux sulfates.

Conclusion

On conclut ce chapitre en indiquant qu'il existe plusieurs méthodes d'activations d'une pouzzolane (mécanique, thermique et chimique), ainsi que plusieurs activateurs chimiques pour améliorer la réaction pouzzolanique en variant le dosage obtenir son optimal.

CHAPITRE II

Matériaux et méthodes

Introduction

La caractérisation des matériaux est indispensable pour toute recherche ou étude d'investigation, parce que chacune de ces caractéristiques a une influence importante sur les résultats d'étude.

Nous allons découvrir dans ce chapitre, les matériaux utilisés et leurs caractéristiques, ainsi que les essais effectués sur nos matériaux.

II.1. Matériaux utilisés

- La pouzzolane :** Nous avons utilisé une pouzzolane qui est un tuf riche en mordenite. La mordenite de formule chimique $(\text{CaNa}_2\text{K}_2)\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ appartient à la famille des zéolithes minérales (naturelles), c'est l'une des six zéolithes les plus abondantes. Sa structure moléculaire est une structure contenant des chaînes de cycles à cinq chaînons de tétraèdres de silicate et d'aluminate liés (quatre atomes d'oxygène disposés aux points d'une pyramide triangulaire autour d'un atome central de silicium ou d'aluminium). Son rapport élevé entre les atomes de silicium et d'aluminium le rend plus résistant aux attaques acides que la plupart des autres zéolithes.

La composition minéralogique de la pouzzolane est donnée dans le diffractogramme suivant (Figure II.1):

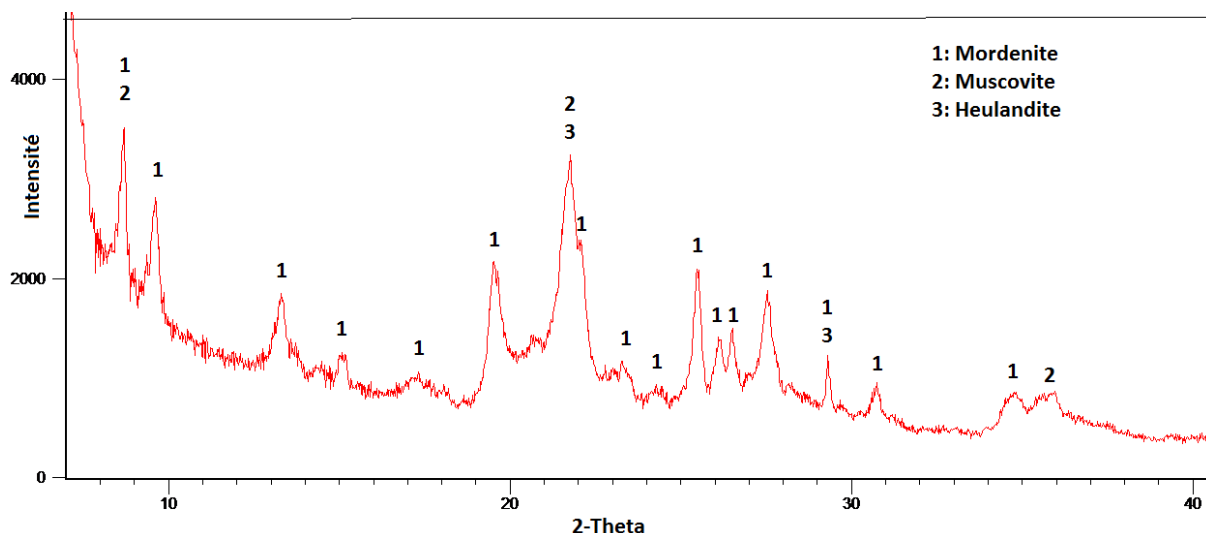


Figure II. 1 : Diffractogramme Rayon X de la pouzzolane

Le diffractogramme indique la domination de la mordenite dans le matériau avec la présence de muscovite et heulandite, ces composantes appartiennent à la famille des zéolithes qui sont considérés comme pouzzolane.

Le spectre infrarouge de notre pouzzolane est présenté ci-dessous (Figure II.2):

Ce spectre infrarouge montre qu'entre 3655 cm^{-1} et 3408 cm^{-1} ces vibrations indiquent la présence de liaisons de Si-OH et OH, aux piques 1638 cm^{-1} correspond à la liaison H-O-H, les piques 1047 cm^{-1} , 430 cm^{-1} correspondent à la liaison Si-O, 797 cm^{-1} correspond à la liaison Si-O-Al cm^{-1} , 716 cm^{-1} et 519 cm^{-1} correspondent à la liaison Al-O. Toutes les liaisons signaler précédemment correspondent à la mordenite.

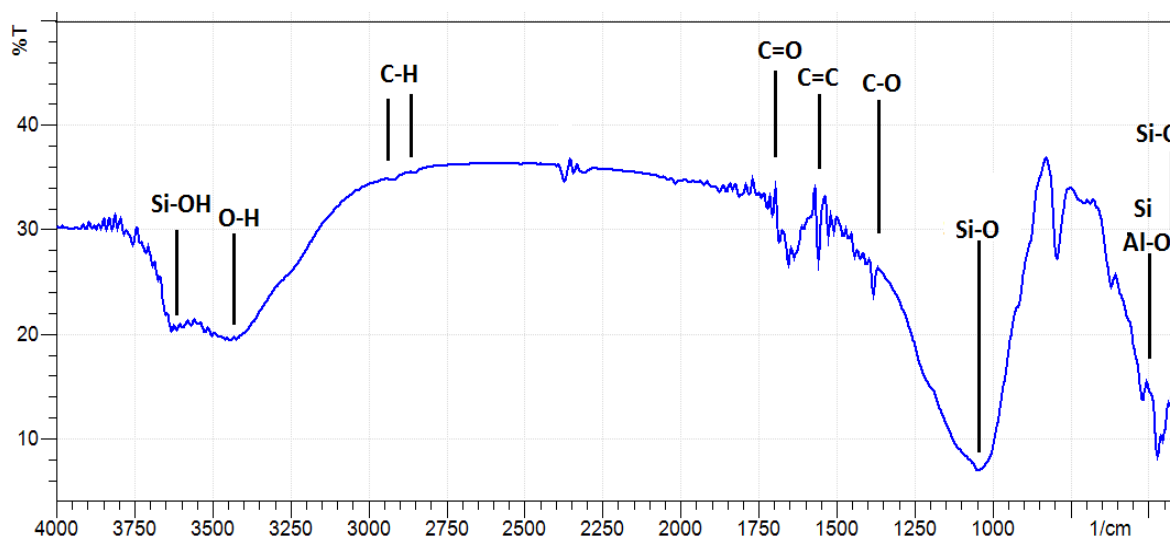


Figure II. 2: Spectre infrarouge de notre pouzzolane

- **La chaux éteinte:** Elle est obtenue après la réaction complète de la chaux vive avec de l'eau. Elle est appelée chaux aérienne ou chaux hydraulique selon sa capacité à faire prise sous eau, soit son hydraulicité. Cette base, hydroxyde caustique peu corrosif, très peu soluble dans l'eau, est constituée d'hydroxyde de calcium (Ca(OH)_2) nommée (portlandite) à plus de 98% .

La composition minéralogique de la chaux est donnée dans le diffractogramme suivant (Figure II.3) :

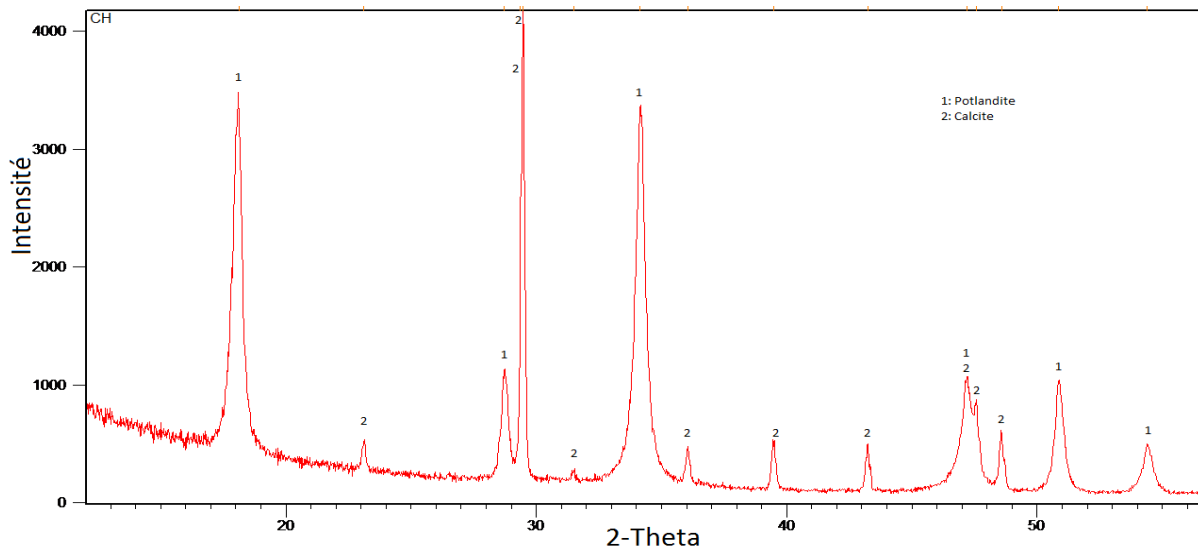


Figure II. 3: Deffractogramme Rayon X de la chaux

D'après le diffractogramme on aperçoit la domination de la portlandite, avec la présence de quelques piques de calcite obtenue par la réaction de la potlandite avec la chaux.

Le spectre infrarouge de notre chaux est présenté ci-dessous (Figure II.4) :

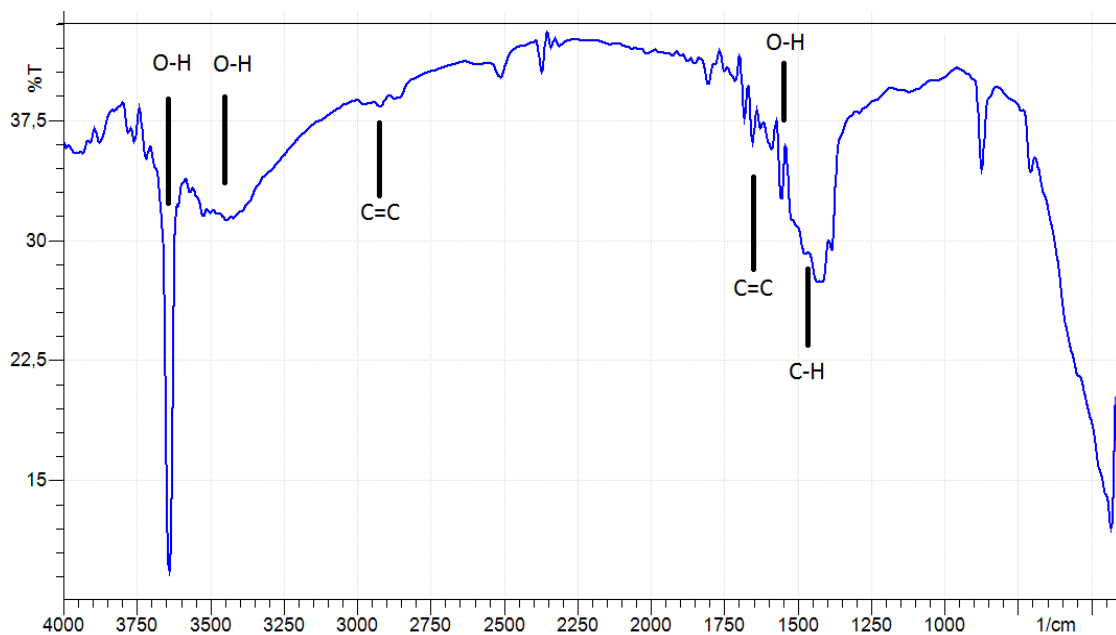


Figure II.4: Spectre infrarouge de la chaux

Les liaisons de O-H et C-H indique la présence de la portlandite, les liaisons C=O indiquent la présence de la calcite.

- **La soude** : C'est une base forte de 99.99% d'hydroxyde de sodium (NaOH).
- **Le gypse** : Est une espèce minérale composée de sulfate déshydraté de calcium de formule $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
- **Le sel**: Contiens plus de 95% de chlorure de sodium, sa formule est NaCl.

II.1.1. Provenance de la pouzzolane:

Le gisement de Tuf est situé sur le territoire de la commune de Tinebdar, daïra de Sidi Aich, wilaya de Bejaia. Il est localisé sur la rive ouest d'oued Remila, au nord de la route nationale RN 26 reliant EL Kseur à sidi Aich. Le matériau repose sur des argiles actuellement exploitées par la briqueterie locale. La coupe lithologique du gisement est comme suit :

- De 0 à 0,50 m : Terre végétale et limons ;
- De 0,50 à 3 m : Tufs altérés de couleur gris blanchâtre à jaunâtre ;
- Au-delà de 3 m : Tufs volcaniques compacts et homogènes, de couleur blanche à légèrement verdâtre.

II.1.2. Préparation de la pouzzolane :

- Après extraction de la pouzzolane, nous l'avons concassé manuellement à l'aide d'un marteau pour obtenir un matériau ayant un diamètre réduit (figure II.5).



Figure II.5 : La pouzzolane extraite et concassée manuellement.

