

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**Université Mohamed Boudiaf – M'sila**

**Faculté de Technologie  
Département de Génie Civil**



Numéro de série.....

Numéro d'inscription DGC/01/15.

## **Thèse**

Présentée pour l'obtention du diplôme de

**DOCTORAT SCIENCES**

**Spécialité : Génie civil**

**Option : Matériaux**

**THÈME**

# **ELABORATION ET CARACTERISATION DES MORTIERS A BASE DU GEOPOLYMERE**

**Présentée Par**

**BENALIA Saliha**

**Soutenu le : 31 / 05 / 2023**

**Devant le jury composé de :**

<b><u>Nom &amp; Prénom</u></b>	<b><u>Grade</u></b>	<b><u>Etablissement</u></b>	<b><u>Qualité</u></b>
<b>Mr TITOU MESSAOUD</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. de M'sila</b>	<b>Président</b>
<b>Mme ZEGHICHI Leila</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. de Biskra</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Mme BENAMARA Dalila</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. de Djelfa</b>	<b>Examinatrice</b>
<b>Mr BAALI Laid</b>	<b>MCA</b>	<b>Univ. de M'sila</b>	<b>Examinateur</b>

**Année Universitaire : 2022/2023**

## Remerciement

Ce travail a été réalisé sous la direction de madame **ZEGHICHI Laila** professeur à l'université de Biskra, l'aide qu'elle m'a apportée, les conseils qu'elle m'a formulés et ses encouragements m'ont été précieux et elle a toujours pris le temps de me faire profiter de son expérience et de ses connaissances. Je la remercie vivement.

Monsieur **TITOUM Messaoud**, m'a fait l'honneur d'accepter la présidence du jury. Je tiens à lui témoigner de mes remerciements les plus sincères.

Je remercie sincèrement le membre de jury, Mme **BENAMARA Dalila** et Mr **BAALI Laid**, qui ont accepté d'être examinateurs de ce travail et de me faire profiter de leurs précieuses remarques.

Je remercie tous corps administratifs à l'université de M'sila qui m'a facilité ce travail.

Je tiens à remercier également le chef services et Mr **Walid**, de la cimenterie d'Ain Kebira, qui m'a permis et aider à la préparation des matériaux au sein de la cimenterie. Je remercie également les responsables de la cimenterie de LFARG de M'sila, du gisement SOALKA d'El milia /Jijel et de l'usine d'ADWANE CHEMICALS CIE de Fornaka/ Mostaganem.

Je remercie également Mme **BAKHTI Yamna**, responsable de laboratoire de génie civil université de M'sila, pour son aide précieuse elle a toujours fait tout son possible pour m'aider. Son oublier de remercier le laboratoire de l'université de Djelfa sous la direction de Mme **Hassani Saïda**.

J'aimerais exprimer ma gratitude aux ingénieurs de laboratoire de LNHC Djelfa Mme **BENALIA Souad**, Mme **LAHRACH Zineb** et Mr **EMBARKI Abdelatif** car ce travail n'aurait pu être mené à bien sans leurs aides.

Mes sincères remerciements à mes amis **BELKHIRIE Nacira**, **BAHI Fatima** et **MHAMDI Faiza** qui me tiennent et aident durant mes recherches.

J'adresse un message particulier à mes chers parents, mon marie **Ahmed**, mon fils **Ishaq** et mes sœurs **Maria**, **Nadia**, **Dalila**, **Souad**, **Dounia** pour leur affection, leur compréhension, leur encouragement et leur soutien constant.

## Résumé

Des grands efforts sont déployés pour minimiser l'impact négatif de l'industrie du ciment Portland sur l'environnement, en utilisant des sous-produits industriels lors de la fabrication du clinker ou le remplacement partiel du ciment lors de la préparation du béton. Cependant, l'empreinte carbone reste relativement élevée en plus de la consommation importante de ressources naturelles telles que le sable et autres granulats. Une des solutions à ces problèmes est de remplacer complètement le ciment Portland par une nouvelle génération de liants minéraux, connus sous le nom de géopolymères, qui ont des propriétés similaires à celles du ciment Portland. Ces liants sont obtenus par activation alcaline de matériaux siliceux ou aluminosilicates. Cette étude vise à développer des liants de type pouzzolanique, à température ambiante (20 °C), à partir de l'activation alcaline de matériaux aluminosilicates à base du métakaolin et du laitier de haut fourneau, à différents pourcentages. Différents activateurs ont été utilisés, notamment solides (NaOH) et liquides ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). Les mélanges optimaux sont utilisés pour la confection de mortiers à base de sable naturel (SN) et de sable de béton recyclé (SRC). Une étude expérimentale comparative des caractéristiques physiques, mécaniques et microstructurales des deux types de mortiers a été menée. Les mélanges de ciment à forte teneur en laitier et activés par le mélange de la soude et de silicate sodium ont donné les meilleures propriétés physico-mécaniques. Une baisse de la résistance à la compression des mortiers préparés avec SRC a été observée après 365 jours mais toujours supérieure à ceux avec SN. Les résultats obtenus montrent la possibilité d'obtenir un mortier géopolymère écologique à base de SRC, plus résistant que le mortier à base de SN avec une microstructure homogène et intégrée.

**Mots-clefs :** Géopolymère, métakaolin, laitier, activateur alcaline, sable recyclé, mortier, résistance.

## **Abstract**

Great efforts are being made to minimize the negative impact of the Portland cement industry on the environment, using industrial by-products during the manufacture of clinker or by the partial replacement of cement during the preparation of concrete. However, the carbon footprint remains relatively high in addition to the large consumption of natural resources such as sand and other aggregates. A solution to these problems is to completely replace Portland cement with a new generation of mineral binders, commonly known as geopolymers, which have properties similar to those of Portland cement. These binders can be obtained by the alkali-activation of siliceous or aluminosilicate materials. This study aims to develop pozzolanic type binders, at room temperature (20 °C), from the alkali-activation of aluminosilicate materials based on metakaolin and blast furnace slag, at different percentages. Different activators were employed, including solid (NaOH) and liquid ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). The optimal mixtures were used for making mortars based on natural sand (NS) and concrete recycled sand (CRS). A comparative experimental study of the physical, mechanical, and microstructural characteristics of the two types of mortars was conducted. Cement mixtures with a high amount of slag and association of sodium hydroxide and sodium silicate gave the best physico-mechanical properties. A drop in the compressive strength of mortars prepared with CRS was observed after 365 days but still higher than those with NS. The obtained results show the possibility of designing an eco-friendly CRS-based geopolymer mortar that is more resistant than NS-based mortar with a homogeneous and integrated microstructure.

**Keywords:** Geopolymer, Metakaolin, Slag, Alkali-activator, Recycled sand, Mortar, Strength.

## ملخص

تُبذل جهود كبيرة لتقليل التأثير السلبي لصناعة الأسمنت البورتلاندي على البيئة ، باستخدام المنتجات الصناعية الثانوية أثناء تصنيع الكنكر أو عن طريق الاستبدال الجزئي للأسمنت أثناء تحضير الخرسانة. ومع ذلك ، لا تزال البصمة الكربونية مرتفعة نسبيًا بالإضافة إلى الاستهلاك الكبير للموارد الطبيعية مثل الرمل والمراكم الأخرى. يتمثل أحد الحلول لهذه المشكلات في استبدال الأسمنت البورتلاندي بالكامل بجبل جديد من المواد الرابطة المعدنية ، والمعروفة باسم الجيوبوليمرات ، والتي لها خصائص مشابهة لتلك الموجودة في الأسمنت البورتلاندي. يمكن الحصول على هذه الروابط عن طريق التنشيط القلوي للمواد السيليسية أو سيليكات الألمنيوم. تهدف هذه الدراسة إلى تطوير مواد رابطة من النوع البوزولاني ، في درجة حرارة الغرفة (20 درجة مئوية) ، الناتجة من التنشيط القلوي لمواد سيليكات الألمنيوم المركزة على الميتاكوين وخبث الفرن العالي ، بنسب مختلفة. تم استخدام منشطات مختلفة ، بما في ذلك المواد الصلبة (NaOH) والسائلة ( $Na_2SiO_3.nH_2O$ ). تم استخدام التركيبات المثلى لصنع ملاط يعتمد على الرمل الطبيعي (NS) والرمل الخرساني المعاد تدويره (CRS). أجريت دراسة تجريبية لمقارنة الخصائص الفيزيائية والميكانيكية والبنية المجهرية لنوعي الملاط. أعطت الخلائط الأسمنتية التي تحتوي على نسبة عالية من الخبث وترباط هيدروكسيد الصوديوم وسيليكات الصوديوم أفضل الخواص الفيزيائية الميكانيكية. لوحظ انخفاض في مقاومة الضغط للملاط المحضر ب CRS بعد 365 يومًا ولكنها لا تزال أعلى من تلك التي تحتوي على NS. تظهر النتائج التي تم الحصول عليها إمكانية تصميم ملاط جيوبوليمر صديق للبيئة يعتمد على CRS ويكون أكثر مقاومة من الملاط القائم على NS مع بنية مجهرية متجانسة ومتكاملة.

**الكلمات المفتاحية:** الجيوبوليمر ، الميتاكوين ، خبث الفرن ، المنشط القلوي ، والرمل الخرساني المعاد تدويره ، الملاط ، مقاومة.

## Table des matières

Résumé	
Abstract	
ملخص	
<b>Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I.....</b>	<b>4</b>
<b>Partie 01 Géopolymères.....</b>	<b>4</b>
<b>I.1 Historique.....</b>	<b>4</b>
<b>I.2 Définition des ciments géopolymères.....</b>	<b>6</b>
<b>I.3 Activateurs alcalins .....</b>	<b>7</b>
I.3.1. Hydroxyde de sodium.....	7
I.3.1. Carbonate de sodium.....	8
I.3.1. Silicate de sodium.....	8
<b>I.4 Matériaux précurseurs solides.....</b>	<b>9</b>
I.4.1 Kaolinite.....	9
I.4.1.1 Structure minéralogique de la Kaolinite.....	9
I.4.1.2 Défauts et cristallinité.....	11
I.4.1.3 Transformations Thermiques du Kaolin.....	12
I.4.1.4 Métakaolin.....	13
I.4.1.5 Calcination de la kaolinite.....	17
I.4.1.6 Effet de la teneur en silice (SiO <sub>2</sub> ).....	18
I.4.1.7 Influence de la température de maturation.....	19
I.4.1.8 Effet de la concentration de l'hydroxyde de sodium (NaOH).....	19
I.4.1.9 Effet du rapport molaire silicium/aluminium (Si/Al).....	19
I.4.2 Cendres volantes.....	20

I.4.2.1	Influence de la température de maturation.....	20
I.4.2.2	Influence de la nature et de la concentration de l'activateur.....	21
I.4.3	Poudre de verre.....	21
I.4.3.1	Effet de la température et du temps d'activation thermique.....	22
I.4.3.2	Effet de la nature et de la concentration de l'activateur.....	22
I.4.4	Laitiers de haut fourneau.....	24
I.4.4.1	Activation alcaline du laitier de haut-fourneau.....	25
I.4.4.2	Effet des activateurs alcalins.....	25
I.4.5	Mélange binaire laitier /métakaolin.....	26
<b>I.5</b>	<b>Chimie de l'activation alcaline ou géopolymérisation.....</b>	<b>28</b>
I.5.1	Mécanisme de formation.....	30
<b>I.6</b>	<b>Définition et caractérisation du béton géopolymère.....</b>	<b>31</b>
I.6.1	Propriétés à l'état frais.....	31
I.6.1.1	Ouvrabilité.....	31
I.6.1.2	Délais de prise.....	33
I.6.2	Propriétés à l'état durci : caractéristiques physico-chimiques.....	36
I.6.2.1	Densité et porosité.....	36
I.6.2.2	Perméabilité.....	37
I.6.2.3	Le retrait des bétons géopolymères.....	39
I.6.2.4	Problèmes d'efflorescence.....	43
I.6.3	Propriétés à l'état durci : performance mécanique.....	44
I.6.3.1	Résistance à la compression.....	44
I.6.3.2	Résistances à la traction.....	46
I.6.3.3	Module d'élasticité.....	48
<b>I.7</b>	<b>Applications des géopolymères.....</b>	<b>49</b>

<b>Partie 02 Granulats recyclés.....</b>	<b>52</b>
<b>I.8 Contexte général de la gestion et de la valorisation des déchets du BTP.....</b>	<b>52</b>
<b>I.9 Propriétés des bétons à base de granulats recyclés.....</b>	<b>53</b>
<b>I.10 Conclusion.....</b>	<b>58</b>
<b>Chapitre II.....</b>	<b>59</b>
<b>II.1 Programme expérimental.....</b>	<b>59</b>
<b>II.2 Matériaux utilisés.....</b>	<b>60</b>
II.2.1 Source d'aluminosilicate.....	60
II.2.1.1 Kaolin.....	60
II.2.1.2 Métakaolin.....	62
II.2.1.3 Laitier de hautes fourneaux (LHF).....	62
II.2.2 Source d'alcalin.....	66
II.2.3 granulats fins.....	66
<b>II.3. Méthodes de préparation des échantillons.....</b>	<b>68</b>
II.3.1 Optimisation de la composition du mortier.....	68
II.3.2 Formulation du mortier.....	69
<b>II.4. Essais de caractérisation des matières premières.....</b>	<b>70</b>
II.4.1. Spectrométrie de fluorescence X (XRF).....	70
II.4.2. Perte au faux (PAF).....	71
II.4.3. Diffraction des Rayons X (DRX).....	71
II.4.4. Analyse granulométrique.....	72
II.4.5. Analyses thermodifférentielle (ATD).....	72
II.4.6. Analyses thermogravimétrique (ATG).....	72
II.4.7. Perméabilité de Blaine.....	73
II.4.8. Equivalant de sable.....	73

II.4.9. Absorption du sable.....	74
<b>II.5. Essais de caractérisation des matériaux hydratés.....</b>	<b>74</b>
II.5.1. Essai de prise.....	75
II.5.2. Porosité accessible à l'eau.....	75
II.5.3. Absorption.....	75
II.5.4. Masse volumique.....	76
II.5.5. Retrait.....	76
II.5.6. Résistance à la compression et à la traction.....	77
II.5.7. Microstructure par microscope électronique à balayage (MEB).....	78
<b>II.6 Conclusion.....</b>	<b>78</b>
<b>Chapitre III.....</b>	<b>79</b>
<b>III.1 Optimisation de la composition du mortier.....</b>	<b>79</b>
III.1.1 Analyse des résultats de la résistance à la compression de la pâte.....	79
III.1.1.1 Effet de la nature de l'activant.....	80
III.1.1.2 Effet de la teneur en laitier.....	81
<b>III.2 Résultats des essais sur mortier.....</b>	<b>81</b>
III.2.1 La prise.....	81
III.2.1.1 Effet de la nature de sable.....	81
III.2.1.2 Effet de la densité et du pH.....	82
III.2.2 Porosité accessible à l'eau et absorption.....	83
III.2.2.1 Effet de la nature de sable.....	83
III.2.2.2 Effet de la densité et du pH.....	83
III.2.3. Masse volumique.....	84
III.2.3.1 Effet de la nature de sable.....	84
III.2.3.2 Effet de la densité et du pH.....	84

III.2.4 Retrait.....	85
III.2.5 Résistance mécanique à la compression et à la traction.....	86
III.2.5.1 Effet de la nature de sable.....	87
III.2.5.2 Effet de la densité et du pH.....	88
III.2.6 Microstructure par microscope électronique à balayage (MEB).....	89
III.2.6.1 Effet de la nature de sable.....	89
III.2.6.2 Effet de la densité et du pH.....	90
<b>III.3 Conclusion.....</b>	<b>92</b>
<b>Conclusion générale et perspectives.....</b>	<b>94</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>96</b>

## Liste des figures

<b>Figure I.1.</b> Bâtiments réalisés avec des liants activés à base de laitier [31] a) à Lipetsk b) à Marioupol (Ukraine) 1960.....	4
<b>Figure I.2.</b> Rénovation de route avec Pyrament ® [31].....	5
<b>Figure I.3.</b> Cour d'école en Australie en béton E-Crete ® [31].....	5
<b>Figure I.4.</b> Le nombre d'articles « géopolymères » par année de publication [36].....	6
<b>Figure I.5.</b> Étapes de la production de NaOH [44].....	7
<b>Figure I.6.</b> Étapes pour produire de silicate de sodum [44].....	8
<b>Figure I.7.</b> Structure atomique du kaolin $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ [47].....	10
<b>Figure I.8.</b> Structure simplifiée du kaolin [48].....	10
<b>Figure I.9.</b> Forme d'une plaquette de kaolin [47].....	11
<b>Figure I.10.</b> Séparation en surface [50].....	11
<b>Figure I.11.</b> Défauts causés par la lacune d'un atome (a) et d'un groupement interstitiel (b) [50].....	11
<b>Figure I.12.</b> Analyse thermique différentielle du Kaolin [47].....	12
<b>Figure I.13.</b> Structure proposée par Brindley et <i>al.</i> [51].....	14
<b>Figure I.14.</b> Structure développée par Mackenzie et <i>al.</i> [61].....	16
<b>Figure I.15.</b> Température four flash en fonction du temps [72].....	17
<b>Figure I.16.</b> Résistances à la compression en fonction du rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ et la température de maturation [74].....	18
<b>Figure I.17.</b> Résistance mécanique à la compression pour différents bétons à T1 (L/S= 0,37, 20h 85°C); T2(L/S= 0,5, 20h 85°C); T3(L/S= 0,52, 10h 110°C) [78].....	20
<b>Figure I.18.</b> Influence de la teneur en poudre de verre sur les résistances à compression de mortiers activés à 50°C et 75°C pendant 24, 48 ou 72 heures pour des concentrations de: a) 4M et b) 8M [92].....	23

<b>Figure I.19.</b> Résistance à la compression de mortiers à base de poudre de verre en fonction de la durée de l'exposition [92].....	23
<b>Figure I.20.</b> Les types de laitier de haut fourneau [94].....	24
<b>Figure I.21.</b> Résistances à la traction par flexion des mortiers géopolymères [113].....	27
<b>Figure I.22.</b> Résistances à la compression des mortiers géopolymères [113].....	28
<b>Figure I.23.</b> Terminologie de Davidovits [114].....	29
<b>Figure I.24.</b> Modèle de Davidovits de la structure de géopolymère [114].....	29
<b>Figure I.25.</b> Les étapes essentielles de géopolymérisation [119].....	31
<b>Figure I.26.</b> Effet du dosage en eau sur l'ouvrabilité des bétons géopolymères [124].....	32
<b>Figure I.27.</b> Viscosité de la solution de silicates de sodium en fonction du rapport massique $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ [37].....	33
<b>Figure I.28.</b> Types d'évolution de la chaleur de réaction des pâtes activées à base de laitier [130].....	34
<b>Figure I.29.</b> Calorimétrie isotherme des géopolymères à base de métakaolin et un mélange de NaOH et de silicate de sodium [134].....	35
<b>Figure I.30.</b> Distribution des pores du géopolymère à base de sodium et celui de potassium à l'âge de 6 mois [147].....	37
<b>Figure I.31.</b> Comparaison entre la perméabilité des bétons géopolymères et Portland en fonction de la classe de résistance mécanique [150].....	38
<b>Figure I.32.</b> Effet du rapport liquide/Solide sur la perméabilité des liants géopolymères [140].....	39
<b>Figure I.33.</b> Retrait de séchage d'un béton géopolymère et celui d'un béton Portland [154].....	40
<b>Figure I.34.</b> Effet de l'humidité relative sur l'évolution du retrait des liants géopolymères et Portland [163].....	41
<b>Figure I.35.</b> Evaluation de l'applicabilité des modèles pour la prédiction du retrait des bétons géopolymères [152].....	43
<b>Figure I.36.</b> Observation visuelle de l'efflorescence des géopolymère (a) avec et (b) sans incorporation du silane [174].....	44

<b>Figure I.37.</b> Evolution de la résistance à la compression en fonction du rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de la solution alcaline [14].....	45
<b>Figure I.38.</b> Evolution de la résistance en compression des bétons géopolymères en fonction du rapport molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ et le pourcentage massique des granulats [179].....	46
<b>Figure I.39.</b> Prédiction de la résistance à traction par fendage des bétons géopolymères à partir de la résistance à la compression [193].....	47
<b>Figure I.40.</b> Comparaison entre les modèles de prédiction de la résistance à la flexion des bétons géopolymères [190].....	47
<b>Figure I.41.</b> Prédiction du module d'élasticité à partir de la résistance à la compression des bétons géopolymères [190].....	48
<b>Figure I.42.</b> Prédiction du module d'élasticité des bétons géopolymères à partir de la résistance à la compression [190].....	49
<b>Figure I.43.</b> Application des géopolymères dans l'élaboration du ciment Pyrament [197]....	50
<b>Figure I.44.</b> Application des géopolymères dans l'industrie du fusible et dans la décoration [197].....	50
<b>Figure I.45.</b> Poutres en béton géopolymère préfabriqué [198].....	51
<b>Figure I.46.</b> E-Crete <sup>TM</sup> dans un port à Melbourne, Australie: a) 25MPa trottoir à travers de Westgate Freeway extension. b) 55MPa panneaux préfabriqués à travers du pont Salmon Street. [199].....	51
<b>Figure I.47.</b> Courbe Force-Déplacement des bétons en fonction du taux d'incorporation des granulats recyclés [211].....	55
<b>Figure I.48.</b> Evolution de la résistance à la compression en fonction du pourcentage de gravillons recyclés [219].....	57
<b>Figure I.49.</b> Effet du taux d'incorporation des granulats recyclés sur la résistance à la compression des bétons géopolymères [220].....	57
<b>Figure I.50.</b> Effet du taux d'incorporation des granulats recyclés sur la résistance à la traction par fendage des bétons géopolymères [220].....	58
<b>Figure II.1.</b> Gisement d'EL-Milia.....	60
<b>Figure II.2.</b> Kaolins utilisés à l'état brute : (a) KT01, (b) KT03.....	60
<b>Figure II.3.</b> Analyse thermique différentielle : (a) KT01, (b) KT03.....	62

<b>Figure II.4.</b> Analyse thermogravimétrique : (a) KT01, (b) KT03.....	62
<b>Figure II.5.</b> Métakaolins et laitier utilisés : (a) MKT01, (b) MKT03, (c) LHF.....	63
<b>Figure II.6.</b> Diffratogramme aux rayons X du : (a) laitier granulé, (b) MK01, (c)MK03.....	64
<b>Figure II.7.</b> Courbe granulométrique : Sable naturel (SN), Sable recyclé (SR) et Sable recyclé corrigé (SRC).....	67
<b>Figure II.8.</b> Déchet avant et après broyage et après correction : (a) Sable recyclé, (b) Sable recyclé corrigé.....	67
<b>Figure II.9.</b> Éprouvettes cubiques de la pâte géopolymère en fonction de la teneur en MK : (a) Type I, (b) Type II, (c) Type III.....	68
<b>Figure II.10.</b> Éprouvettes prismatiques (4x4x16) cm <sup>3</sup> du mortier géopolymère : (a) Malaxeur, (b) Moule prismatique (c) à base du sable naturel, (d) à base du sable recyclé.....	70
<b>Figure II.11.</b> Spectromètre de rayon X (Cimenterie LAFARGE M <sup>3</sup> sila).....	70
<b>Figure II.12.</b> Echantillon sous forme poudre.....	71
<b>Figure II.13.</b> Diffractomètre à rayons X (Cimenterie LAFARGE M <sup>3</sup> sila).....	72
<b>Figure II.14.</b> Perméabilimètre de Blaine (Cimenterie Ain El kebira-Sétif).....	73
<b>Figure II.15.</b> Appareillages essai équivalent de sable.....	74
<b>Figure II.16.</b> Essai absorption de sable (Université de Djelfa).....	74
<b>Figure II.17.</b> Essai de prise (Vicat université de Djelfa).....	75
<b>Figure II.18.</b> Appareillage pour la mesure du retrait.....	77
<b>Figure II.19.</b> Appareils d'essai mécanique : (a) Traction par flexion, (b) compression. (LNHC).....	77
<b>Figure II.20.</b> MEB TESCANVEGA3 (Université de Biskra).....	78
<b>Figure III.1.</b> Résistance en compression en fonction des différents mélanges : (a) MK01, (b) MK03.....	79
<b>Figure III.2.</b> Éprouvettes cubiques de la pâte pure après écrasement :(a) MK01, (b) MK03.....	80
<b>Figure III.3.</b> Résistance en compression de la pâte en fonction de pourcentage de MK, VS et NaOH.....	80
<b>Figure III.4.</b> Porosité des différents mélanges du mortier à 28 jours.....	83

<b>Figure III.5.</b> Absorption des différents mélanges du mortier à 28 jours.....	84
<b>Figure III.6.</b> Masse volumique des différents mélanges de mortier à (28 jours et 365jours).....	85
<b>Figure III.7.</b> Résistance en flexion et en compression en fonction des différents mélanges : (a) flexion, (b) compression.....	87
<b>Figure III.8.</b> Résultats de MEB analyse de mortier : (a-b) (3-2SRC), (c-d) (1-3SN).....	89
<b>Figure III.9.</b> Résultats de EDS des mortiers : (a) (1-3SN), (b) (3-2SRC).....	90
<b>Figure III.10.</b> Résultats de MEB analyse de mortier (2-1SN): (a) 20 $\mu\text{m}$ , (b) 500 $\mu\text{m}$ .....	91
<b>Figure III.11.</b> Résultats de MEB analyse de mortier (2-2SN): (a) 20 $\mu\text{m}$ , (b) 500 $\mu\text{m}$ .....	91
<b>Figure III.12.</b> Résultats de MEB analyse de mortier (2-3SN): (a) 20 $\mu\text{m}$ , (b) 500 $\mu\text{m}$ .....	91
<b>Figure III.13.</b> Résultats de MEB analyse de mortier (3-1SRC): (a) 20 $\mu\text{m}$ , (b) 500 $\mu\text{m}$ .....	91
<b>Figure III.14.</b> Résultats de MEB analyse de mortier (3-2SRC): (a) 20 $\mu\text{m}$ , (b) 500 $\mu\text{m}$ .....	92
<b>Figure III.15.</b> Résultats de MEB analyse de mortier (3-3SRC): (a) 20 $\mu\text{m}$ , (b) 500 $\mu\text{m}$ .....	92

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1.</b> Structures chimiques des atomes de Si et de Al [60 ,64].....	15
<b>Tableau II.1.</b> Programme expérimental.....	59
<b>Tableau II.2.</b> Caractéristiques KT01 et KT03.....	61
<b>Tableau II.3.</b> Caractéristiques : MK01, MK03 et LHF.....	65
<b>Tableau II.4.</b> Caractéristiques physiques et chimique de VS.....	66
<b>Tableau II.5.</b> Caractéristiques physiques des sables SN, SR et SRC.....	67
<b>Tableau II.6.</b> Mélanges de la pâte géopolymère.....	68
<b>Tableau II.7.</b> Mélanges du mortier.....	69
<b>Tableau III.1.</b> Délais de prise.....	82
<b>Tableau III.2.</b> Retrait des éprouvettes.....	86

## Liste des nomenclatures

**KT01** : Kaolins gisement d'El-Milia type 01

**KT03** : Kaolins gisement d'El-Milia type 02

**P.A.F** : Perte au feu

**XRF** : Fluorescence rayons des X

**DRX** : Diffraction des Rayons X

**ATD** : Analyses thermodifférencielle

**ATG** : Analyses thermogravimétrique

**MK** : Métakaolin

**MKT01** : Métakaolin élaborer à partir du kaolin type 01

**MKT03** : Métakaolin élaborer à partir du kaolin type 03

**LHF** : Laitier de haut fourneau

**NaOH** : Hydroxyde de sodium

**Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (VS)** : Silicate de sodium (verre soluble)

**SN** : Sable naturel

**SR** : Sable recyclé

**SRC** : Sable recyclé corrigé

**CMII 42.5N** : Ciment portland au calcaire a calasse de résistance 42.5 à court terme

**pH** : Potentiel hydrogène

**ES** : Equivalent de sable

**Abs** : Absorption

**m<sub>sat</sub>** : Masse de l'échantillon à l'état saturé

**m<sub>sec</sub>** : Masse de l'échantillon à l'état sec

**m<sub>hyd</sub>** : Masse hydrostatique

**$n$**  : Porosité accessible à l'eau

**$\rho$**  : Masse volumique

**$m$**  : Masse de l'échantillon

**$V$**  : Volume de l'échantillon

**$\varepsilon(t)$**  : Variation relative de longueur au temps  $t$

**$\Delta l(t)$**  : Variation de longueur au temps  $t$

**$L$**  : Longueur de la tige étalon

**$dl(t_0)$**  : Longueur de l'éprouvette au temps  $t_0$

**$dl(t)$**  : Valeur lue sur le comparateur au temps  $t$

**MEB** : Microstructure par microscope électronique à balayage

**EDS** : Spectromètre par dispersion d'énergie

**$R_c$**  : Résistance à la compression

**$R_t$**  : Résistance à la traction

**1-1SN** : Mortier à base de sable naturel et 80% métkaoлин gâché par solution de 10 mol/L

**1-2SN** : Mortier à base de sable naturel et 80% métkaoлин gâché par solution de 12 mol/L

**1-3SN** : Mortier à base de sable naturel et 80% métkaoлин gâché par solution de 14 mol/L

**2-1SN** : Mortier à base de sable naturel et 50% métkaoлин gâché par solution de 10 mol/L

**2-2SN** : Mortier à base de sable naturel et 50% métkaoлин gâché par solution de 12 mol/L

**2-3SN** : Mortier à base de sable naturel et 50% métkaoлин gâché par solution de 14 mol/L

**3-1SRC** : Mortier à base de sable recyclé et 50% métkaoлин gâché par solution de 10 mol/L

**3-2SRC** : Mortier à base de sable recyclé et 50% métkaoлин gâché par solution de 12 mol/L

**3-3SRC** : Mortier à base de sable recyclé et 50% métkaoлин gâché par solution de 14 mol/L

# Introduction générale

### Introduction générale

La production mondiale du béton s'élève à plus de 6 milliards de mètres cubes par an, soit près d'un mètre cube par habitant chaque année, ce qui le rend le matériau manufacturé le plus consommé au monde.

Dans le monde, on estime à un milliard de tonnes de CO<sub>2</sub> rejeté par l'industrie du ciment (la moitié vient de la calcination des CaCO<sub>3</sub> et l'autre moitié du combustible), selon le rapport de l'International Energy Agency [1] le ciment pollue plus que tous les camions du monde, sa fabrication produit 7% des émissions mondiales de dioxyde de carbone, il est considéré comme étant le troisième plus gros émetteur de dioxyde de carbone sur la planète. Les autres impacts environnementaux sont aussi considérables liés soit au ciment soit à la production du béton : une importante consommation de ressources naturelles (matière premières et énergie : 50 % des extractions de matériaux de la croûte terrestre sont dues à la production des matériaux de construction) [2] et une forte production des déchets.

Cette situation doit être prise au sérieux car le besoin de construction devient plus en plus important dans le développement de l'activité humaine. Il est essentiel de développer des matériaux qui émettent suffisamment peu de CO<sub>2</sub> et qui consomment moins de ressources naturelles. Le recours aux déchets industriels comme liant et les déchets de construction et de démolition comme agrégat étant la solution.

En 1988, les travaux de Davidovits ont montré que les recherches menées dans les années '70 sur des polymères organiques peuvent être orientées vers des nouvelles gammes de liants appelés ciments géopolymères, d'autres travaux en 1994 ont montré que pour une production équivalente de CO<sub>2</sub> la chimie des géopolymères permettrait la production de 5 à 10 fois plus de ciment que la technologie du Portland classique pour un investissement similaire et des dépenses énergétiques moindres [3], ce qui constitue une réelle alternative au ciment Portland produit à partir de calcaire, d'argile et où des déchets industriels (cendres volantes, laitier de haut fourneau, etc.) [4].

D'autre part, l'utilisation des déchets de construction et de démolition, qui comprennent généralement des matériaux minéraux inertes (béton, briques, tuiles et céramiques, etc.) comme agrégats pour la fabrication du mortier et du béton minimise la consommation élevée des sources naturelles. À cet égard, Kurad *et al.* [5] ont rapporté que l'augmentation de la demande mondiale de granulats est estimée à un taux annuel d'environ 5,2 %.

Par ailleurs, il serait intéressant de savoir que les géopolymères sont des matériaux minéraux aluminosilicatés constitués de chaînes réticulées de type Si-O-Al-O. Ces matériaux sont obtenus par activation d'une source aluminosilicatée à partir d'une solution fortement alcaline [6], leurs propriétés dépendent fortement des paramètres de synthèse, tels que les matières premières (la source aluminosilicatée, activateurs, etc.), les proportions de mélange et les conditions de durcissement.

Plusieurs formulations de géopolymères ont été proposées dans la littérature à base entièrement de cendres volantes [7], de laitier [8] ou de métakaolin [9]. Le géopolymère à base de cendres volantes, nécessite une température de durcissement pour atteindre les performances mécaniques finales [7, 10, 11] ce qui rend leur application dans le domaine de la construction assez compliquée et coûteuse en énergie. Contrairement à ce dernier type, les géopolymères à base de laitier ont un délai de prise très rapide [8] qui est généralement défavorable. En outre, ces dernières formulations conduisent à une structure instable où les cations ne sont pas fixés chimiquement, ces cations peuvent se déplacer et construire une alcalinité libre NaOH ou KOH qui favorise le problème d'efflorescence [12, 13]. Les géopolymères à base de métakaolin ont une forte adhérence qui affecte à la fois l'ouvrabilité et le compactage du mélange [14]. En revanche, un géopolymère confectionné à base de deux matériaux aluminosilicates tels que le laitier et le métakaolin semble posséder une efficacité élevée pour résoudre ces problèmes [14].

Par ailleurs, la présence des activateurs fortement alcalins est indispensable pour que la réaction de géopolymérisation ait lieu. Les activateurs alcalins ont pour fonction d'accélérer la dissolution de la source d'aluminosilicate favorisant la formation d'hydrates stables à faible solubilité et la formation d'une structure compacte. Les propriétés physiques et chimiques des activateurs jouent un rôle important dans le comportement du matériau activé.

Les activateurs les plus utilisés sont des hydroxydes ou des sels alcalins, dont les plus utilisés, et économiquement avantageux sont le NaOH, le  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}\cdot n\text{SiO}_2$  et le  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Certains composants du potassium (KOH,  $\text{K}_2\text{O}\cdot n\text{SiO}_2$ , etc.) ont été utilisés dans certaines études de laboratoire. Cependant, leur application au niveau industriel est très limitée, en raison de la disponibilité et des coûts.

Les solutions de silicate de sodium ( $\text{Na}_2\text{O}\cdot n\text{SiO}_3$ ), communément appelées le verre soluble, sont parmi les produits chimiques les plus utilisés pour l'activation alcaline de matières minérales à base de ciment vert (ciment à bas taux de  $\text{CO}_2$ ) [15]. L'ajout de l'hydroxyde de sodium (NaOH) à un verre soluble fait diminuer le rapport (molaire ou en poids)  $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ . Ce rapport est appelé module de verre soluble (n) qui détermine plusieurs propriétés physiques et chimiques telles que le pH et la viscosité de la solution.

L'utilisation des granulats du béton recyclé dans les matériaux géopolymères, sous forme d'agrégats, a été étudiée ces dernières années en présentant des résultats encourageants [16,17]. Les géopolymères ont montré une flexibilité remarquable pour l'utilisation de nombreux types de déchets et de différents sous-produits industriels [18,19].

En outre, Certains auteurs ont mis au point avec succès des mortiers ou des bétons activés par les alcalis dans lesquels une teneur élevée en granulats recyclés était utilisée soit comme agrégat [20-22] soit comme poudre liante [23-26], la résistance à la compression des mélanges de synthèse a atteint 40 MPa dans les deux cas, ils ont mentionné aussi que la résistance est influencée par plusieurs paramètres tels que le rapport de précurseur, le type et la molarité de l'activateur et la température de durcissement.

Dans ce contexte, la recherche suivante vise à obtenir des matériaux plus respectueux de l'environnement que ceux basés sur le ciment Portland et de granulats naturels par la fabrication de liants géopolymères. La composition optimale du liant a été obtenue à partir de l'évaluation des mélanges de métakaolin et du laitier. Ces mélanges ont été activés à l'aide de deux activateurs alcalins : l'hydroxyde de sodium et le silicate de sodium (séparément et mélangés). Le mélange optimal de géopolymères obtenu a ensuite été utilisé pour étudier la possibilité de préparer des mortiers avec du sable de béton recyclé à température ambiante (20°C) tout en conservant des propriétés physico-mécaniques satisfaisantes.

Ce travail est organisé en trois chapitres. Le premier chapitre concerne une synthèse bibliographique afin de faire le point sur l'état des connaissances scientifiques en rapport avec notre sujet, ce chapitre a pour but de mettre en évidence les matériaux géopolymères, leur formulation et leurs caractéristiques. La première partie sera consacrée aux matériaux constituant les géopolymères et leur méthode d'obtention, en suite une caractérisation des bétons géopolymères aux états frais et durci est abordée puis leur domaine d'application. Un contexte général de la valorisation des granulats recyclés et de leur effet sur le comportement rhéologique, mécanique et physico-chimique du béton fait l'objet de la deuxième partie. Le deuxième chapitre est dédié à la présentation du programme expérimental suivi durant cette thèse ainsi qu'aux différentes méthodes de caractérisation et techniques d'analyse utilisées. Le principe de formulation des pâtes et des mortiers et la composition de chaque mélange sont également détaillés dans ce chapitre. Le troisième chapitre présente les résultats obtenus des essais de la phase antérieure ainsi que leur discussion. Et finalement, on expose les conclusions de la recherche menée et les perspectives envisageables.

# Chapitre I

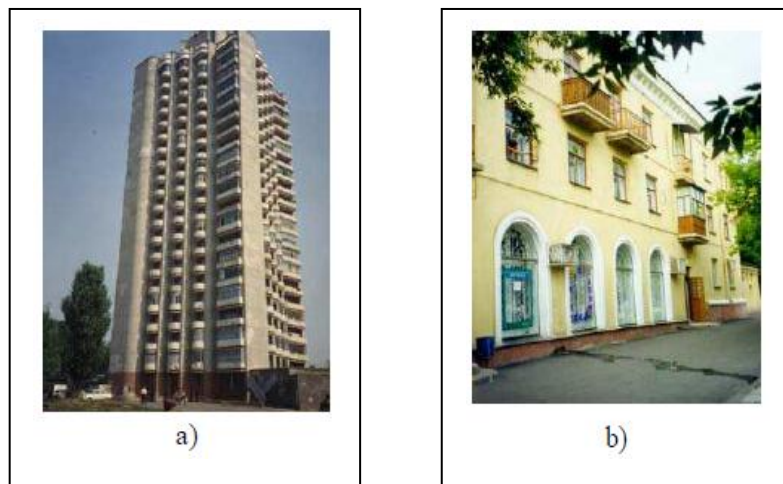
Etude bibliographique

## Partie 01 Géopolymères

### I.1 Historique

Le ciment activé par les alcalis n'est pas nouveau. Les études [27-29] indiquent que Les anciens Egyptiens ont utilisés l'activation. Ces études montrent aussi que les pyramides égyptiennes n'ont pas été construire par des pierres taillées mais avec des pierres réassemblées. Selon Davidovits [29], ils étaient fabriqués par de natron, de chaux et de kaolin de 5 à 10 % [3], ces compositions en présence de l'eau nos donne une nouvelle colle appelé « géopolymère ». Les études menés par Barsoum et *al.* [27] utilisent les rayons X de montrent la présence d'une très faible quantité d'un composé  $(\text{NaSi}_6\text{Al}_4\text{MgCa}_7) \text{C}_{11}\text{O}_{32} \text{Cl}(\text{OH})_{32}$  entre les grains de calcaire, mais n'ont pas démontré ses propriétés liantes. Le liant est plus susceptible d'être plus proche de l'hydrate de silicate d'aluminium et de calcium, qui est très proche des géopolymères dérivés de précurseurs riches en calcium tels que le laitier de haut fourneau.

Ce processus se retrouve dans l'ancien béton syrien, romain ou jordanien avec de grandes quantités d'alcali. C'est cette technologie qui a conduit Glukhovsky [30] à développer un ciment à base de laitier et d'autres déchets alcalins en réponse à la pénurie de ciment Portland dans l'ex-Union soviétique dans les années 1950. Le bâtiment continue d'être utilisé sans des grandes problèmes de durabilité (Figure I.1) [31].



**Figure I.1. Bâtiments réalisés avec des liants activés à base de laitier [31]**  
a) à Lipetsk (Russie) à partir de 1994 b) à Marioupol (Ukraine) 1960

En 1970, le professeur Davidovits a développé un cadre général pour comprendre les mécanismes chimiques et a déposé le terme géopolymère ainsi que de nombreux brevets entre 1972 et 1996 [32-35]. Cela a conduit au développement de l'intérêt pour les applications industrielles des géopolymères.

A partir les années 80 Lone Star Industries Inc présente un mélange de ciment Portland et de géopolymère appelé Pyrament® qui a été utilisé dans les bases militaires américaines (Figure I.2) [32].



**Figure I.2. Rénovation de route avec Pyrament® [31]**

En raison leur propriété de haute résistance au feu, diverses applications pour les niches se trouvent principalement dans les secteurs de l'automobile ou de l'aérospatiale. Cependant, les géopolymères ont fait des percées importantes dans la construction. On a vu l'émergence de produits commerciaux à base de géopolymères dans les années 2000, la société BASF présente les joints Geofug, le ciment E-crete® présenté par la société Zeobond basé sur de sous-produits industriels tels que les laitiers et les cendres volantes [31].



**Figure I.3. Cour d'école en Australie en béton E-Crete® [31]**

D'autres entreprises par le monde développent différents ciments géopolymères comme sérieuse alternative au ciment Portland (par exemple : Banah UK Ltd. et le BanahCem®) [31]. Depuis plus de cinquante ans, on observe un intérêt croissant pour les géopolymères ; ce qui se traduit par de nombreux travaux de recherches. On observe une croissance très importante de publications sur la science des géopolymères, en particulier depuis les années 2000. (Figure I.4). Pour le mot clé recherché "géopolymères", le premier article a été trouvé en 1987, et seulement 14 articles jusqu'en 2000. Par la suite, une augmentation progressive du nombre de publications a été observée jusqu'à 2010 avec 304 publications. Cependant, il y a eu une hausse considérable de 2011 à 2021 avec 4632 publications. Il est fascinant de voir que la recherche actuelle s'est davantage concentrée sur la GPC (Geopolymer composite). Une tendance similaire a été observée lorsque le mot-clé recherché était "béton géopolymère". Le premier article a été observé en 1989, et seulement 2 publications jusqu'à 2000. De 2001 à 2010, une augmentation progressive avec 46 publications a été notée. Par la suite, de 2011 à 2021, une croissance substantielle du nombre de publications a été constatée, avec 1778 articles. Ces observations indiquent que l'intérêt du chercheur pour les matériaux de construction respectueux de l'environnement augmente [36].

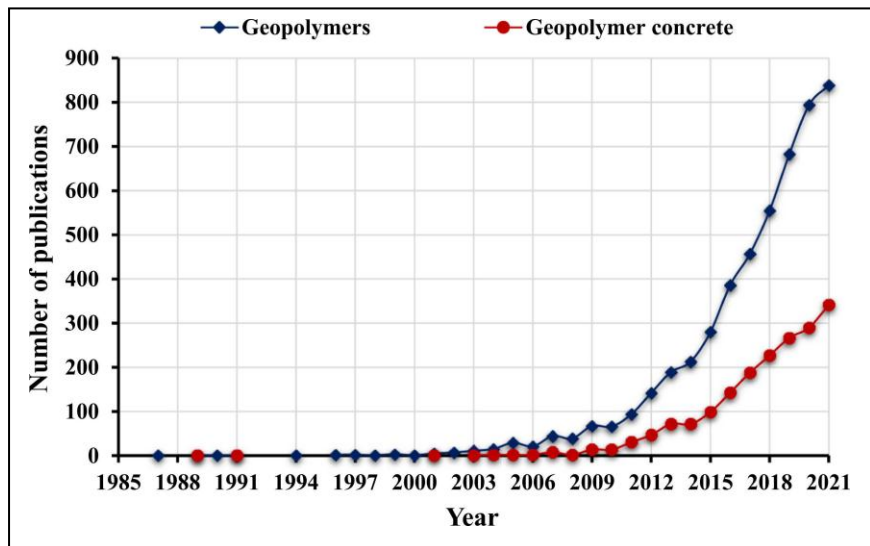


Figure I.4. Le nombre d'articles « géopolymères » par année de publication [36]

Ceci correspond à des besoins de plus en plus pressants de réduction d'émissions de CO<sub>2</sub> en particulier dans le secteur du bâtiment et répond à une demande de prise en compte des problématiques environnementales par les gouvernements.

## I.2 Définition des ciments géopolymères

Le terme « géopolymère » a été inventé par le scientifique français Joseph Davidovits dans les années 1970 [37]. Il s'agit d'un matériau développé à l'origine comme alternative ininflammable aux polymères organiques thermodurcissables suite à une série d'incendies en Europe, notamment celui du collège Edouard- Pailleron à Paris en 1973.

Les ciments géopolymères sont des matériaux polymères inorganiques qui font prise et qui durcissent à température ambiante comme les ciments Portland conventionnels [38]. En revanche, ils possèdent des mécanismes de prise et de durcissement ainsi que des propriétés mécaniques et physico-chimiques différents par rapport à ceux des ciments Portland [12]. Les géopolymères sont obtenus à partir de l'activation des minéraux ou des sous-produits industriels tels que le laitier, les cendres volantes et le métakaolin qui contiennent essentiellement de la silice (SiO<sub>2</sub>) et de l'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [39]. L'activation est assurée par une solution alcaline qui est souvent à base de silicate de sodium ou de potassium. Lorsque les matières premières aluminosilicates entrent en contact avec la solution alcaline, une matrice amorphe se forme à travers un processus chimique complexe, nommé « géopolymérisation » [40]. Le mécanisme de prise et de durcissement des ciments Portland est différent de celui des géopolymères. Dans le cas des ciments Portland, le durcissement est principalement le résultat d'une hydratation du silicate de calcium C<sub>3</sub>S en silicate de calcium hydraté (C-S-H) et hydroxyde de calcium Ca(OH)<sub>2</sub>. Quant aux géopolymères, la prise et le durcissement se font à travers une réaction de polycondensation où des chaînes macromoléculaires se forment à partir de petites molécules d'aluminates de silicates. [41]

### I.3 Activateurs alcalins

Les activateurs alcalins sont nécessaires pour que la réaction de géopolymérisation se produise. Ils accélèrent la dissolution de la source d'aluminosilicate tout en aidant à la formation d'hydrates solubles. Ils contribuent également à créer une structure plus compacte avec ces hydrates en favorisant leur formation. Les propriétés physiques et chimiques des activateurs influencent grandement le comportement du matériau activé.

Les hydroxydes sont les activateurs alcalins les plus utilisés, en raison de leur avantage économique, tel que NaOH, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>O<sub>n</sub>SiO<sub>2</sub> et le Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Les alcalins composés de potassium (K<sub>2</sub>O<sub>n</sub>SiO<sub>2</sub>, KOH, ...) sont utilisés uniquement dans les recherches mais leur utilisation au niveau industriel est très limitée, à cause du coût élevé et de la disponibilité.

#### I.3.1 Hydroxyde de sodium

Il est difficile de trouver un produit chimique qui n'a pas besoin d'hydroxyde de sodium, d'acide sulfurique, ou de soude commerciale comme composant. Ce sont les composés chimiques les plus couramment utilisés dans l'industrie chimique [15]. La soude, caustique, est produite, par, électrolyse, de, la, saumure, (l'eau, saturé, en, sel). La base de 95% de l'énergie nécessaire à la création de soude est libérée par ce processus. Cela conduit à la création de géopolymères, qui sont couramment utilisés pour créer les matériaux nécessaires à la fabrication de la soude.

D'après Duxson et *al.* [42], la production d'une tonne de NaOH, crée 1 tonne d'émissions de CO<sub>2</sub>. Quant, à, Turner et *al.* [43] ont trouvé qu'une tonne de NaOH produit 1,9 tonne CO<sub>2</sub>, Cela démontre les dommages environnementaux causés par la production de NaOH. Néanmoins, cet effet environnemental est négligeable par rapport aux quantités des ciments nécessaires pour la production du béton à base de CP ordinaire en, raison, de, la très, faible, quantité, de NaOH, nécessaire, pour l'activation des matériaux. La figure I.5 montre le cycle, de, vie, de, la production, de NaOH.



Figure I.5. Étapes de la production de NaOH [44]

La densité de l'hydroxyde de sodium, anhydre, égale à 2,13 g/cm<sup>3</sup> et son point de fusion égale 318 °C. La solubilité de NaOH est de 1090 g/l à 20°C donc il est très soluble dans l'eau. Le contact de NaOH avec de l'eau dégage une température atteinte 100°C, qui est le point d'ébullition de l'eau. Par conséquent, plusieurs précautions doivent être prises lors de la manipulation de cet acide car il peut provoquer des éclaboussures dangereuses. L'hydroxyde de sodium est une base courante pour la création de savons, de papier et d'autres produits chimiques.

### I.3.2 Carbonate de sodium

Le carbonate de sodium est un sel d'acide carbonique de sodium dont la formule est  $2\text{Na}_2\text{CO}_3$ . On le trouve sous forme de poudre aux propriétés anhydrides qui contient environ 99% de ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Le  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  peut être dérivé des cendres d'algues ou de plantes ou aussi des gisements de natron. Il peut également être créé en chauffant du carbonate de sodium au-delà de  $100^\circ\text{C}$ . Environ 74 % des produits mondiale de carbonate de sodium provient du procédé industriel de Solvay. Il a une solubilité dans l'eau de 300 g par litre à  $20^\circ\text{C}$  et une densité de  $2,5 \text{ g/cm}^3$ . Le carbonate de sodium peut également se présenter sous forme hydraté ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ).

La température et la molarité de la solution du carbonate de sodium influent sur La formation des hydrates. L'augmentation de la température augmente la solubilité puis sera réduit progressivement après une température égale  $35,4^\circ\text{C}$ .

Quand les carbonates de sodium anhydride et hydraté sont dissouts dans l'eau ils possèdent des propriétés thermiques distinctes la forme heptahydrate et le décahydrate absorbent de la chaleur alors que la forme anhydride dégagent de la chaleur.

Le  $2\text{Na}_2\text{CO}_3$  est utile pour fabriquer du verre, de l'émail pour la céramique et des détergents. Il est également utilisé dans diverses autres applications. Il est souvent utilisé pour l'activation alcaline du laitier [15, 45], mais son activation des cendres volantes est moins efficace. [46]

### I.3.3 Silicate de sodium

Le  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ou silicate de sodium se présente sous forme liquide ou solide. La forme liquide de silicate de sodium est la plus utilisée pour l'activation alcaline. Le  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  se résulte à partir de la dissolution de silicates de sodium cristallisés sous des températures entre  $140$  à  $160^\circ\text{C}$ , il est aussi obtenu par attaque à chaud avec la soude concentrée des produits siliceux (sable siliceux).

La figure I.6 décrit les différentes étapes au cours desquelles le silicate de sodium peut être formé.

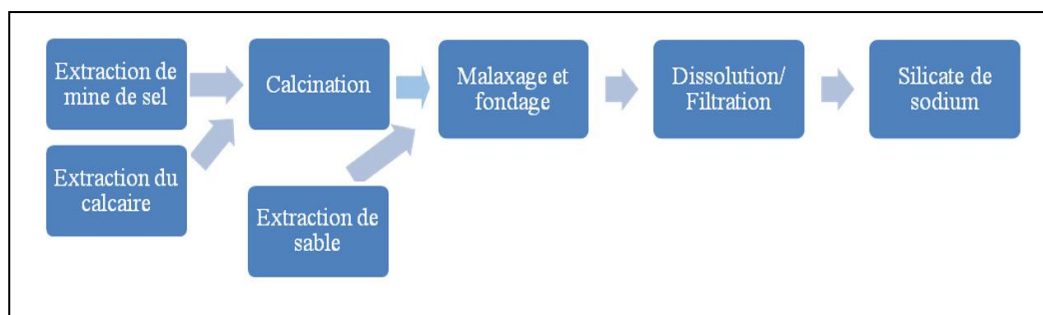


Figure I.6. Étapes pour produire le silicate de sodium [44]

Le domaine d'application des solutions de silicate de sodium est varié tel que les réfractaires, l'industrie textile et l'industrie des ciments, .... etc. dépend du rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  (noté n) qui est varié entre 0,25 et 2,5 pour les solutions commerciales, la viscosité de la solution augmente avec l'augmentation de ce rapport.

Plusieurs études ont montré que les solutions à faible (n) sont les plus efficaces pour obtenir des géopolymères à des résistances mécaniques élevées. La formation du gel géopolymères se produise après l'augmentation du pH de la solution commercialisé de silicate de sodium par l'ajout du NaOH qui rend les espèces silicatées plus réactive. Le silicate de sodium est un composé corrosif qui doit être manipulé avec précaution [46].

## I.4 Matériaux précurseurs solides

Tous les matériaux aluminosilicatés avec des phases réactives peut être activé. Cela inclut des matériaux comme la pouzzolane artificielle (les cendres volcanique) ou des sous-produits industriels, les pouzzolanes naturelles et les argiles calcinées ou non calcinées (Kaolinite).

### I.4.1 Kaolinite

#### I.4.1.1 Structure minéralogique de la Kaolinite

Les kaolinites (éléments purs du kaolin) sont des minéraux argileux (silicates lamellaires micro-cristallisés) composés par des feuillets similaires empilées de type 1:1, de formule structurale :  $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  (Figure I.7). Tout feuillet de kaolinite est composé d'une couche de tétraèdres ( $\text{SiO}_4$ ) associée dans le même plan par trois de leurs sommets, reliée à une couche octaédrique, deux sites octaédriques sur trois étant occupés par des atomes d'aluminium : la kaolinite est un phyllosilicate di-octaédrique. La kaolinite est un minéral à 7 Ångström formé d'une couche de cations octaédriques et d'une couche de cations tétraédriques empilées. [47]

En considérant le feuillet comme cinq plans atomiques empilées de :

- Un plan hexagonal non compact d'atomes d'oxygène composé la base des tétraèdres  $\text{SiO}_4$ ,
- Un plan d'atomes silicium,
- Un plan compact d'atomes hydroxyles internes et d'oxygène, ce plan est commun à la couche octaédrique et à la couche tétraédrique,
- Un plan d'atomes d'aluminium,
- Un plan compact d'hydroxyles externes

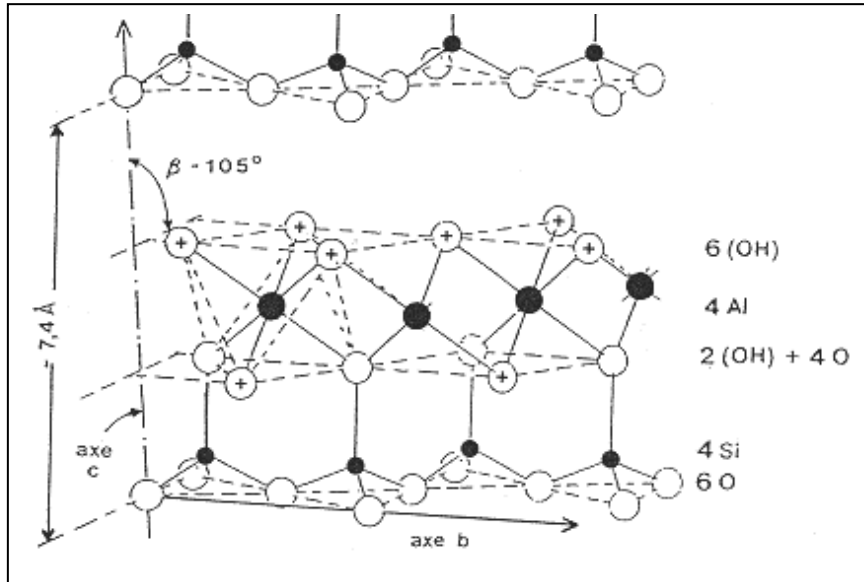


Figure I.7. Structure atomique du kaolin  $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  [47]

Lietard [48] a simplifié la structure en créant un plan hexagonal avec des mailles de kaolinite. Cela a fourni un modèle simple de la molécule avec l'arrangement pseudo-hexagonal correct des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  (Figure I.8). Il existe des types de liaisons différents :

- Les types Si-O et Si-OH
- Les types Al-O et Al-OH

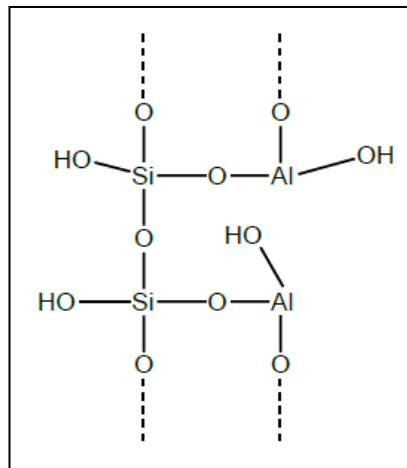


Figure I.8. Structure simplifiée de kaolin [48]

### Morphologie

Les cristaux de kaolinite prennent généralement une forme régulière. Ils ressemblent à des plaques hexagonales qui s'allongent ou se raccourcissent à des losanges. L'épaisseur de ces cristaux est de quelques centaines d'Ångström et le diamètre est de l'ordre du micromètre.

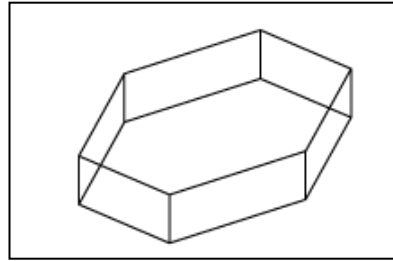


Figure I.9. Forme d'une plaquette de kaolin [47]

### Compositions chimiques

La kaolinite se compose d'environ de 39,5% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 46,5% de  $\text{SiO}_2$  et de 14% de  $\text{H}_2\text{O}$ . La composition chimique des kaolinites naturelles est souvent constante, mais, il y a des kaolinites qui présentent quelques substitutions isomorphiques. Il existe des kaolinites qui contiennent une faible quantité du  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (fer structural en position octaédrique) qui est inférieur à 2% [49].

#### I.4.1.2 Défauts et cristallinité

##### Défauts

Les kaolinites présentent naturellement des imperfections en surface et de défauts d'empilement. Leurs structures cristallines peuvent avoir plus ou moins de défauts cristallins. Ces défauts sont des régularités dans leur réseau car ils rompent la périodicité du motif. Il s'agit, par exemple, de dislocations (figure I.10). Elles consistent en l'interruption d'un plan réticulaire, provoquant une déformation de ceux qui se trouvent à proximité.

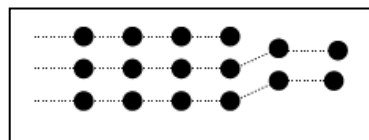


Figure I.10. Séparation en surface [50]

La lacune d'un atome, figure I.11.a, qui laisse un nœud du réseau inoccupé ou la présence d'un atome ou d'un élément excédentaire, figure I.11.b, n'occupant pas la position d'un nœud présentent des défauts ponctuels dans la structure cristalline de kaolinite.

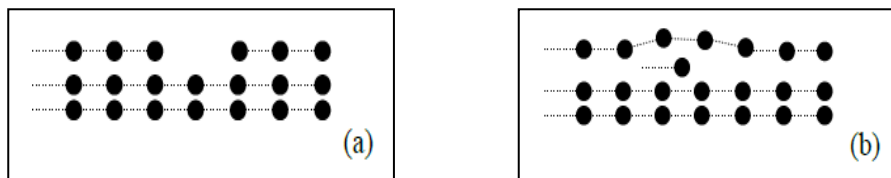


Figure I.11. Défauts causés par la lacune d'un atome (a) et le groupement interstitiel (b) [50]

## Cristallinité

Les solides cristallins sont composés d'éléments qui se situent régulièrement dans une structure chimique. Ils peuvent être ordonnés (cristallin) ou amorphes. L'état ordonné signifie que leurs molécules sont disposées sous forme géométrique régulière qui dépend des forces intermoléculaires. L'état de cristallinité distingue la kaolinite désordonnée par rapport aux kaolinites ordonnées, le réseau cristallin de kaolinite ordonné présente une minéralogie régulière donc des zones homogènes plus importantes. [49]

### I.4.1.3 Transformations Thermiques de la Kaolinite

L'analyse thermique différentielle ou l'ATD est la méthode la plus utilisée pour évaluer la transformation thermique d'un matériau, cette technique aide à comprendre les phénomènes qui apparaissent lors de la variation de température (figure I.12) [47].

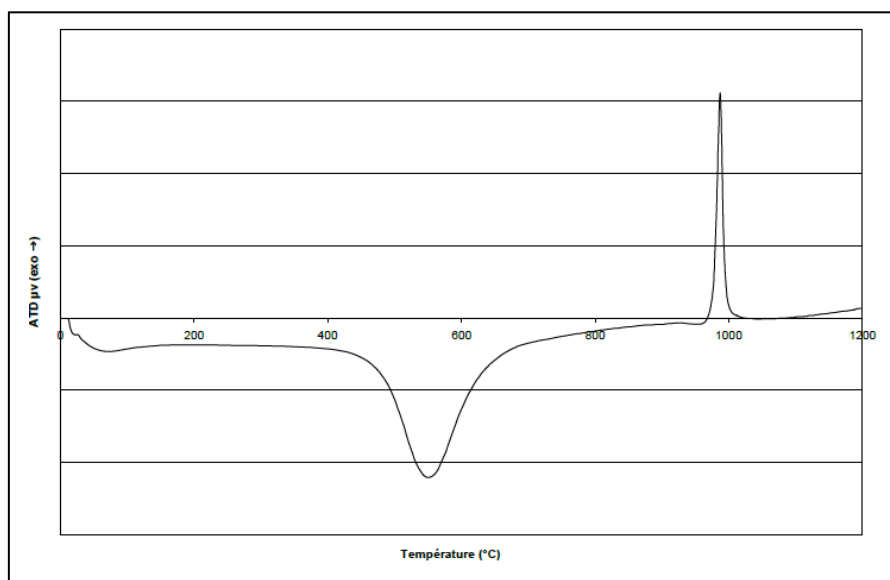


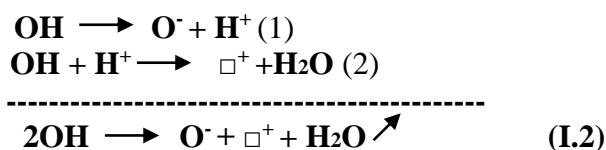
Figure I.12. Analyse thermique différentielle du Kaolin [47]

L'allure de la courbe de l'analyse thermique différentielle du Kaolinite présente trois phénomènes :

- A environ de 100°C on a l'étape appelée *la déshydratation*, ce phénomène ne présente pas une grande transformation, il s'agit du départ de l'eau qui ne modifie pas la cristallinité du kaolin.
- A environ de 500°C on a l'étape appelée *la déshydroxylation*, dans cette étape on remarque la formation de la phase métakaolinite qui résulte de l'élimination des hydroxydes structuraux de la kaolinite [51-53]. La déshydroxylation est influée par l'origine du matériau, les pressions partielles de départ de l'eau et les conditions expérimentales [54]. La réaction de cette étape peut être décrite comme suit :



La déshydroxylation peut aussi décomposer en deux étapes. L'étape 01 présente la formation des molécules d'eau à partir la dissociation des hydroxyles. cette étape est illustrée ci-dessous :



Premièrement, un ion oxygène et un proton résultent de la division d'un groupement hydroxyle, simultanément, une molécule d'eau est formée par la combinaison du proton avec un autre hydroxyle. Certains auteurs [55] pensent que deux hydroxyles voisins déroule le processus. On dit que la réaction est homogène lorsque les molécules d'eau migrent au travers du réseau cristallin après leurs production à l'intérieur de la structure. La propagation de la déshydroxylation se fait de surface au centre de la particule [51]. L'anion  $\text{O}^-$  attaque hydroxyle, après la dissociation du proton, le plus proche et forme un pont oxygène. Taylor [56] propose un processus dont les deux réactions se produisent, au sein de la particule, à deux régions distinctes.

La deuxième étape est limitée par la diffusion de l'eau dans les particules, bien qu'elle puisse être considérée comme l'étape finale du mécanisme de déshydratation. L'eau s'échappe facilement de la structure cristalline pendant ce temps. Lorsque la distance inter lamellaire diminue, la structure cristalline s'effondre et réduire la distance interatomique. De nouvelles molécules d'eau peuvent se former à l'intérieur du réseau cristallin ; cependant, ils ne peuvent pas être évacués tant que la pression interne du cristal n'est pas suffisamment élevée pour rompre les liaisons chimiques ou faire éclater le cristal. Le phénomène secondaire de la réaction de déshydroxylation est la diffusion. Il peut en résulter une retardation entre l'action d'éliminé des  $\text{H}_2\text{O}$  et la transformation structurale. En calcination type flash ces processus sont différent lors d'une déshydroxylation. Les particules peuvent subir une montée en température élevée et très rapide et cela conduit à la formation rapide d'une pression, très élevée, de vapeur après formation des premières molécules d'eau dans la structure cristalline. Il se crée une perturbation énorme structurale, à l'intérieur des particules, ce qui rend la déshydroxylation plus facile. La structure chimique éclate, et les molécules d'eau quittent rapidement le réseau cristallin [57,58].

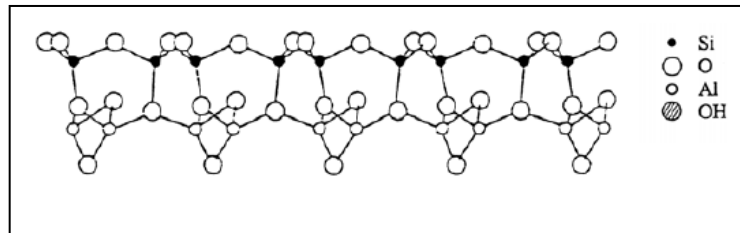
A environ de  $1200^\circ\text{C}$  on a l'étape appelée *la recristallisation* dans cette étape le métakaolin subit à une réorganisation structurale ; il se transforme en mullite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$ ).

#### I.4.1.4 Métakaolin

##### Structure chimique

À environ  $580^\circ\text{C}$ , le kaolin se transforme en métakaolins par une série de changements thermiques. Le métakaolin est considéré comme l'étape la plus réactive du processus de transformation du kaolin [59]. Certains auteurs ont tenté de décrire la structure cristallographique et chimique de la métakaolinite. Brindley et *al.* [51] proposent, à partir des

observations en DRX, une structure pour le métakaolin avec subsistance d'un certain ordre structural (figure I.13).

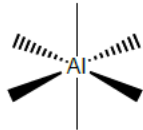
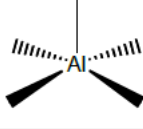
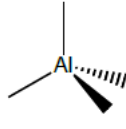
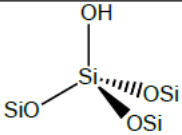
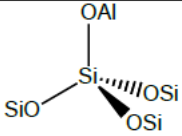
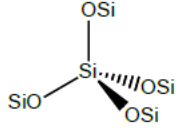


**Figure I.13. Structure proposée par Brindley et al. [51]**

La spectroscopie RMN-MAS (Magic-Angle-Spinning) [60], est utilisée pour suivre l'évolution des structures cristallines du kaolin et le développement des réactions chimiques par la quantification des différences d'intensités des résonances spécifiques des noyaux et la quantité des différentes populations d'espèces chimiques. Ces renseignements aident à comprendre les transformations minéralogiques des structures chimiques au cours des différents traitements tel que le traitement thermique (calcination).

Plusieurs chercheurs ont montré, que l'atome Al (d'aluminium) est présent dans le métakaolin sous forme d'un mélange d'atomes de coordinations 4, 5 et 6 et que l'atome Si (de silicium) se trouve soit sous forme de silice amorphe (site  $Q_4$ ) soit constituant une structure mixte  $SiO_4$  reliant les tétraèdres à 1 ou 2 atomes d'aluminium (site  $Q_4(1Al)$ ). Quelques atomes de silicium possédaient encore une liaison hydroxyle (site  $Q_3$ ), [61-63]. Les structures des atomes d'aluminium et de silicium qui ont été observées dans les aluminosilicates sont présentés dans le tableau I.2 [60,64].

Tableau I.1. Structures chimiques des atomes de Si et de Al [60,64]

	Déplacement chimique	Largeur	Structure
Al(VI)	0 ppm	12 ppm	
Al(V)	27 ppm	25 ppm	
Al(IV)	53 ppm	25 ppm	
Q <sub>3</sub>	organisé : -91 ppm désorganisé : -91 à -99 ppm	3,5 ppm 7 ppm	
Q <sub>4</sub> (1Al)	-99 à -105 ppm	19 ppm	
Q <sub>4</sub>	-110 ppm	15 ppm	

Sanchez *et al.* [65] précisent que l'étape de déshydroxylation d'un kaolin à des température de 500°C à 750°C modifie l'organisation des atomes (Al) de la couche octaédrique. Ces atomes sont classés en trois structures distinctes : 4, 5 et 6 organisés à des pourcentages différents (30%, 60% et 10%). Lors de la déshydroxylation une ruine du réseau du kaolin accompagné ce changement structural. La plupart des recherches récentes utilisent la RMN avec rotation à l'angle magique, appliquée aux noyaux <sup>27</sup>Al et <sup>29</sup>Si.

Mackensie *et al.* [61] constatent une grande diminution du signal <sup>27</sup>Al attribué aux atomes (Al) du rangement 6, montre d'une modification grande dans ces sites avec l'apparition des trois endroit différentes pour Al :

- Deux sites tétraédriques avec ou sans l'hydroxyle en sommet
- Un site octaédrique, ce modèle est présenté dans la figure I.14

Rocha *et al.* [62] n'ont pas donné une structure claire du métakaolinite, mais ont décrit cette phase comme des structures différentes une organisation de régions de natures, qui contient des atomes Al de la structure 5 aléatoirement répartis dans le réseau cristallin et se comportant comme des défauts de structure.

Plusieurs zones constituent la structure du métakaolin :

- Des zones amorphes séparées d'alumine de silice,
- Des zones mixtes tétraédrique de silicium et d'oxygène de  $\text{SiO}_4$  reliant un ou deux atomes d'aluminium,
- Des zones contiennent très faible quantité du kaolin mère,
- Des zones contiennent des atomes de silicium avec des groupements hydroxyles.

Deepack et *al.* [63] ont aussi prouvé à l'aide de la RMN que dans le métakaolin les atomes d'aluminium est présenté sous forme d'un mélange d'atomes d'organisation de type 4, 5 et 6.