- il est ensuite conservé à l'étuve à 50°C pendant 24h pour éliminer toute trace d'humidité (figure II.6).



Figure II. 6: Etuve utilisée pour sécher la pouzzolane

- Le matériau a été broyé avec un broyeur électrique (figure II.7).



Figure II. 7 : Broyeur électrique utilisé

- Le broyage a été suivi d'un tamisage sous un tamis de 63 μ m (figure II.8) ; le matériau étant prêt à être utilisé, a été conservé dans des petits sachets bien fermés pour éviter l'apport d'humidité et le risque de contamination.



Figure II. 8: Tamis 63 micro

II.2. Mesure de consistance normalisée

II.2.1. Objectif de l'essai

Selon la norme NF EN 196-3, la consistance de la pâte caractérise sa plus ou moins grande fluidité. L'objectif est de définir une telle consistance dite consistance normalisée ce qui nous donnera donc une pâte avec une quantité d'eau suffisante pour l'hydratation des liants.

II.2.2. Principe de l'essai :

La consistance est évaluée en mesurant l'enfoncement dans la pâte, d'une sonde (tige cylindrique) de 1cm de diamètre sous l'effet d'une charge constante. L'enfoncement est d'autant plus important que la consistance est plus fluide.

La consistance évaluée de cette manière sera appelée consistance VICAT.

II.2.3. Équipement nécessaire

- Un malaxeur.
- Un appareil de VICAT.
- Une balance permettant de peser à 1 g près.
- Une Chronomètre précis à 1 s près.

II.2.4. Conduite de l'essai

Nous avons préparé 150g de pouzzolane + 150g de chaux et 150g d'eau distillée, donc un rapport E/L=0.5 (rapport de départ), on verse l'eau dans la cuve du malaxeur contenant le mélange (pouzzolane+chaux) et on malaxe comme suit (tableau II.1) :

Tableau II. 1 : Procédure de malaxage

Opération	Introduction du mélange	Introduction de l'eau	Mettre en marche	Raclage de la cuve	Mettre en marche
Durée des opérations		5 à 10 s	90 s	15 s	90 s
Etat du malaxeur	Arrête		Vitesse lente	Arrête	Vitesse lente

Quatre minutes après le début du malaxage, la sonde est amenée à la surface supérieure de l'échantillon (moule tronconique) et on relâche sans élan. La sonde alors s'enfonce dans la pâte. Lorsqu'elle est immobilisée (ou après 30 s d'attente), on mesure la distance **d** séparant l'extrémité de la sonde et de la plaque de base.

Cette distance (d) caractérise la consistance de la pâte étudiée et doit être compris entre 3 et 7 mm

Après plusieurs rapports E/L essayés on a déduit que le rapport **E/L=0.6** ayant donné une valeur d= 6mm satisfait la condition de la consistance normalisée.

II.3. Activation chimique de la pouzzolane

Dans le but d'améliorer la pouzzolanité (activité pouzzolanique) de la pouzzolane étudiée, nous avons choisie, parmi les différentes méthodes d'activation, la technique de traitement chimique. Pour activer chimiquement notre pouzzolane nous avons utilisé trois produits : la soude (NaOH), le gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et le sel (NaCl) (figure II.9).

**Figure II. 9** : Différents activateurs utilisés sous forme de poudre

Nous avons choisis trois pourcentages différents pour chaque activateur soient 2%, 6% et 10%, ce qui nous permet de comparer les matériaux d'activation ainsi que le pourcentage optimale, sachant que l'excès ou le manques de cet activateur dans la pâte peut conduire à des résultats défavorable. Nous avons ajouté ces matériaux à notre pouzzolane sous forme de

solution après les avoir agités avec de l'eau distillée, utilisée comme eau de gâchage, jusqu'à la dissolution totale.

II.4. Préparation et conservation des pâtes :

II.4.1. Préparation des pâtes

II.4.1.1. Quantité de matériaux

❖ Echantillon témoin :

Nous avons préparé 350g de pouzzolane+350g de chaux + 420g d'eau distillé. E/L = 0.6

❖ Première formulation :

Nous avons fixé la quantité de pouzzolane et de chaux avec 50% de chaque soit 350g de pouzzolane et 350g de chaux.

Les paramètres variables dans cette formulation sont :

- L'activateur chimique : NaOH (soude), $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (gypse), NaCl (sel).
- Le pourcentage d'activateur chimique : 2% (8.4g), 6% (25.2g), 10% (42g).
- La quantité d'eau : 411.6g d'eau pour 2% d'activateur chimique, 394.8g d'eau pour 6% et 378g d'eau pour 10%. Dans cette formulation, le rapport E/L étant de 0.59, 0.57, et 0.55 pour 2%, 6% et 10% d'activateur chimique respectivement.

❖ Deuxième formulation :

Nous avons fixé la quantité de pouzzolane et de chaux avec 50% de chaque soit 350g de pouzzolane et 350g de chaux.

Nous avons aussi fixé cette fois la quantité d'eau distillée à 420g soit un rapport E/L constant égale à 0,6.

Les paramètres variables dans cette formulation sont :

- L'activateur chimique : NaOH, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gypse), NaCl.
- Le pourcentage d'activateur chimique : 2% (8.4g), 6% (25.2g), 10% (42g).

II.4.1.2. Procédures de malaxage

On mélange à sec la pouzzolane + la chaux jusqu'à homogénéisation, puis on introduit la quantité d'eau graduellement pendant 5 à 10 s. La procédure de malaxage est similaire à celle adoptée dans la préparation de la pâte de consistance normalisée.

II.4.2. Conservation des pâtes

- Après préparation et malaxage des pâtes, nous avons pris des moules prismatiques $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ bien nettoyés lavés et huilés.
- Nous avons ensuite rempli les moules en 3 couches en les secouant pour éviter les vides, avoir un échantillon homogène et bien mis en place.
- Après avoir rempli les moules, nous avons arasé à l'aide d'une règle la partie supérieure de moule, ensuite nous avons devisé chaque un en 4 cubes de $4 \times 4 \times 4 \text{ cm}^3$ (figure II.10).



Figure II. 10 : Moule prismatique rempli de pâte, devisé par quatre.

- A l'aide du papier transparent nous avons couvert les moules pour éviter l'évaporation de l'eau (figure II.11).



Figure II. 11 : Moules couverts avec du papier transparent

- Après une conservation pendant 48 heures à une température ambiante, nous avons démolé les moules en faisant attention à la fragilité des échantillons.

- Les échantillons sont ensuite couverts avec du papier transparent et conservés à deux températures, ceux de 20°C gardés au laboratoire à l'air ambiant, ceux de 60°C sont gardés à l'étuve (figure II.12).



Figure II. 12 : Echantillons de $4 \times 4 \times 4 \text{ cm}^3$ couverts avec du papier transparent

II.5. Résistance mécanique à la compression

La norme NF EN 196-1 décrit d'une manière détaillée le mode opératoire concernant cet essai, nos échantillons de diamètres $4 \times 4 \times 4 \text{ cm}^3$ sont testés à l'âge de 28 jours.

L'écrasement des échantillons est fait avec une presse de compression à béton dotée d'un mécanisme spéciale (bâti) pour les mortiers comme l'indique la figure ci-dessous.



Figure II. 13 : Presse de compression à béton avec mécanisme spéciale pour échantillons cubiques $4 \times 4 \times 4 \text{ cm}^3$.

Les échantillons sont rompus en compression où F_c est la charge de rupture. La contrainte de rupture vaudra donc :

$$R_c = \frac{F_c}{b^2}$$

Cette contrainte est appelée résistance à la compression, si F_c est exprimée en newton, cette résistance sera exprimée en méga pascals :

$$R_c(MPa) = \frac{F_c(N)}{1600}$$

La résistance de liant à l'âge considéré est la moyenne de trois résultats obtenus pour chaque échantillon.

II.6. Contrôle de l'activité pouzzolanique par l'essai chapelle

Le but de cet essai est de contrôler la réaction pozzolanique en déduisant la quantité de Ca(OH)_2 non réagit avec la pouzzolane.

II.6.1. Matériels nécessaires

Pour effectuer cet essai on a besoin de :

- Dix (10) bouteilles en polyéthylène qui résiste à une température de 120°C.
- Une balance à haute précision ($e=0.001\text{g}$).
- Un fourneau.
- Un récipient.

II.6.2. Mode opératoire

II.6.2.1. Préparation de la solution

- On remplit les bouteilles avec 200g d'eau distillé.
- On pèse 1g de pouzzolane et 1g de chaux.
- On pèse aussi les activateurs selon les pourcentages 2%, 6% et 10% par rapport à la quantité d'eau distillé (200g), soit 4g, 12g, 20g de chaque activateur (figure II.14).



Figure II. 14 : Ensembles des échantillons préparés avec différents pourcentages

- On agite la chaux dans la bouteille rempli d'eau jusqu'à la dissolution totale ensuite on rajoute la pouzzolane suivie de l'activateur et on agite encore une fois pour obtenir une solution homogène.
- On mit la bouteille dans un bain marie et on laisse bouillir pendant 16h, en rajoutant l'eau bouilli au récipient de bain marie à chaque fois que son niveau diminue (figure II.15).



Figure II. 15: Bouteille de solution dans un bain marine

II.6.2.2. Filtration et titration du produit

- Après ébullition pendant 16h, les solutions sont filtrées à l'aide d'une pompe aspiratoire et des filtres (figure II.16).
- Puis en récupère la solution filtrée pour faire la titration.

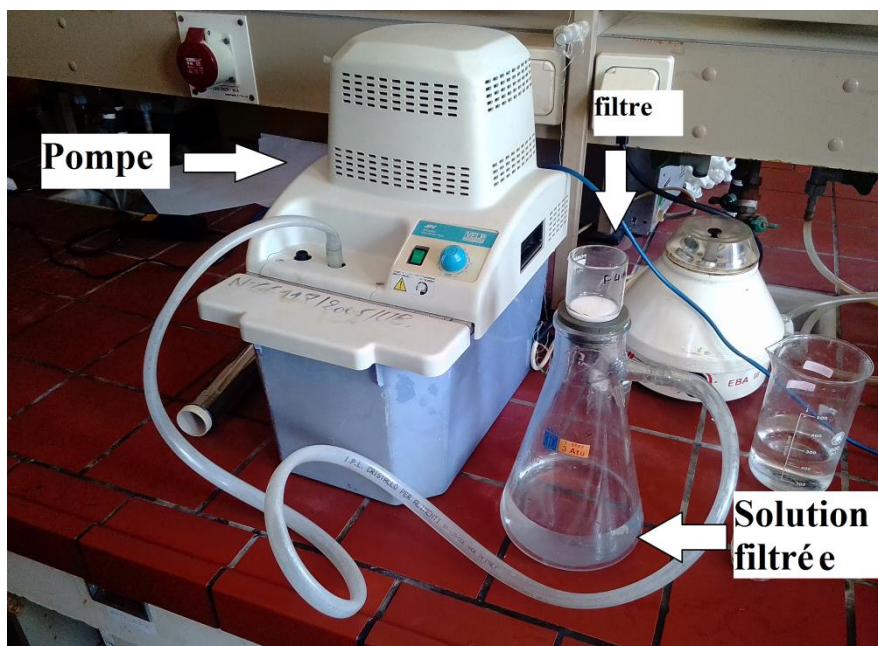


Figure II. 16: Système de filtration avec une pompe aspiratoire

- Après avoir confirmé que notre solution est basique à l'aide du papier pH, on utilise quelques gouttes d'un indicateur colorant qui est le phénophtaléine pour nous permettre de contrôler la titration, la solution basique prend la couleur rose à la présence de cet indicateur (figure II.17).

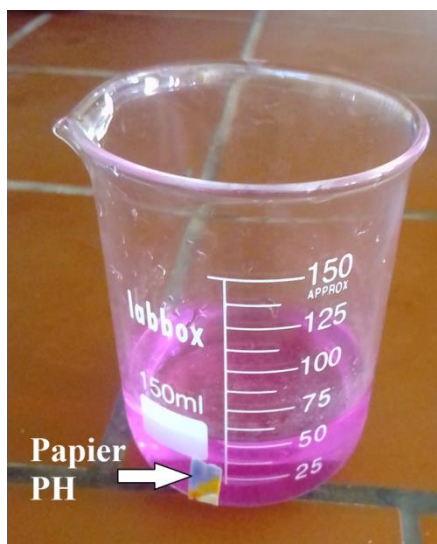


Figure II. 17: Solution basique + indicateur colorant

- On verse goutte à goutte une solution de HCl de concentration 1N préparée auparavant à partir d'une solution HCl mère de concentration 12N avec la formule suivante :
 $C_1V_1 = C_2V_2$; en agitant à chaque fois la solution dans le bicher.

- On poursuit cette opération jusqu'à ce que la solution de couleur rose devienne transparente (figure II.18), cette phase d'équilibre s'appelle point d'inflexion, on lit le volume de HCl (1N) versé dans 250ml de solution filtrée. La concentration en chaux de la solution titrée est ensuite déduite de la formule $C_1V_1 = C_2V_2$.