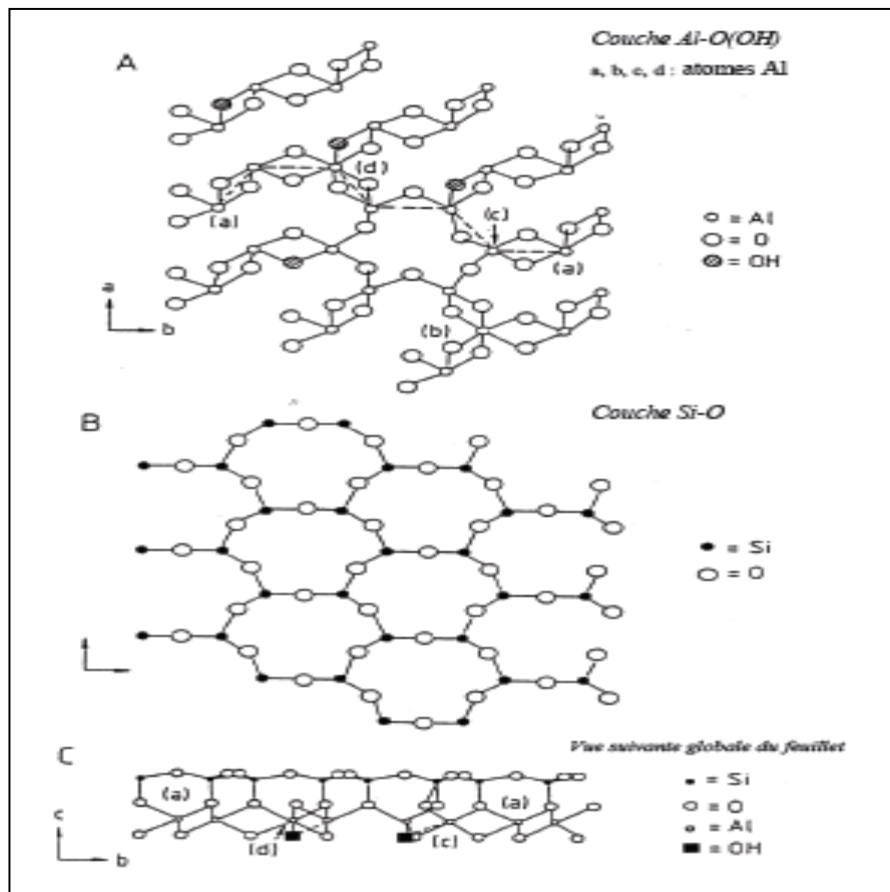


Figure I.14. Structure développée par Mackenzie et *al.* [61]

### Utilisation

La métakaolinite est une pouzzolane de synthèse qui a été utilisée pour la première fois dans le béton du barrage de Jupia au Brésil avant 1962 [66]. L'ajout de la métakaolinite ou d'autres matériaux pouzzolaniques peut réduire l'utilisation du ciment Portland dans de nombreux projets. Au lieu du ciment Portland, ces matériaux réagissent avec la Portlandite pour former des hydrates de nature proche de ceux du ciment. Le règlement ASTM 618-71 sur le ciment stipule que les pouzzolanes sont des matériaux naturels avec peu ou pas de propriétés liantes. Cependant, lorsqu'elles sont broyées finement et mélangées à l'eau, les

pouzzolanes peuvent former un liant après une réaction chimique avec l'hydroxyde de calcium ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) à pression et température ordinaires.

Les matériaux pouzzolaniques peuvent être artificielles ou naturelles. Le type naturel résulte du refroidissement après la fusion des roches volcaniques où le constituant amorphe est le verre. Les types artificiels les plus utilisées sont les fumées de silice, les cendres volantes de centrales thermiques, le cendre de balle de riz, les bauxites calcinées et de la latérite calcinée [67,68]. Des recherches [69-71] menées sur les argiles calcinées montrent que sont des matériaux pouzzolaniques réactives.

#### I.4.1.5 Calcination de la kaolinite

La calcination est un traitement thermique réalisé sur les corps solides dans l'air. On peut l'utiliser pour fabriquer les ciments Portlands, pour transformer le calcaire en chaux, et dans la métallurgie pour transformer les métaux en oxydes.

##### Calcination type flash

La calcination type flash est une combustion d'un matériau fin en suspension dans un gaz dans un temps très rapide. Les refroidissements et les chauffages sont de l'ordre de  $10^3$  à  $10^5 \text{ K.s}^{-1}$  dans un temps d'exposition de l'ordre de quelques dixièmes de secondes jusqu'à quelques secondes. La figure I.15 présente un historique thermique d'un matériau par l'évolution de la température au cours du temps.

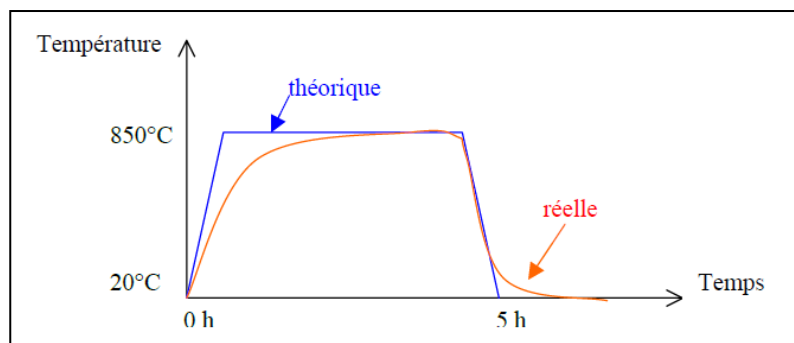


Figure I.15. Température four flash en fonction du temps [72]

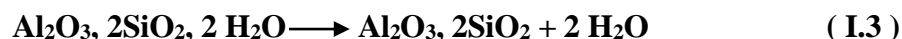
Les transformations physiques et chimiques sont généralement rapides dans les températures élevées mais la durée très courte du traitement provoque des transformations incomplètes (les matériaux sont incomplètement déshydroxylés et les changements sont cinétiquement bloqués). Les propriétés de matériau calciné par la méthode flash sont différentes de celles obtenues après un traitement thermique où les équilibres physique et chimique ont pu être atteints [73]. A un traitement de  $800^\circ\text{C}$  par la calcination flash du kaolin la phase de déshydroxylation sera partielle qui nous donne le métakaolin et non et le mullite.

L'augmentation rapide de la température à l'intérieur des particules provoque l'évaporation de l'eau donc l'étape de déshydroxylation est plus vite par rapport la libération d'eau. Les particules deviennent déformables sous l'effet de la chaleur, et sous pression ces

particules libérant des bulles de vapeur d'eau et après le refroidissement rapide les particules gardent l'aspect troué ou bulleux sous l'effet de blocage de l'évolution [57].

### Calcination type lent

Dans la calcination type lent le palier isotherme de température dure plusieurs heures. Cette calcination a pour objectif de stabiliser des matériaux par déshydratation. À vitesse normale, la kaolinite se transforme en métakaolinite lorsqu'elle est chauffée entre 550 et 600 °C par la réaction suivante :



La déshydroxylation est complète, dans la calcination lente industrielle, après un traitement thermique lente d'un échantillon à des températures variées de 600°C à 1100°C pendant plusieurs heures. La densité absolue de la métakaolinite résultant est de 2.74 g.cm<sup>-3</sup>. La mullite est obtenue après surchauffer le kaolin ce composant est indésirable à cause de la non réactivité vis-à-vis les hydroxydes.

#### I.4.1.6 Effet de la teneur en silice (SiO<sub>2</sub>)

Les travaux de Monzó *et al.* [74] étudiées l'influence de la teneur en SiO<sub>2</sub> dans l'activateur (a des rapports molaires SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O égal à 0.19 et 0.69), sur les caractéristiques microstructurales, minéralogiques et physico-mécaniques des matrices à base de la métakaolinite activées par le Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (MK-DNW1 et MK-DNW2) et le NaOH (MK-DN) à différentes températures de durcissement (85°C (C1), 150°C (C2) et 200°C (C3)). La figure I.16 présente les résistances mécaniques à la compression, de ces matrices, obtenues après 24 heures. Ils ont noté que le produit à la teneur plus élevée en silice (MK-DNW2 soit SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O = 0,69)) possède les caractéristiques de résistance les plus élevées quelle que soit la température de maturation.

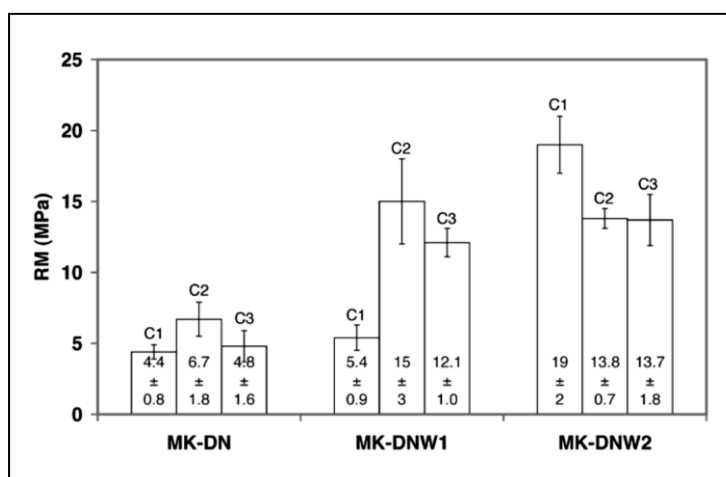


Figure I.16. Résistances à la compression en fonction du rapport SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O et la température de maturation [74]

#### I.4.1.7 Influence de la température de maturation

D'après Monzó *et al.* [74] et Alonso *et al.* [75] l'effet de la température est l'accélération de l'activation par l'hydroxyde de sodium des mélanges basées sur la métakaolinite qui entraîne une formation plus rapide du produit final (accélération de la phase de polymérisation).

Alonso *et al.* [75] étudient l'effet de la température sur les métakaolins activés par l'hydroxyde de calcium ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Ils ont noté que la forme des courbes calorimétriques à la dissolution est due à la formation des phases zéolithiques et à la précipitation des phases aluminosilicates amorphes. Ils ont aussi constaté que la cinétique de réaction est plus rapide à des températures plus élevées.

En revanche, les résistances mécaniques des géopolymères diminués avec la forte augmentation de la température (Figure I.16) à cause de la fragilité de la structure due à la perte de l'eau de cohésion, ce qui oblige à ajouter des quantités d'eau structurelles pour réduire la fissuration et maintenir l'intégrité structurelle du matériau. De plus, l'accélération de la cinétique de réaction à cause de la température trop élevée favorise la cristallisation de la zéolithe aux dépens de la quantité de gel N-A-S-H [74].

#### I.4.1.8 Effet de la concentration de l'hydroxyde de sodium (NaOH)

Les recherches menées par Granizo *et al.* [76] montrent que la résistance à la compression, après 7 jours de durcissement, augment avec l'augmentation de la concentration de NaOH et la maniabilité diminuée. Une augmentation de la concentration des solutions alcalines permet l'augmentation de pH, ce qui entraîne une augmentation de la dissolution et de la solubilité des résidus minéraux d'aluminosilicate. Les ions positifs sont donc à des quantités suffisantes qui permet l'équilibration de la charge négative d'aluminate. Au contraire, un excès en sodium (due à l'augmentation de la concentration d'alcalin) peut conduire à la cristallisation de sodalite ou faujasite, qui a une influence négative sur les propriétés mécaniques [76].

#### I.4.1.9 Effet du rapport molaire silicium/aluminium (Si/Al)

La solubilité de l'alumine et de la silice implique le mécanisme de durcissement d'un liant aluminosilicate après leur activation, en présence d'hydroxyde de sodium suivie par la précipitation du silicate de calcium hydraté ou de gel silicoaluminate alcalin selon le matériau activé [77].

Les performances mécaniques des matériaux géopolymériques est fortement dépendantes des rapports molaires sodium/aluminium (Na/Al) et silicium/aluminium (Si/Al) des matériaux. L'augmentation de la quantité de silice soluble dans la solution alcaline engendre une formation du gel a un rapport (Si/Al) plus élevé et par suite, la vitesse de la formation de zéolithe diminuée, facteurs qui ont un effet positif sur les résistances mécaniques [76, 77].

### I.4.2 Cendres volantes

Les centrales thermiques au charbon produisent des différents gaz tels que  $\text{CO}_2$ , oxyde d'azote et de soufre et aussi le résidu de minerai avec des quantités diverses selon le type de brûleur, de charbon et les conditions d'opération, ces gaz et les résidus minéraux sont volatils et produisent la cendre volante.

Les composantes essentielles de la cendre volante sont l'oxyde de fer, l'aluminium et le silicium, et avec cette composition chimique et sa réactivité devient similaire au ciment Portland. L'utilisation des activateurs alcalins avec des cendres volantes produit un gel aluminosilicate appartenant au gel obtenu dans le cas du métakaolin. Plusieurs facteurs influent le développement microstructural des géopolymères tel que l'origine des matières premières, conditions de maturation, concentration et nature de l'activateur alcalin. [46]

#### I.4.2.1 Influence de la température de maturation

La résistance mécanique des géopolymères à température ambiante est similaire au ciment Portland mais la réaction entre l'alumine et la silice et la présence de la solution alcaline augmente la résistance mécanique des géopolymères par rapport au CP.

Palomo *et al.* [78] ont fabriqué des bétons à base de cendres volantes activés par la solution de NaOH et de silicate de sodium à des températures et temps de maturation différentes. Ils ont développé des matériaux avec des résistances mécaniques élevées à celle du ciment Portland (Figure I.17) dans une période de temps relativement courte, et les variations de température n'ont pas un effet important sur leur durabilité qui rend les bétons à base de cendres volantes activés plus avantageux. [46]

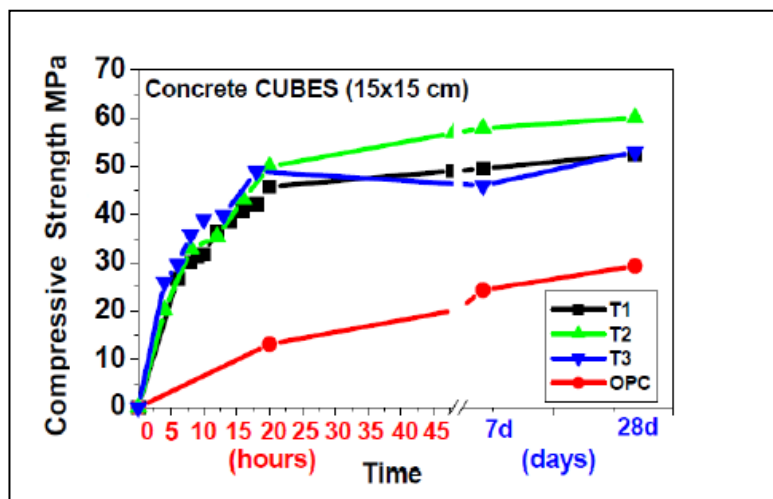


Figure I.17. Résistance mécanique à la compression pour différents bétons à T1 (L/S= 0,37, 20h 85°C); T2(L/S= 0,5, 20h 85°C); T3(L/S= 0,52, 10h 110°C) [78]

### I.4.2.2 Effet de la nature et de la concentration de l'activateur

Somna *et al.* [79], ont étudié l'activation des pâtes à base de cendre volante avec le NaOH à différentes concentrations. Ont noté que la résistance mécanique de la pâte augmente avec l'augmentation de la concentration de NaOH (de 7 à 23 MPa pour une augmentation de concentration de 4,5 à 9,5M) cette résistance est augmentée jusqu'à 25,5 MPa avec 14M de concentration, mais au-delà de cette valeur la résistance va être diminuée avec la forte augmentation de la concentration. Lorsque la concentration en  $\text{OH}^-$  est suffisamment élevée, la dissolution de la cendre volante est accélérée, mais est entravée par des réactions de polycondensation [80]. L'augmentation de la concentration alcaline augmente la résistance des géopolymères, toutefois, un excès en ions hydroxydes cause la précipitation prématurée de gel d'aluminosilicate à jeune âge qui conduisent la formation de géopolymères moins résistants.

Autre étude Palomo *et al.* [81] sur l'activation des cendres volantes avec des solutions alcalines différentes (Silicate de sodium, KOH et NaOH), les résultats montrent que le KOH est moins réactif que le NaOH ; à cause de la taille grande du potassium. Ils ont noté aussi que on peut obtenir une microstructure dense et compacte donc plus résistante si on ajoute une quantité de silicate de sodium à la solution d'activation. Ces résultats sont en accord avec ceux observés par Palomo *et al.* [78].

Le béton à base des cendres volantes activés a une meilleure durabilité contre des milieux agressifs tels que les sulfates l'eau de mer et les acides comparé au ciment portland [82-85].

### I.4.3 Poudre de verre

Plusieurs matières premières sont utilisées pour la fabrication du verre comme la soude, le sable vitreux et dolomie ..., Le verre représente un pourcentage important du total des déchets solides. Des nombreuses chercheurs se sont intéressées à l'utilisation de verre recyclé dans la production de béton et des géopolymères récemment [86] en raison de la faible consommation d'énergie, sauf leur broyage, ce qui représente une alternative intéressante au ciment portland.

Le verre est un matériau qui est déjà utilisé dans les matériaux de construction. En effet, le verre pilé s'utilise comme agrégat dans le béton, comme matériau de déchets siliceux dans la production de ciment Portland [87] et comme remplissage pour améliorer l'hydratation. Cependant, le meilleur rendement de l'addition de verre dans le béton s'obtient lors de son utilisation sous forme de poudre fine (taille de particules inférieure ou égale à 75  $\mu\text{m}$ ) comme remplacement du ciment. Le verre est amorphe et a une forte teneur en silice lui conférant d'intéressantes propriétés pouzzolaniques. Cependant, du fait de la présence d'alcali en quantité élevée (10-16%), le béton incorporant du verre pourrait être facilement sujet aux réactions alcali-silice (RAS). En effet, certaines phases siliceuses provenant des granulats étant instables dans les milieux à fort pH, comme c'est le cas dans les bétons avec une teneur élevée en alcalis dans la solution interstitielle, réagiront en produisant un gel expansif à l'origine du gonflement et de la fissuration du béton, contribuant ainsi à réduire la durée de vie utile du béton. Toutefois des études [88,89] ont montré que le verre finement broyé contribue à limiter les expansions dues à la RAS à long terme.

Les études de Cyr *et al.* [90] ont développé des géopolymères à base de poudre de verre activé par l'hydroxyde de sodium et de potassium à des molarités différentes (1, 5 et 10 Mol). Les résultats montrent qu'une bonne résistance nécessite une activation thermique de 40 à 60°C (par exemple ils ont trouvé 60 MPa pour des géopolymères activés avec KOH à 5 Mol et une température 40°C).

D'autres chercheurs [91] ont étudié l'effet de remplacement du métakaolin par des pourcentages de poudre de verre jusqu'à 40% dans les géopolymères, ils ont étudié aussi l'effet des rapports solide/liquide,  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  sur la performance mécanique. Les résultats démontrent qu'on peut développer des géopolymères à base de verre (des géopolymères à 90% de métakaolin et 10% de poudre de verre présentent des résistances à la compression de 46,9, 61,8 et 62 MPa à 1, 28 et 60 jours respectivement)

Redden *et al.* [92] ont montré que l'absence d'aluminium dans la poudre de verre forme un gel de silicate de sodium au cours du durcissement, par contre le gel N-A-S-H est formé lorsqu'on remplace 50% de poudre de verre par la cendre volante. La structure du gel de silicate de sodium devient faible dans les conditions de durcissement humide ce problème est connu par le problème de lixiviation des alcalis. Ces résultats sont confirmés par Cyr *et al.* [90] qui ont montré que la cure humide a un effet négatif sur la durabilité des géopolymères à base de poudre de verre.

#### **I.4.3.1 Effet de la température et du temps d'activation thermique**

Les études de Cyr *et al.* [90] montrent aussi que l'augmentation du temps de durcissement à grande température a un effet limité sur le processus de polymérisation, parce que l'augmentation de la résistance à partir de 7 jours n'était pas significative, au contraire, les températures élevées prolongées ont diminué la résistance et affaibli la structure, en raison de la déshydratation de la structure du gel ayant pour conséquence une contraction excessive du gel [90, 15].

Cyr *et al.* [90] ont montré aussi que la température ambiante est insuffisante pour l'activation de la poudre de verre, ont trouvé une résistance moins de 6 MPa à 28 jours, les résistances élevées ont été observées à température de 40°C. A cet effet, la température a un grand effet sur la poudre de verre par rapport à la cendre volante.

#### **I.4.3.2 Effet de la nature et de la concentration de l'activateur**

L'utilisation de l'hydroxyde de potassium pour activer les géopolymères à base de poudre de verre développe des résistances à la compression jusqu'à 50 MPa à 7 jours d'hydratation [90]. L'hydroxyde de sodium et de potassium permettent l'obtention des géopolymères avec des propriétés différentes, en particulier d'un point de vue mécanique. Selon Phair *et al.* [93] la plus grande résistance à la compression était fournie par les matrices contenant  $\text{K}^+$ . Cela est dû à la forte basicité de l'ion alcalin  $\text{K}^+$ , ce qui permet la dissolution élevée du silicate. Par contre, la résistance est diminuée à des concentrations élevées, due à la limitation de la mobilité des ions à cause de l'excès d'alcalis. Donc n'est pas nécessaire d'augmenter la concentration des activateurs pour obtenir des résistances mécaniques élevées. Ce qui permet de produire des matériaux plus économiques et écologiques du fait de la diminution des émissions de  $\text{CO}_2$  due à la production des activateurs.

Par contre des études [92] (figure I.18) ont remarqué que l'augmentation de la concentration de NaOH de 4 à 8M augmente de la résistance à la compression et sa est due à la contenance de la cendre volante dans les mélanges (100% ou 50%) qui nécessite des concentrations et températures élevées pour activer. Par contre, pour les mortiers contient 100% de poudre de verre les meilleures résistances mécaniques sont obtenues à des températures plus élevées et un temps court ou à basse température pendant un temps long.

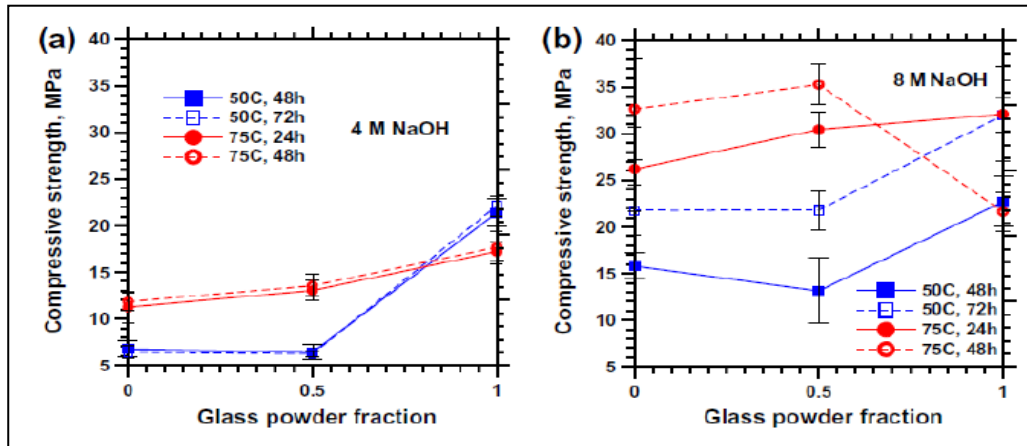


Figure I.18. Influence de la teneur en poudre de verre sur les résistances à compression de mortiers activés à 50°C et 75°C pendant 24, 48 ou 72 heures pour des concentrations de: a) 4M et b) 8M [92]

La figure I.19 présente les résultats d'influence du temps de l'exposition à l'humidité et dans une solution de NaOH de molarité de 0,5 Mol. L'hydroxyde de sodium sous forme solution aide le gel de silicate de sodium à dissoudre dans un environnement aqueux. La résistance est déminuée lorsque les mortiers sont en contact avec de l'eau. La diminution de la résistance est presque stable après les 14 jours pour les mortiers à base des cendres volantes. Au contraire, la résistance des mortiers à base de poudre de verre continue a déminuée avec le temps, ce qui démontre le manque de stabilité à l'humidité des produits de réaction. La dépolymérisation de la silice dans les gels de silicate de sodium sous conditions humides peut expliquer ce comportement. [92]

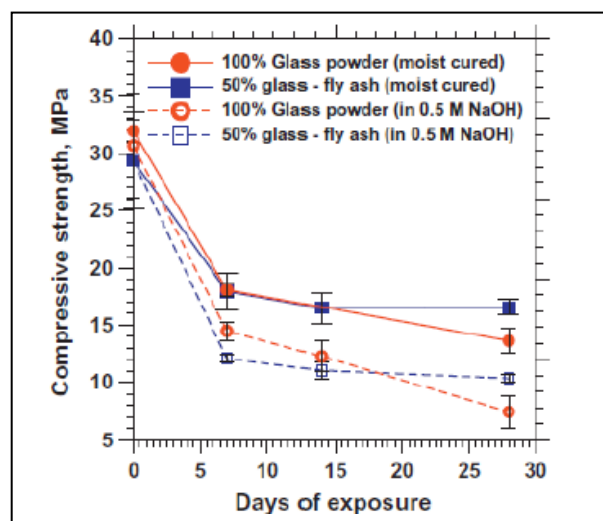


Figure I.19. Résistance à la compression de mortiers à base de poudre de verre en fonction de la durée de l'exposition [92]

### I.4.4 Laitiers de haut fourneau

Le laitier de haut-fourneau est produit par les usines sidérurgiques intégrées, également appelées « en filière fonte ». La fonte sidérurgique est produite au niveau du haut fourneau lors de la réduction des minerais de fer (composés d'oxydes de fer et d'une gangue minérale) par le carbone du coke (figure I.20, a). Les éléments non ferreux du minerai (silice, chaux et alumine) ainsi que les additifs minéraux se retrouvent dans le laitier de haut-fourneau, surnageant sur la fonte par effet de densité. Le laitier est ensuite séparé de la fonte grâce à un siphon (figure I.20, a). Le laitier sort sous forme liquide à 1500°C du haut-fourneau.

- On distingue deux familles (figure I.20, b) :
  - le laitier cristallisé, obtenu par un refroidissement lent qui le transforme en une roche dure artificielle et chimiquement stable ;
  - le laitier vitrifié obtenu par un refroidissement brutal à l'eau, qui lui confère une structure vitreuse lui permettant de développer des propriétés analogues à celles du ciment.

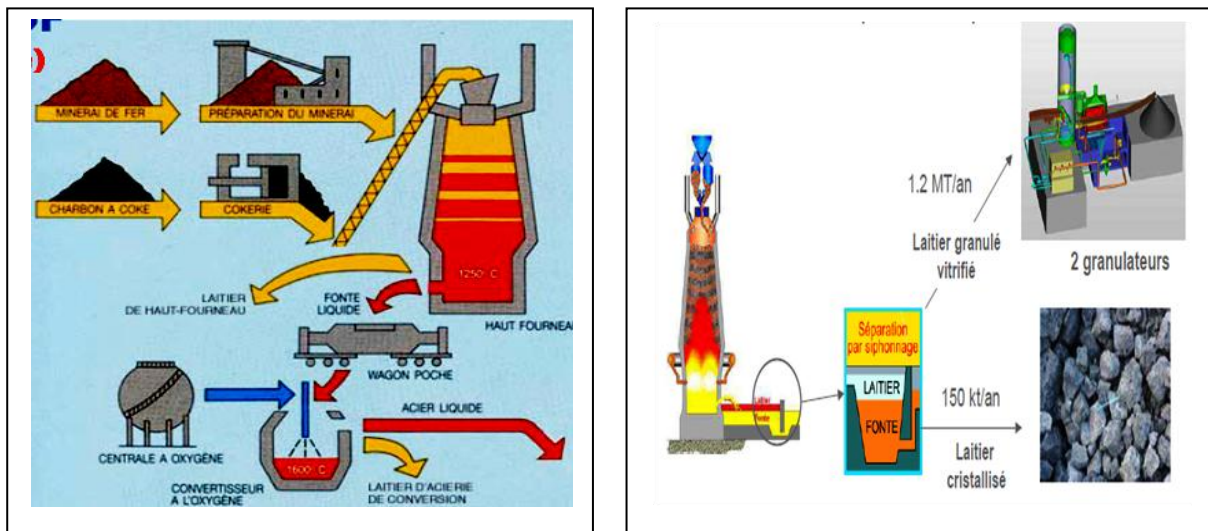


Figure I.20. Les types de laitier de haut fourneau [94]

L'utilisation du laitier de haut fourneau dans l'industrie cimentaire présente des intérêts techniques et économiques dans le domaine de la construction, pratiquement il nécessite une énergie moindre que le clinker. [46]

Le refroidissement brutal du laitier de haut fourneau permet l'obtention du laitier vitrifié et granulé ( $D \leq 5$  mm) par le freinage de processus de cristallisation. La composition chimique du laitier de haut fourneau (laitier granulé) est proche de celle du ciment Portland ordinaire (CP), ce qui permet d'envisager son emploi en qualité de liant comme ajout cimentaire (clinker + laitier) [95]. Beaucoup des facteurs influent sur l'hydraulicité de laitier vitrifié tel que les principaux constituants, l'indice d'hydraulicité et l'état vitreux.

Le laitier de hauts fourneaux doit être activé par une activation alcaline qui augmente le pH du milieu et en présence de l'eau la structure cristalline de laitier dégage les éléments nécessaires pour la formation des produits d'hydratation et induire une réaction hydraulique.

Typiquement, dans l'utilisation traditionnelle du laitier comme substitut du ciment Portland, le ciment alcalin agit comme activateur du laitier. Les liaisons Al-O et Si-O sont coupés par les ions hydroxydes OH<sup>-</sup>. Sa combinaison avec Ca<sup>2+</sup> dans la solution conduit à la formation de silicate de calcium hydrate (CSH), de l'aluminate tétracalcique hydraté, de l'ettringite, et du Ca(OH)<sub>2</sub> qui va disparaître pour les teneurs élevées en laitier [96]. Les structures des différents produits d'hydratation du laitier sont tout à fait différentes de celles obtenues dans le cas de l'hydratation du ciment Portland pur. L'étude de la résonance magnétique nucléaire (RMN) à l'état solide de <sup>27</sup>Al a révélé un phénomène de substitution forte dans la chaîne de silicate indiquant la présence de N-A-S-H [90,97]. L'aluminium pourrait également s'incorporer dans le réseau du C-S-H pour donner le C-A-S-H.

#### I.4.4.1 Activation alcaline du laitier de haut-fourneau

Dans les années 1930, Kuhl a mené des recherches sur la prise des mélanges de laitier et de potasse qu'ont été les premières recherches utilisant les alcalis dans les produits cimentaires. En 1937 Chassevent étudié la réactivité des laitiers activé par la soude et la potasse [98]. En 1940 Purdon effectué les premiers recherches expérimentale sur les ciments basés du laitier activé par la soude [99]. Plus tard en 1957, Glukhovskiy découvrit la possibilité de produire des liants en utilisant des aluminosilicates à faible teneur en calcium (argiles) et de solutions de métaux alcalins [100]. Il appela ces liants « soil cements ». Davidovits, en 1981, a mélangé le kaolin, le calcaire et la dolomie, après leurs calcinations, avec les alcalis pour produire des liants appelé « géopolymères » du fait de leur structure polymérique [97]. Depuis leur découverte, les liants activés par les alcalis et les bétons associés ont été produits commercialement et utilisés dans une grande variété de projets de construction dans l'ex-Union Soviétique, la Chine et quelques autres pays. Plus de 60 spécifications et normes en lien avec les liants alcali-activés et les bétons associés ont été développés dans l'ex-Union Soviétique. Ces textes couvrent les matières premières, les liants, les bétons, les structures et leur mise en œuvre.

Depuis les années 1990, plusieurs recherches ont été effectuée dans le monde sur l'activation alcaline des aluminosilicates (dont celle du laitier de haut fourneau) qui ont permis développer la connaissance de ces matériaux. Shi [15] présente un très bon ouvrage sur l'activation alcaline des laitiers sous le titre : « Alkali-Activated Cements and Concrete ».

#### I.4.4.2 Effet des activateurs alcalins

Les études menés par Escalante-García *et al.* [101] sur l'hydratation et la réactivité des laitiers de haut fourneau avec différents activateurs (hydroxyde de sodium, silicate de sodium et le mélange des trois composés Ca(OH)<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) montrent que les mélanges activés par l'hydroxyde de sodium ont les bonnes résistances mécaniques à court et à long-terme par rapport aux autres activateurs. Le silicate de sodium donne les résultats les plus faibles contrairement aux résultats obtenus par d'autres auteurs tels Fernández-Jiménez *et al.* [102]. Cette contradiction est liée au pH faible et au rapport molaire SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O trop élevé dans les études de Escalante-García *et al.* [101] qui a utilisé la solution de silicate sans l'ajout de NaOH qui rend les espèces silicatées moins réactives. Donc l'ajout de NaOH au verre soluble augmenter le pH de la solution et diminuer le rapport SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O, ce qui a pour conséquence, la formation de petites espèces silicatées (monomères) plus réactives chargées négativement par rupture des liaisons Si-O-Si des oligomères (polymères). Un autre paramètre important dans le cas de l'activation du laitier est le rapport molaire Si/Al. [46]

### I.4.5 Mélange binaire laitier /métakaolin

Les géopolymères hybrides, synthétisés à base d'un mélange de deux précurseurs aluminosilicates tels que laitier/cendres volantes et laitier/métakaolin, ont été développés afin de répondre à trois problématiques majeures liées à l'utilisation d'un seul type de matière première aluminosilicate [41] :

- Les problèmes de durabilité liés à l'activation alcaline du laitier (efflorescence, lixiviation...);
- La faible réactivité des cendres volantes, nécessitant souvent un traitement thermique ;
- La grande demande en eau du métakaolin à cause de sa finesse élevée, ce qui pose des problèmes rhéologiques.

Parmi toutes les combinaisons binaires des précurseurs, le système laitier/métakaolin a montré une bonne efficacité en matière de propriétés rhéologiques, de performance mécanique et de durabilité. L'activation d'un mélange laitier/métakaolin résulte en une matrice géopolymère formée essentiellement de la coexistence de deux gels : l'aluminosilicate de calcium (sodium) hydraté C-(N)-A-S-H et le silicate de calcium hydraté C-S-H. La formation de ces deux gels dépend de l'alcalinité de la solution d'activation alcaline et du rapport Laitier/Métakaolin [103]. En effet, dans des conditions d'alcalinité élevée, l'activation du laitier est entravée par la formation rapide des produits de réaction à la surface de ses particules d'une part, et par la faible solubilité des ions  $\text{Ca}^{2+}$  d'autre part, ce qui conduit à une dissolution réduite du Ca et qui tend à former du  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  au lieu de gels de type C-S-H. Ces systèmes sont caractérisés par la formation d'un gel d'aluminosilicate par l'activation du métakaolin, tandis que le calcium précipite souvent sous forme de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Par ailleurs, dans des conditions d'alcalinité faible (solutions avec un rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  supérieur à 2,0), la dissolution des espèces de calcium provenant du laitier est favorisée par la formation de gels de type C-S-H dès le début du processus de réaction. Dans ce cas, le composant aluminosilicate réagit plus tard pour former un gel à teneur élevée en Al, conduisant à la coexistence de gels de type C-(N)-A-S-H et C-S-H. [41]

Pour évaluer l'effet de chaque type de gel sur la performance mécanique de la matrice géopolymère, une relation entre la nature des produits de réaction formés dans ces systèmes et la résistance mécanique a été rapportée [104]. La phase N-A-S-H formée dans des conditions d'alcalinité élevée est le principal facteur contribuant à la résistance mécanique, tandis que, dans le cas d'une faible alcalinité, la présence du gel C-S-H, formé par l'activation du laitier, contribue de manière significative à la performance du liant notamment quand la coexistence des gels C-S-H et N-A-S-H est obtenue [104]. Ces dernières conclusions sont en cohérence avec celles obtenus par Buchwald *et al.* [105], qui ont montré que lorsque les deux gels coexistent, le géopolymère formé présente un degré de réticulation plus faible lié à l'interaction entre les deux systèmes. Du fait de cette interaction un supplément d'aluminium est incorporé au gel C-S-H conduisant à une augmentation des longueurs des chaînes géopolymères dans la matrice.

La cinétique de la réaction dans les liants synthétisés par un mélange de laitier et de métakaolin est liée à l'alcalinité de la solution ainsi qu'au rapport entre les deux précurseurs. Il a été montré que l'augmentation de l'alcalinité de la solution ainsi que le pourcentage du laitier dans le mélange accélère la prise des liants géopolymères [106-108]. Une faible

réactivité a été également observée dans les systèmes laitier/métakaolin avec des teneurs élevées en métakaolin lors de l'utilisation de KOH comme activateur [109].

Le rapport laitier/métakaolin optimal pour la formulation des liants géopolymères varie significativement en fonction des propriétés physico-chimiques des précurseurs aluminosilicates utilisés, de la nature de l'activateur et des besoins techniques (rhéologie et performances mécaniques demandées). Yunsheng *et al.* [110] ont identifié une résistance optimale et un bon comportement par rapport au stockage des déchets de métaux lourds à un rapport Laitier/Métakaolin égal à 1, tandis que Bernal *et al.* [111,112] ont trouvé qu'une teneur plus élevée en métakaolin nécessite l'augmentation du rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  de la solution alcaline, où le rapport Laitier/Métakaolin optimal, vis-à-vis de la résistance mécanique, augmente proportionnellement au rapport  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ . Ces résultats ont été confirmés également par Burciaga-Díaz *et al.* [13].

Par contre les travaux de Mehsas *et al.* [113] qu'ont étudié l'influence du rapport solution/poudre (S/Pr) et de la combinaison métakaolin/laitier (MKT2/L) sur les résistances mécaniques, les résultats montrent que les mortiers géopolymères formulés avec les deux combinaisons MKT2/L : 80/20 et 50/50, et un rapport S/Pr=1/2 ont montré une résistance mécanique supérieure à celle du mélange 100% MKT2 (figures I.21 et I.22). Les meilleures résistances à la compression et à la flexion ont été obtenues pour les formulations ayant un rapport S/Pr=1/2. Les mortiers formulés avec la combinaison MKT2/L=50/50 possèdent de faibles caractéristiques mécaniques par rapport au mélange 80/20, due au pourcentage élevé du CaO dans le laitier. L'augmentation du pourcentage du métakaolin de 50 à 80% entraîne une amélioration des propriétés mécaniques considérable. Le passage de 50 à 80% du métakaolin conduit à une augmentation de la résistance à la compression d'ordre de 22,77% pour les mélanges de S/Pr=2/3 et d'ordre de 5,88 % pour les mélanges de S/Pr=1/2 (figure I.22)

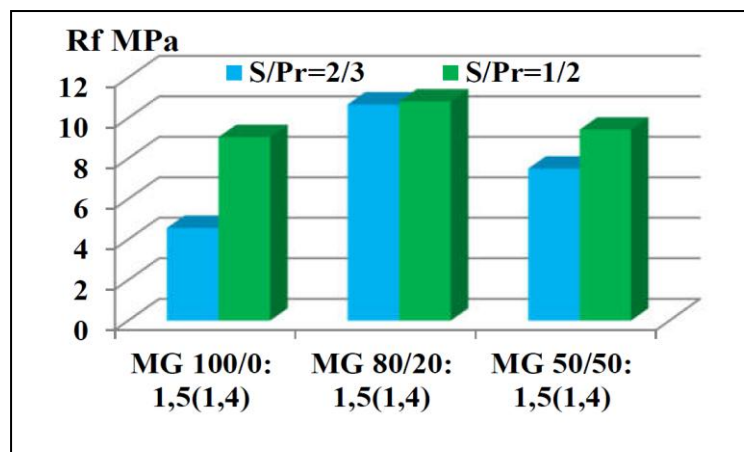


Figure I.21. Résistances à la traction par flexion des mortiers géopolymères [113].

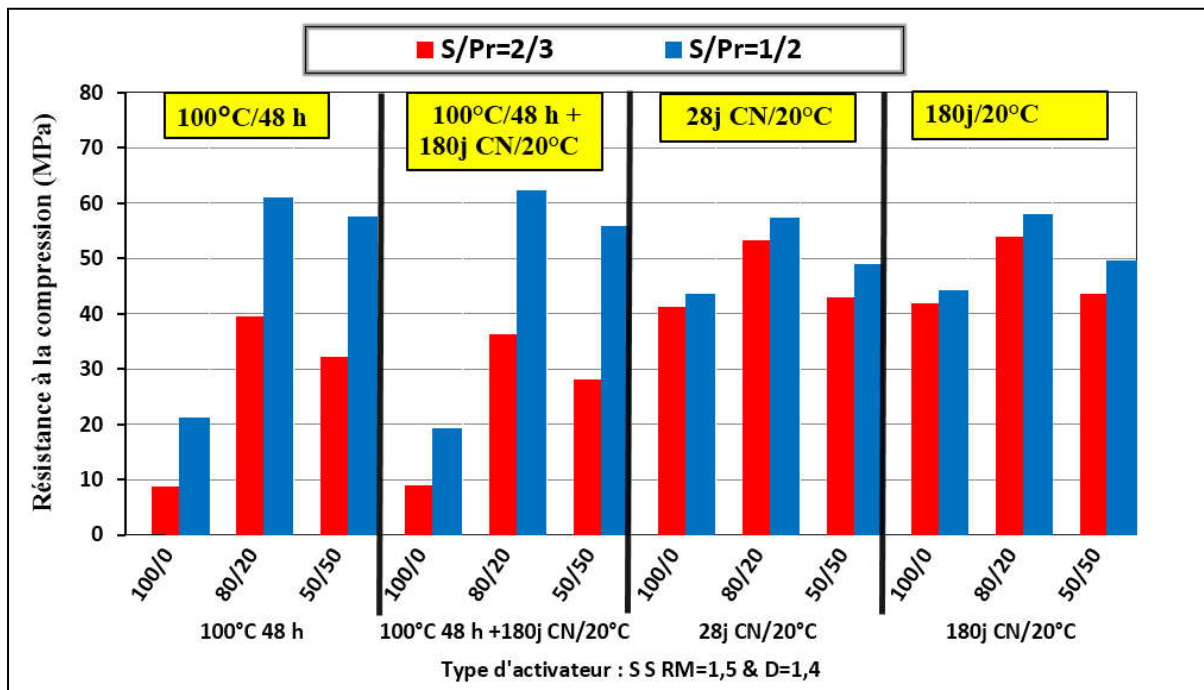


Figure I.22. Résistances à la compression des mortiers géopolymères [113].

## I.5 Chimie de l'activation alcaline ou géopolymérisation

La complexité du processus de l'activation alcaline des matériaux aluminosilicates empêche la compréhension complète du phénomène. L'activation alcaline d'un matériau aluminosilicaté résulte la rupture des liaisons Al-O-Al, Si-O-Si et Si-O-Al et la formation de deux nouvelles phases dont le mécanisme semble être un processus qui nécessite une solution (synthèse à travers la solution). Au cours de la rupture de la liaison originale de Si-O-Si l'atome Al remplace l'atome Si ce remplacement décrit comme la caractéristique la plus importante dans cette réaction. Les gels aluminosilicates (précurseurs de la zéolite) sont essentiellement formés. Leur composition peut être caractérisée par la formule  $Mn^+[-(Si-O)_z-Al-O]_n \cdot wH_2O$ , où  $z$  et  $M^+$  représentent, respectivement, le rapport molaire Si/Al et un cation monovalent et où  $n$  est assimilé au degré de polymérisation. Les figures I.23 et I.24 représentent l'effet du rapport Si/Al sur les chaînes élémentaires et le modèle proposé par Davidovits de la structure géopolymère [114].

Des gels de CSH et des phases CAH sont également formés en fonction de la composition des matières premières de départ et des conditions réactionnelles. Des molécules d'eau secondaire peuvent également être formées au cours de ces réactions (polycondensation) [114].

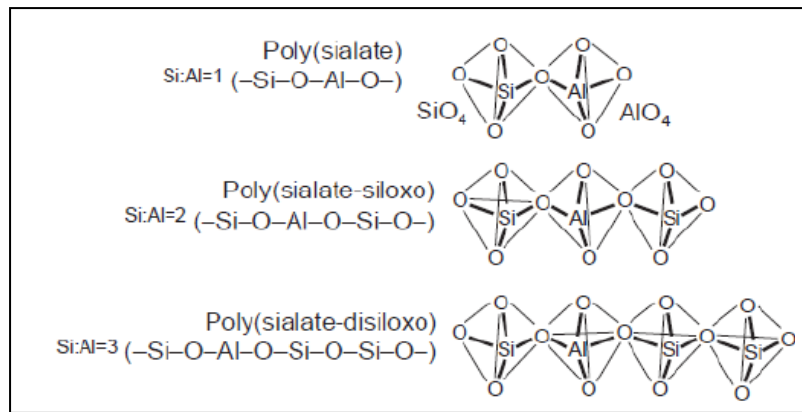


Figure I.23. Terminologie de Davidovits [114]

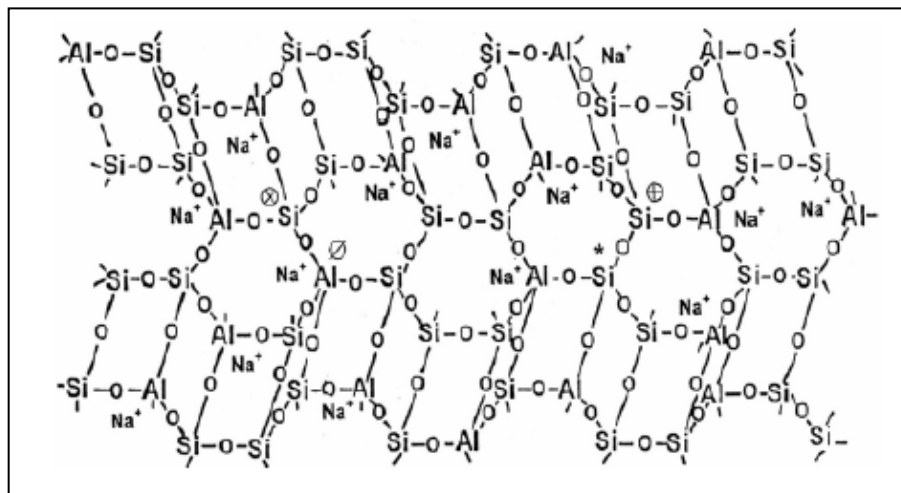


Figure I.24. Modèle de Davidovits de la structure de géopolymère [114]

Plusieurs facteurs influent sur le processus d'activation alcaline tel que l'alcalinité, le type et la nature de l'ion alcalin et la relation Si/Cation de l'activateur, la composition chimique, minéralogique, microstructural et granulométrique des matières premières ainsi que le temps et la température de maturation.

Concernant l'effet de la nature de l'activateur sur le processus chimique de formation des géopolymères, il convient de noter le rôle des cations alcalins qui sont incorporés dans le système et le rôle des anions tels que les silicates présents dans la solution d'activation. La taille des cations influe aussi la morphologie de la structure. Ainsi, les ions  $K^+$  semblent être responsables d'un degré plus élevé de condensation et de résistance mécanique du produit final par rapport aux ions  $Na^+$ , lorsqu'ils sont incorporés dans les mêmes conditions. L'ion métallique  $K^+$  a une basicité plus élevée et est plus grande, ce qui permet un meilleur taux de dissolution et favorise ainsi plus efficacement la réaction de polycondensation pour obtenir des structures plus renforcées et plus denses. Van Jaarsveld *et al.* [115] et Cyr *et al.* [90] ont observé aussi que l'activation par KOH des géopolymères contient la poudre de verre donnent les bonnes résistances à la compression. Ces résultats sont en accord avec ceux Xie *et al.* [87] qu'ont étudié l'activation des minéraux à base de silice et d'alumine. En revanche, ces chercheurs ont confirmé que l'hydroxyde de sodium permet une meilleure dissolution des minéraux par rapport à l'hydroxyde de potassium. Il est également possible de générer des

réactions plus élevées avec des solutions de silicate de potassium ou de sodium qu'avec des solutions d'hydroxydes alcalins [15].

Les caractéristiques microstructurales des géopolymères associé au pourcentage de silicates solubles contient dans le système et de la concentration alcaline, qui déterminent le degré de polymérisation [116]. En effet, l'augmentation de la concentration alcaline augmente la solubilité des aluminosilicates et cela permet d'obtenir des matériaux avec une résistance mécanique plus élevée [87].

### I.5.1 Mécanisme de formation

Le mécanisme exact de la géopolymérisation demeure inconnu en raison notamment de la rapidité de la réaction. Toutefois, la plupart des auteurs s'accordent pour dire qu'il s'agit d'un mécanisme de dissolution des composés initiaux utilisés (comme le métakaolin) suivie d'une polycondensation sous forme de gel. En 1956, Glukhovsky [117] a proposé un mécanisme général pour l'activation alcaline des matériaux comprenant de la silice et de l'alumine réactive.

Il a divisé le processus de géopolymérisation en trois étapes : destruction/coagulation, coagulation/polycondensation et condensation/cristallisation. Des études récentes basées sur un mécanisme de Davidovits et d'autres auteurs [118] divisent la réaction en trois étapes : dissolution/hydrolyse, restructuration et polycondensation/gélification. Ces trois étapes sont concomitantes et en partie réversibles. Les étapes essentielles de la réaction sont résumées dans la Figure I.25 [119]. En effet, la cinétique de chaque étape dépend de plusieurs facteurs comme le type de minéral d'aluminosilicate, le ratio solide/liquide, les concentrations en silicates et alcalins.

- (i) *L'étape de dissolution/hydrolyse* commence avec l'hydrolyse des protons  $H^+$  par les cations monovalents ( $Na^+$ ,  $K^+$ ) de la solution alcaline sur la surface du minéral d'aluminosilicate. Puis l'étape de dissolution, c'est-à-dire la rupture des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al du minéral pour former des précurseurs réactifs  $Si(OH)_4$  et  $Al(OH)_4$  dans la solution.
- (ii) *L'étape de restructuration* intervient dans la solution, lorsque les précurseurs aluminosilicates sont mobiles et se conforment de manière thermodynamiquement stable, avant d'être gélifiés.
- (iii) *L'étape de polycondensation* est immédiate lorsque la concentration en précurseurs atteint la saturation.

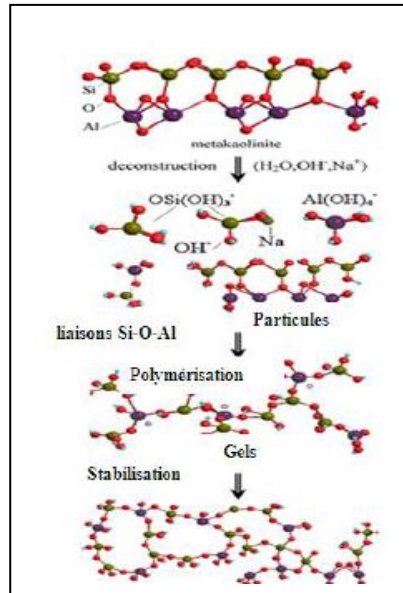


Figure I.25. Les étapes essentielles de géopolymérisation [119]

## I.6 Définition et caractérisation du béton géopolymère

D'un point de vue terminologique, un béton géopolymère est un matériau composite résultant de l'addition du ciment géopolymère à des granulats et de l'eau. Autrement dit, la principale différence entre un béton Portland et un béton géopolymère est le type du liant. D'après les formulations des bétons géopolymères publiées dans la littérature, nous constatons que le sable est toujours utilisé comme granulats fins et la taille maximale des granulats employés est entre 10 et 20 mm [120-122].

En plus de leurs avantages environnementaux et économiques, les bétons géopolymères possèdent de bonnes propriétés mécaniques et physico-chimiques. Les oxydes de silicium et d'aluminium contenus dans la matière première aluminosilicate réagissent avec le liquide alcalin pour former de la pâte géopolymère qui englobe les gravillons, le sable et les autres particules qui n'ont pas réagi pour former le béton géopolymère. A l'instar des bétons Portland, les granulats occupent entre 75 et 80% de la masse du béton géopolymère. [41]

### I.6.1 Propriétés à l'état frais

L'ouvrabilité et le délai de prise sont les propriétés les plus importantes du béton à l'état frais. Une bonne connaissance de ces deux propriétés permet de faciliter la mise en place et d'assurer une bonne performance.

#### I.6.1.1 Ouvrabilité

L'ouvrabilité des bétons géopolymères dépend grandement des proportions et des propriétés des matériaux constituant la pâte géopolymère. Les trois principaux facteurs qui affectent significativement l'ouvrabilité sont : le dosage en eau (rapport Eau/Liant), la finesse des poudres aluminosilicates et la viscosité de la solution alcaline.

L'ouvrabilité des bétons géopolymères peut être améliorée en augmentant le dosage en eau (Figure I.26). Toutefois, un excès d'eau conduit à une dégradation des performances mécaniques et physiques [123].

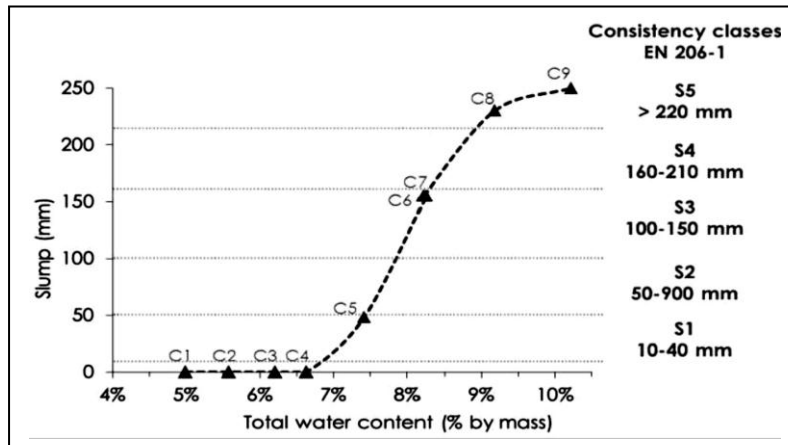


Figure I.26. Effet du dosage en eau sur l'ouvrabilité des bétons géopolymères [124].

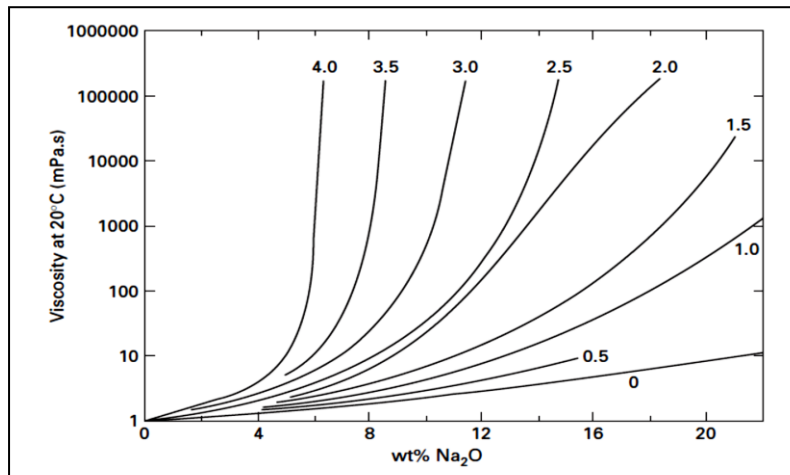
La finesse des précurseurs activés joue aussi un rôle prépondérant sur l'ouvrabilité puisque la demande en eau augmente proportionnellement à l'augmentation de la surface spécifique des matières premières. Parmi les trois précurseurs les plus utilisés (Cendres volantes, métakaolin et laitier) le métakaolin est le matériau le plus fin avec une surface spécifique qui peut atteindre  $19 \text{ m}^2/\text{g}$ . Le laitier a souvent une finesse comparable à celle des ciments Portland (entre  $0.45$  et  $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ) tandis que les cendres volantes possèdent la plus faible demande en eau du fait de la qui forme sphérique de ses particules offre un grand avantage rhéologique. [41]

Quant à l'effet de l'activateur, il est communément admis que la viscosité de la solution alcaline est un paramètre clé vis-à-vis de la rhéologie des pâtes géopolymères, et par conséquent, elle affecte directement l'ouvrabilité des bétons. Comme nous pouvons l'observer sur la figure I.27, la viscosité de la solution de silicate de sodium augmente avec le rapport massique  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  et la concentration de la solution [37]. Les matériaux géopolymères possèdent un comportement non-Newtonien où l'augmentation de la concentration en matière solide conduit à l'augmentation de la viscosité apparente du mélange géopolymère. Cette dernière augmente avec le temps sous l'effet des réactions de consolidation dues à la géopolymerisation. Criado *et al.* [125] ont rapporté que les matériaux géopolymères montrent souvent un comportement Binghamien qui se présente sous la forme suivante [126] :

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma} \quad (\text{I.4})$$

Avec :

- $\tau$  : la contrainte de cisaillement (Pa).
- $\tau_0$  : le seuil de cisaillement (Pa).
- $K$  : la viscosité plastique (Pa.s).
- $\dot{\gamma}$  : le taux de cisaillement ( $\text{s}^{-1}$ ).



**Figure I.27. Viscosité de la solution de silicates de sodium en fonction du rapport massique  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  [37].**

L'évaluation de l'ouvrabilité des bétons géopolymères est assurée généralement par l'essai d'affaissement au cône d'Abrams conformément à la norme NF EN 12350-2 [127]. En effet, sa large utilisation s'explique en partie par sa simplicité, le faible coût des équipements utilisés, la facilité de l'interprétation des résultats et le fait qu'il peut être effectué à la fois sur site et en laboratoire. À partir des résultats d'affaissement, il est possible d'estimer le seuil de cisaillement des bétons en se basant sur des modèles empiriques tels que le modèle de Ferraris *et al.* [128] :

$$\tau_0 = \frac{\rho}{347} (300 - s) + 212 \quad (\text{I.5})$$

Où  $\tau_0$  est le seuil de cisaillement en Pa,  $s$  est l'affaissement en mm et  $\rho$  est la masse volumique apparente en  $\text{kg/m}^3$ .

### I.6.1.2 Délais de prise

Les délais de prise des matériaux cimentaires, y compris les géopolymères, sont généralement indiqués comme délai de prise initial et délai de prise final. Le délai de prise initial est d'une importance pratique, car il indique le temps disponible pour le transport, la mise en place, le compactage (si nécessaire) et la finition. Les délais de prise sont définis comme des temps où le matériau résiste à une pression prescrite ou résiste à la pénétration à une profondeur prescrite.

Les délais de prise de la pâte du ciment sont généralement déterminés à l'aide de la méthode de l'aiguille de Vicat spécifiée dans la norme NF P 15-431 [129], ou de normes équivalentes. Comme dans le cas du ciment Portland, les caractéristiques de prise des géopolymères dépendent fortement des propriétés physiques des liants et de la composition des mélanges activés.

L'évolution de la prise diffère significativement d'un béton géopolymère à un autre en fonction du type de matière première utilisée d'une part, et de la source de cette dernière d'autre part. L'analyse calorimétrique des mélanges géopolymères, dès la phase du malaxage, est l'une des meilleures techniques qui permettent de comprendre le phénomène de prise.

Pour les matériaux activés à base de laitier, on distingue trois modèles décrivant l'évolution de la chaleur de réaction (Figure I.28).

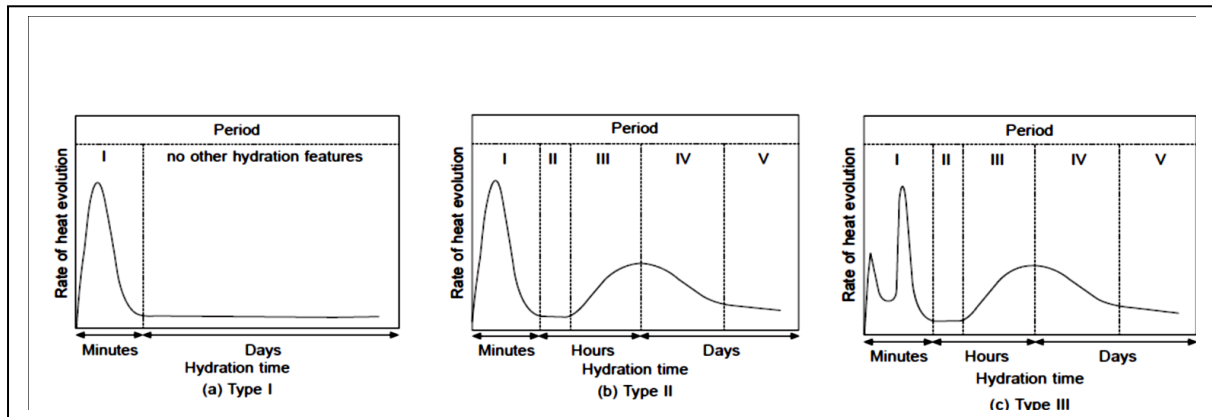
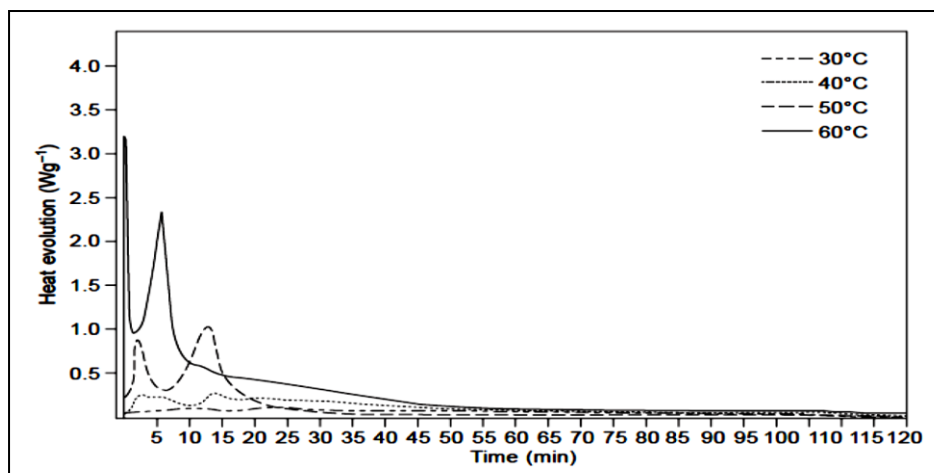


Figure I.28. Types d'évolution de la chaleur de réaction des pâtes activées à base de laitier [130].

1. Les courbes de type I montrent un petit pic de dégagement de chaleur initial sans aucun autre pic détecté au cours des 3 premiers jours. Cette tendance est observée pour les mélanges de laitier activé par une solution du phosphate de sodium dibasique ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) à 25 et 50 °C. Les mélanges qui montrent ce comportement possèdent une prise très lente ou ne prennent pas du tout.
2. Les courbes de type II présentent une tendance très similaire à celle du ciment Portland, comprenant un pic initial suivi d'une période d'induction (phase dormante) et un pic d'hydratation accélérée par la suite. Ce comportement est couramment observé lors de l'activation du laitier avec le NaOH ou avec des activateurs à pH élevé.
3. Les courbes de type III présentent trois pics dont deux qui ont lieu avant la phase dormante. Ce schéma est couramment observé pour les laitiers activés par le silicate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ). Le premier pic est attribué au mouillage et à la dissolution initiale des particules du laitier. Le deuxième pic initial est attribué à la réaction entre le  $\text{Ca}^{2+}$  dissous et les silicates des activateurs, y compris la formation initiale de silicate de calcium hydraté (C-S-H) [131]. Ces réactions sont les facteurs clés qui influent sur les délais de prise du laitier activé, en particulier le délai de prise initiale [132]. Le dernier pic est principalement lié au temps de fin de prise.

En ce qui concerne les géopolymères à base de métakaolin, il a été rapporté que leur évolution de prise est un processus exothermique comportant trois phases : une étape initiale rapide de dissolution suivie d'une période dormante et enfin une phase exothermique de précipitation d'espèces aluminate et silicate hydratées [133]. De manière similaire au laitier activé, le matériau est à l'état plastique pendant la majeure partie de la période dormante tandis que le mélange devient durci après la dernière phase exothermique. Les études de calorimétrie isotherme sur des pâtes géopolymères synthétisées avec le métakaolin (Figure I.29) ont montré que la prise de ce type de mélanges est très lente à des températures inférieures à 30°C [134]. En revanche, à des températures supérieures à 30 °C, les délais de prise sont comparables à ceux du ciment Portland.



**Figure I.29. Calorimétrie isotherme des géopolymères à base de métakaolin et un mélange de NaOH et de silicate de sodium [134].**

Pour un rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  compris entre 2.5 et 5.0, De Silva *et al.* [135] ont montré que le délai de prise augmente proportionnellement avec le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . En effet, ils ont suggéré que l'aluminium semble jouer un rôle majeur dans le contrôle de la prise des géopolymères car le taux de condensation entre les espèces de silicate est plus lent que celui entre les espèces d'aluminates et de silicates, et par conséquent, l'aluminium peut jouer le rôle d'un accélérateur de prise.

Le délai de prise des matériaux géopolymères dépend également de la finesse des matières premières utilisées. Il est largement admis que le délai de prise diminue avec l'augmentation de la surface spécifique de la poudre activée. Cela est expliqué par le fait qu'une augmentation de la finesse rend le matériau plus réactif, ce qui améliore la vitesse de la formation des chaînes géopolymères et conduit à une prise rapide. Cette interprétation est valable quel que soit le type de précurseur aluminosilicate. Néanmoins, il a été montré que l'effet de la surface spécifique du laitier sur la prise du mélange activé est très faible quand on passe de 0,35 à 0,53  $\text{m}^2/\text{g}$ . Cet effet ne devient significatif que lorsqu'on passe à des finesses plus importantes (supérieures à 0,53  $\text{m}^2/\text{g}$ ) [19].

Une étude récente, portée par Huseien *et al.* [136], a montré que l'utilisation d'une combinaison Laitier/Métakaolin comme précurseur est très bénéfique en termes de prise, où le métakaolin joue un rôle de retardateur de prise. Il a été rapporté que la substitution de laitier de haut fourneau par le métakaolin avec un taux massique de 15% conduit à un délai de prise deux fois plus lent par rapport à un mélange à base de laitier seul. Par ailleurs, la combinaison Laitier/Métakaolin peut aussi surmonter le problème des prises lentes quand le métakaolin utilisé n'est pas assez réactif. Par ailleurs, l'utilisation des systèmes binaires tels que Laitier/Métakaolin reste le meilleur moyen pour contrôler la prise sachant que les adjuvants retardateurs/accélérateurs de prise adaptés aux géopolymères ne sont pas encore commercialisés.

## I.6.2 Propriétés à l'état durci : caractéristiques physico-chimiques

### I.6.2.1 Densité et porosité

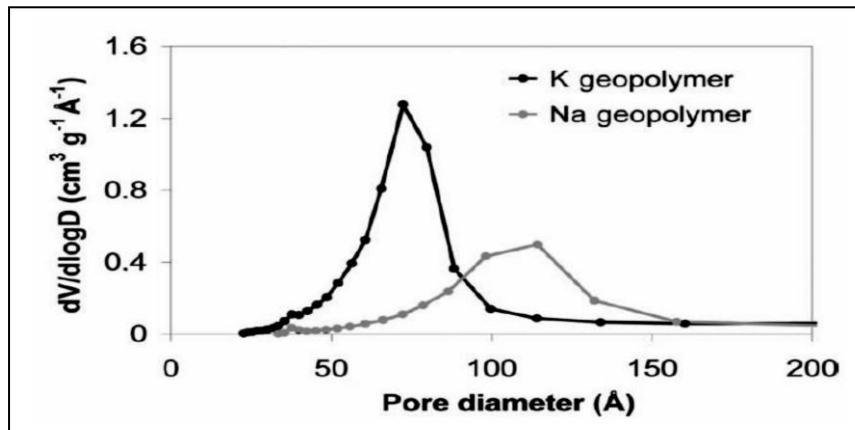
La densité des bétons géopolymères dépend essentiellement de la qualité de ses deux phases : la pâte et la matrice granulaire. En raison de la faible densité du métakaolin par rapport aux autres précurseurs, les bétons géopolymères à base de métakaolin possèdent les plus faibles densités en comparaison avec ceux formulés à partir du laitier et des cendres volantes. Dans la littérature on distingue des bétons géopolymères de toutes catégories (légères, ordinaires et lourdes) [137,138].

La porosité des bétons est d'une grande importance car elle joue un rôle déterminant vis-à-vis des performances mécaniques et de la durabilité des structures. Comme pour les bétons Portland, la porosité des bétons géopolymères à l'état durci dépend des caractéristiques de la matière première utilisée, des paramètres de formulation, des conditions de cure et de la qualité de la mise en place. Le dosage en eau, représenté souvent par le rapport Eau/Liant, et sans aucun doute le paramètre qui a le plus d'influence sur le volume, la taille et la distribution des pores dans les mélanges géopolymères. Plusieurs recherches ont montré que l'augmentation du rapport Eau/Liant conduit à élargir la structure poreuse des bétons géopolymères, quel que soit le type de matière première employée [139-141]. La porosité dans les bétons est généralement due à l'évaporation de l'eau adsorbée sur la surface des produits hydratés ou celle présente en tant qu'un film mono moléculaire entre les produits de cristallisation plats (*interlayer water*). Ce phénomène est plus sévère pour les liants géopolymères que pour les ciments Portland, puisque dans le cas de ces derniers, une bonne partie de l'eau contenue dans la pâte est liée chimiquement lors de l'hydratation du ciment. Par contre, vu que l'eau est marginalement consommée durant la géopolymérisation, une grande partie de cette eau n'est liée que physiquement, avec une grande facilité d'évaporation, et par conséquent un large réseau de pores se forme dans la matrice géopolymère après le départ de l'eau [142]. Cela explique le fait que la porosité totale des géopolymères à base de métakaolin, qui sont connus par leur grande demande en eau à cause de leur finesse élevée, est souvent supérieure à celle des géopolymères à base de cendres volantes ou de laitier [143].

La température et la durée de cure jouent également un rôle important dans l'évolution du système poreux des géopolymères. En général, on observe une augmentation systématique du volume total des pores lorsque la température du durcissement augmente [144]. Cependant, les résultats ne sont pas aussi concluants en ce qui concerne la variation de la taille des pores [142]. Des résultats incohérents ont également été enregistrés en ce qui concerne la variation de la porosité et la distribution de la taille des pores pendant le durcissement [142]. Par ailleurs, Muñoz-Villarreal *et al.* [134] ont montré dans leur étude sur des géopolymères à base de métakaolin l'existence d'une température de cure optimale (60°C) vis-à-vis des performances physiques, y compris la porosité. Quant à l'évolution de la structure poreuse pendant le durcissement, il a été trouvé que la porosité diminue avec le temps, où un affinement des pores a été observé dans certains cas. Par contre, pour d'autres mélanges, la distribution de la taille des pores et la porosité totale n'ont guère changé avec le temps [142, 145, 146].

Certaines caractéristiques du réseau poreux des géopolymères dépendent aussi de l'activateur alcalin utilisé. Steins *et al.* [147] ont comparé le réseau poreux des géopolymères

activés avec le sodium et le potassium et ils ont révélé que le géopolymère à base de sodium possède des pores larges avec une distribution homogène en comparaison avec les géopolymères à base de potassium (Figure I.30).

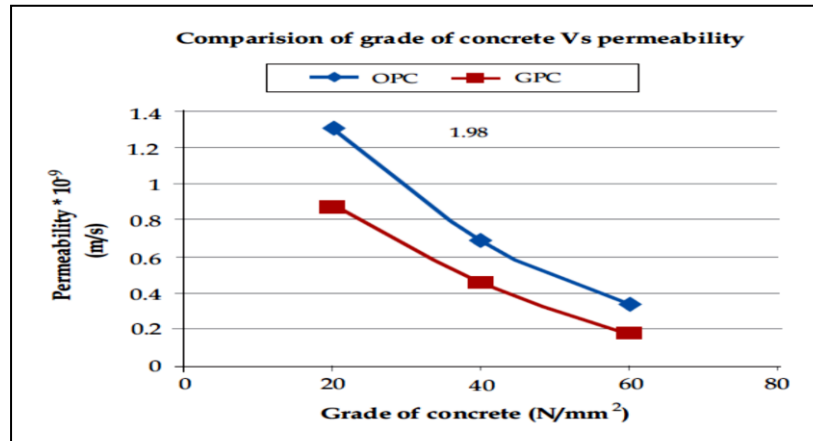


**Figure I.30.** Distribution des pores du géopolymère à base de sodium et celui de potassium à l'âge de 6 mois [147].

L'augmentation de l'alcalinité de la solution d'activation est souvent considérée comme un moyen efficace pour diminuer la porosité en favorisant la formation du gel géopolymère. D'après Ma *et al.* [148], une augmentation de Na<sub>2</sub>O dans les systèmes activés avec du silicate de sodium et du NaOH permet d'obtenir des matrices denses à petits pores dues à l'amélioration du processus d'activation. Quant à l'effet du rapport Si/Al, plusieurs études ont été menées mais les conclusions ne sont pas tout à fait cohérentes [142].