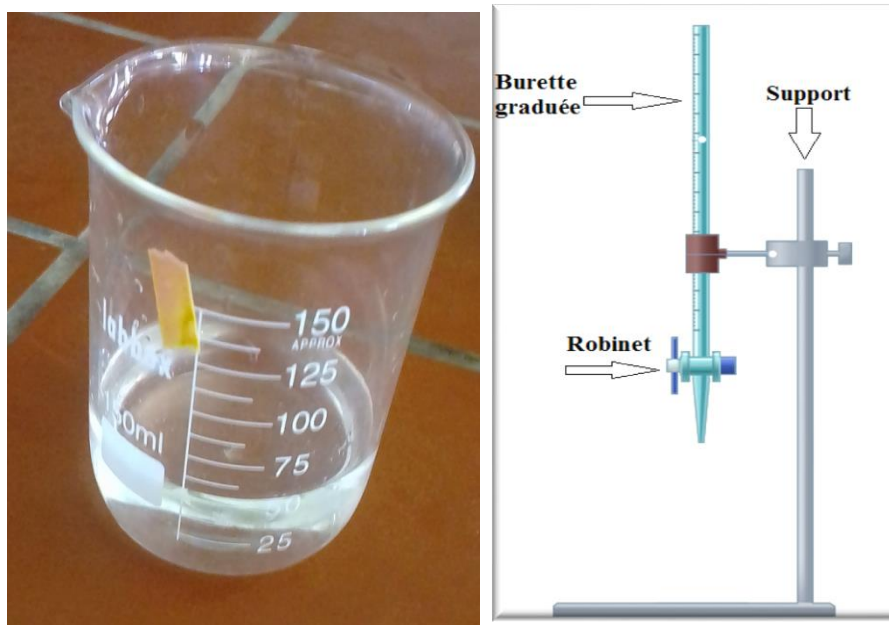


Figure II. 18: Solution titré de couleur transparente

- On calcule ensuite la quantité de Ca(OH)_2 dans la solution à l'aide des résultats obtenues comme suit :

$$\text{On a : } C = \frac{1 \text{ mol/l} + V(\text{HCl})\text{ml}}{V \text{ de solution}}$$

$$\text{Et : } C = \frac{\text{masse de Ca(OH)}_2}{\text{Masse molaire de Ca(OH)}_2} \times \frac{1}{\text{Volume de solution}}$$

$$\text{Donc : } m = C \times M \times V$$

Avec : C : la concentration de Ca(OH)_2 dans la solution.

m : la masse de Ca(OH)_2 non réagi dans la solution.

M : la masse molaire de Ca(OH)_2 égale à 74.093g/mol.

V : volume de la solution titrée, on a pris 50ml.

II.7. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (XRD, abréviation de l'anglais « *X-ray diffraction* ») est une puissante technique sans effets destructeurs destinée à caractériser les matériaux cristallins. Elle donne des informations sur les structures, les phases, les orientations privilégiées du cristal (texture) et d'autres paramètres structuraux comme la taille moyenne du grain, la cristallinité, la tension et les défauts des cristaux.

Les pics de diffraction des rayons X sont produits par interférence constructive d'un faisceau monochromatique de rayons X diffusé à des angles spécifiques de chaque jeu de plans réticulaires compris dans un échantillon.

Les intensités des pics sont déterminées par la distribution des atomes à l'intérieur du réseau. Par conséquent, le schéma de diffraction des rayons X est l'empreinte digitale du dispositif atomique périodique dans un matériau donné.

Une recherche dans la base de données standard de Centre International de Données de diffraction (ICDD) des schémas de diffraction des rayons X permet de faire une identification rapide de phase dans une grande quantité d'échantillons cristallins.

Les analyses ont été menées sur un appareil de marque PANalytical X'Pert Pro au laboratoire de génie de procédé de notre université (figure II.19).



Figure II. 19 : Appareil de DRX de l'université de Bejaia

II.7.1. Domaine d'utilisation

Les objets et matériaux étudiés au laboratoire par diffraction des rayons X sont principalement des matériaux environnementaux (sols, sédiments, roches, matières en suspension). Les applications concernent:

- La minéralogie déterminative : identification des phases cristallisées ;

- L'identification des argiles (phyllo-silicates) ;
- Le suivi des transformations cristallochimiques lors de réactions (par exemple séchage ou hydratation).

II.7.2. Interaction des rayons X-matière

Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes. Ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence: ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh.

La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angström), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction des rayons X.

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées «pics de diffraction», peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg: $2d \sin \theta = n \lambda$ avec :

- d =distance inter réticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques;
- θ = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur);
- n = ordre de réflexion (nombre entier);

Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller $\{hkl\}$, on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices.

II.7.3. Méthode d'analyse

On prépare l'échantillon sous la forme d'une poudre broyée avec un mortier et pilon de marque Controls (figure II.20).



Figure II. 20 : Mortier et pilon

Ensuite on aplatit cette poudre dans une coupelle pour former une pastille, On envoie donc des rayons X sur cette pastille, et un détecteur fait le tour de l'échantillon pour mesurer l'intensité des rayons X selon la direction. Pour des raisons pratiques, on fait tourner l'échantillon en même temps, ou éventuellement on fait tourner le tube produisant les rayons X (figure II.21).



Figure II. 21 : le système rotatif projecteur des rayons X

II.8. Analyse par spectrométrie infrarouge (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique utilisée pour obtenir le spectre d'absorption, d'émission, la photoconductivité ou la diffusion Raman dans l'infrarouge d'un échantillon solide, liquide ou gazeux.

Un spectromètre IRTF permet de collecter simultanément les données spectrales sur un spectre large. Ceci lui confère un avantage significatif sur les spectromètres à dispersion qui

ne peuvent mesurer l'intensité que dans une gamme réduite de longueurs d'onde à un instant donné.

Un faisceau est produit à partir d'une source de lumière à large bande, contenant l'ensemble du spectre des longueurs d'onde à mesurer, chaque longueur d'onde se trouve périodiquement bloquée ou transmise par l'interféromètre, par interférences. Différentes longueurs d'onde sont ainsi modulées à des vitesses différentes, de sorte que, à chaque instant, le faisceau sortant de l'interféromètre possède un spectre différent.

Un traitement par ordinateur est nécessaire pour convertir les données brutes en données directement exploitables (lumière absorbée en fonction de la longueur d'onde).

II.8.1. Matériel

Les échantillons sont analysés par spectrométrie infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF) en mode transmission avec un spectromètre de marque IRAffinity-1 shimadzu (figure II.22).



Figure II. 22 : Appareil d'IRTF de l'université de Bejaia

II.8.2. Méthode d'analyse

Les matériaux et les échantillons récupérés après l'écrasement sont broyés à une granulométrie de 80 μ m.

Les poudres sont mélangées avec du KBr (bromure de potassium) et analysées en pastilles préparées comme suit :

On pèse 80mg de KBr mélangé avec 2mg de la poudre qu'on souhaite testé (figure II.19) ensuite on broie les deux ensemble, puis on forme des pastilles avec des moules spéciales

sous une pression exercée par une presse manuelle et une pompe aspiratoire qui degage l'aire de ces moules (figure II.23).



Figure II. 23 : KBr + poudre a testé pesés avec une balance de 0.0001g pré



Figure II. 24 : Système moule + presse pour former une pastille

CHAPITRE III

Résultats et discussions

Introduction

Dans ce dernier chapitre, nous allons présenter et discuter les résultats obtenus à partir des essais réalisés, et les exploiter pour déterminer l'influence de nos activateurs et leurs dosages ainsi la température et le rapport E/L.

III.1. dénomination des échantillons utilisés

Afin d'éviter le chevauchement des résultats et pouvoir les interpoler d'une manière organisée, on adopte la même abréviation pour les échantillons en indiquant la formulation, le type d'activateur, son pourcentage et la température de cure comme le montre le tableau ci-dessous :

Tableau III. 1 : Dénomination des différents échantillons

Activateur	Pourcentage (%)	A 20 C°		A 60 C°	
		1 ^{ère} formulation	2 ^{ème} formulation	1 ^{ère} formulation	2 ^{ème} formulation
Témoin	0	Témoin 20		Témoin 60	
NaCl	2	2 S 20 - 1	2 S 20 - 2	2 S 60 - 1	2 S 60 - 2
	6	6 S 20 - 1	6 S 20 - 2	6 S 60 - 1	6 S 60 - 2
	10	10 S 20 - 1	10 S 20 - 2	10 S 60 - 1	10 S 60 - 2
Gypse	2	2 G 20 - 1	2 G 20 - 2	2 G 60 - 1	2 G 60 - 2
	6	6 G 20 - 1	6 G 20 - 2	6 G 60 - 1	6 G 60 - 2
	10	10 G 20 - 1	10 G 20 - 2	10 G 60 - 1	10 G 60 - 2
NaOH	2	2 N 20 - 1	2 N 20 - 2	2 N 60 - 1	2 N 60 - 2
	6	6 N 20 - 1	6 N 20 - 2	6 N 60 - 1	6 N 60 - 2
	10	10 N 20 - 1	10 N 20 - 2	10 N 60 - 1	10 N 60 - 2

III.2. Analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IFTR)

III.2.1. Spectres infrarouge obtenues

Les spectres infrarouges des échantillons traités par les différents activateurs chimiques conservés dans une l'air ambiant à 20C° sont représentés dans les figures III.1 – III.3.

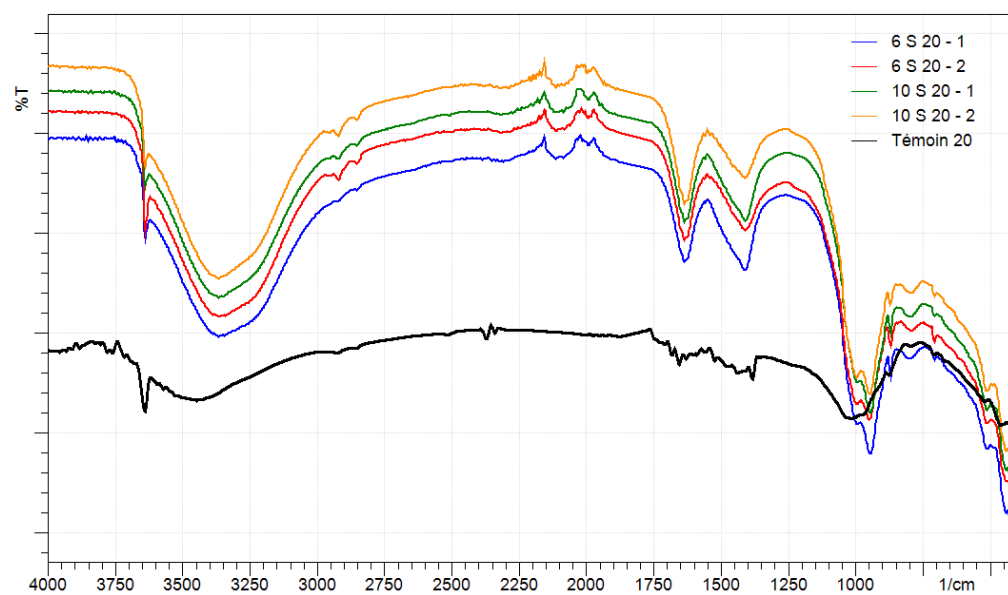


Figure III. 1 : Spectres infrarouge des échantillons activés avec le sel à 20°C

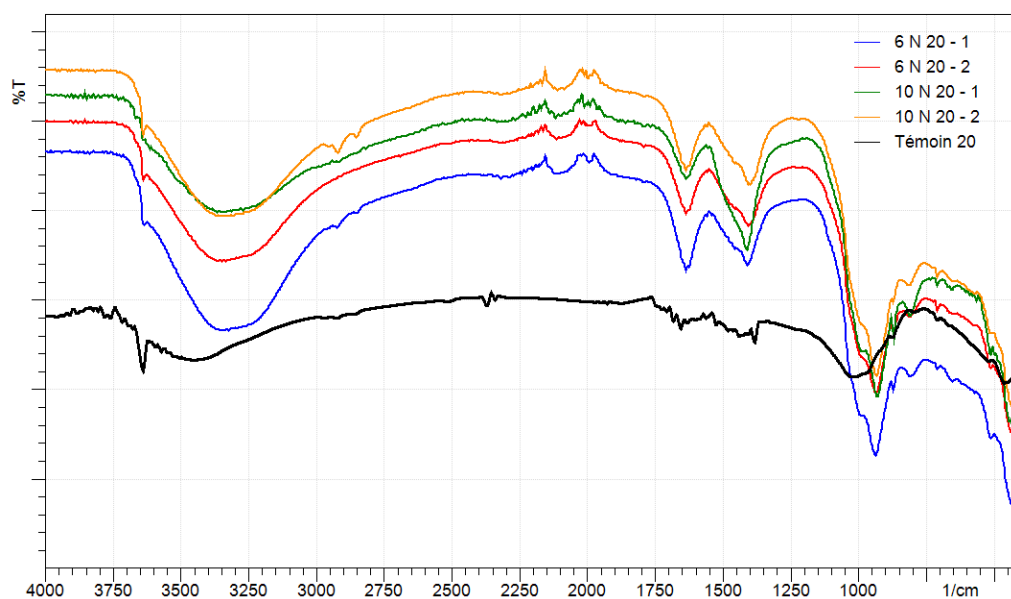


Figure III. 2 : Spectres infrarouge des échantillons activés avec le NaOH à 20°C

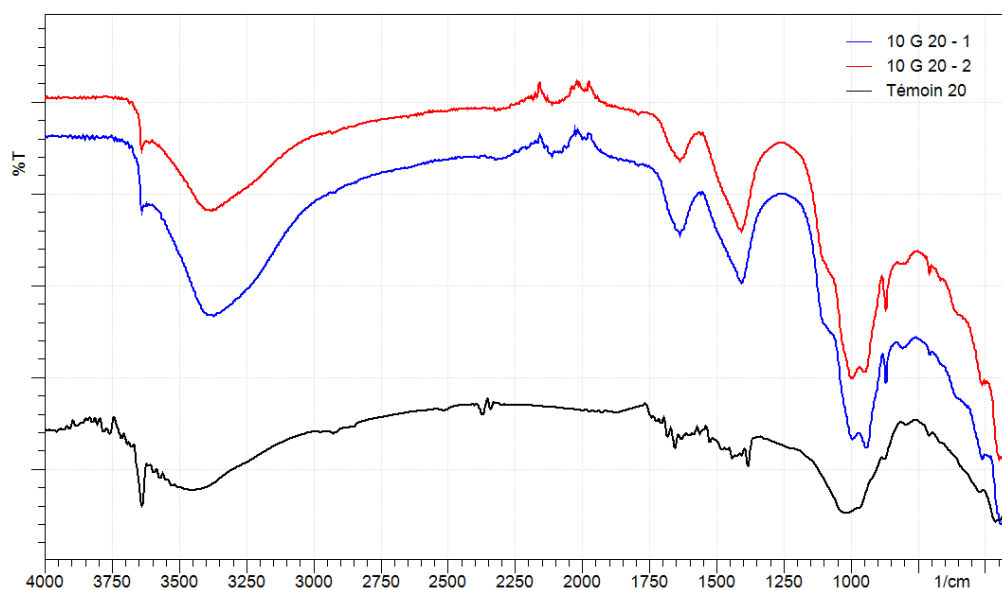


Figure III. 3 : Spectres infrarouge des échantillons activés avec le gypse à 20°C