### I.6.2.2 Perméabilité

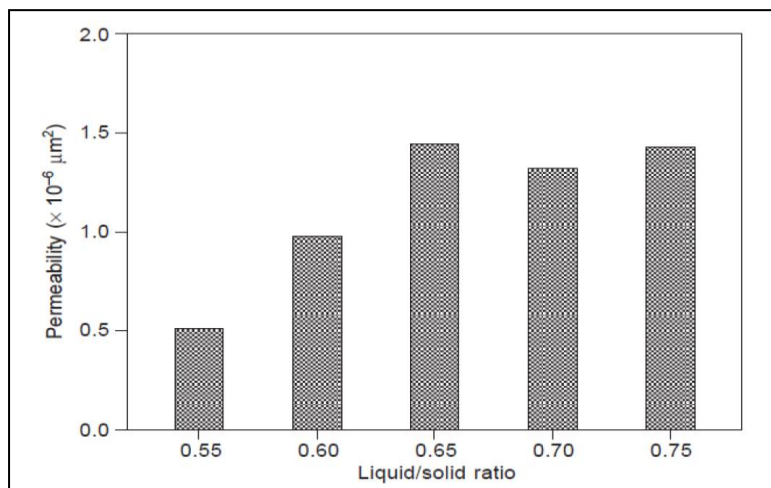
La perméabilité d'un béton est un paramètre très important du transfert car elle définit l'aptitude du matériau à se laisser traverser par des fluides, notamment lorsque ces derniers contiennent des espèces agressives ou toxiques telles que les ions de chlorure, les sulfates et les déchets nucléaires. L'évaluation de la perméabilité des bétons repose sur la loi de Darcy [149] où le débit d'un gaz évacué à travers le matériau est mesuré. Dans la littérature, il existe relativement peu d'études sur la perméabilité des bétons géopolymères. De plus, les conclusions concernant la comparaison entre les bétons géopolymères et les bétons Portland ne sont pas tout à fait cohérentes entre elles. En effet, la perméabilité dépend de plusieurs facteurs et c'est pour cette raison qu'il est difficile de retirer des conclusions universelles. Ramujee *et al.* [150] ont montré que, pour la même classe de résistance à la compression, les bétons géopolymères à base des cendres volantes possèdent une perméabilité plus faible que celle des bétons Portland (Figure I.31).



**Figure I.31. Comparaison entre la perméabilité des bétons géopolymères et Portland en fonction de la classe de résistance mécanique [150].**

Par ailleurs, Häkkinen [151] a trouvé que les bétons à base de laitier activé présentent une perméabilité au gaz environ dix fois plus élevée que les bétons Portland pour des résistances mécaniques et un volume total des pores comparables. Cette grande différence est due essentiellement au degré de fissuration qui est plus élevé dans les bétons à base de laitier activé à cause du retrait de séchage [151].

Zhang *et al.* [140] ont étudié l'effet du rapport liquide/solide sur la perméabilité à l'eau des liants géopolymères à base de métakaolin. Comme prévu (Figure I.32), le coefficient de perméabilité  $k$  (m<sup>2</sup>) augmente avec l'augmentation du rapport liquide/solide de 0,55 à 0,65. Cela est dû au fait qu'un large réseau de pores connectés se forme dans la matrice géopolymère avec les rapports liquide/solide élevés. De plus, le processus de polymérisation émet un excès d'eau pendant l'étape de polycondensation et l'évaporation de cette eau laisse des canaux ouverts. La stabilisation (petite diminution) de la perméabilité à partir du rapport liquide/solide de 0,65 a été expliquée par la diminution du module d'élasticité des échantillons où le rétrécissement du volume des pores à faible module sous une pression de confinement élevée peut diminuer la connectivité des pores et, par conséquent, réduire leur perméabilité. Dans la même étude, la substitution du métakaolin par le laitier a été proposée afin de limiter la perméabilité en réduisant la taille et le volume des pores. Toutefois, le taux de substitution ne devrait pas être trop élevé car il a été observé qu'un fort dosage en laitier aggrave le problème du retrait [152]. Ce dernier engendre des microfissures qui deviennent des canaux ouverts pour les fluides extérieurs.



**Figure I.32. Effet du rapport liquide/Solide sur la perméabilité des liants géopolymères [140].**

En général, la perméabilité des géopolymères à base de laitier ou de métakaolin est plus faible par rapport à ceux synthétisés avec les cendres volantes [19]. Quant à l'effet de la nature d'activateur et du type de la matière première aluminosilicate, il est connu que pour les mêmes précurseurs aluminosilicates, les liants obtenus par l'activation d'une solution de silicate alcalin ont une microstructure beaucoup plus compacte que ceux activés par un hydroxyde alcalin. Ceci est dû aux effets de la condensation du silicate soluble.

### I.6.2.3 Le retrait des bétons géopolymères

Le retrait du béton est une contraction volumique à température constante et sans aucun chargement extérieur. C'est une propriété importante qui joue un rôle crucial sur la performance des structures à long terme. On distingue généralement quatre types de retrait :

- Retrait plastique ;
- Retrait endogène ;
- Retrait de carbonatation ;
- Retrait de séchage.

Le retrait plastique se produit immédiatement après le coulage du béton en raison de l'évaporation de l'eau. Le retrait endogène est la réduction dimensionnelle inévitable causée par l'assèchement interne dû à l'hydratation du ciment (auto-dessiccation), notamment lorsque le rapport E/C est faible. Le retrait de carbonatation se produit lorsque le dioxyde de carbone pénètre à partir de la surface extérieure du béton. Une fois le ciment rentre en contact avec le gaz carbonique, une neutralisation des composés basiques a lieu avec une diminution volumique. Le retrait de séchage se produit pendant le séchage du béton en phase de durcissement lorsque le volume diminue en raison du départ de l'eau de la surface des pores du gel [153].

Parmi les quatre types, le retrait de séchage est considéré comme le phénomène le plus important car il peut engendrer une large propagation de fissures avec des ouvertures de taille importante. Les bétons géopolymères présentent souvent un retrait plus important que celui des bétons Portland. En effet, contrairement aux liants à base de ciment Portland, l'eau ne

s'intègre pas directement dans la formation du gel géopolymère, et donc, une bonne partie de cette eau reste sous forme d'eau interstitielle et sujette à l'évaporation [154]. Pour cette raison, les bétons géopolymères possèdent souvent un taux de retrait supérieur à celui des bétons Portland (Figure I.33).

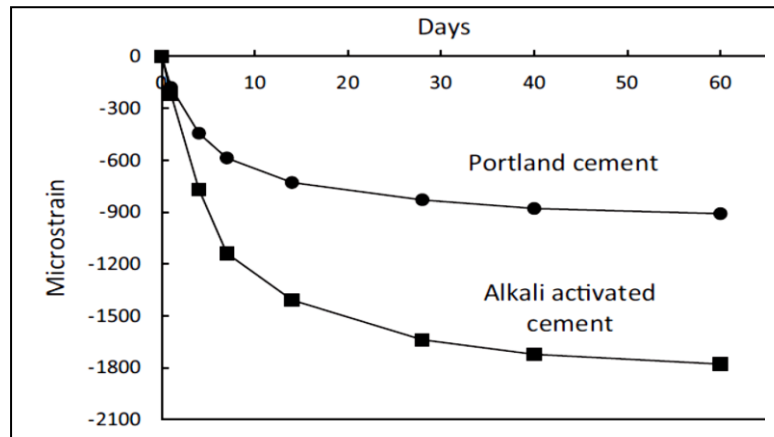


Figure I.33. Retrait de séchage d'un béton géopolymère et celui d'un béton Portland [154].

L'intensité et la cinétique du retrait de séchage dépendent de plusieurs facteurs qu'on peut classer en deux familles : paramètres de formulation (type de matériaux, dosages, rapport liquide/solide...) et conditions de cure (Température et humidité relative).

Comme il a été déjà mentionné dans les paragraphes précédents, les bétons géopolymères à base de laitier présentent généralement le retrait de séchage le plus élevé en comparaison aux autres types. Les mécanismes du retrait ne sont pas totalement dévoilés, mais il a été suggéré que ce retrait élevé, qui a lieu principalement au jeune âge [155], pourrait être dû aux caractéristiques du gel C-A-S-H et à l'absence de phases cristallines [156]. Par ailleurs, Yang *et al.* [157] ont rapporté que la présence de structures poreuses de tailles comprises entre 1,25 et 25 nm est la principale raison du retrait. Contrairement aux géopolymères à base de laitier, le retrait endogène a un effet mineur sur le retrait total des géopolymères à base de cendres volantes où le retrait de séchage domine le retrait total à long terme [152]. En ce qui concerne les géopolymères à base de métakaolin, le retrait de séchage est associé à la forte demande en eau à cause de la grande surface spécifique et la forme de plaquettes empilées des particules de métakaolin [158].

Le type et la concentration de la solution d'activation ont également un rôle important sur le retrait des géopolymères. Il a été montré que le dosage élevé en activateur alcalin provoque une augmentation importante du retrait [108, 159]. Ma *et al.* [160] ont montré que la réduction du rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  de la solution alcaline de 1 à 0,67 permet de diminuer significativement le retrait grâce à la formation d'une matrice géopolymère beaucoup plus dense d'une part, et à l'augmentation de sa rigidité d'autre part. Kuenzel *et al.* [158] ont étudié l'effet des ions de potassium et de sodium sur le retrait de séchage et la fissuration des mortiers géopolymères. Les résultats de cette étude ont mis en évidence que les mortiers activés avec une solution à base de potassium possèdent une meilleure performance en termes de retrait. Cela a été expliqué par le fait que le remplacement des ions  $\text{Na}^+$  par des ions  $\text{K}^+$  diminue la demande en eau structurelle et améliore la stabilité chimique des pâtes.

L'évolution du retrait dans les matériaux géopolymères, y compris les bétons, dépend grandement de la température et de l'humidité relative. Plusieurs investigations ont montré que le traitement thermique réduit considérablement le taux de retrait de séchage en augmentant la résistance à la compression au jeune âge [161, 162]. Cette amélioration est le résultat d'une augmentation de la stabilité volumétrique et d'une réduction de la porosité totale.

L'humidité relative a également un effet significatif sur le processus de géopolymérisation et sur la cinétique d'évaporation d'eau qui est un facteur crucial pour le contrôle du retrait. Ye *et al.* [163] ont étudié le retrait des géopolymères à base de laitier sous différentes conditions d'humidité relative. Ils ont démontré que le taux de retrait de séchage est régi de manière significative par l'humidité relative. En effet, le retrait le plus élevé a été mesuré à 50% HR (16500  $\mu\text{m/m}$ ) tandis qu'une diminution a été enregistrée à 70% (13 000  $\mu\text{m/m}$ ), 30% (10 500  $\mu\text{m/m}$ ) et 11% (9 000  $\mu\text{m/m}$ ) (Figure I.34).

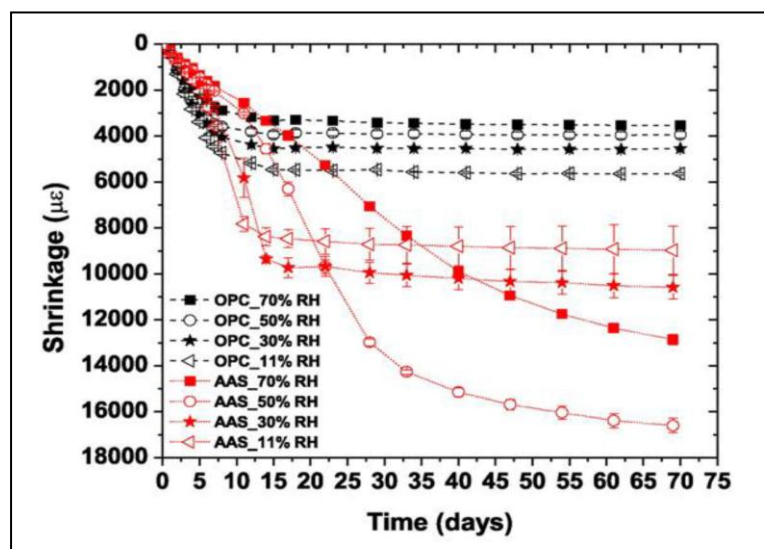


Figure I.34. Effet de l'humidité relative sur l'évolution du retrait des liants géopolymères et Portland [163].

La bonne prédiction du retrait des bétons en général (Portland ou géopolymère) est très difficile vu la sensibilité de leur comportement aux différents paramètres de formulation et des conditions climatiques. Plusieurs modèles prédictifs ont été proposés dans la littérature tels que les modèles ACI-209R-92, B3, CEB-FIB, GL-2000, Eurocode 2 et le modèle brésilien NBR 6118. Selon Mastali *et al.* [152], les modèles qui ont montré une grande fiabilité avec les bétons Portland sont ceux de Bazant et Baweja (B3) [164], Gardner and Lockman (GL-2000) [165] et ACI-209R-92 [166].

Quant à leur application aux bétons géopolymères pour la prédiction du retrait de séchage, l'évaluation de l'applicabilité de ces trois modèles a permis de montrer que le modèle ACI 209R-92 est le plus fiable (Figure I.35) pour des déformations inférieures à 3000  $\mu\text{m/m}$ . Les paramètres pris en compte pour prédire le retrait sont les suivants :

1. L'âge du béton au début du séchage ;
2. Les conditions de cure ;
3. L'humidité relative ;
4. Le rapport volume-surface ;
5. L'affaissement ;
6. Le rapport massique sable/granulats totales en pourcentage ;
7. Le contenu et le type de ciment ;
8. La teneur en air.

Dans ce modèle, la déformation ultime de retrait est calculée à partir de l'équation suivante sur la base d'un facteur de  $780 \times 10^{-6}$  :

$$\varepsilon_{shu} = 780 \times \gamma_{sh} \times 10^{-6} \quad (\text{I.6})$$

Avec :

$$\gamma_{sh} = \gamma_{sh,tc} \times \gamma_{sh,RH} \times \gamma_{sh,VS} \times \gamma_{sh,S} \times \gamma_{sh,\varphi} \times \gamma_{sh,c} \times \gamma_{sh,\alpha} \quad (\text{I.7})$$

Où :

$$\gamma_{sh,tc} = 1.202 - 0.2337 \log(tc) \quad (\text{I.8})$$

$$\gamma_{sh,RH} = \begin{cases} 1.4 - 1.02h & 0.4 \leq h \leq 0.8 \\ 3 - 3h & 0.8 < h \leq 1 \end{cases} \quad (\text{I.9})$$

$$\gamma_{sh,VS} = 1.2e^{(-0.00472(\frac{V}{S}))} \quad (\text{I.10})$$

$$\gamma_{sh,S} = 0.89 + 0.00161 S \quad (\text{I.11})$$

$$\gamma_{sh,\varphi} = \begin{cases} 0.3 + 0.014 \varphi & \varphi \leq 50\% \\ 0.9 + 0.002 \varphi & \varphi > 50\% \end{cases} \quad (\text{I.12})$$

$$\gamma_{sh,c} = 0.75 + 0.00061 C \quad (\text{I.13})$$

$$\gamma_{sh,\alpha} = 0.95 + 0.008 \alpha \geq 1 \quad (\text{I.14})$$

Avec :

$tc$  : l'âge de l'échantillon,  $h$  : l'humidité relative,  $V/S$  : le rapport volume/surface,  $S$  : l'affaissement de béton,  $\varphi$  : le rapport massique sable/granulats,  $C$  : le dosage en ciment ( $\text{kg/m}^3$ ),  $\alpha$  : le pourcentage d'air occlus.

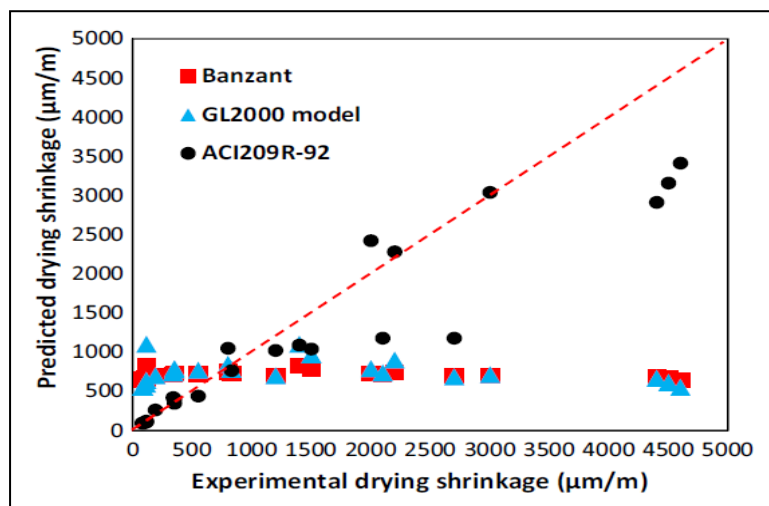
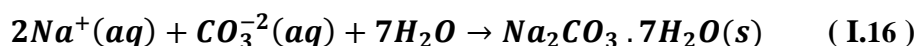
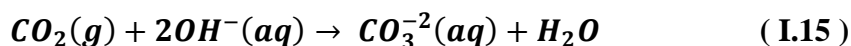


Figure I.35. Evaluation de l'applicabilité des modèles pour la prédiction du retrait des bétons géopolymères [152].

#### I.6.2.4 Problèmes d'efflorescence

L'efflorescence est l'un des problèmes majeurs des matériaux géopolymères. Il s'agit d'un dépôt de substance poudreuse et blanchâtre sur la surface du béton. Ce phénomène est fréquemment rencontré à la surface des constructions de maçonnerie et du béton Portland suite à la réaction entre l'hydroxyde de calcium ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), l'eau et le dioxyde de carbone, mais généralement il ne pose pas un grand problème excepté sur l'aspect esthétique [167]. Cependant, pour les géopolymères l'efflorescence est considérée comme un vrai problème. Il est à noter que l'efflorescence est distincte du phénomène de carbonatation atmosphérique du liant, qui implique une réaction entre le  $\text{CO}_2$  et le calcium (et également le sodium dans des matériaux géopolymères) présent dans la pâte [111]. La carbonatation entraîne une baisse du pH et un dépôt de produits de réaction du carbonate dans la majeure partie de l'échantillon, ce qui peut être visible ou non à l'œil nu, tandis que l'efflorescence provoque la formation de dépôts visibles à la surface [168]. En effet, l'efflorescence est due à la réaction entre le sodium en excès et le dioxyde de carbone dans l'atmosphère. La migration des ions  $\text{Na}^+$  vers la surface est assurée par la capillarité du matériau et/ou l'évaporation de l'eau libre [124].

Zhang et al. [169] ont proposé une équation chimique qui décrit le processus d'efflorescence :



L'utilisation du silicate de potassium en tant qu'activateur au lieu du silicate de sodium peut limiter largement le problème d'efflorescence [12]. Il a été rapporté que l'augmentation du rapport molaire  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  aggrave le problème d'efflorescence [170, 171] à cause de la mobilité des cations sodium dans la matrice géopolymère et en particulier lorsque le matériau est exposé à des cycles de mouillage/séchage ou au transfert d'humidité.

Le rapport liquide/solide joue un rôle crucial sur la formation et l'intensité de l'efflorescence. En utilisant trois types de cendres volantes, avec des demandes en eau

différentes (finesses différentes), Zhang *et al.* [167] ont trouvé que les géopolymères qui nécessitent un rapport liquide/solide relativement élevé, pour atteindre une bonne ouvrabilité, présentent une apparition rapide d'efflorescence avec des intensités considérables à cause de leur large réseau poreux. Dans une autre étude, portée par la même équipe de recherche, il a été montré que l'efflorescence peut engendrer une légère dégradation des propriétés mécaniques des géopolymères [172]. De plus, d'après les différentes études publiées dans la littérature [167,172], on constate que l'obtention des résistances mécaniques élevées ne conduit pas forcément à une bonne stabilité à l'efflorescence et qu'il est nécessaire de faire un compromis entre l'obtention des bonnes performances mécaniques et le contrôle de la concentration en alcalin dans les solutions d'activation.

Il est largement admis que la formation d'efflorescence est plus sévère sur un géopolymère conservé dans un environnement humide que dans un environnement sec. Pour cette raison, les conditions climatiques ont un rôle important dans le contrôle de l'efflorescence. Kani *et al.* [168] ont montré que le traitement thermique et l'addition d'adjuvants riches en alumine peuvent limiter l'efflorescence. Chacune de ces techniques procure des avantages à la structure de liant en améliorant le processus de géopolymérisation [168,173]. Une étude récente [174] a montré aussi que l'incorporation du silane, composé de formule  $\text{SiH}_4$ , dans la formulation des géopolymères à base de cendres volantes peut limiter largement l'efflorescence comme l'illustre la figure I.36.

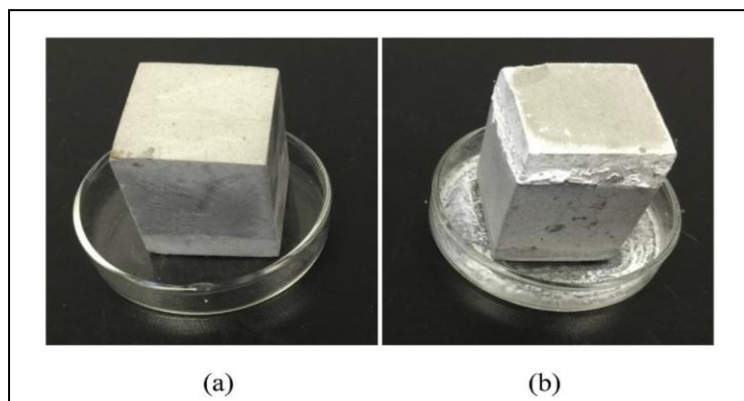


Figure I.36. Observation visuelle de l'efflorescence des géopolymère (a) avec et (b) sans incorporation du silane [174].

### I.6.3 Propriétés à l'état durci : performance mécanique

#### I.6.3.1 Résistance à la compression

La majorité des articles scientifiques publiés sur les bétons géopolymères ont pris en considération la résistance à la compression, puisqu'il s'agit d'une propriété fondamentale dans le domaine du génie civil. En général, les bétons géopolymères, quelle que soit la matière première aluminosilicate utilisée, possèdent des résistances à la compression comparable à celles des bétons Portland. Néanmoins, ils possèdent un comportement mécanique très sensible à la variation des paramètres de formulation, des précurseurs aluminosilicates, des types de solution d'activation et des conditions climatiques. Fernández-Jiménez *et al.* [102] ont étudié l'influence de la finesse du laitier, de la température de cure et celle de la concentration de la solution d'activation ainsi que sa nature sur l'évolution de la

résistance à la compression des mortiers géopolymères. Cette étude a permis de montrer que le facteur le plus important est la nature de l'activateur alcalin, suivie par la concentration de l'activateur, puis la température de cure et, enfin, de la finesse du laitier.

Plusieurs études ont souligné le fait que les matériaux géopolymères à base de silicate de potassium possèdent des résistances à la compression supérieures à celles des matériaux activés avec le silicate de sodium. De plus, le rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  (M étant K ou Na) de la solution alcaline est d'une grande importance quand il s'agit des performances mécaniques. Borges *et al.* [14] ont étudié l'effet du rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  (entre 0.7 et 1.2) de la solution alcaline sur les propriétés des mortiers géopolymères à base de laitier et de métakaolin. Il a été trouvé que la résistance à la compression augmente linéairement avec le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  (Figure I.37). Cette tendance est en cohérence avec les résultats de Duxson *et al.* [175]. Ces derniers ont rapporté que l'augmentation du dosage en silicate dans le mélange géopolymère favorise la formation des liaisons Si-O-Si fortes au détriment des autres liaisons moins fortes telles que Si-O-Al et Al-O-Al, ce qui entraîne une amélioration de la résistance mécanique [176,177]. Toutefois, une concentration très élevée en  $\text{SiO}_2$  peut avoir un effet négatif sur la résistance à la compression, d'où la nécessité d'une étude d'optimisation pour établir un rapport optimal qui dépend de la matière première employée.

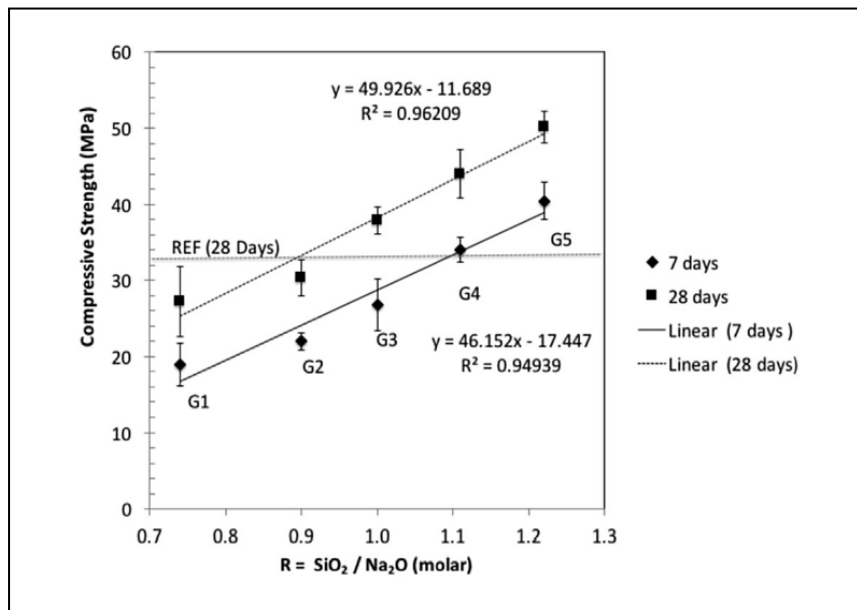
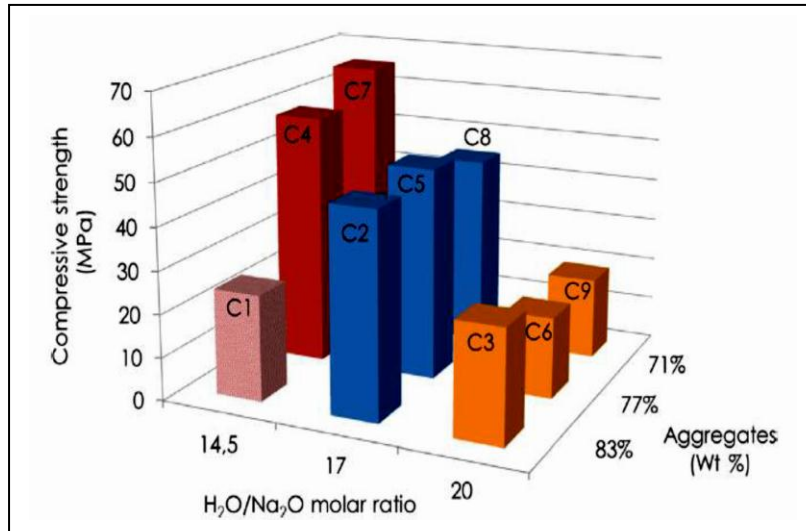


Figure I.37. Evolution de la résistance à la compression en fonction du rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  de la solution alcaline [14].

Le dosage en eau, représenté souvent par le rapport liquide/solide ou par le rapport molaire  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ , joue un rôle crucial sur le comportement mécanique des matériaux géopolymères. Il est intéressant de rappeler que l'eau est un élément indispensable pour la géopolymérisation car elle fournit le milieu nécessaire pour la dissolution des espèces aluminosilicates et elle assure le transfert des ions dans le mélange [80]. Cependant, la majeure partie de cette eau n'est pas liée chimiquement dans la structure du gel, ce qui peut affecter négativement la résistance à la compression. Généralement, une augmentation du dosage en eau induit une diminution des résistances à la compression [178]. En revanche, quand d'autres paramètres de formulation rentrent en jeu, cette tendance peut changer, et des rapports optimaux doivent être établis à travers une étude d'optimisation comme nous le

montre la figure I.38 [179]. Sur cette dernière, l'effet du dosage en eau ( $H_2O/Na_2O$ ) et celui du pourcentage massique des granulats dans le béton sur la résistance à la compression ont été étudiés sur des bétons géopolymères à base de métakaolin. Les résultats ont montré que l'augmentation du dosage en eau avec des pourcentages de granulats de 71 et 77% entraîne une chute de la résistance à la compression. En revanche, avec 83% de granulats, une autre tendance a été observée avec un dosage en eau optimale  $H_2O/Na_2O$  égale à 17.



**Figure I.38. Evolution de la résistance en compression des bétons géopolymères en fonction du rapport molaire  $H_2O/Na_2O$  et le pourcentage massique des granulats [179].**

Le développement de la résistance à la compression des bétons géopolymères dépend également de la température de cure et de l'humidité relative de l'environnement. Le traitement thermique est un moyen efficace pour accélérer le processus de géopolymérisation. Il est largement accepté que l'augmentation de la température de cure et de la durée d'application améliorent considérablement la résistance à la compression des bétons géopolymères [180]. L'effet du traitement thermique est beaucoup plus significatif durant les premières heures de prise et il diminue considérablement après 24 heures [181]. Plusieurs protocoles de cure sont proposés dans la littérature, où les températures varient entre 25 et 120°C sous une période de 3 à 24 heures. D'après Kumaravel [182] la température optimale est de 60°C durant 24 heures. Ce résultat a été confirmé par Yewale *et al.* [183] sur des bétons géopolymères à base des cendres volantes mais avec une faible durée de cure (18 heures). En ce qui concerne l'effet de l'humidité relative, il a été prouvé que le durcissement dans un milieu sec ( $HR < 50\%$ ) favorise la formation des microfissures qui provoque une chute de la résistance à la compression [184]. Pour cette raison, la conservation sous une humidité élevée ( $HR > 90\%$ ) est fortement suggérée [185-187], même si quelques études ont souligné le fait qu'une humidité très élevée peut également entraîner une détérioration des performances mécaniques en rendant la libération d'eau plus lente ce qui freine le processus de géopolymérisation et affecte, par conséquent, la résistance mécanique du matériau [188, 189].

### I.6.3.2 Résistances à la traction

L'évolution de la résistance à la traction des bétons géopolymères montre la même sensibilité aux paramètres de formulation que celle de la résistance à la compression [190]. Il a été montré que les différents modèles établis pour les bétons Portland, afin de prédire la

résistance à la traction à partir de la résistance à la compression, ne sont pas efficaces dans le cas des bétons géopolymères. Yang et *al.* [191] ont étudié la fiabilité du modèle CEB-FIB [192], proposé pour les bétons Portland, pour les bétons géopolymères. Les bétons étudiés, 34 résultats, sont à base de laitier activé par l'hydroxyde de calcium, avec des résistances à la compression qui varient entre 10 et 45 MPa. Comme nous pouvons le constater sur la figure I.39, la précision du modèle de prédiction de la FIB est faible pour les bétons géopolymères.

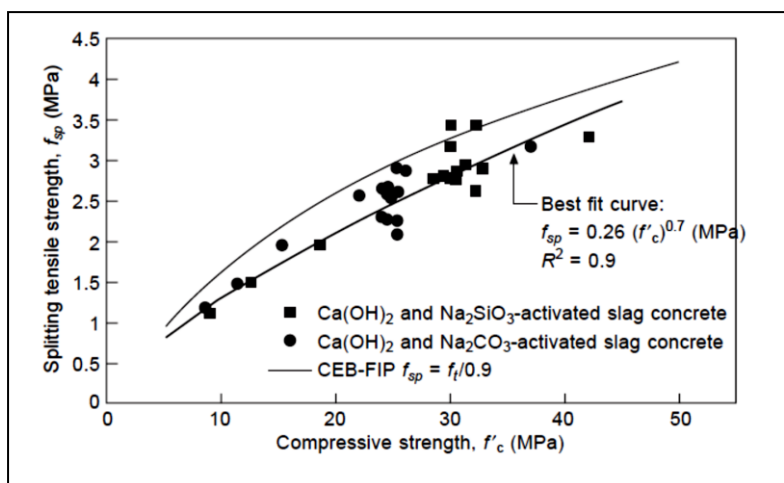


Figure I.39. Prédiction de la résistance à traction par fendage des bétons géopolymères à partir de la résistance à la compression [193].

Par ailleurs, dans une autre étude récente, Nath et *al.* [190] ont évalué la fiabilité de plusieurs expressions pour la prédiction de la résistance à la flexion des bétons géopolymères à base de cendres volantes et du laitier. Les résultats obtenus ont montré que l'équation recommandée par la norme australienne (AS 3600-2009) [193] permet d'avoir une prédiction acceptable pour des bétons géopolymères durcis à température ambiante (Figure I.40).

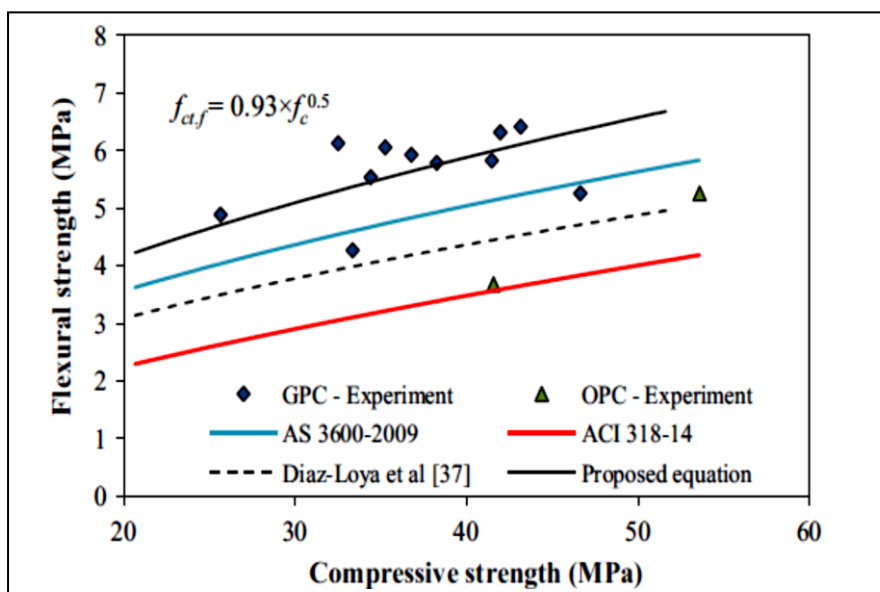


Figure I.40. Comparaison entre les modèles de prédiction de la résistance à la flexion des bétons géopolymères [190].

### I.6.3.3 Module d'élasticité

Le module d'élasticité des bétons est d'une grande importance pour le dimensionnement et la durabilité des structures. Les comparaisons qui ont été faites entre les matériaux à base de ciment Portland et les matériaux géopolymères ont révélé que ces derniers sont caractérisés par un faible module d'élasticité [190,194]. En effet, pour une même classe de résistance à la compression, le module d'élasticité des bétons géopolymères est 25 à 30 % plus faible que celui des bétons Portland (Figure I.41) [190]. Cette faible rigidité des bétons géopolymères est due au faible module d'élasticité du gel géopolymère en comparaison avec les silicates de calcium hydratés (C-S-H) formés dans le cas des bétons Portland [149].

Le module d'élasticité des bétons géopolymères augmente proportionnellement avec la résistance à la compression. Yang *et al.* [191] ont étudié la fiabilité des modèles proposés dans la littérature pour la prédiction du module d'élasticité statique y compris ceux de la FIB [194], de l'ACI (ACI318-08) [195] et de l'EUROCODE 2 (EC2) [196]. Comme on peut le constater sur la figure 1.41, la précision de ces modèles de prédiction est très faible pour les bétons géopolymères.

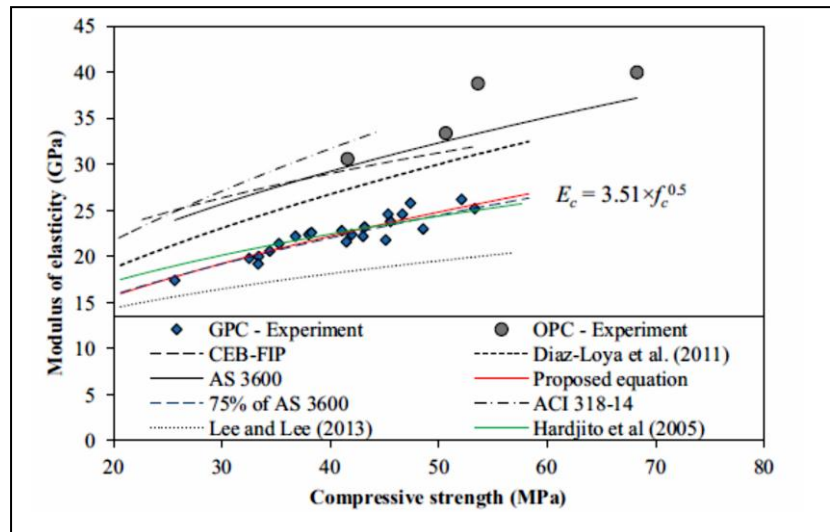


Figure I.41. Prédiction du module d'élasticité à partir de la résistance à la compression des bétons géopolymères [190].