Les spectres infrarouges des échantillons traités par les différents activateurs chimiques conservés dans une étuve réglée à 60C° sont représentés dans les figures III.4 – III.5

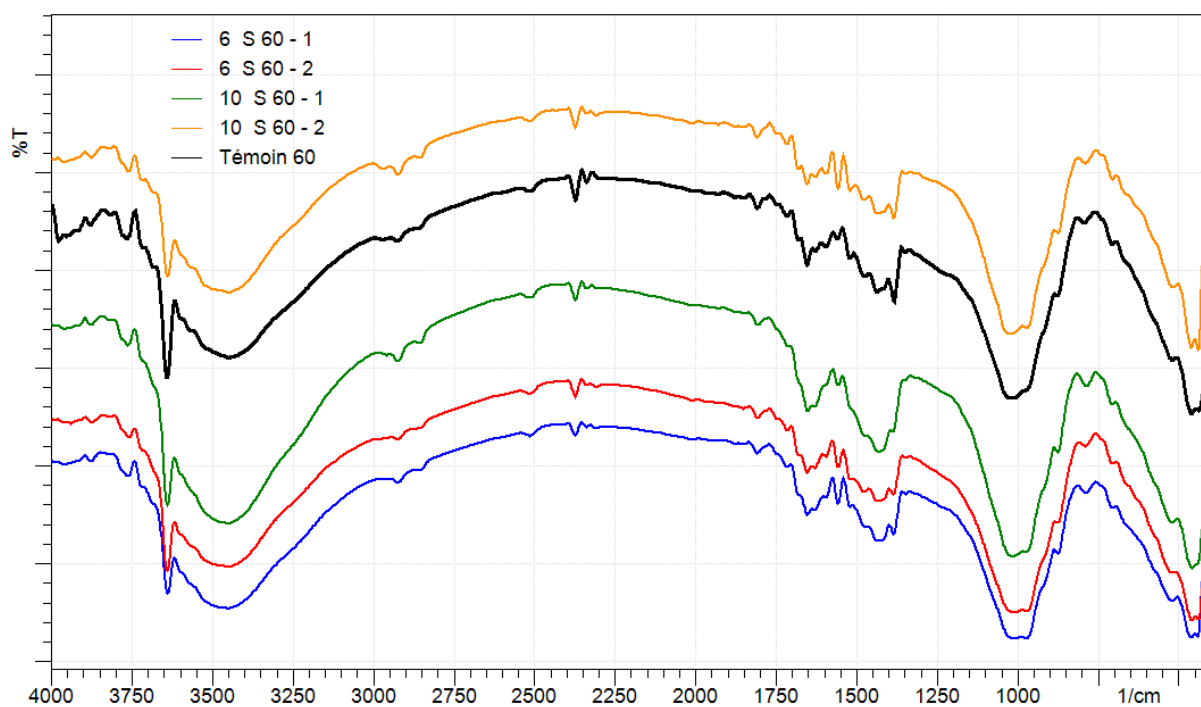


Figure III. 4 : Spectres infrarouge des échantillons activés avec le sel à 60°C

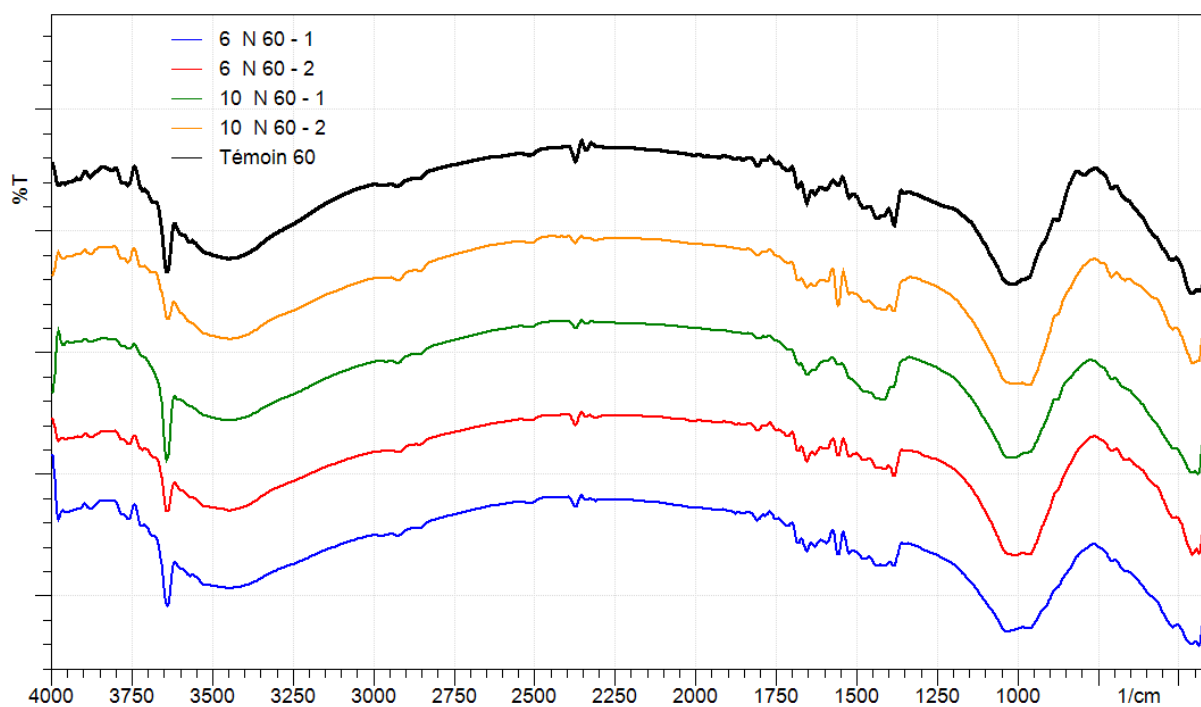


Figure III. 5 : Spectres infrarouge des échantillons activés avec le NaOH à 60°C

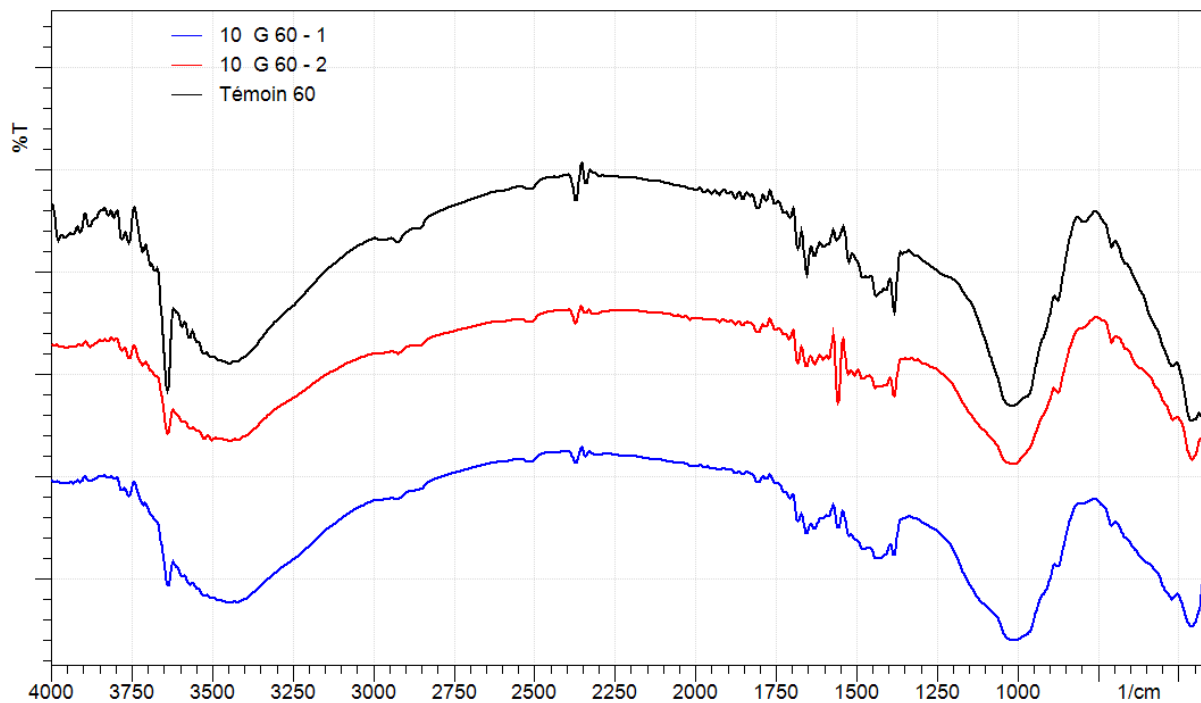


Figure III. 6 : Spectres infrarouge des échantillons activés avec le gypse à 60°C

III.2.2. Interprétation des résultats

- Le spectre de Témoin 20 et Témoin 60 montre la présence d'hydroxyde de calcium marquée par la vibration O-H à 3642 cm^{-1} , ainsi que les pics 1477 cm^{-1} et 1383 cm^{-1} indiquent la présence de C-H, ceci est dû à la saturation de milieu avec la chaux, cette dernière n'a pas réagi totalement.

Les pics à 3447 cm^{-1} , 3410 cm^{-1} , 1636 cm^{-1} , 1484 cm^{-1} et 447 cm^{-1} , indiquent la formation des silicates de calcium hydratés (C-S-H) résultant de la réaction de la portlandite avec la pouzzolane (réaction pouzzolanique).

Un triplé à 1420 cm^{-1} , 876 cm^{-1} et 712 cm^{-1} caractérise les vibrations d'élongation de la liaison C-O, aussi des harmoniques à 2974 cm^{-1} , 2874 cm^{-1} , 2515 cm^{-1} et 1773 cm^{-1} qui indiquent la présence du carbonate de calcium (CaCO_3), dû à la réaction de la portlandite avec le CO_2 lors de malaxage (carbonatation de la portlandite).

- Les mêmes remarques précédentes sont observées pour le restant des spectres de différentes formulations de pâtes (différents activateurs et différents dosages pour les deux températures de conservation).

III.3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

III.3.1. Diffractogrammes RX obtenus

Le diffractogramme RX des échantillons témoins conservés dans l'air ambiant (20°C) et dans une étuve régulée à 60°C sont représentés dans la figure III.7.

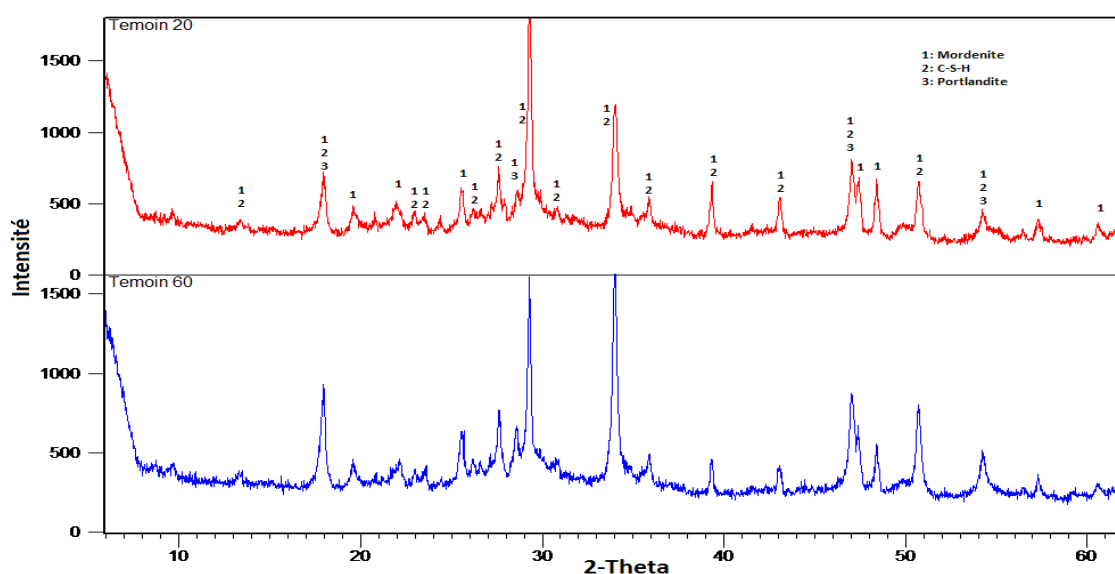


Figure III. 7 : Diffractogrammes RX des échantillons témoins

Les diffractogrammes RX des échantillons traités par le NaCl conservés dans l'air ambiant (20°C) et dans une étuve régulée à 60°C sont représentés dans les figures III.8- III.9.

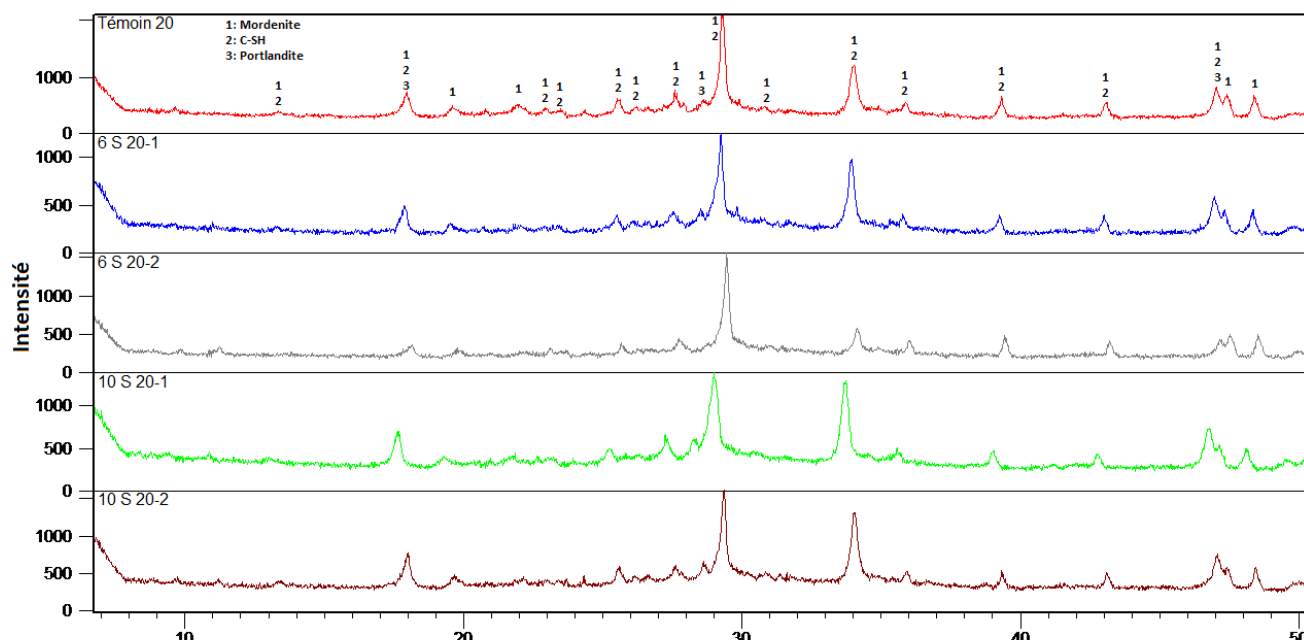


Figure III. 8 : Diffractogrammes RX des échantillons activés avec le sel à 20°C

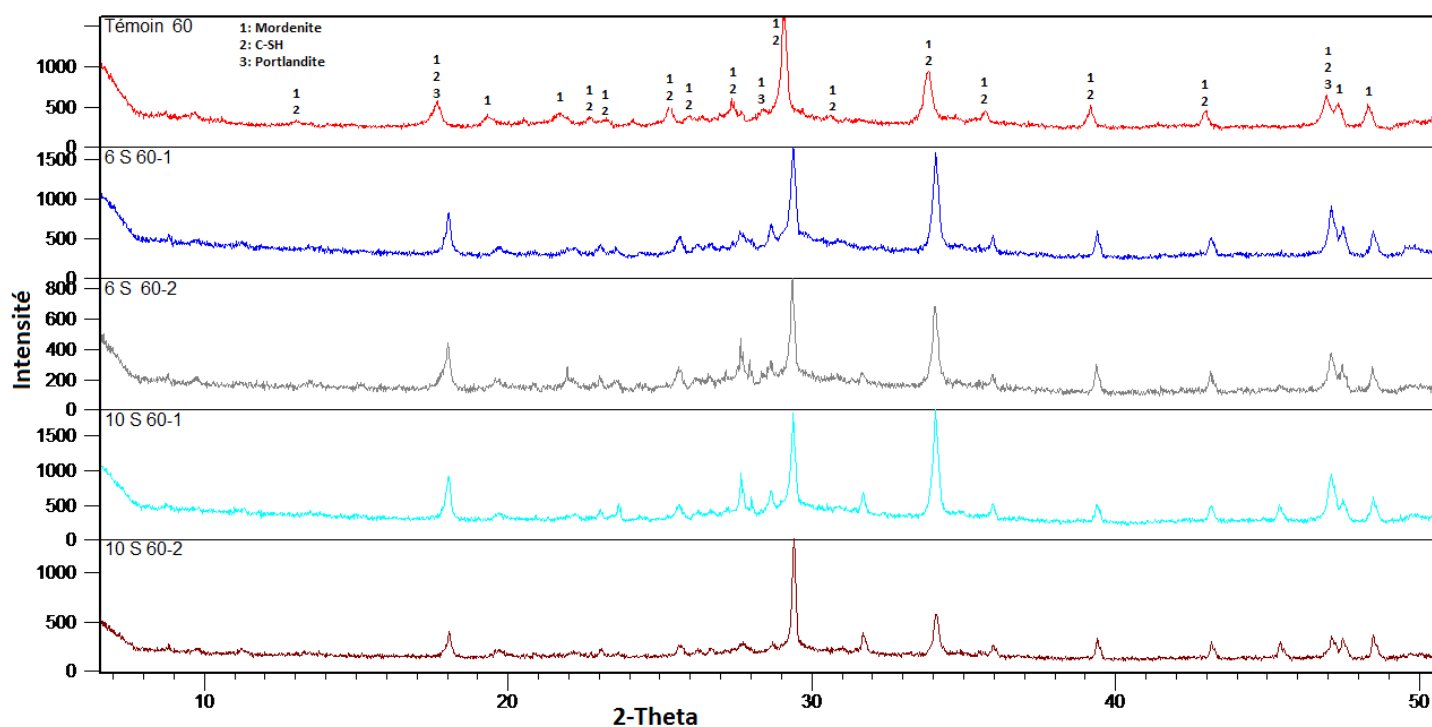


Figure III. 9 : Diffractogrammes RX des échantillons activés avec le sel à 60°C

Les diffractogrammes RX des échantillons traités par le NaOH conservés dans l'air ambiant (20°C) et dans une étuve régulée à 60°C sont représentés dans les figures III.10- III.11.

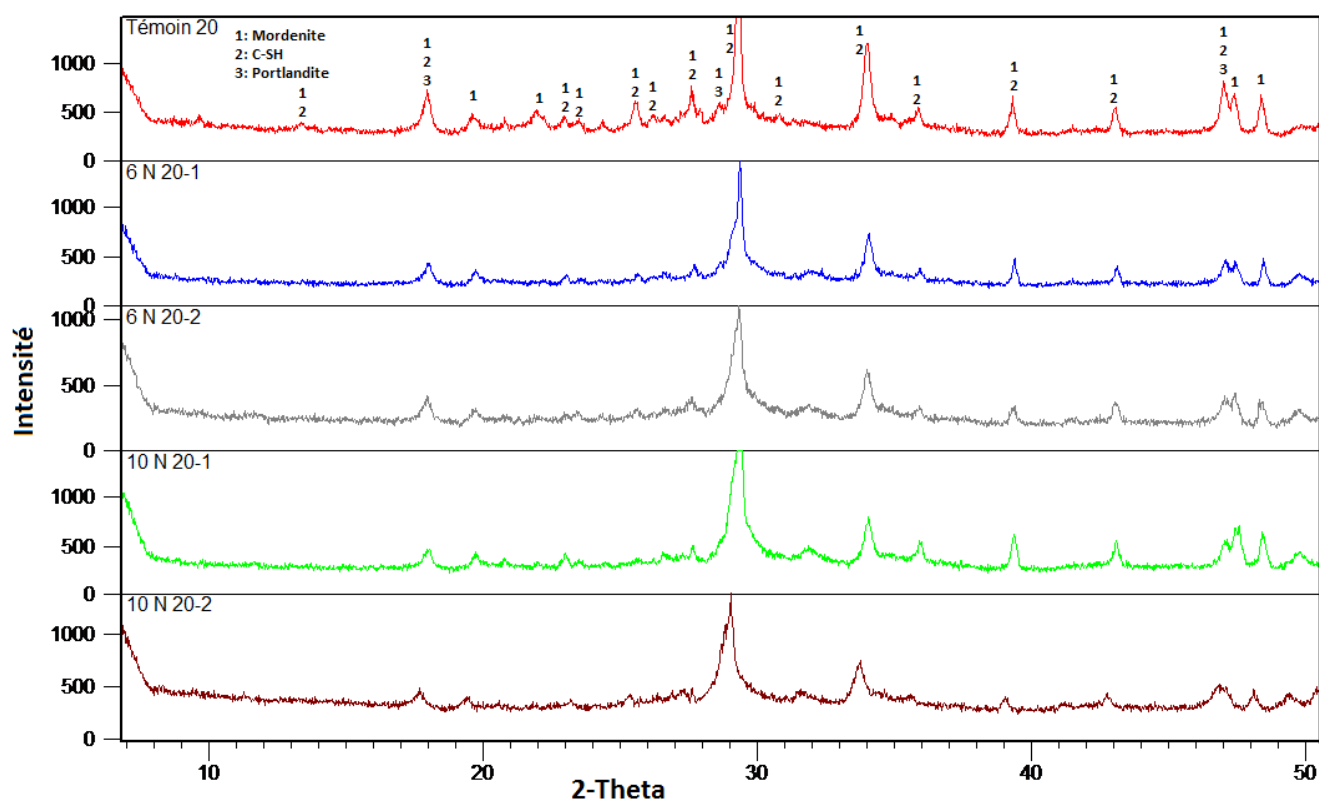


Figure III. 10 : Diffractogrammes des échantillons activés avec le NaOH à 20°C

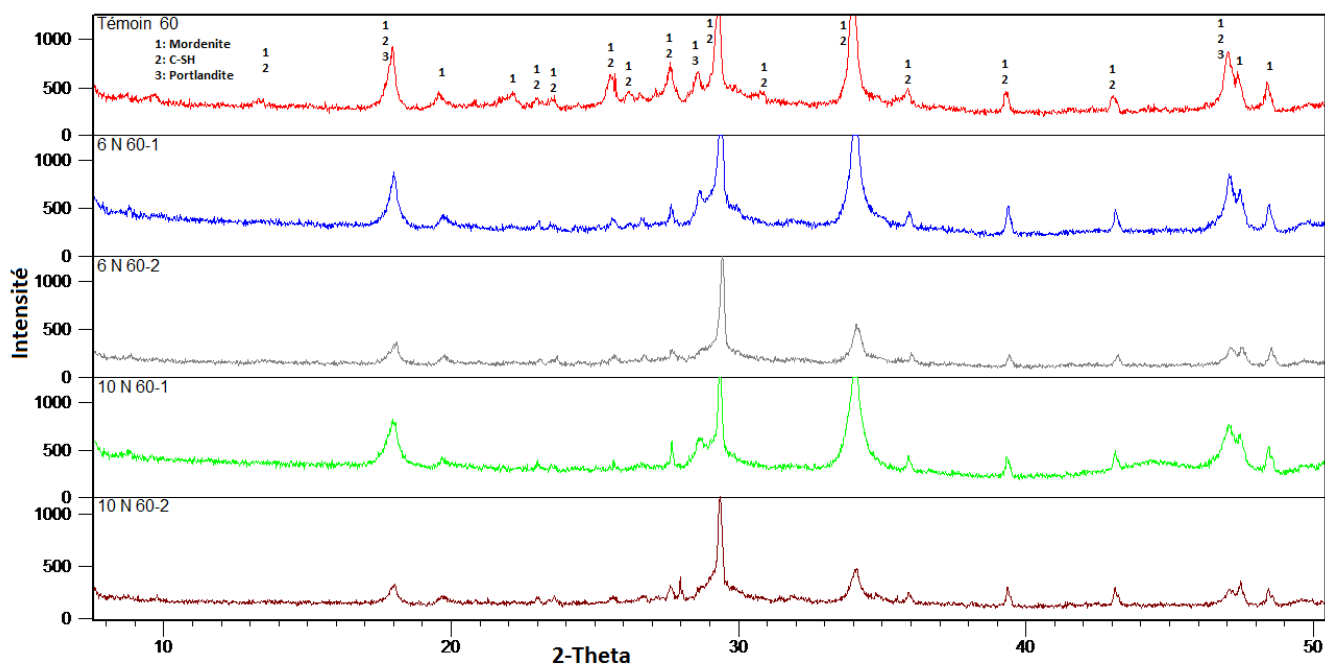


Figure III. 11 : Diffractogrammes des échantillons activés avec le NaOH à 60°C

Les diffractogrammes RX des échantillons traités par le gypse conservés dans l'air ambiant (20°C) et dans une étuve réglée à 60°C sont représentés dans les figures III.12- III.13.