En adoptant la même approche utilisée pour la prédiction de la résistance à la flexion, Nath *et al.* [190] ont étudié les relations entre la résistance à la compression et le module d'élasticité des bétons géopolymères à base des cendres volantes et du laitier. Les résultats obtenus ont montré que les équations fournies par AS 3600-2009, ACI 318-14 et CEB-FIP surestiment la valeur du module d'élasticité des bétons géopolymères (Figure I.42). Par conséquent, une nouvelle équation a été proposée :

$$E_{c,j,a} = 3510 \sqrt{f_c} \quad (I.17)$$

**Avec :**

$E_{c,j,a}$  est le module d'élasticité statique des bétons géopolymères (MPa).

$f_c$  est la résistance à la compression (MPa).

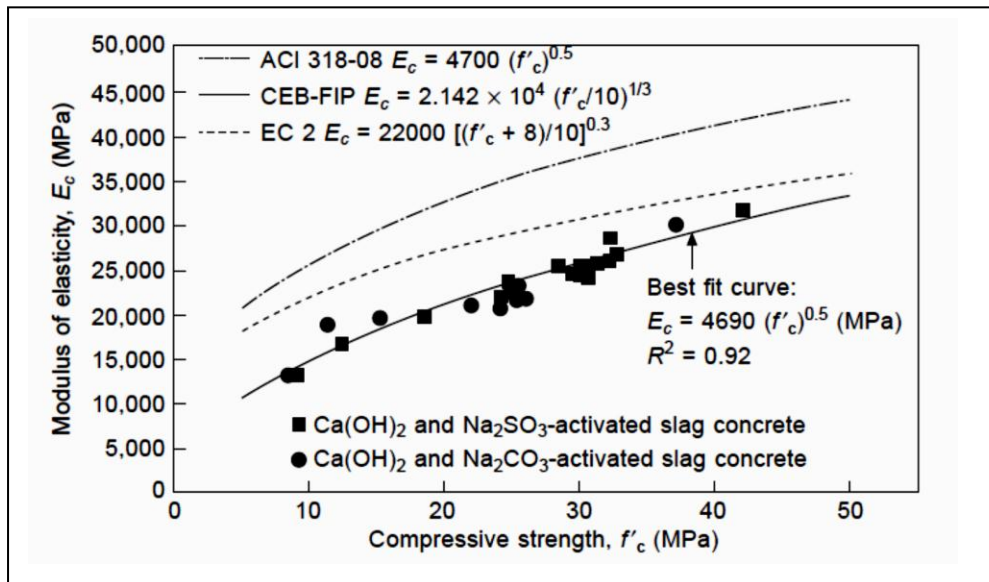
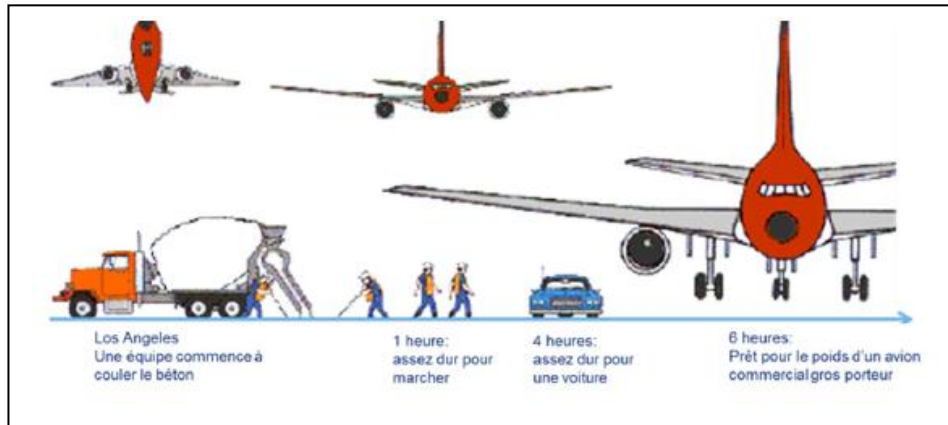


Figure I.42. Prédiction du module d'élasticité des bétons géopolymères à partir de la résistance à la compression [190].

## I.7 Applications des géopolymères

Les géopolymères ont une durabilité mieux que le ciment Portland, mais l'utilisations des techniques concernant le ciment Portland pour caractériser les géopolymères et à cause de la différence de la nature, le mécanisme d'hydratation et les gels formés entre ces deux matériaux conduit à sous-estimer ou surestimer ces caractéristiques. A cette raison, les chercheurs unissent leurs efforts pour trouver des normes sur la durabilité et la formulation des géopolymères pour l'utilisation plus large dans le domaine de construction.

La compagnie Lone Star en USA a acheté le brevet de Davidovits et développé un ciment blanc contient 80% de CP et 20% de géopolymère sous le nom de PYRAMENT, ce ciment est capable de gagner une très haute résistance rapidement, été utilisé pour construire des aéroports temporaires par la U.S Air Force pendant la guerre du Golf (figure I.43) [197]. Le ciment PYRAMENT été couronnée de succès mais Lone Star s'est effondrée quelques années plus tard pour des raisons financières.



**Figure I.43. Application des géopolymères dans l'élaboration du ciment Pyrament [197]**

Les géopolymères sont utilisés aussi l'industrie de l'automobile, dans la décoration, ... [197] (figure I.44).



**Figure I.44. Application des géopolymères dans l'industrie du fusible et dans la décoration [197]**

Les géopolymères trouvent leurs applications sous forme de composites en fibre dans la rénovation structurelle [197], sont également utilisés dans l'industrie de la préfabrication, notamment en Australie, où l'université De Queensland a élaboré des poutres en béton géopolymère préfabriqué (figure I.45).



**Figure I.45. Poutres en béton géopolymère préfabriqué [198]**

L'industrie de la préfabrication est le milieu le plus convenable pour une technologie avancée des géopolymères à cause de la facilité de manipulation des matériaux sensibles (comme les solutions alcalines) et la nécessité d'un environnement à température contrôlée pour le durcissement.

La grande commercialisation du béton géopolymère en Australie (Fig. I.46) fait de ce pays l'un des leaders dans l'utilisation des géopolymères [199].

Palomo et *al.* [78] ont fabriqué des matériaux aux propriétés spéciales par l'utilisation des géopolymères à base de cendres volantes tel que : les travers monobloc de voies ferrées, les matrices légères pour remplacer des cœurs traditionnels dans les panneaux à sandwich et des recouvrements résistants au feu.

Ces exemples d'application prouvent que les géopolymères ont un potentiel énorme dans leur utilisation au domaine des matériaux de construction.



**Figure I.46. E-Crete™ dans un port à Melbourne, Australie: a) 25MPa trottoir à travers de Westgate Freeway extension. b) 55MPa panneaux préfabriqués à travers du pont Salmon Street. [199]**

## Partie 02 Granulats recyclés

### I.8. Contexte général de la gestion et de la valorisation des déchets du BTP

Les travaux de démolition, les débris de matériaux de constructions et l'utilisation des mines et des carrières provoquent des déchets inertes qui sont considéré comme un gisement inexploité. Même si le déchargement de ces déchets ne subit aucun modification biologique, chimique au physique et ne cause pas de danger sur la santé et l'environnement mais leur présence en grande quantité et surtout de manière chaotique (dans les milieux naturels hors ville, les rivières, les bords des routes,...etc.) pollue la nature.

Le nombre des chantiers de travaux du bâtiment augment annuellement ce qui augmente le taux du problème des déchets qui doit être résoudre dans les plus brefs délais.

L'Agence nationale des déchets en Algérie (ADN) a estimé la quantité des déchets inerte produit en 2020, dans son rapport 2020 [200], à 13 millions de tonnes et selon le même rapport, ce chiffre va atteint 27 millions de tonnes à l'horizon 2035 du fait de développent des constructions

Cependant, l'application des actions proposées dans la scénario stratégique 2035 (la SNGID 2035) la quantité de déchet inerte va diminuer presque de 4.8 % (c.à.d 1,3 million de tonnes), par rapport à la quantité produite en 2020 soit, 25,7 millions de tonnes en 2035.

Actuellement d'après le rapport précité, l'élimination de ces déches se résume, en stockage simple dans les centres de décharge pour déchets inertes ou en zones de gravats. La production annuelle des déchets inertes issus essentiellement du secteur du bâtiment (construction, démolition) estimé en 2016 selon la SNGID 2035 par 11 millions de tonnes donc les entreprises du BTP sont les grandes productrices de ces déchets inertes (béton, briques, tuiles, béton revêtu de colle, plâtre, verre, bitume, terre et cailloux, matériaux d'isolation, revêtement de sol...) Ainsi, le secteur du bâtiment et des travaux publics sont les principaux générateurs de ces déchets en Algérie.

L'absence de la valorisation des déchets inertes en Algérie rend la séparation et le traitement de ces déchets pratiquement très rare en raison du non- respect de la réglementation. La plupart des Schémas directeurs de gestion des déchets ménagers (SDGDMA) réalisés en Algérie n'ont pas pris en considération les déchets inertes. Pourtant, la valorisation de ces déchets peut être une aubaine pour les entreprises du bâtiment et de travaux publics et même les collectivités locales qui se plaignent du manque de financement, La valorisation des déchets inertes en Algérie reste très loin des attentes, estiment les auteurs du rapport. Seul le CET (Centre d'enfouissement technique) de Hamici, à Alger, dispose d'un concasseur et d'un cribleur. Le CET de Hamici a mené une expérience dans le domaine du recyclage. La stratégie nationale de la gestion intégrée des déchets (SNGID) prévoit, à l'horizon 2035, l'augmentation du taux de recyclage de déchets inertes pour atteindre 60% des déchets de construction. « Un gisement à fort potentiel économique », reconnaissent les rédacteurs de ce rapport sur l'état de la gestion des déchets en Algérie 2020.

Les déchets inertes peuvent être recyclés comme matériaux de construction de Travaux Publics (remblais, assises de chaussées, etc...), valorisés dans le cadre de réaménagement de carrières, ou bien recyclés sous forme de granulats. Parmi toutes ces voies de valorisation, le remplacement des granulats naturels par les granulats issus du recyclage de béton de démolition a attiré une attention considérable dans le monde entier ces dernières années.

La production des granulats recyclés est assurée par les mêmes installations utilisées pour les granulats naturels. Cependant, un traitement spécifique, avant et au cours du processus de production, est nécessaire pour éliminer les impuretés telles que le bois, le plastique et l'acier [201]. Cimpelli et *al.* [202] ont proposé un résumé des différentes étapes de la production des granulats recyclés :

- Une première préparation mécanique qui consiste à réduire le volume des gros éléments en utilisant un marteau hydraulique.
- Un concassage primaire par un concasseur à mâchoire ou à percussion suivi par un déferrailage à l'aide d'électro-aimants. Il est à noter que, pour certaines installations, le concassage primaire est précédé d'un criblage dans le but d'éliminer les matériaux à faible performance et suivi d'un tri manuel afin de retirer les impuretés.
- Un concassage secondaire destiné à la fraction supérieure issue du premier concassage (concassage primaire).
- Une récupération et conservation des granulats recyclés.

Les granulats recyclés du béton possèdent des propriétés mécaniques et physico-chimiques très différentes de celles des granulats naturels [203]. Cela est dû principalement au fait qu'ils sont composés de deux phases de nature différente : les granulats naturels et l'ancien mortier qui y est accroché. La qualité des granulats recyclés dépend de la proportion de l'ancien mortier ainsi que de la nature du béton parent (béton de base) [204]. En général, les granulats recyclés sont caractérisés par une faible densité, une porosité importante et un taux d'absorption élevé en raison du mortier adhérent aux grains naturels. Plusieurs études ont montré que l'augmentation de la teneur en mortier attaché conduit à une dégradation de la qualité des granulats recyclés sur les plans mécaniques et physiques [204-206].

## I.9. Propriétés des bétons à base de granulats recyclés

Vu que la qualité des granulats recyclés est moins bonne que celle des granulats naturels, il est tout à fait logique qu'avec des paramètres de formulation identiques, les bétons formulés entièrement à base de granulats recyclés possèdent une faible performance par rapport aux bétons contenant des granulats naturels. Cette diminution dépend de plusieurs facteurs que l'on peut citer par ordre d'importance comme suit [207, 208] :

- Le taux d'absorption élevé des granulats recyclés, ce qui nécessite des dosages élevés en eau afin d'assurer une ouvrabilité convenable.
- La faible résistance des granulats recyclés par rapport aux granulats naturels.
- La qualité de l'interface entre le granulat naturel et l'ancienne pâte, qui est très fragile dans le cas des granulats recyclés.
- La présence de débris non-minéraux dans les granulats recyclés tels que les déchets de bois et de plastique.

- L'existence de microfissures dans les granulats recyclés, qui sont dues soit à une dégradation du béton parent soit au traitement de concassage.

En revanche, la majorité des travaux menés sur les bétons des granulats recyclés ont montré qu'il est possible de maintenir la classe de résistance à la compression, en ajustant les paramètres de formulation tout en augmentant le dosage en liant [203]. Ces ajustements dépendent essentiellement du taux de substitution des granulats recyclés ainsi que de leur qualité. Dans ce contexte, de nouvelles normes sont maintenant publiées et appliquées dans la plupart des pays développés afin d'assurer des bétons de bonnes propriétés d'une part, et de se conformer aux réglementations environnementales d'autre part. Ces normes sont appliquées pour les bétons Portland tandis qu'elles restent à évaluer dans le cas des bétons géopolymères. Les principales normes selon les pays sont les suivantes :

- Au Japon, dans les règlements *BCSJ (1977)* et *JIS A 5021 (2011)*, les granulats recyclés sont classés en trois catégories et sont recommandés pour la fabrication des bétons d'une résistance à la compression de 12 à 18 MPa, destinés principalement aux fondations.
- Au Brésil, le règlement *NBR 15.116 (2005)* autorise l'utilisation des granulats recyclés (sable et gravillons) pour les applications non structurelles.
- En Allemagne, le règlement *DIN 4226-100 (2002)*, les granulats recyclés sont classifiés en 4 catégories selon leur densité et leur taux d'absorption, et les seuils d'incorporation sont limités en fonction de ces deux propriétés et des conditions d'exposition du béton.
- Au Danemark, la norme *DS/EN 1992-1-1 (2008)* fixe la limite d'incorporation des granulats recyclés à 10 et 20% pour le sable et les gravillons, respectivement.
- Aux Etats-Unis, l'*ACI E1-16 (2016)* autorise le remplacement total des gravillons naturels par ceux recyclés tandis qu'elle limite le pourcentage du sable à 20%.
- En France, un grand projet national a été consacré au recyclage du béton (RECYBETON). Il a été lancé en 2012 en comprenant 47 partenaires issus des secteurs universitaire et professionnel et la synthèse des travaux effectués durant ce projet a été récemment publiée (2018) [209]. Le projet avait pour but de promouvoir l'utilisation des granulats issus du recyclage en substitution des granulats naturels dans la fabrication des bétons. Les résultats de ce projet ont montré que l'incorporation des granulats de béton recyclé appropriés à un taux limité peut être effectué en toute confiance, conformément à la normalisation actuelle telle que la norme EN 206-1 [209]. En effet, le comportement des bétons recyclés aux états frais et durci a été étudié à des taux de substitution massique allant de 0 à 100% de la matrice granulaire où la faisabilité du recyclage du béton dans le béton a été démontrée. Toutefois, lorsque le taux de substitution est au-delà de 30-40%, une augmentation du dosage en ciment et en adjuvant est nécessaire afin de maintenir la résistance mécanique et la classe de consistance. La même conclusion a été rapportée par Wardeh *et al.* [203]. Ces derniers ont également constaté que pour une même classe de résistance à la compression, le module d'élasticité et la résistance à la traction sont légèrement plus faibles en comparaison avec le béton de granulats naturels [210, 211].

En termes de durabilité, le taux maximum de substitution massique qui a été recommandé pour les gravillons recyclés dépend de la classe d'exposition, et il varie entre 5 et 60%. Quant au taux de substitution du sable recyclé, le pourcentage massique maximal est de 30% [210]. Il est à noter que les taux de substitution recommandés dépendent également de la qualité des granulats.

A partir de différentes recommandations, on peut constater que le problème majeur des granulats recyclés réside en grande partie dans l'utilisation des sables recyclés. L'introduction de ces derniers, même à des pourcentages faibles, induit une perte importante d'ouvrabilité en fonction du temps, tandis qu'elle est plutôt acceptable quand les gravillons recyclés sont incorporés. Plus le taux d'incorporation des sables recyclés est important, plus la perte d'ouvrabilité est grande. Cette perte d'ouvrabilité n'est pas due à l'absorption d'eau élevée des sables recyclés, puisque le phénomène a été également observé quand les granulats sont employés à l'état saturé. En effet, c'est un problème des interactions avec le superplastifiant qui conduit à une accélération de la prise d'où la nécessité d'utiliser un retardateur de prise [209]. De plus, pour un taux d'incorporation élevé de sable recyclé, une augmentation d'environ 40 % de la teneur en air occlus à l'état frais peut être observée en comparaison avec un béton à base de granulats naturels [211]. Cela conduit à une chute des performances mécaniques et physiques en diminuant la densité du béton à l'état durci. Kumar [208] a rapporté que les bétons à base de granulats recyclés possèdent une densité à l'état frais de 6% à 8% plus faible que celle des bétons avec des granulats naturels. Cela a été confirmé par le travail d'Omary *et al.* [212], où une diminution proportionnelle de la densité avec le taux d'incorporation des granulats recyclés a été enregistrée.

Les propriétés de rupture semblent également avoir une grande sensibilité à l'introduction des granulats recyclés. Ghorbel *et al.* [211] ont étudié les propriétés de rupture des bétons Portland en effectuant l'essai de flexion trois points sur des éprouvettes préparées avec différentes teneurs en gravillons recyclé (0%, 30%, 65% et 100%) en volume total de gravillons. Les courbes Force-Déplacement (Figure I.47) montrent que la phase post-pic est d'autant plus étendue que le niveau de substitution est faible, ce qui permet de constater que les bétons à base de granulats recyclés sont plus fragiles. La chute de ductilité a été expliquée par l'augmentation de la porosité du béton et du réseau de fissures, qui est plus dense pour les bétons avec les granulats recyclés que pour les bétons à base de granulats naturels. Par ailleurs, il a été observé que les fissures traversent les granulats recyclés alors qu'elles restent localisées dans la pâte autour des granulats naturels. Cette étude a également conclu que l'ouverture de fissures critiques diminue avec la teneur en granulats recyclés.

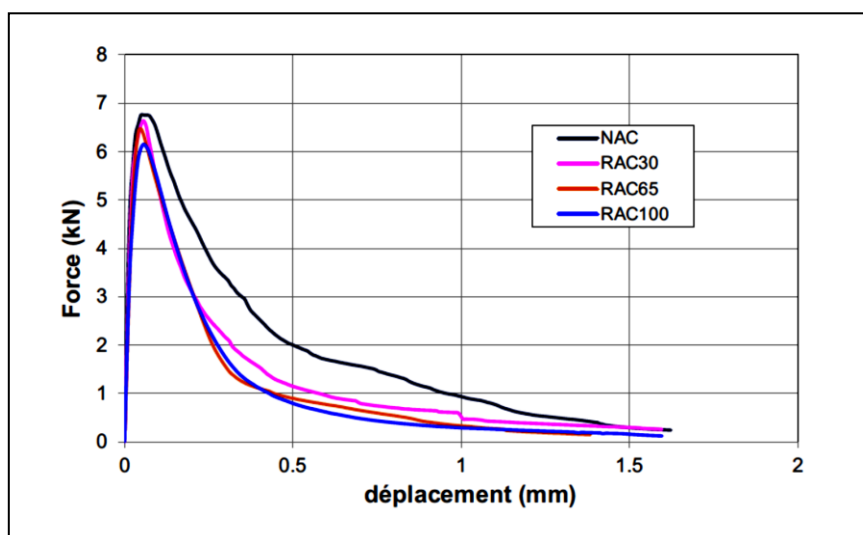


Figure I.47. Courbe Force-Déplacement des bétons en fonction du taux d'incorporation des granulats recyclés [211].

Dans la littérature, très peu d'études ont été consacrées à l'effet de granulats recyclés sur le comportement des bétons géopolymères. D'un point de vue général, nous constatons que les mêmes tendances observées pour les bétons Portland avec l'incorporation des granulats recyclés, ont été également rapportées pour les bétons géopolymères [213]. Saravanakumar [214] a montré que l'introduction des granulats recyclés implique une diminution de l'ouvrabilité des bétons géopolymères à base de cendres volantes. Cette chute d'ouvrabilité est plus importante pour les bétons géopolymères en comparaison avec les bétons Portland en raison de la viscosité élevée de la solution alcaline d'une part, et de l'absence des adjuvants (plastifiants) efficaces adoptés aux géopolymères d'autre part [215]. La comparaison entre l'introduction des granulats recyclés dans les bétons Portland et dans les bétons géopolymères a permis de mettre en évidence que, en termes des propriétés mécaniques et de durabilité, les bétons géopolymères avec des granulats recyclés sont meilleurs que les bétons ordinaires à base de granulats recyclés [214, 216]. Cela est probablement dû à la bonne cohésion entre les liants géopolymères et les granulats recyclés. Galvin *et al.* [217] ont montré que l'introduction des granulats recyclés conduit à une augmentation du retrait. De plus, il a été mentionné que les modèles de prédiction surestiment les valeurs expérimentales. Parthiban *et al.* [218] ont étudié l'effet du remplacement massique des gravillons naturels par des gravillons recyclés, avec un taux de substitution de 0, 25, 50, 75 et 100%, sur les propriétés des bétons géopolymères. Les conclusions tirées de cette étude ont montré que le pourcentage de substitution optimal est 50% (Figure I.48). L'augmentation des résistances mécaniques avec le taux d'introduction des gravillons recyclés a été expliquée par le fait que les gravillons recyclés contiennent un liant résiduel non hydraté, qui doit être activé par la solution alcaline. Toutefois, au-delà de 50% de substitution, la quantité de fines augmente considérablement où une bonne quantité d'eau a été absorbée par ces derniers, et par conséquent, l'hydratation du liant résiduel est affectée par le manque d'eau. En ce qui concerne la relation entre la résistance à la compression et à la flexion et la traction, deux modèles ont été proposés :

$$f_r = 0.70\sqrt{f'_c} \quad (\text{I.18})$$

$$f_t = 0.62\sqrt{f'_c} \quad (\text{I.19})$$

$f_r$  et  $f_t$  : la résistance à la flexion et à la traction respectivement.

$f'_c$  : la résistance à la compression à 28 jours.

Les auteurs ont également souligné le fait que les modèles de l'ACI 318 [219] sous-estiment les deux dernières résistances.

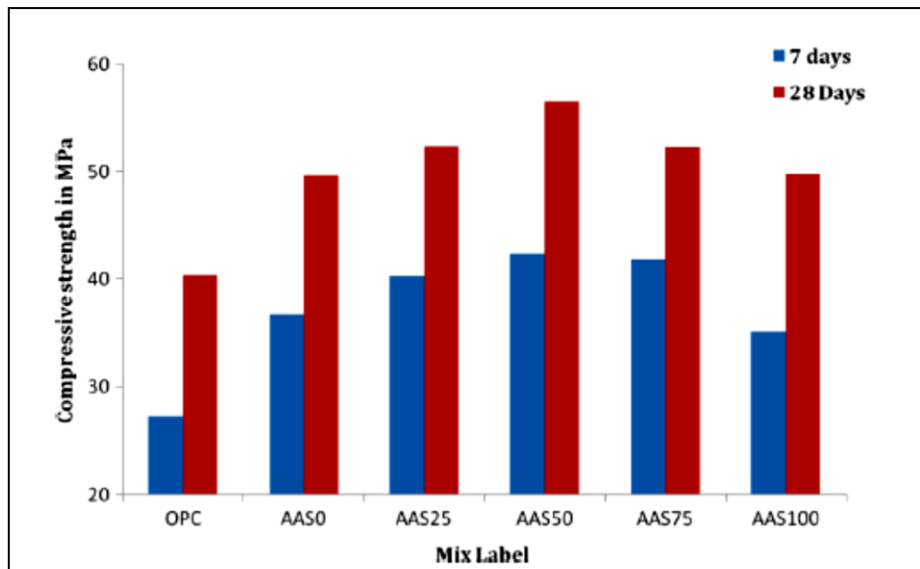


Figure I.48. Evolution de la résistance à la compression en fonction du pourcentage de gravillons recyclés [219].

L'étude menée par Hasnaoui et *al.* [220] a démontré la possibilité de l'incorporation des granulats recyclés dans la formulation des bétons géopolymères à différents taux de substitution (0, 10, 30 et 50 %). Cependant, au-delà d'un taux de substitution volumique de 30%, une dégradation considérable des propriétés mécaniques a été observée (figure I.49 et I.50).

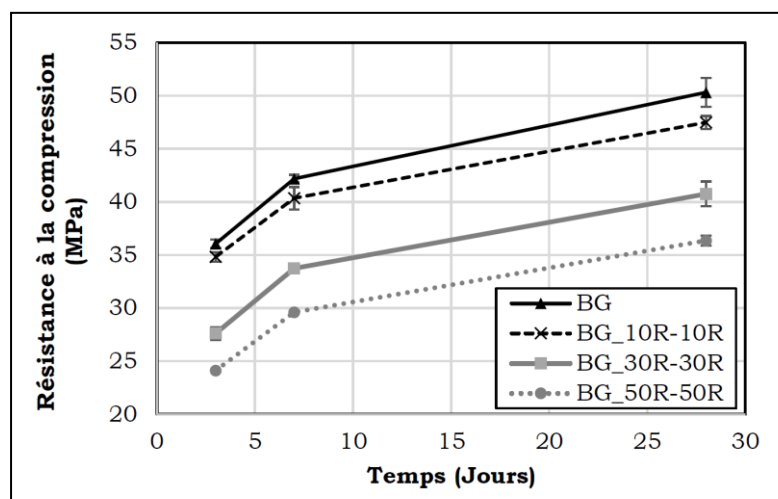


Figure I.49. Effet du taux d'incorporation des granulats recyclés sur la résistance à la compression des bétons géopolymères [220].

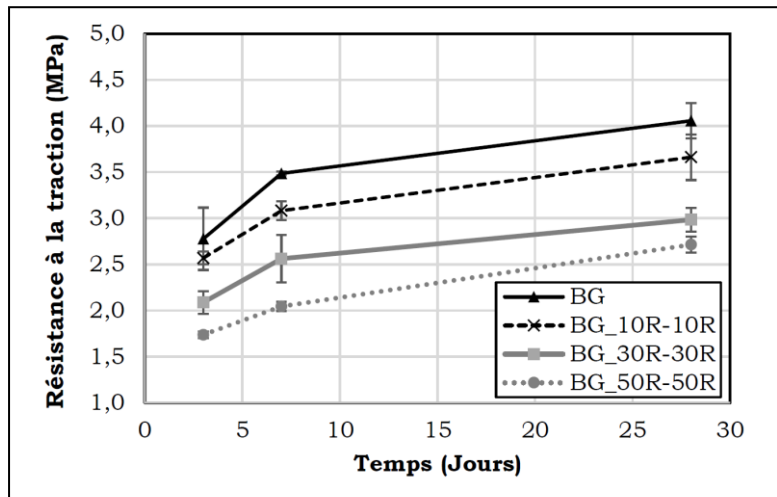


Figure I.50. Effet du taux d'incorporation des granulats recyclés sur la résistance à la traction par fendage des bétons géopolymères [220].

## I.10 Conclusion

Cette synthèse bibliographique a permis de rappeler tout d'abord l'intérêt environnemental et économique du remplacement des ciments Portland par les liants géopolymères. Une description des matériaux constituant les géopolymères a été exposée. Ensuite, les principales propriétés des bétons géopolymères ont été résumées.

Cependant, nous avons constaté que très peu d'études ont été menées sur les mélanges binaires laitier/métakaolin. De plus, l'étude des conditions de cure se limite généralement à l'effet de la température en ignorant l'effet de l'humidité relative. Par ailleurs, la stabilité à l'efflorescence, qui est l'un des problèmes majeurs de ces matériaux, a été souvent ignorée dans les travaux de recherche.

En ce qui concerne la valorisation des granulats issus du recyclage dans la fabrication d'un béton géopolymère, il apparaît que le remplacement des granulats naturels par ceux recyclés semble être une solution pratique en termes de réduction de l'impact environnemental. Ces constats mettent en avant la nécessité d'évaluer le comportement rhéologique, physique et mécanique des bétons géopolymères à base d'un mélange binaire composé du laitier de haut fourneau et du métakaolin.

# Chapitre II

Méthodologie expérimentale

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

## II.1 Programme expérimental

Afin d'optimiser le temps et la consommation de matière, 3 répétitions pour chaque essai ont été envisagées, pour un total de 216 essais de compression, 81 essais de traction, 54 mesures de la masse volumique, 6 essais de délai de prise, 7 essais MEB, 27 mesures de porosité ouverte, d'absorption d'eau et de retrait. La matrice des essais est présentée dans le tableau II.1.

**Tableau II.1. Programme expérimental**

Essais		Mélanges	
		18 Pâtes	09 Mortiers
Compression	7J	/	Tous
	28J	Tous*	Tous
	1an	/	Tous
Traction	7J	/	Tous
	28J	/	Tous
	1an	/	Tous
Masse volumique	28J	/	Tous
	1an	/	Tous
Porosité	28J	/	Tous
Absorption	28J	/	Tous
Retrait	3J	/	Tous
	7J	/	Tous
	28J	/	Tous
Délais de prise	Début	/	6
	Fin	/	6
MEB	28J	/	7

\*Tous : l'essai est effectué sur tous les éprouvettes.

## II.2 Matériaux utilisés

### II.2.1 Source d'aluminosilicate

#### II.2.1.1 Kaolin

Deux types de kaolins locaux sont utilisés ; le kaolin KT01 (figure II.2.a) et KT03 (figure II.2.b) de gisement d'El-Milia (figure II.1), ce gisement est connu depuis 1925. Il se trouve dans la wilaya de Jijel au nord-est de l'Algérie, à 17 km au nord de la Daïra d'El-Milia. Le gisement est exploité à ciel ouvert sur une superficie de 331 hectares. Il se présente en lentilles qui affleurent, d'épaisseur très variable en fonction du degré de kaolinisation avec des gradins d'une hauteur de 5 mètres et d'une largeur de 20 mètres.

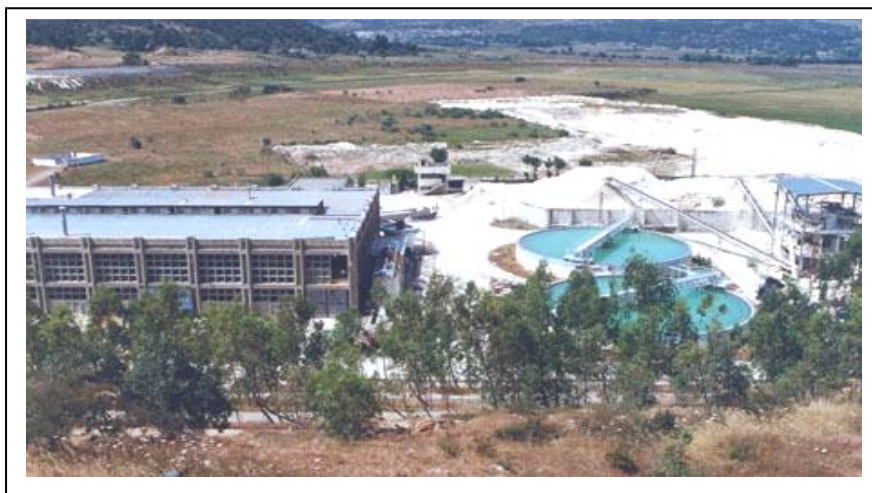


Figure II.1. Gisement d'EL-Milia



Figure II.2. Kaolins utilisés à l'état brut : (a) KT01, (b) KT03

Les caractéristiques chimiques et minéralogiques et granulométriques des kaolins sont présentées dans le tableau II.2. Le kaolin KT01 contient un taux de dioxyde de silicium (67.90 %) plus élevé que KT03 tandis que ce dernier contient le plus grand pourcentage en oxyde d'aluminium (33.90%), ces deux composants chimiques sont les plus importants dans les matériaux aluminosilicates. La perte au feu (P.A.F) exprime la perte de la masse après une

calcination à température élevée (950°) pendant 30 min ; les résultats montrent que le KT03 a la plus grande P.A.F. D'après les résultats minéralogiques le KT03 contient 77% en poids kaolinite du fait que le KT03 est obtenu après un traitement granulométrique de KT01 afin d'augmenter le pourcentage de Kaolinite et cela explique la teneur élevée du KT01 en particules supérieures à 212 $\mu$ . L'analyse chimique est faite à l'aide de la fluorescence X (XRF) et les caractéristiques minéralogiques et granulométriques sont obtenus d'après les essais Diffraction des Rayons X (DRX) et granulométriques effectués au niveau de la cimenterie LAFARGE de M'Sila.

**Tableau II.2. Caractéristiques KT01 et KT03**

	% en poids	KT01	KT03
Analyse chimique	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.60	33.90
	CaO	0.07	0.08
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.22	1.59
	K <sub>2</sub> O	-3.18	2.7
	MgO	0.22	0.39
	Na <sub>2</sub> O	0.39	0.08
	SiO <sub>2</sub>	67.90	48.50
	TiO <sub>2</sub>	0.31	0.21
	P.A.F	5.42	12.53
Composition minéralogique	Feldspath	10	4
	Kaolinite	25	77
	Matière micacée	13	7
	Quartz	50	6
Analyse granulométrique	32-45 $\mu$	66.5	44.20
	45-92 $\mu$	57.40	36.40
	92-212 $\mu$	39.40	18.10
	> 212 $\mu$	13.90	04.30

Des analyses thermodifférentielle (ATD) et thermogravimétrique (ATG) sont effectués sur les deux Kaolins au niveau de laboratoire de la faculté des sciences université de M'sila, les résultats sont figurés sur les courbes II.3 et II.4.

Ces essais ont permis de fixer la température de calcination du kaolin pour le transformer à un métakolin afin de l'utiliser comme une source d'aluminosilicate dans les mélanges étudiés.

Les résultats montrent que pour le KT01 on a une marge entre 517.13° et 1168.82° avant sa transformation en mullite et entre 530.88° et 967.69° pour KT03.