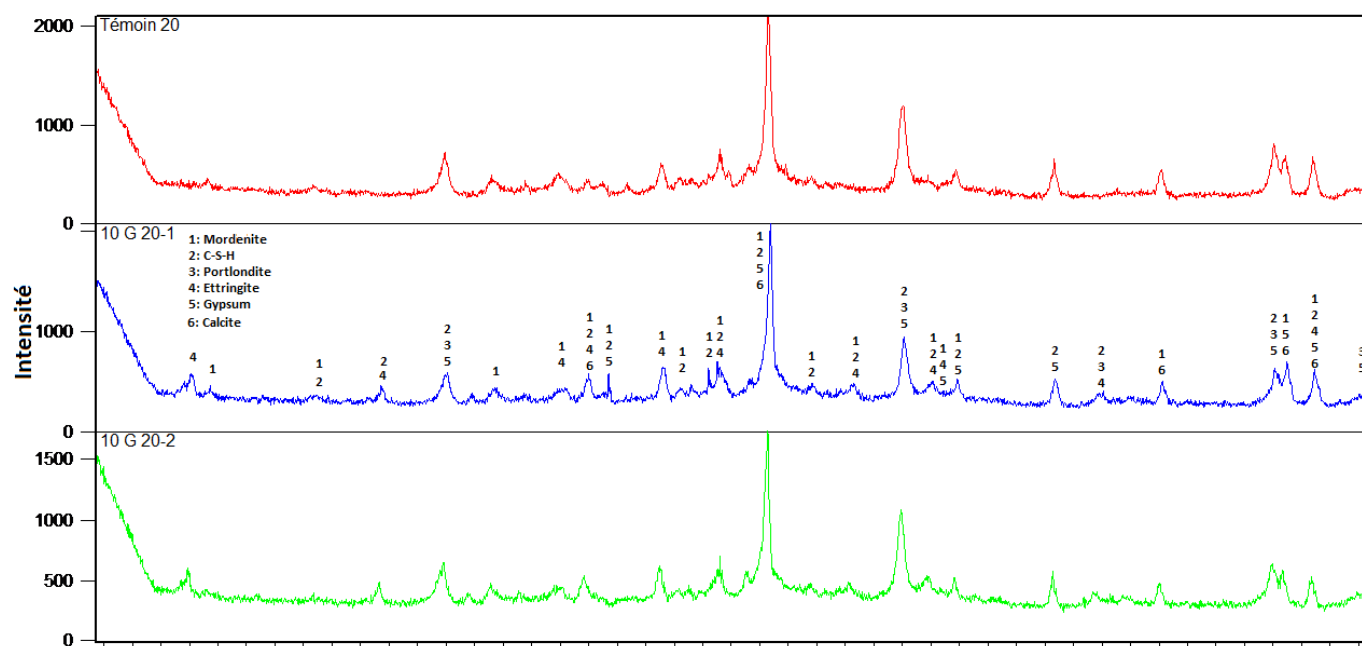


Figure III. 12 : Diffractogrammes des échantillons activés avec le gypse à 20°C

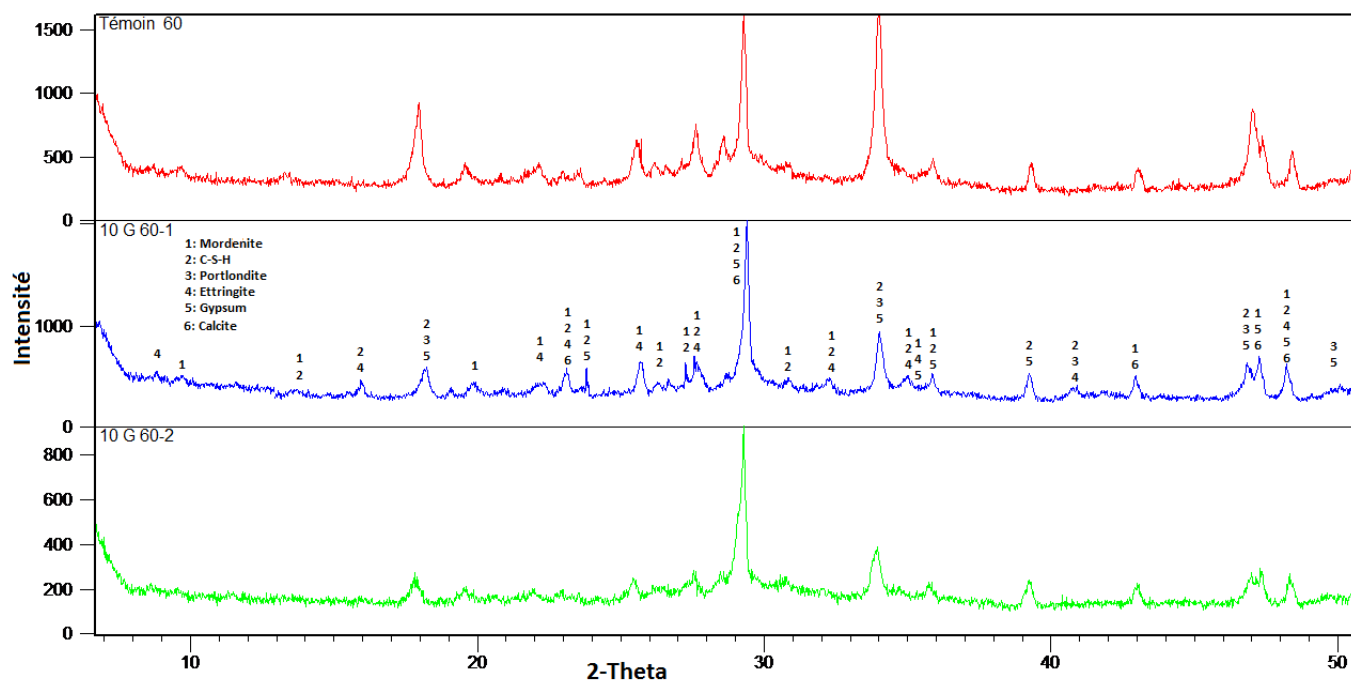


Figure III. 13 : Diffractogrammes des échantillons activés avec le gypse à 60°C

III.3.2. Interprétation des résultats

Les diffractogrammes RX de toutes les formulations traitées par différents dosages des trois activateurs montrent une présence de:

- Silicates de calcium hydratés (CSH) qui est le produit de la réaction pouzzolanique entre la pouzzolane et la chaux ;
- La mordenite et la portlandite qui n'ont pas totalement réagies ;
- La calcite à faible quantité, tandis que sa présence augmente dans les échantillons activés avec le gypse. Elle est produite par la réaction de chaux avec le CO_2 pendant la période du malaxage (carbonatation de la chaux) ;
- Ettringite dans les diffractogrammes des échantillons activés avec le gypse et ce à plusieurs piques. Cette ettringite est formée après durcissement de la pâte pouzzolane-chaux, elle est donc dite « ettringite secondaire ». N'ayant pas remarqués ni gonflement ni fissurations visibles à l'œil nu des échantillons ; son effet est donc bénéfique. En effet, sa présence a augmenté la résistance à la compression et diminuant la porosité.

III.1. Résistance à la compression

III.1.1. Présentations des résultats

- Nous présentons sur les graphes suivants figure (III.14), figure (III.15), les résultats de la résistance à la compression de la première formulation fonction des pourcentages d'activateurs à 20°C et 60°C.

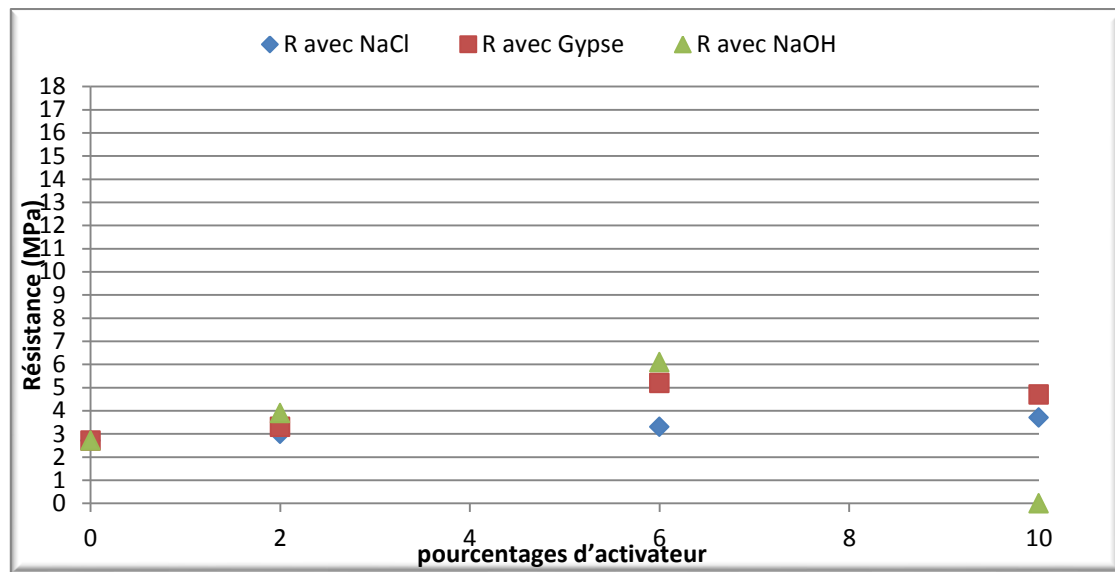


Figure III. 14 : Résistance f_{c28} de la 1^{ère} formulation en fonction des différents pourcentages d'activateur à 20°C

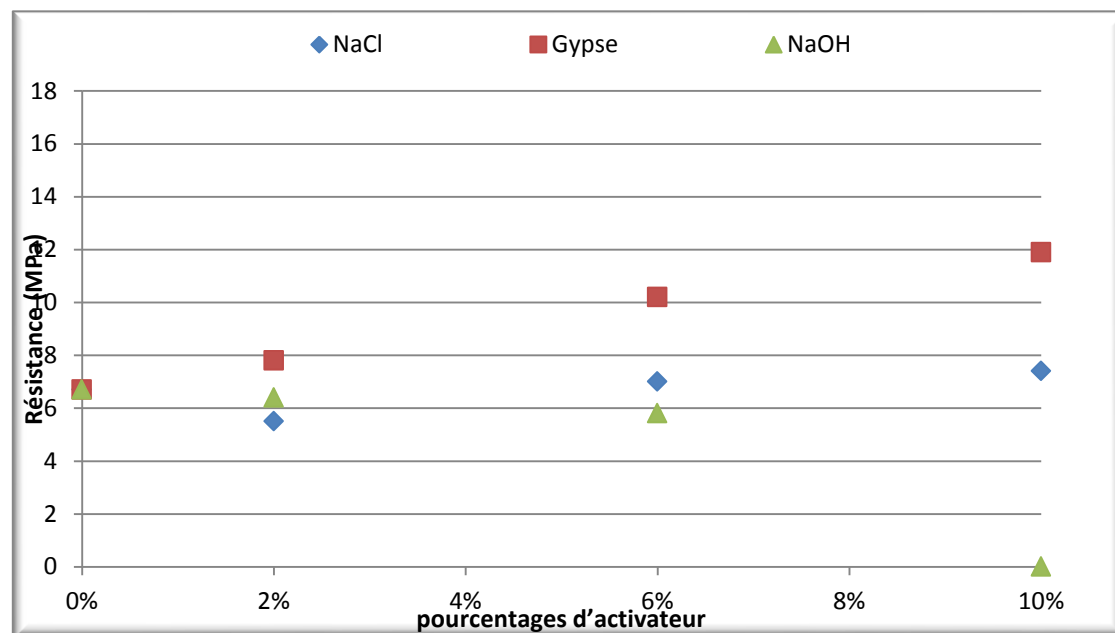


Figure III. 15 : Résistance f_{c28} de la 1^{ère} formulation en fonction des différents pourcentages d'activateur à 60°C

- Nous présentons aussi sur les graphes suivants figure (III.16), figure (III.17), les résultats de la résistance à la compression de la deuxième formulation fonction des pourcentages d'activateurs à 20°C et 60°C.

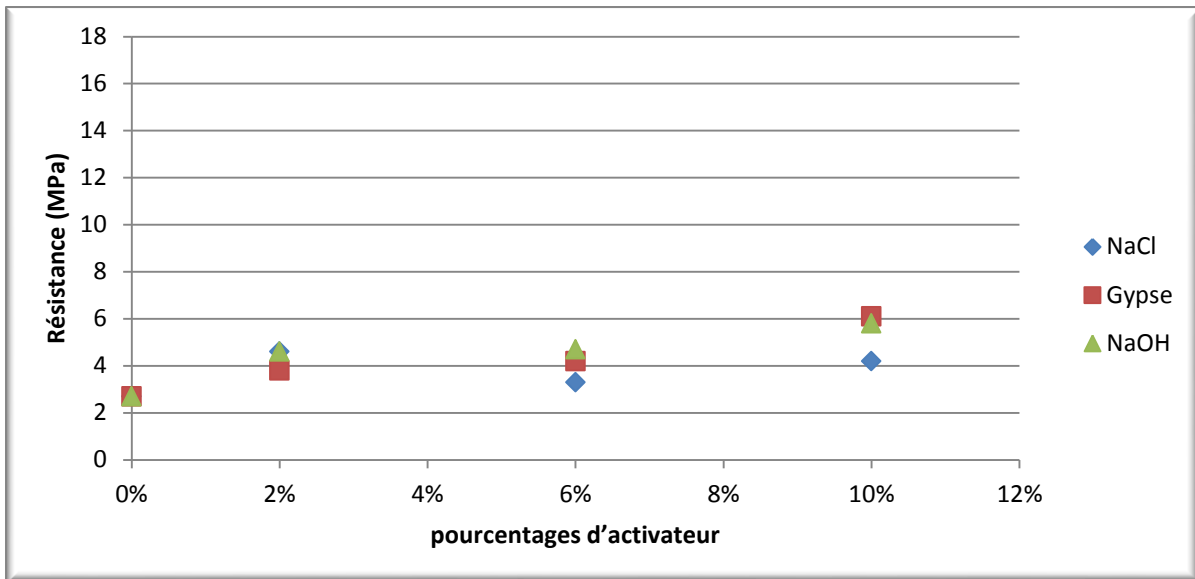


Figure III. 16 : Résistance f_{c28} la 2^{ème} formulation en fonction des différents pourcentages d'activateur à 20°C

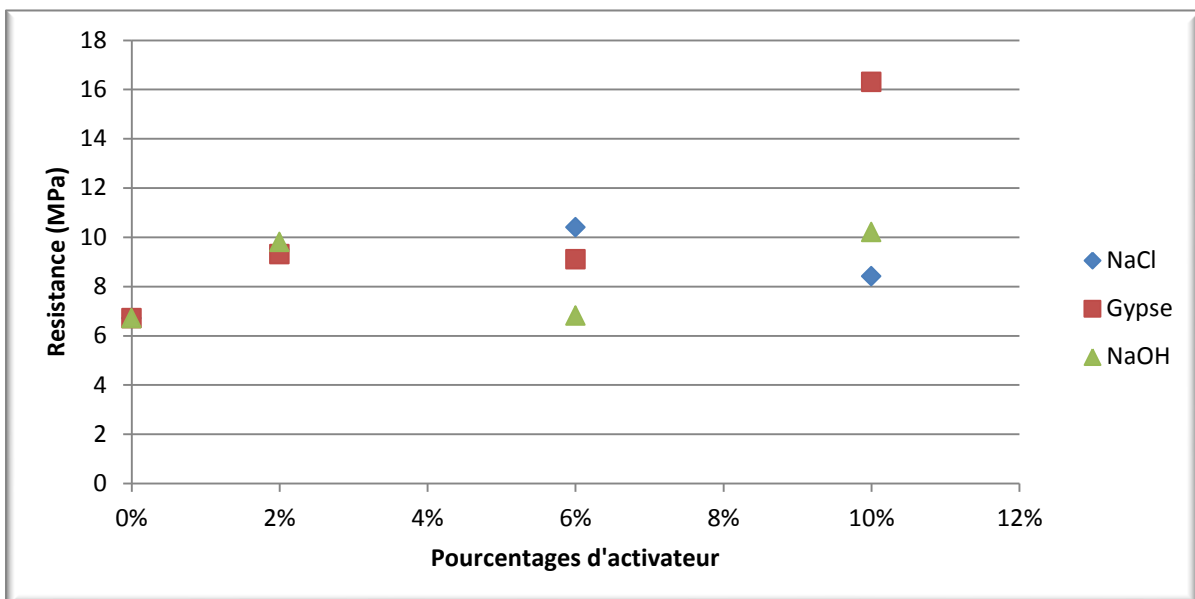


Figure III. 17 : Résistance f_{c28} la 2^{ème} formulation en fonction des différents pourcentages d'activateur à 60°C

- Nous présentons aussi sur les histogrammes suivants figure (III.5), figure (III.6), les comparaisons de résultats de la résistance à la compression de la première formulation fonction des types d'activateurs avec le même pourcentage à 20°C et 60°C.

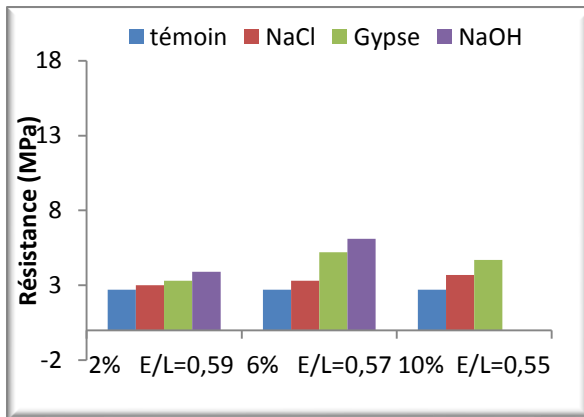


Figure III. 18 : Comparaison de la résistance pour chaque activateur avec le même pourcentage à 20°C

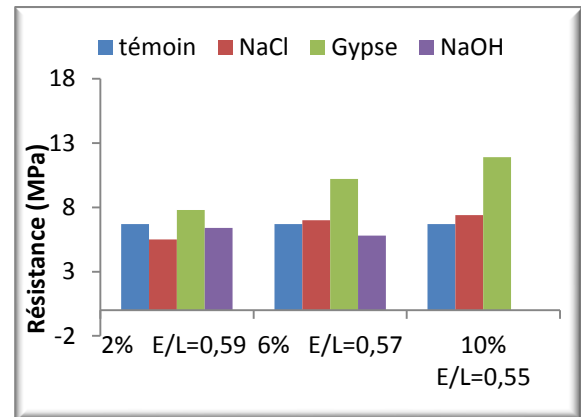


Figure III. 19 : comparaison de la résistance pour chaque activateur avec le même pourcentage à 60°C

- Nous présentons aussi sur les histogrammes suivants figure (III.7), figure (III.8), les comparaisons de résultats de la résistance à la compression de la deuxième formulation fonction des types d'activateurs avec le même pourcentage à 20°C et 60°C.

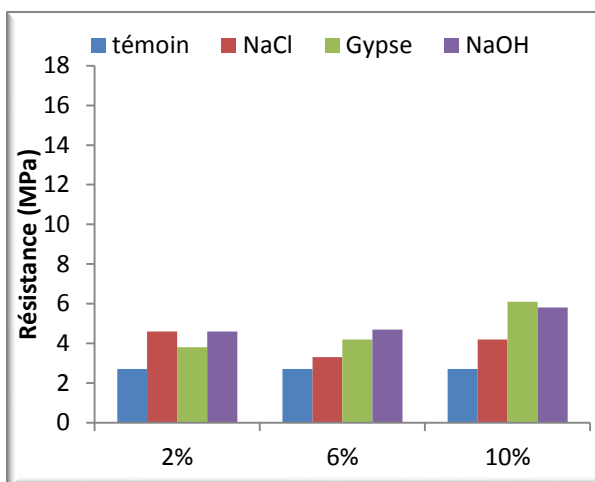


Figure III. 20 : Comparaison de la résistance pour chaque activateur avec le même pourcentage à 20°C

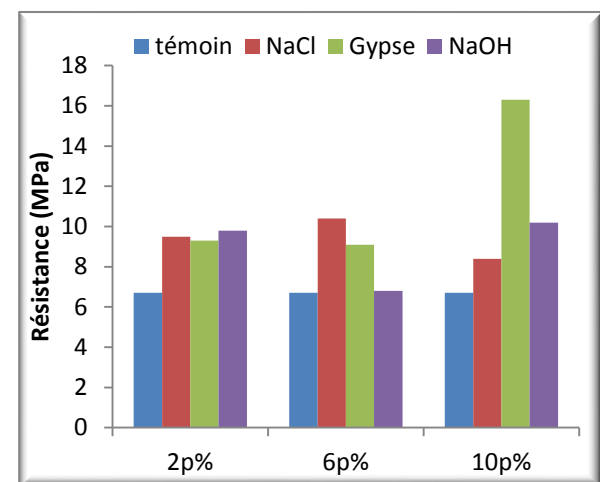


Figure III. 21 : Comparaison de la résistance pour chaque activateur avec le même pourcentage à 60°C

III.1.2. Interprétation des résultats

Nous avons opté pour la présentation des résultats sur des graphes en variant les types et les pourcentages d'activateurs chimiques, pour chaque température de cure pour faire apparaître l'influence et l'interaction de chaque paramètre sur le comportement de la résistance des différentes formulations des pâtes. Ceci nous donne quatre graphes, est quatre histogrammes.

- On remarque pour les deux formulations que les résultats obtenus à une température de cure de 60°C sont plus importants pour tous les activateurs avec les différents pourcentages, que les résultats obtenue à une température ambiante de 20°C.

Donc la température de cure jeux un rôle important dans l'accélération de la réaction ainsi que l'augmentation de la résistance, ces résultats concordent ceux de plusieurs chercheurs [11, 15, 20, 21].

Afin de mettre en évidence l'influence du dosage d'activateur sur la résistance nous avons comparé les résultats obtenus par chaque activateur ainsi que son pourcentage dans les mélanges, tel que :

- L'augmentation de gypse dans les mélanges améliore la résistance à la compression pour atteindre une résistance maximale de 16.3 MPa à 10% de gypse (2^{ème} formulation à 60°C). Cependant, la 1^{ère} formulation contenant 10% de gypse conservée à 20°C a connu une légère diminution de la résistance, causée probablement par le manque de la quantité d'eau qui est partiellement absorbée par le gypse.
- Dans la 1^{ère} formulation, le dosage de NaOH à 6% a donné la résistance en compression la plus élevée (elle atteint 6,1MPa), toutefois, 10% de ce dernier a chuté la résistance pour avoisiner zéro MPa, ceci est causé par le manque d'eau dans le mélange qui est abimé et pulvérisé en essayant de lui enlever le papier film en plastique.
- Contrairement à la 1^{ère} formulation, la 2^{ème} formulation après avoir fixé le rapport E/C à 0.6, l'augmentation de NaOH augmente la résistance jusqu'à 10.2 MPa.
- Les résistances obtenues par le NaCl à la première formulation augmente avec l'augmentation de son pourcentage. Mais à la deuxième formulation l'augmentation de pourcentage diminue la résistance.

III.2. Essai Chapelle

III.2.1. Volume de HCl ajouté

Les volumes nécessaires de HCl ajoutés à la solution pour atteindre le point d'inflexion sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau III. 2 : Volume de HCl ajouté pour atteindre le point d'inflexion

Activateur	Pourcentage (%)	Volume de HCl (ml)			
		V1	V2	V3	Vm
Témoin	0	1.5	1,5	1.4	1.47
NaCl	2	1.9	1.5	1.7	1.7
	6	1.4	1.4	1.4	1.4
	10	1.4	1.4	1.4	1.4
Gypse	2	0.5	0.4	0.5	0.47
	6	0.3	0.3	0.3	0.3
	10	0.2	0.2	0.2	0.2
NaOH	2	30.2	30.5	30.3	30.33
	6	15.7	15.2	15.4	15.43
	10	4.5	4.9	4.5	4.63

III.2.2. Quantité de chaux réagie et non-réagie

Après calcul avec la méthode expliquée précédemment (chapitres II), on obtient le pourcentage de la quantité de chaux réagie et non-réagie en fonction d'activateur et son pourcentage, les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Tableau III. 3 : Quantité de chaux réagie et non-réagie en fonction d'activateur et son pourcentage

Activateur	Témoin	NaCl			Gypse			NaOH		
Pourcentage	0	2	6	10	2	6	10	2	6	10
V_{HCl} (ml)	1.47	1.7	1.4	1.4	0.47	0.3	0.2	30.33	15.43	4.63
C_{CaOH_2} (mol/l)	0,0294	0,034	0,028	0,028	0,0094	0,006	0,004	-	-	-
Chaux non-réagie (%)	10,89	12,60	10,37	10,37	3,48	2,22	1,48	-	-	-
chaux réagie (%)	89,11	87,40	89,63	89,63	96,52	97,78	98,52	-	-	-

III.2.3. Interprétation des résultats

Le tableau ci-dessus présente la quantité de chaux réagie et non-réagie ainsi que la concentration de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ fixé par la pouzzolane en fonction d'activateur et son pourcentage.

- On remarque que la quantité de chaux réagie et fixée par le matériau brut est de 89.11%, ce pourcentage est considéré élevé donc notre matériau est pouzzolanique en lui-même.

Mais pour augmenter ce pourcentage nous avons utilisé différents activateurs chimiques à différents pourcentages.

- Nous remarquons que pour 2% de NaCl le pourcentage de chaux réagie est de 87.4% inférieur à celui de l'échantillon témoin (89.11%), tandis qu'avec 6% et 10%, ce pourcentage atteint le maximum qui est 89.63 avec une légère augmentation par rapport au témoin, donc le NaCl améliore légèrement la réaction pouzzolanique.
- Le gypse augmente d'une façon significative le pourcentage de chaux fixée par la pouzzolane, il atteint 96.52% pour 2% et arrive jusqu'à 98.52% pour 10% de gypse, donc le gypse contribue largement dans le développement de la réaction pouzzolanique, ce qui signifie que c'est un activateur chimique très intéressant, avec un coût moins élevé, est considéré non toxique et maniable à main nue.
- Tandis que le NaOH est basiques, la titration ne permet pas de déduire la concentration de Ca^{2+} , on doit utiliser d'autres méthodes pour distinguer le pourcentage de Chaux fixée par notre pouzzolane.