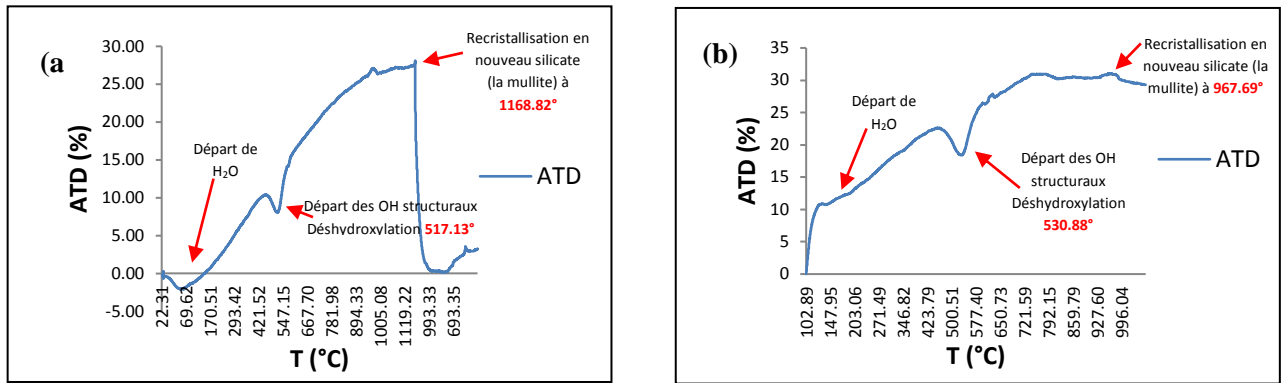


Figure II.3. Analyse thermique différentielle :(a) KT01, (b) KT03

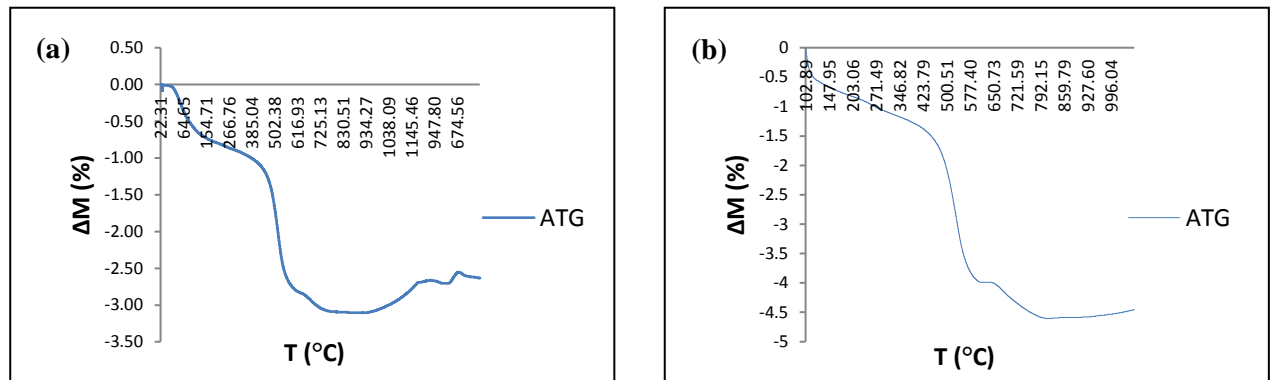


Figure II.4. Analyse thermogravimétrique :(a) KT01, (b) KT03

### II.2.1.2 Métakaolin

Le métakaolin (MK) (figure II.5.a et b) est obtenu après un traitement thermique du kaolin KT01 et KT03 (broyés au niveau de la cimenterie Ain El kebira-Sétif) à 650°C pendant 5 h. Les caractéristiques chimiques, minéralogiques et granulométriques et physiques sont obtenus d'après les essais XRF (figure II.6), DRX, granulométrie, pycnomètre et du perméabilimètre de Blaine (tableau II.3) effectués au niveau de la cimenterie LAFARGE de M'Sila et la cimenterie de Ain El kebira-Sétif. Les deux métakaolins ont une couleur jaune et sont composés essentiellement de SiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et possèdent une faible densité et une grande surface spécifique en comparaison avec le laitier (tableau II.3), en plus de la phase amorphe représentée par un halo centré sur  $2\theta = 25-30^\circ$ , ils contiennent essentiellement du quartz et de l'illite comme illustré dans la figure II.6 b et c.

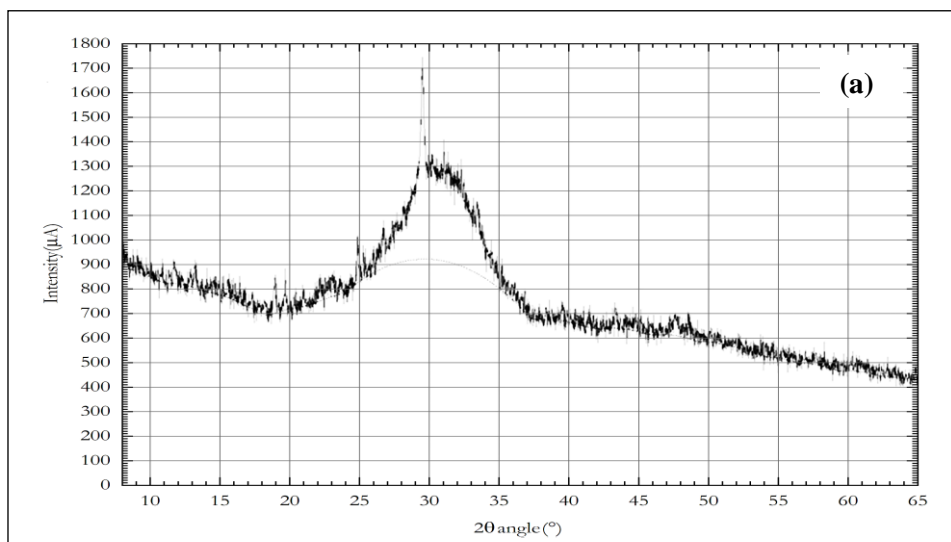
### II.2.1.3 Laitier de haut fourneau (LHF)

Sous-produit de la fabrication de la fonte, le laitier utilisé dans cette étude est produit par le complexe sidérurgique d'El-Hajar-Annaba (figure II.5.c). De structure vitreuse avec un taux de vitrification de 97 % il présente un faible pouvoir hydraulique. Son hydraulité est le résultat d'un traitement par trempe dans l'eau. Il se présente sous forme de grains sphériques, de couleur gris clair. La figure II.6.(a) illustre le diffractogramme aux rayons X du laitier granulé. Typique d'un matériau essentiellement vitreux, le laitier présente de faibles quantités

de phases cristallisées sous forme de calcite et de fer métallique, Le halo amorphe du laitier est situé entre 25 et 35°. La masse volumique et la surface spécifique sont  $2.54 \text{ g/m}^3$  et  $4300 \text{ cm}^2/\text{g}$  respectivement.



Figure II.5. Métakaolins et laitier utilisés : (a) MKT01, (b) MKT03, (c) LHF



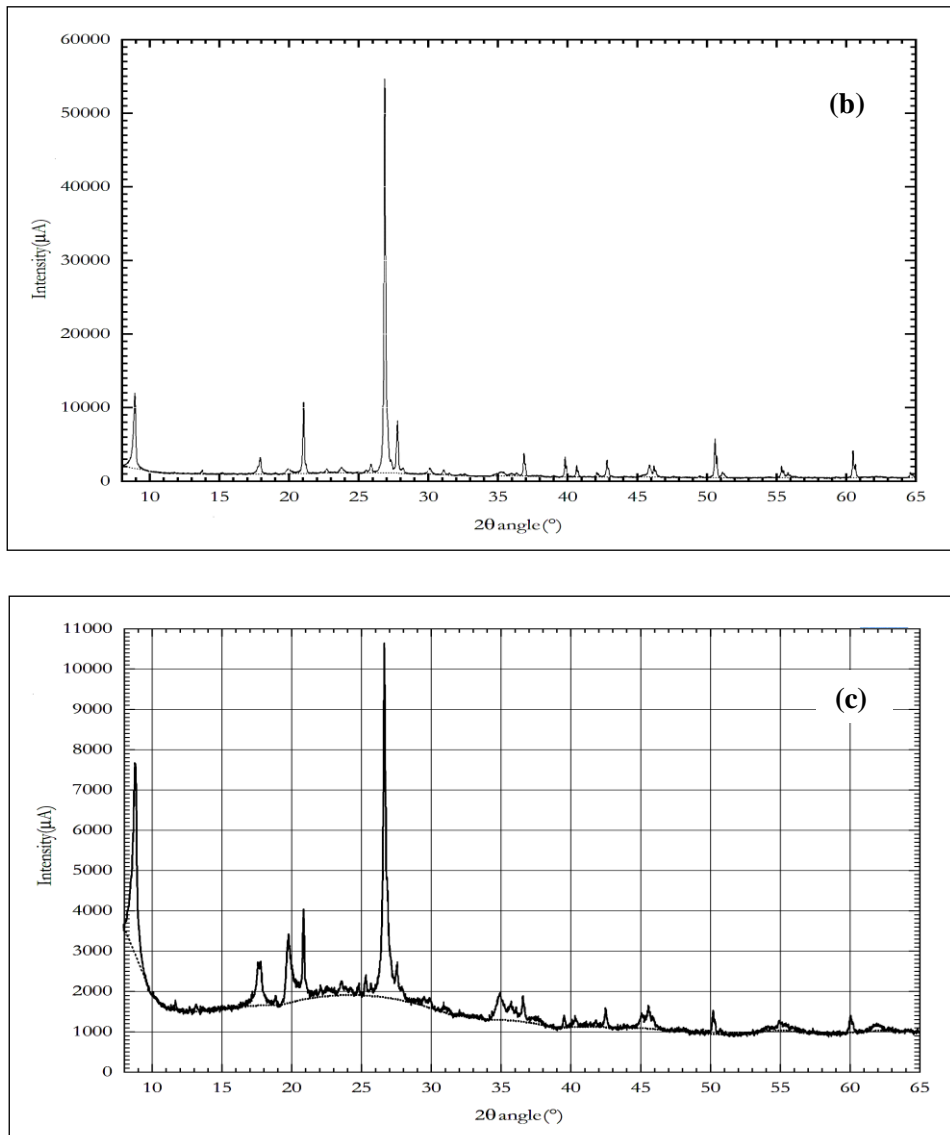


Figure II.6. Diffratogramme aux rayons X du : (a) laitier granulé, (b) MK01, (c) MK03

Tableau II.3. Caractéristiques : MK01, MK03 et LHF

	% en poids	MK01	MK03	LHF	
Analyse chimique	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.72	37.52	10.98	
	CaO	0.53	0.33	41.07	
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.81	3.68	1.14	
	K <sub>2</sub> O	3.30	2.74	0.39	
	MgO	0.11	0.15	7.73	
	Na <sub>2</sub> O	0.27	0.13	0.29	
	SiO <sub>2</sub>	70.83	45.66	33.6	
	SO <sub>3</sub>	0.03	0.05	1.56	
	P.A.F	1.50	3.24	1.48	
Composition minéralogique	Calcite	1.91	4.11	Merwinite	0.63
	Dolomite	0.55	0	Melilite	0.44
	Quartz	59.12	23.13	Bredigite	0.11
	Pyrite	0	0	Quartz	0.11
	Illite	27.6	54.38	Calcite	2.41
	Chlorite	0	0.44	phase amorphe	96.3
	Kaolinite	1.63	9.56		
	Albite	9.19	8.38		
Analyse granulométrique	32-45 μ	51.9	31.2	22.7	
	45-92 μ	39.4	25.6	10.5	
	92-212 μ	12.3	11.00	0.4	
	> 212 μ	02.5	01.1	0.1	
Masse volumique	g/cm <sup>3</sup>	2.57	1.90	2.54	
Surface spécifique	cm <sup>2</sup> /g	5721	9850	4300	

## II .2.2 Source d'alcalin

Deux produits alcalins sont utilisés avec de différentes concentrations :

- Hydroxyde de sodium NaOH avec une molarité de 12 mol/L pour la préparation de la pâte et l'utilisation de deux autres molarités, 10 et 14 mol/L, pour la préparation de mortier.
- Silicate de sodium Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (VS) commercialisé dont les caractéristiques sont les suivantes :

**Tableau II.4. Caractéristiques physiques et chimique de VS**

Analyse physique			Composition chimique				
Apparence	Odeur	Densité spécifique à 20°C	Na <sub>2</sub> O %	SiO <sub>2</sub> %	SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O Ratio	Concentration %	Fe
Légèrement trouble Incolore	Inodore	1.515	15.40	29.24	1.90	44.64	< 40 ppm

## II. 2 .3 Granulats fins

Deux types de granulats fins sont utilisés ; un sable naturel local d'oued (Oued Mesâad – Djelfa) (SN) le plus utilisé dans les chantiers caractérisé par une granulométrie série (figure II.7), un taux de propriété élevé et une absorption nulle (tableau II.4) et un sable recyclé (SR) obtenu après le broyage des déchets de béton dérivé d'éprouvettes cylindriques résiduelles de béton, âgé d'une année, de ciment Portland composé de la classe CMII 42.5N avec une résistance à la compression déclarée de 40 MPa à 28 jours, après l'étude granulométrique (figure II.7) et physique (tableau II.4) de SR et à cause de son faible équivalent de sable et sa grande absorption d'eau on a effectué une correction granulométrique (à l'aide de tamis 0.08mm) pour obtenir un sable recyclé corrigé (SRC) d'absorption assez faible avec un équivalent de sable amélioré par l'élimination des fines qui ont un effet défavorable sur la résistance de mortier .Des images de SR et SRC, avant, après le broyage et après correction, sont illustrées à la Figure II.8.

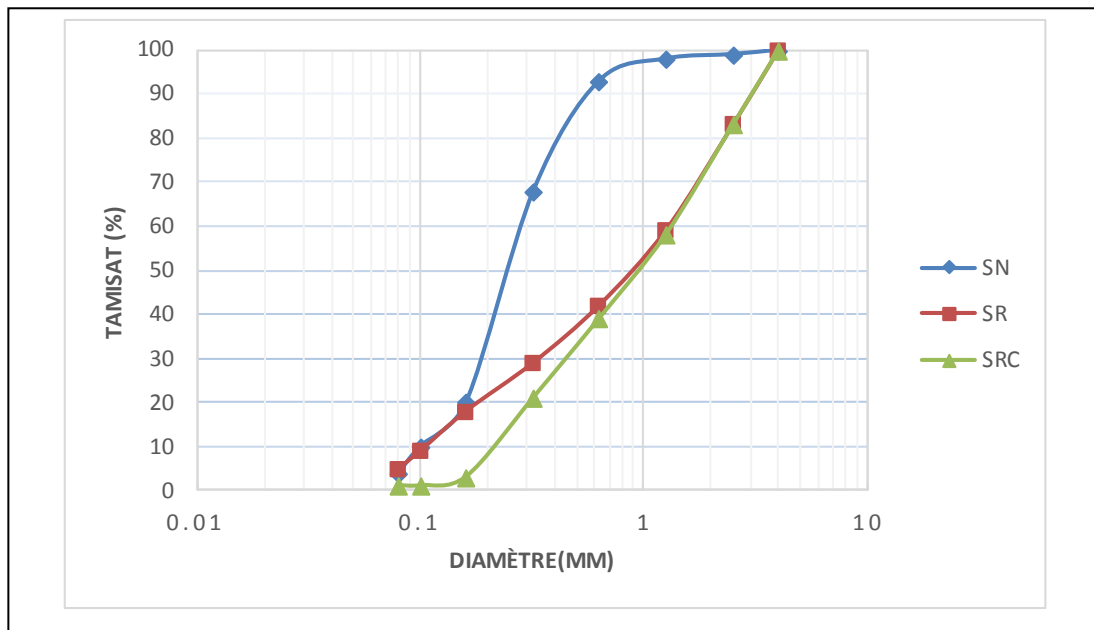


Figure II.7. Courbe granulométrique : Sable naturel (SN), Sable recyclé (SR) et Sable recyclé corrigé (SRC)

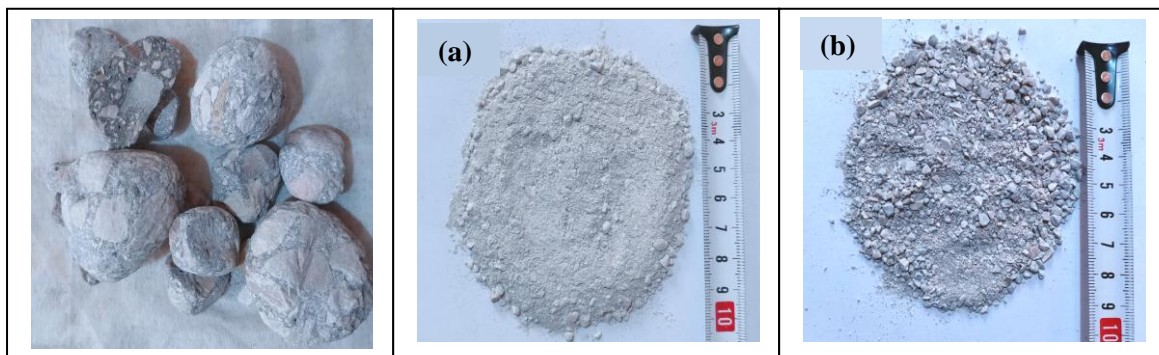


Figure II.8. Déchet avant et après broyage et après correction : (a) Sable recyclé, (b) Sable recyclé corrigé

Tableau II.5. Caractéristiques physiques des sables SN, SR et SRC

	Equivalent de sable %	Densité apparente (g/cm <sup>3</sup> )	Poids spécifique (g/cm <sup>3</sup> )	Finesse (M <sub>F</sub> )	Absorption %
SN	78.13	1.648	2.56	1.22	1.5
SR	44.24	1.58	2.538	2.69	13
SRC	86.29	1.34	2.47	2.95	12

## II.3 Méthodes de préparation des échantillons

### II.3.1 Optimisation de la composition du mortier :

Afin d'optimiser le liant géopolymère dans la composition du mortier, neuf mélanges de la pâte sont préparés en fonction de la teneur du métakaolin, du laitier et du composant alcalin avec un rapport solution/poudre (S/P) étant égale à 0.40 pour MK01 et 0.60 pour MK03, ces mélanges sont présentés sur le tableau II.6 :

Tableau II.6. Mélanges de la pâte géopolymère

Désignation	A	B	C	D	E	F	G	H	I
% MK (01-03)	100	100	100	80	80	80	50	50	50
% LHF	-	-	-	20	20	20	50	50	50
% VS	100	-	80	100	-	80	100	80	50
% NaOH	-	100	20	-	100	20	-	20	50

Trois types d'éprouvettes cubiques (4x4x4) cm<sup>3</sup> de pâte pure ont été confectionnées, suivant la norme NF EN 196-1 [221], à base des mélanges cités auparavant (tableau II.6),

- **Type I** : Le gâchage des différentes compositions se fait par le composant alcalin dilué dans l'eau jusqu'à l'obtention de la molarité désirée (NaOH 12 mol/L) puis on ajoute le VS, les solutions sont préparées en avance (un jour avant l'utilisation) afin de permettre l'équilibre thermique. Ces éprouvettes sont conservées humides sous un film plastique pendant 28 jours de durcissement pour réaliser les essais de la résistance à compression (figure II.9.a)
- **Type II** : le gâchage de ce type est comme le précédant mais la conservation des cubes reste sans le film plastique à l'air libre pendant les 28 jours (figure II.9.b).
- **Type III** : le gâchage cette fois se fait par le NaOH poudre dilué dans le VS puis on a ajouté de l'eau nécessaire pour l'obtention de la molarité désirée de NaOH(12 mol/L) (figure II.9.c).



Figure II.9. Éprouvettes cubiques de la pâte géopolymère en fonction de la teneur en MK : (a) Type I, (b) Type II, (c) Type III.

Les éprouvettes du type I restent sans changement volumique pendant les 28 jours de conservation, par contre on a observé l'apparition du phénomène d'efflorescence pour le type II et un changement volumique sous l'effet de gonflement pour le type III, à cet effet et pour éviter ces problèmes on a choisi la méthode du type I pour le reste du travail.

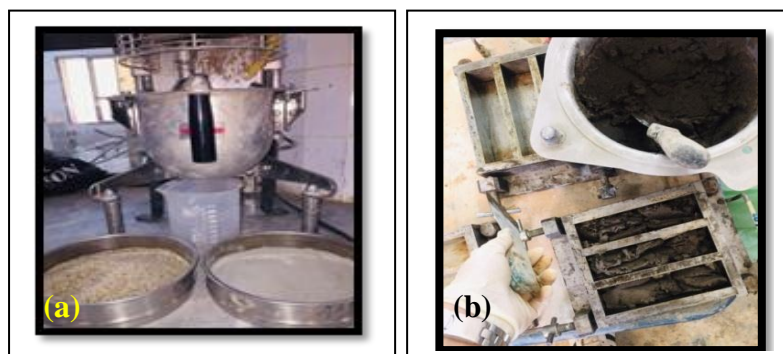
### II.3.2 Formulation du mortier :

Neuf mélanges de mortier sont préparés, à partir des variantes F et H de la pâte, en fonction de la teneur du métakaolin MK01, du laitier, type de sable (SN, SRC), de la densité et de pH de l'alcalin avec un rapport solution/poudre (S/P) étant égale à 0.80, ces mélanges sont présentés sur le tableau II.7.

Tableau II.7. Mélanges du mortier

Désignation	1-1SN	1-2SN	1-3SN	2-1SN	2-2SN	2-3SN	3-1SRC	3-2SRC	3-3SRC
% MK <sub>(01)</sub>	80	80	80	50	50	50	50	50	50
% LHF	20	20	20	50	50	50	50	50	50
Type de sable	SN	SN	SN	SN	SN	SN	SRC	SRC	SRC
Molarité NaOH dans la solution (80%VS+20%NaOH) (Mo/L)	10	12	14	10	12	14	10	12	14
Densité de l'alcalin	1.43	1.44	1.45	1.43	1.44	1.45	1.43	1.44	1.45
PH de l'alcalin	11.97	12.16	12.26	11.97	12.16	12.26	11.97	12.16	12.26

Des éprouvettes prismatiques de dimensions (4x4x16) cm<sup>3</sup> du mortier ont été préparées (figure II.10), suivant la norme NF EN 196-1 [221], le gâchage et les conditions de conservations sont les mêmes que de la pâte type I.



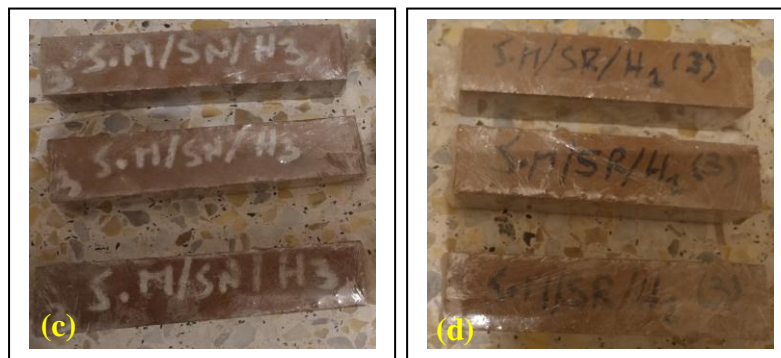


Figure II.10. Éprouvettes prismatiques(4x4x16) cm<sup>3</sup> du mortier géopolymère :(a) Malaxeur, (b) Moule prismatique(c) à base du sable naturel, (d) à base du sable recyclé.

## II.4 Essais de caractérisation des matières premières

### II.4.1 Spectrométrie de fluorescence X (XRF)

La spectrométrie de fluorescence X, ou XRF, utilise l'énergie réfléchiée par la matière pour analyser le matériau. Les émissions secondaires de rayons X sont la fluorescence et sont l'une des nombreuses propriétés physiques que la matière présente. Lorsque la matière est bombardée de rayons X, elle rediffuse de l'énergie sous forme de rayons X. En analysant le spectre des rayons X émis par la matière, nous pouvons déterminer la composition élémentaire (concentration massique) d'un objet [46]. L'appareil utilisé dans notre étude est de la marque S8TIGER fourni par BRUKER (figure II.11).



Figure II.11. Spectromètre de rayon X (Cimenterie LAFARGE M'sila)

### II.4.2 Perte au faux (PAF)

La perte au feu mesure changement de masse d'un échantillon après l'avoir chauffé à haute température. Il est utilisé pour déterminer le poids des matières organiques pour les déchets, les sols, les sédiments, les boues. On peut utiliser aussi pour les matériaux inorganiques comme les réfractaires, la bauxite, la chaux, le ciment. La PAF est exprimée par la formulation suivante :

$$P.A.F (\%) = \frac{m_a - m_b}{m_a} \times 100 \quad (\text{II.1})$$

Avec ( $m_a$ ) est la masse de l'échantillon avant calcination et ( $m_b$ )est la masse après calcination

### II.4.3 Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffractométrie des rayons X, ou XRD, est une méthode d'analyse des matériaux qui consiste à diffracter des rayons X à travers ces matériaux sous forme poudre (figure II.12). Il détermine uniquement les phases cristallines car il peut être difficile en raison des variations de hauteur, de possibles décalages de pics, des signatures similaires (isotopies) et de la faible quantité de certaines phases. Il s'agit d'une technique couramment utilisée pour caractériser la roche, l'argile, la céramique le ciment non hydraté et hydraté, le béton et certains matériaux de produits organiques. Bien que cette analyse soit qualitative, un logiciel peut être utilisé pour déterminer la composition quantitative des différentes phases. Les matériaux amorphes se caractérisent par l'absence de pics DRX et la présence de dômes ou de halos [46]. L'appareil utilisé dans le cas de cette étude est de la marque D4 ENDEAVOR fourni par BRUKER (figure II.13).



Figure II.12. Échantillon sous forme poudre



**Figure II.13. Diffractomètre à rayons X (Cimenterie LAFARGE M'sila)**

#### **II.4.4 Analyse granulométrique**

L'Analyse granulométrique des matériaux utilisés est effectuée suivant la norme NF P 94-056 [222] par tamisage à sec au niveau de laboratoire LNHC et la cimenterie de M'sila.

#### **II.4.5 Analyses thermodifférentielles (ATD)**

L'analyse thermique différentielle est une technique qui suit la différence de température,  $\Delta T$ , entre un échantillon et un échantillon inerte témoin., il est influencé par les minéraux, les matériaux argileux et leur réactions endothermiques ou exothermiques et la nature minéralogiques. D'autres facteurs incluent sur cette analyse tel que ; la taille des particules, la vitesse de chauffe, l'atmosphère de chauffage, conductivité thermique de l'échantillon [223]. Les modifications de la composition chimique et de la structure physique d'un matériau produisent une augmentation ou une diminution mesurable de sa température. C'est ainsi que ATD mesure et comptabilise les changements de température.

L'ATD aide autres méthodes physico-chimiques à expliquer les changements de structures tel que ; la Diffractométrie des Rayons X avant et après ATD [223].

#### **II.4.6 Analyses thermogravimétriques (ATG)**

L'TGA, ou analyse thermique gravimétrique, est une technique qui mesure les changements de masse au cours de variation de température, liées aux départs d'eau de constituants ou des réactions chimiques dans un matériau. Ces pertes de masses ajoutent des informations complémentaires à celle de l'ATD pour identifier les phénomènes physicochimiques, ces deux analyses sont effectuées au même temps dans le même appareil [223].

### II.4.7 Perméabilité de Blaine

La finesse Blaine est utilisée dans l'industrie du ciment pour mesurer la finesse ce dernier. La surface massique (la surface totale des grains contenus dans une unité de masse) exprime la finesse d'une poudre. L'essai est effectué à l'aide d'un perméabilimètre (Figure II.14). Le fonctionnement de cet appareil consiste à calculer le temps nécessaire au passage d'un volume d'air à travers l'échantillon. Le but de l'essai est de calculer cette surface qui est liée à la réactivité du matériau (NF EN 196-6 [224]). Il est bien connu que plus un matériau est fin, plus sa surface de réaction et donc sa réactivité est grande. Dans le cas du sable la finesse a été calculée à partir de la courbe granulométrique.



Figure II.14. Perméabilimètre de Blaine (Cimenterie Ain El kebira-Sétif)

### II.4.8 Equivalant de sable

L'essai est effectué au niveau de laboratoire national de l'habitat et de la construction de Djelfa (LNHC) suivant la norme NFP 18-598 [225] (figue II.15). L'essai consiste à séparer les particules d'argile attachées aux particules de sable en agitant une éprouvette graduée contient un mélange de sable et petite quantité solution flocculante, et afin d'élever les fines au-dessus du sable on utilise le reste de la quantité flocculat préparé. Après 20 min, on mesure les hauteurs des produits. L'équivalent de sable est exprimé en pourcentage de la hauteur du sable ( $h_2$ ) par rapport hauteur totale ( $h_1$ ),

$$ES = \frac{h_2}{h_1} \times 100 \quad (\text{II.2})$$



Figure II.15. Appareillages essai équivalent de sable

#### II.4.9 Absorption du sable

Le coefficient d'absorption du sable ( $A_{bs}$ ) a été calculé suivant l'expression II.3 selon la norme NF 18-555 [226], le principe de l'essai s'agit de quantifier la quantité d'eau qui s'infiltré dans les pores des grains de sable, cette eau ne pouvant participer à la réaction d'hydratation du ciment. Le sable est imbibé dans l'eau pendant un temps donné, puis séché progressivement jusqu'à l'état dit d'écoulement libre (mesure au cône figure II.16).

$$A_{bs} = \frac{m_{sat} - m_{sec}}{m_{sac}} \quad (II.3)$$

Avec ( $m_{sat}$ ) la masse du sable à l'état saturé et ( $m_{sec}$ ) la masse à l'état sec.



Figure II.16. Essai absorption de sable (Université de Djelfa)

### II.5. Essais de caractérisation des matériaux hydratés

Plusieurs essais sont effectués sur les mortiers à l'état frais (la prise) et à l'état durci à 28 jours et à 365 jours (porosité accessible à l'eau, l'absorption, masse volumique, retrait, résistances mécaniques et l'analyse de la microstructure).

### II.5.1 Essai de prise

L'appareil de Vicat a été utilisé (figure II.17) conformément à la norme NF P 15-431 [129] déterminer le délai de prise des mortiers. L'aiguille de 1,13 mm de diamètre est alors soumise à une charge de 1000 g. L'essai consiste à suivre l'enfoncement de l'aiguille dans le mortier jusqu'à ce qu'elle cesse de s'enfoncer sous l'effet de ce chargement et s'arrête à une distance « d » du fond du moule supérieure à 2,5mm. Cet instant est considéré comme début de prise. Pour la détermination de la fin de prise, il faut retourner le moule et on mesure l'enfoncement de l'aiguille qui ne doit pas dépasser 2,5mm.



Figure II.17. Essai de prise (Vicat université de Djelfa)

### II.5.2 Porosité accessible à l'eau

La méthode adoptée pour mesurer la porosité est la plus simple ; l'essai mesure la quantité d'eau qui peut circuler à travers le réseau de pores interconnectés d'un matériau ; les éprouvettes utilisées sont cubiques de  $(4 \times 4 \times 4) \text{ cm}^3$ . On a utilisé le mode opératoire recommandé par Ollivier [227]. Trois pesées sont nécessaires :

- La masse sèche de l'échantillon après stabilisation de sa masse dans l'étuve ( $m_{\text{sec}}$ )
- La masse saturée de l'échantillon ( $m_{\text{sat}}$ ).
- La masse hydrostatique correspondant à la masse de l'échantillon dans l'eau ( $m_{\text{hyd}}$ ).

La porosité  $n$  de l'échantillon est calculée par la formule suivante :

$$n = \frac{m_{\text{sat}} - m_{\text{sec}}}{m_{\text{sat}} - m_{\text{hyd}}} \quad (\text{II.4})$$

### II.5.3 Absorption

Des éprouvettes de dimension  $(4 \times 4 \times 4) \text{ cm}^3$  pour tous les mélanges ont été séchées à  $105^\circ\text{C}$  jusqu'à la masse soit stabilisé ( $m_{\text{sec}}$ ) après 24 heures d'immersion dans l'eau ; la masse éprouvettes saturées ( $m_{\text{sat}}$ ) a été estimée. Le coefficient d'absorption de l'eau a été déterminé à par la formule suivante :

$$Abs (\%) = \frac{m_{sat}-m_{sec}}{m_{sec}} \times 100 \quad (\text{II.5})$$

#### II.5.4 Masse volumique

La masse volumique a été calculée pour les éprouvettes (4x4x16) cm<sup>3</sup> présentant les différents mélanges à 28 jours et à 365 jours de durcissement par l'application de l'expression suivante :

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (\text{II.6})$$

Avec  $\rho$  est la masse volumique,  $v$  est le volume de l'éprouvette (cm<sup>3</sup>) et  $m$  est la masse de l'éprouvette (g).

#### II.5.5 Retrait

L'essai de retrait a pour but de mesurer la longueur dans le temps en fonction des effets d'hydratation et de dessiccation des différents mortiers étudiés. Le retrait est exprimé par le rapport de la variation de la longueur de l'échantillon ( $\Delta L$ ) à sa longueur initiale ( $L$ ) (équation II.7). L'essai est effectué sur des éprouvettes 4x4x16 cm<sup>3</sup> (figure II.18) suivant la norme NF P15-433[228].

$$\varepsilon(t) = \frac{\Delta l(t)}{L} = \frac{dl(t)-dl(t_0)}{L} \quad (\text{II.7})$$

où :

$\varepsilon(t)$  : La changement relative de longueur ;

$\Delta l(t)$  : La changement de longueur au temps  $t$  ;

$L$  : La longueur de la tige étalon soit 160 mm ;

$dl(t_0)$  : la longueur de l'éprouvette au temps  $t_0$  après 24h de la confection des éprouvettes ;

$dl(t)$  : la lecture de comparateur au temps  $t$

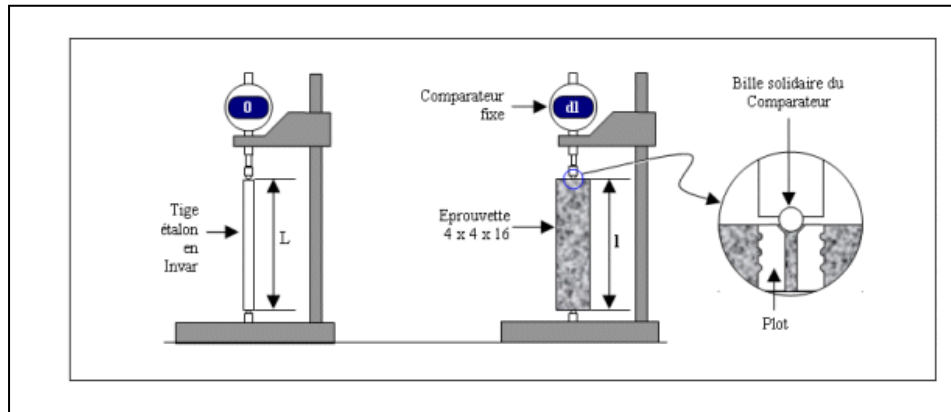


Figure II.18. Appareillage pour la mesure du retrait [228].

### II.5.6 Résistance à la compression et à la traction

La résistance est la mesure de la résistance maximale d'une éprouvette de mortier ou de béton sous chargement axiale. La résistance est exprimée en mégapascal (MPa) généralement à l'âge de 28 jours. Les performances mécaniques des différents mélanges de géopolymères ont été mesurées par des tests de compression et de traction par flexion. La norme EN 196-1 [221] a été adoptée pour les procédures d'essai.

Des éprouvettes prismatiques ( $4 \times 4 \times 16$ ) cm<sup>3</sup> sont utilisés pour déterminer la résistance à la traction par flexion (trois point) (figure II.19.a), les demi pièces résultantes sont utilisés pour déterminer la résistance en compression (figure II.19.b).



Figure II.19. Appareils d'essai mécanique : (a) Traction par flexion, (b) compression. (LNHC)

### II.5.7 Microstructure par microscope électronique à balayage (MEB)

Le Microstructure par microscope électronique à balayage est une technique utilise le principe des interactions électrons-matière pour donner des images de haute définition de la surface d'un échantillon. La surface d'un échantillon où se produisent les interactions est balaie point par point par un faisceau fin d'électrons [46]. Le MEB utilisé dans cette étude est du type TESCANVEGA3 de 4ème génération (figure II.20) de laboratoire de recherche LCMB de l'université de Biskra. Il est utilisé pour détecter les rayons X, électrons rétrodiffusés et les électrons secondaires. Le MEB permet aussi d'observer la texture et la morphologie des échantillons. Il est associé à un EDS, spectromètre par dispersion d'énergie, fonctionné pour analyser le spectre des rayons X. Cette microanalyse permet l'obtention des informations sur les compositions chimiques des échantillons microscopiquement. Ce couplage (MEB/EDS) permet l'observation de la microstructure (fissures, pores, densité...) et au même temps la connaissance de la nature des produits formés (type de gel liant par exemple).

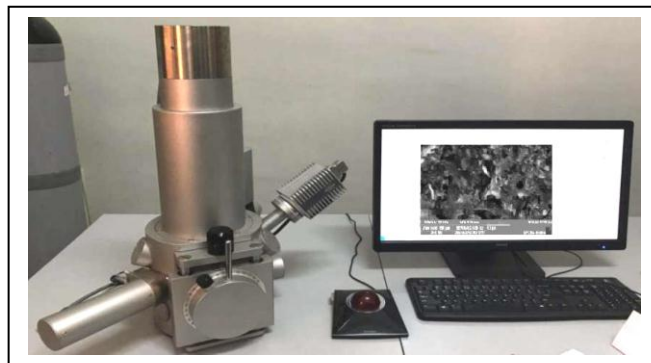


Figure II.20. MEB TESCANVEGA3 (Université de Biskra)

## II.6 Conclusion

La compréhension et la caractérisation des matériaux utilisés et des mélanges réalisés (pâte ou mortier) sont nécessaire pour caractériser techniquement les géopolymères pour devenir une vraie alternative aux CP. Les matériaux utilisés, les méthodes expérimentales et les protocoles de préparation à notre étude ont été présentés dans ce chapitre. Les différentes techniques présentées pouvant être utilisées dans les différents chapitres de cette thèse, il semblait important de réunir dans un chapitre la démarche ayant conduit au choix des matériaux avec leurs caractérisations, ainsi que la description des techniques expérimentales utilisées.