***Conclusion générale
et perspectives***

Conclusion générale et perspectives

Dans le but de répondre à l'objectif de notre projet de fin d'étude qui consiste en l'amélioration de la réactivité d'une pouzzolane naturelle à caractère pouzzolanique insuffisant en lui subissant un traitement chimique, nous avons mené une étude expérimentale paramétrique afin d'évaluer l'influence du type et du dosage d'activateur chimique, la température de cure et le rapport E/L sur les propriétés des pâtes de pouzzolane-chaux.

La présentation des caractéristiques des matériaux utilisés, la composition des mélanges et les procédures expérimentales nous ont permis de mieux analyser les résultats et d'avoir une meilleure compréhension de l'influence des activateurs chimiques utilisés, leurs dosages, la température de cure et le rapport E/L sur l'activation de notre pouzzolane.

D'une manière générale, nous pouvons dresser un bilan des principales conclusions dégagées après l'analyse des résultats obtenus:

- La cure à haute température accélère la réaction pouzzolanique et augmente la résistance à la compression.
- L'utilisation de gypse comme activateur chimique a mené à l'augmentation de la résistance à la compression, cette résistance augmente avec l'augmentation de dosage de ce dernier. L'ettringite secondaire formée certainement par la présence de cet activateur présente un effet bénéfique dans notre matériau.
- Le sel contribue à une légère augmentation de la résistance même avec la diminution de rapports E/L, on le considère donc comme un activateur économique suite à son prix réduit sur le marché.
- Les résultats de résistance à la compression obtenus par le NaOH sont considérés importants. Le pourcentage optimal en NaOH étant de 10%.

Notre travail s'inscrit dans la valorisation de la pouzzolane. L'utilisation de ce produit local aura un avantage capital : celui de réduire les coûts de la fabrication de ciment tout en veillant à la préservation de l'environnement en réduisant l'émission de CO₂ et d'autres gaz toxiques ce qui est devenu un défi mondial.

En guise de perspective, il serait intéressant de travailler sur une formulation de mortier ou de béton avec la substitution partielle du ciment par cette pouzzolane chimiquement améliorée, en cherchant le pourcentage optimal de substitution.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] **Geryville D., (2010)** Etude et amélioration de l'activité pouzzolanique de certains matériaux silicates pour une substitution partielle du clinker dans le ciment portland, mémoire d'ingénieur, Université sciences techniques d'Oran Mohamed Boudiaf.
- [2] **Philippe S., (2014)** Pouzzolanicité, activité pouzzolanique et hydraulicité, article publié sur www.doc.lerm.fr
- [3] **Caijun S ., Robert L.D., (2001)** Comparison of different methods for enhancing reactivity of pozzolans, Cement and Concrete composition., Vol. 31, pp. 813-818.
- [4] **Saidat F., (2013)** Activation chimique du métakaolin dans une matrice cimentaire, thèse doctorat, Université Toulouse III-Paul Sabatier.
- [5] **Bondara B., Lynsdale C.J., Milestone N.B., Hassanie N., Ramezani pour A.A., (2011)**, Effect of type, form, and dosage of activators on strength of alkali activated natural pozzolans, Cement and Concrete composition. Vol.33, 251-260.
- [6] **Diop M.B., Boiro A., Jauberthie R., Bouguerra A., (2008)**, Traitement à la chaux des tufs volcaniques du Sénégal oriental, Activation de la réaction pouzzolanique par du phosphogypse, Université Cheikh Anta Diop de Dakar, Sénégal.
- [7] Bureau De Recherches Géologiques Et Minières(**BRGM**) et centres d'études techniques de l'Équipement(**CETE**) (1980)- Etude des réserves en matériaux pouzzolaniques à la périphérie nord-est de la chaîne des puy. Rapport BRGM and CETE.
- [8] **Robert L.D., (1990)** Pozzolans for use in low-cost housing, a state of the art report prepared, university of calgary.
- [9] **Midgley H.G., Illston J.M., (1984)** The penetration of chlorides in to hardened cements pastes, Cement and Concrete Research., Vol. 14, pp. 546-558.
- [10] **Mehta P.K., (1981)** Studies on blended Portland cements containing Santorin earth, Cement and Concrete Research., Vol. 11, pp. 507-518.
- [11] **Dreux G., Jeanfesta, (1998)** nouveau guide du béton et de ses constituants, Eddition eyrolles.
- [12] **Shi C., (2001)** An overview on the activation of reactivity of natural pozzolans, Canadian journal of civil engineering.
- [13] **Benredouane A.D (2012)** Etude de l'activité pouzzolanique de la zéolithe X synthétisée à partir d'aluminosilicates naturels, Mémoire d'ingénieur, Université sciences techniques d'Oran Mohamed Boudiaf.

- [14] **Donatello S., Tyrer M., Cheeseman C.R., (2010)** Comparison of test methods to assess pozzolanic activity, *Cement and Concrete Composites*. Vol.32, pp.121-127.
- [15] **Donatello S., Freeman-Pask A., Tyrer M., Cheeseman C.R., (2010)** Effect of milling and acid washing on the pozzolanic activity of incinerator sewage sludge ash,
- [16] **British Standard Euronorm (BS EN) 196.** (2005) Methods of testing cement. Part 5: Pozzolanicity test for pozzolanic cement.
- [17] **Sekulic Z., Petrov M., Zivanovic D., (2004)** Mechanical activation of various cements, *International Journal of Mineral Processing*.
- [18] **Brewer L., Wang L.F., (1972)** Ground State of Gaseous CaO; a Study of the Matrix Spectra of Ca and CaO, *The Journal of Chemical Physics*.
- [19] **Semcha A., (2006)** Valorisation des sédiments de dragage : Applications dans le BTP, cas du barrage de Fergoug, Université de Reims Champagne-Ardenne.
- [20] **Martinez R.S, Palomo.A., (2001)** Microstructure studies on portland cement pastes obtained in highly alkaline environments. *Cement and Concrete Research*. Vol. 29, pp.1313–1321.
- [21] **Palomo A., Blanco-Varela M.T., Granizo M.L., Puertas F., Vazquez T., (1999)** Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin. *Cement and Concrete Research*. Vol. 29 (7), pp.997-1004
- [22] **Shi C., Day R.L (1995)**Acceleration of the reactivity of flyash by chemical. *Cement and Concrete Research*. Vol. 25, pp. 15-21.
- [23] **Shi C., Day R.L (1993)**,Chemical activation of blended cements made with lime and natural pozzolans. *Cement and Concrete Research*. Vol.23 (6), pp.1389–1396.
- [24] **Abdullah A., Jaafar M.S., Taufiq-Yap Y.H., Alhozaimy A., Al-Negheimish A, Noorzaei J., (2012)** The effect of various chemical activators on pozzolanic activity: A review, *Research and Essays, Academic Journals*. Vol.7, pp.719-729.
- [25] **Caijun S & Robert L.D., (1995)** Acceleration of the reactivity of fly ash by chemical activation. The University of Calgary Calgary, Alberta, Canada.
- [26] **Wang S, Scrivener KL, Pratt PL., (1994)** Factors affecting the strength of alkali-activated slag. *Cement and Concrete composition*. Vol.24, pp.1033-1043.

- [27] **Xu H, Van Deventer JSJ., (2003)** The effect of alkali metals on the formation of geopolymeric gels from alkali-feldspars. Cement and Concrete composition. Vol.216, pp.27-44.
- [28] **Shi C., Day R.L., (1996)** Factors affecting early hydration characteristics of alkali-slag cements. Cement and Concrete Research. Vol.26 (3), pp.439-448..
- [29] **Shi C., Day R.L., (1993)** Acceleration of strength gain of lime-pozzolans by thermal activation, Cement and Concrete Research. Vol.23, pp. 811-823..
- [30] **Qian J., Shi C., Wang Z., (2001)** Activation of blended cements containing flyash, Cement and Concrete Research. Vol.31, pp.1121.
- [31] **Villaa C., PecinaaE.T., Torresa R., Gómez L., (2010)** Geopolymer synthesis using alkaline activation of natural zeolite, Construction and Building Materials. Vol.24, pp.2084-2090.
- [32] **Hu M., Zhu X., (2009)** Long Fumei Alkali-activated fly ash-based geopolymers with zeolite orbentonite as additives, Cement and Concrete Research. Vol. 31, pp.762-768.

Références normatives

NF EN 196-1(Août 1995) Méthodes d'essais des ciments. Partie 1 : Détermination des résistances mécaniques. Association Française de Normalisation (AFNOR). France.

NF EN 196-3 (Août 1995) Méthodes d'essais des ciments. Partie 3 : Détermination du temps de prise et de la stabilité. Association Française de Normalisation (AFNOR). France.

Annexes

Annexes

Annexe (A) : Tableau des résultats de résistance à la compression des cubes à l'âge de 28 jours obtenue avec la première formulation.

Activateur	Pourcentage (%)	Résistance à 20°C (MPa)			
		R1	R2	R3	Rm
Témoin	0	2,8	2,5	2,8	2,7
NaCl	2	3,1	3,5	2,3	3,0
	6	3,5	2,4	4,0	3,3
	10	4,4	3,6	3,1	3,7
Gypse	2	3,1	3,6	3,1	3,3
	6	6,0	4,2	5,5	5,2
	10	5,5	4,2	4,5	4,7
NaOH	2	4,0	3,5	4,3	3,9
	6	6,6	5,6	6,1	6,1
	10	0,0	0,0	0,0	0,0
		Résistance à 60°C (MPa)			
Témoin	0	8,2	5,6	6,2	6,7
NaCl	2	5,5	5,5	5,5	5,5
	6	6,8	6,8	7,4	7,0
	10	7,0	7,5	7,7	7,4
Gypse	2	7,3	8,0	8,1	7,8
	6	9,5	10,5	10,5	10,2
	10	12,7	11,5	11,5	11,9
NaOH	2	5,4	6,1	7,6	6,4
	6	4,1	6,6	6,7	5,8
	10	0,0	0,0	0,0	0,0

Annexe (B) : Tableau des résultats de résistance à la compression des cubes à l'âge de 28 jours obtenue avec la deuxième formulation.

Activateur	Pourcentage (%)	Résistance à 20°C (MPa)			
		R1	R2	R3	Rm
Témoin	0	2,8	2,5	2,8	2,7
NaCl	2	4,6	4,6	4,6	4,6
	6	3,2	3,6	3,1	3,3
	10	4,5	4,1	3,9	4,2
Gypse	2	4,1	3,1	4,2	3,8
	6	4,2	4,4	3,9	4,2
	10	6,4	6,8	5,2	6,1
NaOH	2	4,8	5,0	4,0	4,6
	6	4,8	4,6	4,8	4,7
	10	5,7	5,9	5,9	5,8
		Résistance à 60°C (MPa)			
Témoin	0	8,2	5,6	6,2	6,7
NaCl	2	11,9	8,4	8,2	9,5
	6	9,8	11,1	10,2	10,4
	10	7,0	9,1	9,1	8,4
Gypse	2	10,8	8,8	8,4	9,3
	6	9,3	9,4	8,6	9,1
	10	16,5	16,2	16,3	16,3
NaOH	2	10,7	9,3	9,3	9,8
	6	6,0	7,3	7,1	6,8
	10	10,9	10,0	9,8	10,2

Résumé

Dans le cadre de développement des matériaux économiques, de qualités et avec un faible impact environnemental. Nous allons mettre en valeur une pouzzolane de région de Sidi Aiche willaya de Bejaia, Algérie. Notre but dans ce travail est: activer chimiquement une pouzzolane avec le gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), la soude (NaOH) et sel (NaCl) comme activateurs, on variant le dosage de ces activateurs à 2%, 6%, 10%, ainsi que le rapport E/L et la température de conservation, pour déduire l'influence des paramètres précédents sur la réaction pouzzolanique de notre matériaux. Nous avons utilisé comme source de portlandite, la chaux éteint qui contient plus de 98% de cette dernière. Nous avons effectué l'essai chapelle pour évaluer la pouzzolanité de notre matériaux avec ou sans activateurs chimiques. L'essai de résistance à la compression, les analyses DRX et les analyse FTIR nous ont permet de déduire les caractéristique physiques, chimique, internes ou externes de notre matériaux.

Abstract

In the context of development of economic materials, good qualities and with a low environmental impact. We are going to highlight a pozzolana from Sidi Aiche region, willaya of Bejaia, Algeria. Our objective in this work is: chemically activate a pozzolan with gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), sodium hydroxide (NaOH) and salt (NaCl) as activators, varying the dosage of these activators to 2%, 6%, 10%, as well as the ratio E / L and the temperature of conservation, to deduce the influence of the preceding parameters on the pozzolanic reaction of our materials. As a source of portlandite, we used slaked lime, which contains more than 98% of portlandite. We performed the chapel test to evaluate the pozzolanicity of our materials with or without chemical activators. The compressive strength test, the XRD analysis and the FTIR analysis allowed us to deduce the physical, chemical, internal or external characteristics of our materials.