# Chapitre III

Résultats et interprétation

Nous présentons dans ce chapitre les résultats des différents essais effectués sur la pâte et le mortier confectionnés selon les différents pourcentages de métakaolin, de laitier et les solutions alcalines avec deux types de sable.

On a étudié les effets de différents facteurs tel que :

- La nature de l'activant
- La teneur en laitier
- La nature du sable
- La densité et le pH de l'activant.

### III.1 Optimisation de la composition du mortier

#### III.1.1 Analyse des résultats de la résistance à la compression de la pate

La résistance en compression ( $R_c$ ) des différents mélanges de la pâte présentés sur le tableau II.6 est déterminée à l'âge de 28 jours de durcissement selon la norme NF EN 196-1[221], les résultats sont illustrés sur les figures suivantes :

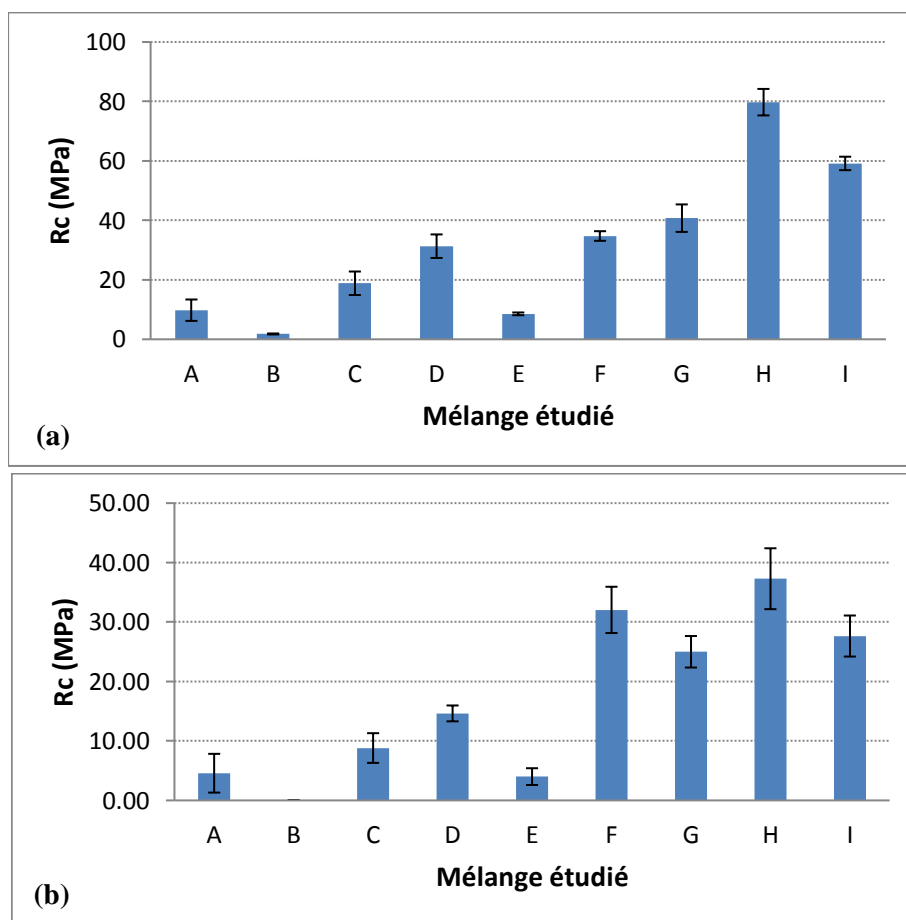


Figure III.1. Résistance en compression en fonction des différents mélanges :  
(a) MK01, (b) MK03

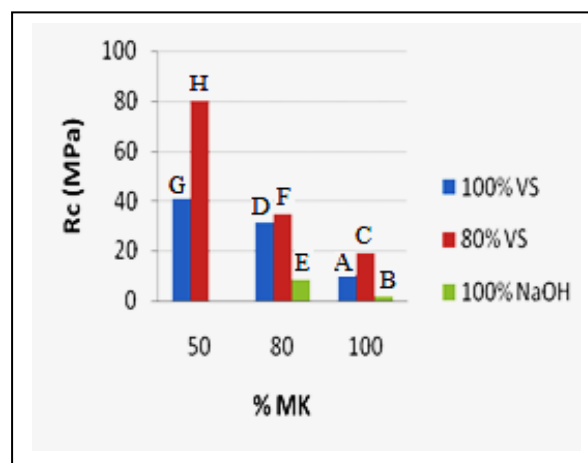


**Figure III.2. Éprouvettes cubiques de la pâte pure après écrasement :  
(a) MK01, (b) MK03**

Les résultats montrent que les mélanges confectionnés à base du métakaolin MK01 présentent des résistances à la compression plus élevées que celles des mélanges contenant du métakaolin MK03 ce qui est attribué à la réactivité du MK01, à cet effet on a choisi le métakaolin MK01 pour le reste du travail.

#### III.1.1.1 Effet de la nature de l'activant

Pour mieux comprendre l'influence de l'activant, la figure III.3 présente l'évolution de la résistance en compression en fonction de la teneur du verre soluble (VS) et celle du métakaolin.



**Figure III.3. Résistance en compression de la pâte en fonction de pourcentage de MK, VS et NaOH**

D'après les résultats on note que les mélanges contenant le verre soluble sont plus résistants, donc ce dernier est plus efficace par rapport à NaOH (E = 08.56 MPa / D=31.32 MPa) et (B = 01.80 MPa / A=09.79 MPa). En plus, l'ajout du NaOH de (20%) à la solution commerciale (VS) augmente la résistance car il augmente le pH de la solution et rend plus réactive les espèces silicatées qui jouent un rôle important dans la formation du gel géopolymérique (A= 09.79 MPa /C= 18.85 MPa), (D= 31.32 MPa / F= 34.75 MPa) et (G= 40.75 MPa / H= 79.77 MPa). Ces résultats sont en accord avec les observations de Shi et *al* [16] qui note que l'utilisation de solutions alcalines avec des solutions de silicates de sodium ou de potassium génèrent des cinétiques de réaction plus élevées que les solutions d'hydroxydes alcalins. Et d'après Runzhang et *al*. [229] seulement les solutions possédant des pH supérieurs à 12 qui favorisent la solubilité des constituants du laitier, et par suite la formation des hydrates et ainsi le développement des résistances mécaniques.

### III.1.1.2 Effet de la teneur en laitier

L'augmentation de la teneur en laitier entraîne une augmentation de la résistance (A=09.79 MPa/ D=31.32 MPa / G= 40.75 MPa), ( C= 18.85 MPa / F= 34.75 MPa/ H= 79.77 MPa) et (B=01.80 MPa/ E=08.56 MPa) ,à cause de la composition chimique du laitier de haut fourneau (laitier granulé) qui est proche de celle du ciment Portland ordinaire (CP). Le principal produit d'activation des scories de haut fourneau est un gel d'hydrate d'aluminosilicate de calcium (C-A-S-H) similaire au gel généré dans l'hydratation ordinaire du ciment Portland, mais avec un rapport Ca / Si inférieur, généralement compris entre 0,9 et 1,2 [230,231]. Lorsque l'activateur utilisé est un silicate de sodium hydraté (verre soluble), le silicium dans la solution induit une baisse du rapport Ca / Si à 0,8 , ce qui favorise la formation des chaînes moyennes ou plus longues et des structures comparables aux tobermorites donnant un produit final qui présente une résistance élevée et une faible porosité nécessaire pour assurer la durabilité. [232]

## III.2 Résultats des essais sur mortier

L'étude des différentes pâtes de géopolymères a permis de faire une optimisation sur les paramètres de composition de ces derniers tels que la teneur en laitier et la nature de l'activateur. Les mélanges H et F répondent à la propriété visée qui est la résistance en compression.

Les mortiers étudiés sont confectionnés en fonction de ces deux variantes tel qu'ils sont illustrés sur le tableau II.7. Les résultats des essais sur mortier, à l'état frais et durci sont les suivants :

### III.2.1 La prise

#### III.2.1.1 Effet de la nature de sable

Les résultats obtenus sont représentés sur le tableau III.1, ils montrent que les temps caractéristiques du début et de fin de prise des mortiers confectionnés à base du sable naturel et du sable recyclé sont différents ; le début de prise enregistré pour le mortier (2-3SN) est le plus long. En revanche, le mortier (3-2SRC) marque le délai de prise le plus court. Ceci est expliqué par la capacité du sable recyclé à capter rapidement la solution alcaline contenue dans la pâte modifiant ainsi le rapport (S/P) et les propriétés rhéologiques du mortier frais, la présence du ciment hydraté adhéré aux grains du sable recyclé peut accélérer le processus de géopolymérisation. Le rapport (S/P) a un effet défavorable sur le délai de prise des mortiers

contenant le sable naturel. Le délai de prise des mortiers contenant 20% du laitier est indéfini à cause de la cinétique de la réaction dans les liants synthétisés par un mélange de laitier et de métakaolin qu'est liée au rapport entre les deux précurseurs. Il a été montré que l'augmentation du pourcentage du laitier dans le mélange accélère la prise des liants géopolymères [106,108]

### III.2.1.2 Effet de la densité et du pH

Le délai de prise initial est le plus rapide pour la solution de pH égale 12.16 avec une viscosité moyenne et devient plus lent aux pH supérieurs et inférieurs à cette valeur. Une augmentation du pH entraîne une solubilité réduite des ions calcium alors que l'inverse se produit pour les silicates [233, 234], cela a un effet sur la phase initiale, dite phase de dissolution, du processus d'hydratation des matériaux cimentaires verts activés par les alcalis. Au cours de la phase de dissolution, les liaisons du laitier activé sont rompues et des ions tels que les ions calcium migrent hors du laitier dans la phase liquide entourant les particules de laitier activé, [131], une plus petite taille des unités structurales de silicate entraîne un délai de prise initial plus rapide.

Le délai de prise initial devient plus long lorsque la solution alcaline devient soit plus siliceuse, soit plus alcaline (c'est-à-dire des pH plus bas ou plus élevés). Dans le même temps, la solubilité des ions calcium du laitier est diminuée en raison de l'augmentation du pH [233]. Ainsi, seule une petite quantité d'ions calcium dissous sera disponible pour la réaction pouzzolanique en même temps que la fraction de sites chargés négativement sont plus faibles et, comme prévu, le délai de prise initiale devient plus long, comme le montre le tableau III.1.

Les résultats de délai de prise de tous les mélanges à base de SRC sont meilleurs que ceux obtenus par Huseien et *al.* [136] et Panizza et *al.* [22]. De plus, les délais de prise initial des mortiers (3-1SRC) et (3-3SRC) sont comparables à ceux du ciment Portland conventionnel.

Tableau III.1. Délais de prise

Mélanges	Délais de prise (Min)	
	Début	Fin
1-1SN	-	-
1-2SN	-	-
1-3SN	-	-
2-1SN	438	543
2-2SN	165	240
2-3SN	700	850
3-1SRC	100	120
3-2SRC	65	99
3-3SRC	122	135

### III.2.2 Porosité accessible à l'eau et absorption

#### III.2.2.1 Effet de la nature de sable

Les mortiers confectionnés à base du sable recyclé marquent une porosité supérieure à celle des mortiers à base du sable naturel (figure III.4), la forme plus anguleuse et la compacité moindre des granulats recyclés conduit à une faible compacité du mélange granulaire et par suite une augmentation des vides en comparaison avec un sable naturel dont la forme est arrondie.

De plus le rapport (S/P) choisi est relativement élevé, ce qui contribue à la formation d'un large réseau de pores connectés dans la matrice géopolymère, ainsi le processus de polymérisation émet un excès d'eau pendant la polycondensation et l'évaporation de cette eau laisse des canaux ouverts.

#### III.2.2.2 Effet de la densité et du pH

Les mélanges contenant 80% du métakaolin enregistrent des porosités moins élevées que ceux contenant 50 % du métakaolin, la densité et le pH de la solution alcaline ont peu d'effet sur la porosité, on note une porosité moyenne obtenue est de 16,48 % (écart type de 0.7%). Cette valeur est proche de celle trouvée par Panizza *et al.* (10-15 %) [22].

L'absorption (figure III.5) est influencée par le nature du sable et la nature de l'activateur et le taux de métakaolin, on note une absorption maximale dans le mélange (3-1SRC) de l'ordre de 2.64 % du fait que le sable recyclé présente un taux d'absorption plus élevé que celui du sable naturel. L'absorption SRC utilisée est faible, comparée à celle utilisée par Hasnaoui *et al.* [220]. Cela peut s'expliquer par la différence de nature des granulats d'origine dans les déchets de béton utilisés dans chaque étude. Les agrégats avec un rapport (Ca/Si) élevé, comme le calcaire, sont caractérisés par une forte absorption d'eau [235].

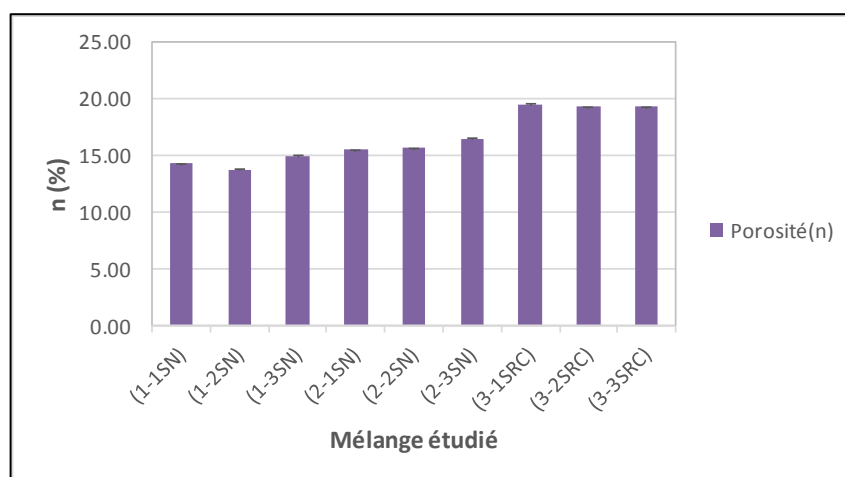


Figure III.4. Porosité des différents mélanges du mortier à 28 jours

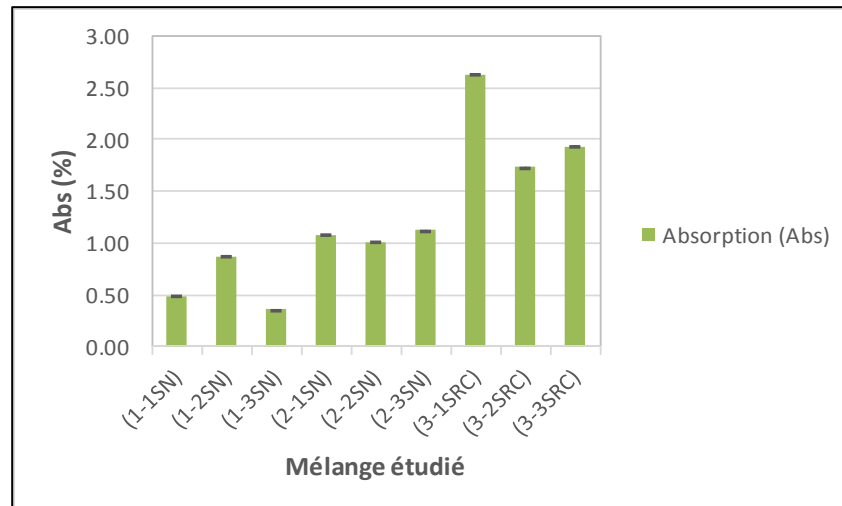


Figure III.5. Absorption des différents mélanges du mortier à 28 jours

### III.2.3 Masse volumique

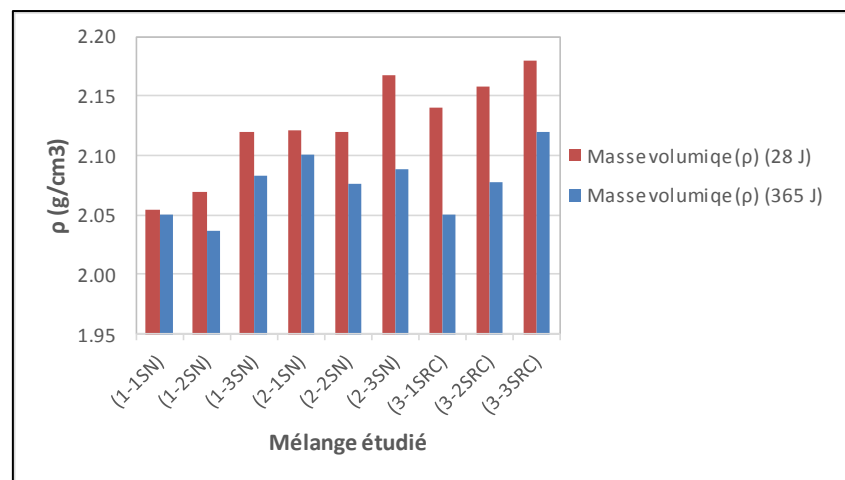
#### III.2.3.1 Effet de la nature de sable

Les résultats montrent que la masse volumique des mortiers varie de 2.05 à 2.18 g/cm<sup>3</sup> après 28 jours de durcissement (figure III.6), après 365 jours elle marque une diminution liée du départ de l'eau, elle est plus significative pour les mortiers à base du sable recyclé de l'ordre de 4.2 % pour 3-1SRC.

Les mortiers à base du sable recyclé présentent une légère augmentation de la masse volumique en comparaison avec les mortiers à base du sable naturel, malgré que les sables recyclés présentent une masse volumique inférieure à celle du sable naturel, cela peut s'expliquer par le remplacement des pores du sable recyclé par la matière solide (pâte géopolymère) ce qui conduit à l'augmentation de cette dernière.

#### III.2.3.2 Effet de la densité et du pH

Le pH de la solution semble avoir un effet sur la masse volumique pour les deux types du mortier, la masse volumique augmente en fonction de l'augmentation du pH (la solution devient plus dense).



**Figure III.6. Masse volumique des différents mélanges de mortier à (28 jours et 365 jours)**

Les valeurs obtenues de la porosité et de l'absorption sont cohérentes avec les résultats de la masse volumique. La porosité la plus élevée (19.44%) a été enregistrée pour le mortier (3-1SRC) qui possède également la plus faible masse volumique ; les résultats sont en accord avec les études de ces caractéristiques sur les sables recyclés [236,237]. La porosité élevée du mortier géopolymère à base de SR est principalement due à la qualité des granulats recyclés utilisés et non à la fissuration de retrait puisque tous les mélanges ont été maintenus sous film plastique pour éviter le retrait.

### III.2.4 Retrait

La mesure du retrait total des différents mortiers a été effectuée selon la norme NF P 15-433 [228]. Les mesures ont été réalisées après 24h de confection des mortiers. Cette mesure du retrait total est effectuée sur une éprouvette pour chaque mélange de mortier (la référence est prise après le démoulage).

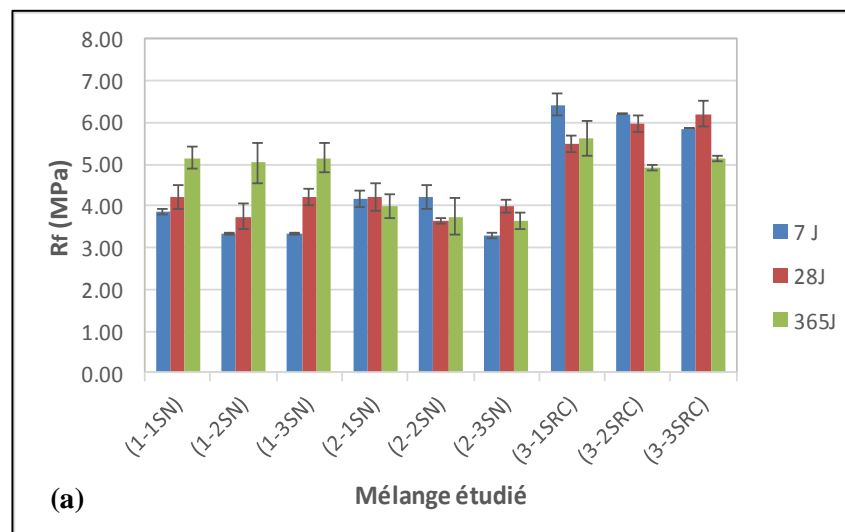
Les résultats expérimentaux du retrait total sont illustrés dans le tableau III.2. Il en ressort que tous les mortiers sont sujets au retrait. Au jeune âge les mortiers avec sable naturel et 20 % de LHF sont sujet à un retrait plus grand comparé aux autres mortiers. A 28 jours les mortiers avec sables recyclés ont un retrait plus faible que les mortiers avec sable naturel (presque 50% de différence). Donc l'augmentation du taux de LHF (50%) avec l'utilisation de SRC diminué le retrait à cause de l'utilisation de verre soluble qui réglé le défaut de retrait élevé après l'utilisation de LHF [238-240].

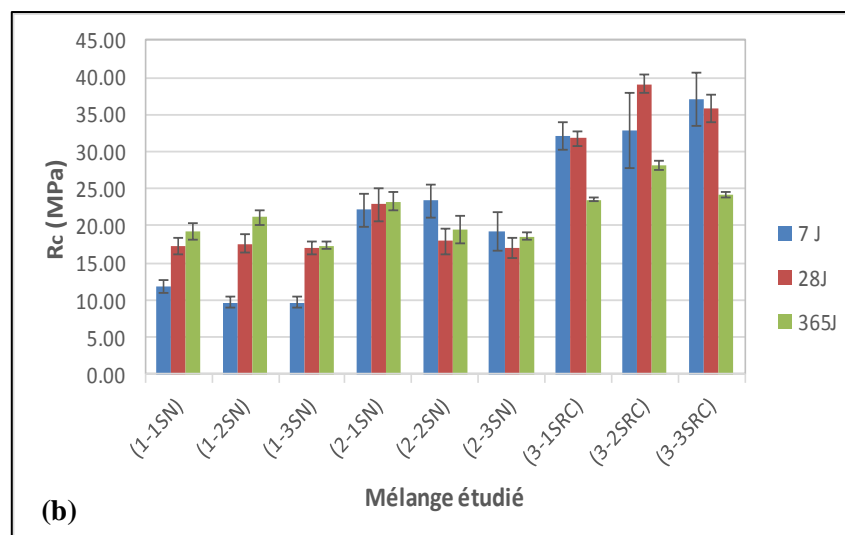
Tableau III.2 Retrait des éprouvettes

Mélanges	$\varepsilon_l$ (mm)		
	3 J	7 J	28 J
1-1SN	0.008	0.012	0.013
1-2SN	0.009	0.011	0.011
1-3SN	0.01	0.011	0.011
2-1SN	0.004	0.010	0.010
2-2SN	0.007	0.008	0.009
2-3SN	0.005	0.009	0.009
3-1SRC	0.004	0.006	0.006
3-2SRC	0.005	0.005	0.006
3-3SRC	0.004	0.005	0.006

### III.2.5 Résistance mécanique à la compression et à la traction :

La résistance des différents mortiers en traction par flexion et en compression est estimée après 7 jours, 28 jours et 365 jours de durcissement sous film plastique, les résultats obtenus sont représentés à la figure III.7.





**Figure III.7. Résistance en flexion et en compression en fonction des différents mélanges : (a) flexion, (b) compression**

### III.2.5.1 Effet de la nature de sable

Les résultats illustrés par la Figure III.7 montrent que la résistance est plus élevée pour les mortiers à base du sable recyclé corrigé avec un pourcentage d'amélioration plus de 60 % (de 3.86 à 6.41 Mpa) pour la résistance à la traction à 7 jours et plus de 200% (de 9.62 à 37.06 Mpa) pour la résistance à la compression à 7 jours.

On note une augmentation de la résistance de 7 à 28 jours pour les mélanges à base de sable naturel contenant 20 % de LHF, l'utilisation de pourcentage plus élevé de laitier (50%) améliore la résistance à cause de la composition chimique du laitier de haut fourneau (laitier granulé) qui est proche de celle du ciment Portland ordinaire (CP). Le principal produit d'activation des scories de haut fourneau est un gel d'hydrate d'aluminosilicate de calcium (C-A-S-H) similaire au gel généré dans l'hydratation ordinaire du ciment Portland, mais avec un rapport Ca / Si inférieur, généralement compris entre 0,9 et 1,2 [230,231]. Mejía et al. [241] et Robayo-Salazar et al. [242] montrent que l'ajout d'une source de calcium (cas du laitier de haut fourneau) augmente la résistance à la compression puisque la modification de la structure du gel N-A-S-H en C-A-S-H dépend de la réduction du rapport  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  et l'augmentation du rapport  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  constituants le mélange ; donc la stabilité du gel (N,C)-A-S-H dépend du pH du système et de la disponibilité de calcium (Ca) qui peuvent les déstabiliser pour donner des gels C-A-S-H. Lorsque l'activateur utilisé est un silicate de sodium hydraté (verre soluble), le silicium dans la solution induit une baisse du rapport Ca/Si à 0,8, ce qui favorise la formation des chaînes moyennes ou plus longues et des structures comparables aux tobermorites donnant un produit final qui présente une résistance élevée. [232]

Plusieurs auteurs [236,243-246] ont montré que l'utilisation de sable recyclé fin pour la formulation du mortier ou du béton géopolymère affecte la résistance mais l'augmentation noté dans ce travail est due à la correction de sable recyclé qui rend sa granulométrie plus convenable pour ce type du mortier, les résultats obtenus sont acceptables par rapport aux résultats des études ou les auteurs ont utilisé la technique de la pré-saturation du sable recyclé

pour améliorer les performances rhéologiques du béton ou du mortier ordinaire à base du sable recyclé [213] et qui a été adaptée pour l'étude du géopolymère à base de sable recyclé par Hasnaoui et *al.* [221]. La diminution de la résistance des mortiers à base du sable recyclé après une année de durcissement est due aux problèmes de durabilité liés à l'augmentation du pourcentage des pores après le départ de la quantité d'eau qui provoque une diminution de la résistance mécanique [247].

En termes d'interaction entre la pâte géopolymère et le SR, Koushkbaghi et *al.* [246] ont étudié la zone interfaciale SR-pâte pour le géopolymère à base de SR et ils ont rapporté une zone interfaciale relativement faible qui a été attribuée à l'ancien mortier fixé sur SR. Néanmoins, les produits d'hydratation qui peuvent être formés à partir de l'ancien mortier se chevauchent et s'entrelacent pour aboutir à une bonne formation de pâte géopolymère autour des particules de granulats recyclés [246, 248].

Les résistances mécaniques des mortiers à base du sable naturel marquent une diminution en comparaison avec celles des mortiers confectionnés à base du sable recyclé aux différents âges de durcissement, le taux des fines de nature quartzreuse contenues dans le sable naturel et le rapport S/P assez élevé étant la cause ; généralement le quartz est inerte dans le processus de géopolymérisation.

### III.2.5.2 Effet de la densité et du pH

En plus l'augmentation de pH de la solution rend plus réactive les espèces silicatées qui jouent un rôle important dans la formation du gel géopolymérique, Ces résultats sont en accord avec les observations de Shi et *al.* [15] et d'après Runzhang et *al.* [229] seulement les solutions possédant des pH supérieurs à 12 qui favorisent la solubilité des constituants du laitier, et par suite la formation des hydrates et ainsi le développement des résistances mécaniques, l'augmentation du pH du milieu d'hydratation conduit à une plus grande possibilité de rupture des liaisons Si-O-Si et Al-O-Al et de dissolution de la phase vitreuse du matériau pouzzolanique [249, 250], mais la diminution de la résistance à la compression à pH = 14 sont liées à la présence d'alcalins libres dans le produit. Cet excès d'alcalins affecte de manière négative l'évolution des résistances. L'utilisation de solutions à pH élevé accélère la formation des produits aluminosilicates qui créent des barrières autour des grains et bloquent ainsi la suite des réactions conduisant alors à la diminution des résistances [251, 252]. Des effets néfastes tels que l'efflorescence et la fragilité des matériaux ont également été rapportés dans la littérature [251, 253].

Selon Panizza et *al.* [22], le durcissement des mortiers à base de SRC à température ambiante diminue leur Rc par rapport à des températures de durcissement plus élevées. Cependant, les valeurs de résistance obtenues sont satisfaisantes pour une utilisation régulière du béton, malgré la baisse de résistance à long terme (après 365 jours). Une étude plus approfondie des phénomènes chimiques et physiques survenus lors de l'hydratation et de la cure des mortiers permettrait de mieux expliquer les causes de cette baisse de résistance mécanique.

### III.2.6 Microstructure par microscope électronique à balayage (MEB)

#### III.2.6.1 Effet de la nature de sable

Des échantillons de mortier avec différents mélanges sont analysés au microscope électronique à balayage (MEB) afin d'étudier leurs microstructures et la zone d'interface entre les deux types de sable et la nouvelle pâte de ciment géopolymère.

La figure III.8 montre l'analyse au MEB du mortier présentant la résistance la plus élevée (3-2SRC) et la plus faible (1-3SN), elle montre que la matrice du mortier (3-2SRC) est plus compacte et présente moins de fissures, devenant plus homogène et intégrée, tandis que celle du mortier (1-3SN) présente des fissures et des particules d'aluminosilicate légèrement empilées et des matériaux n'ayant pas réagis, la présence des particules résiduelles n'ayant pas réagies empêchent le développement du réseau d'un géopolymère uniforme [254]. L'introduction du LHF et du SRC a facilité la formation d'une quantité accrue de gel (C-A-S-H) [230,231], La compacité du gel peut être observée sur la figure III.8 (a)>(c). De plus la figure III.9 montre une augmentation des rapports Na/Al et le Na/Si dans le mortier (3-2SRC) par rapport au mortier (1-3SN) cette augmentation formant des structures cristallines plus fortes et plus stables [255].

En outre, il a été constaté que l'utilisation de sable recyclé peut fonctionner comme agent de durcissement interne pour améliorer la microstructure de la zone de transition interfaciale entre la particule de sable recyclé et la pâte de ciment Portland [256].

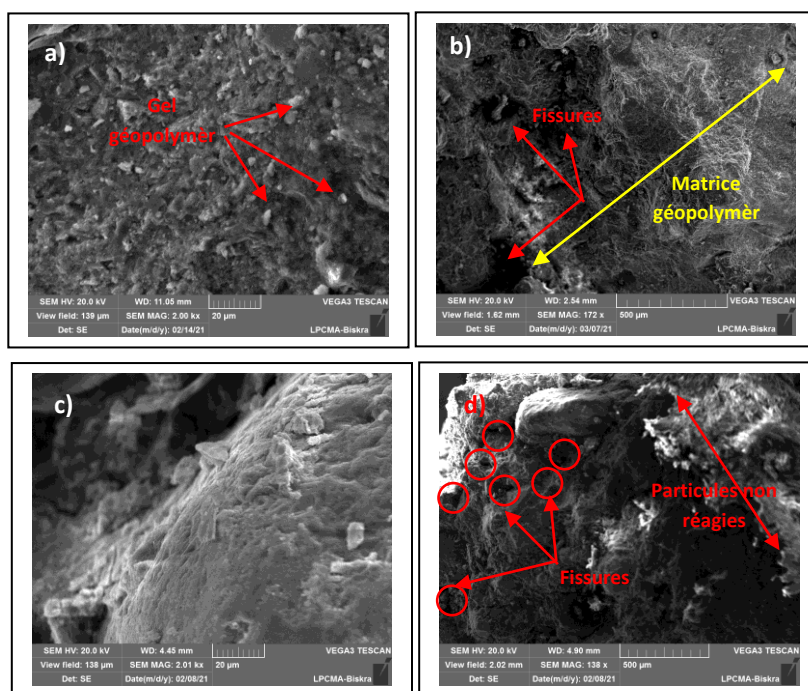


Figure III.8. Résultats de MEB analyse de mortier : (a-b) (3-2SRC), (c-d) (1-3SN)

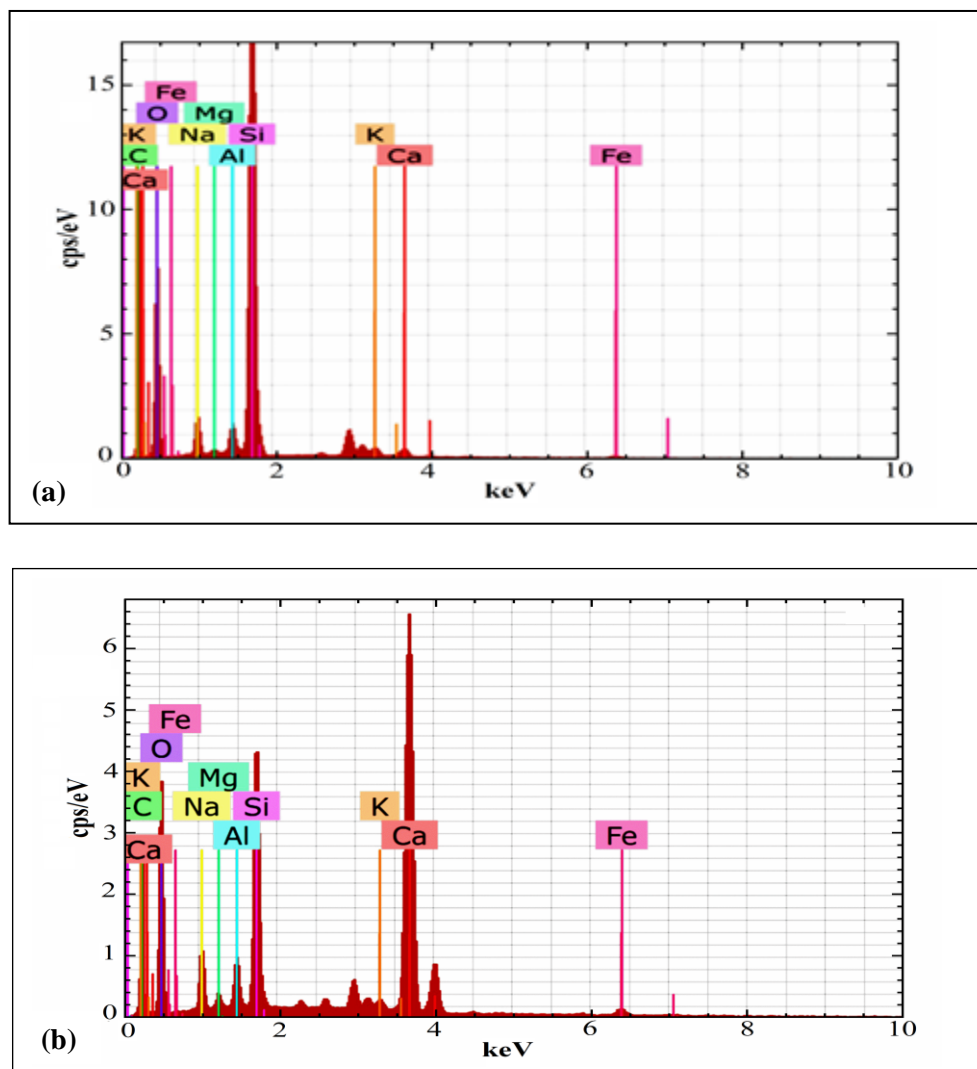


Figure III.9. Résultats de EDS des mortiers : (a) (1-3SN), (b) (3-2SRC)

### III.2.6.2 Effet de la densité et du pH

Le MEB des échantillons de mortier à base du sable naturel (figures III.10-11-12) montre des microstructures différentes, on remarque une structure plus homogène pour le mortier 2-1SN et une augmentation de taux des particules non réagies avec l'augmentation du pH pour les mortiers 2-2SN et 2-3SN ce qui a influé sur leur résistance la présence des particules non réagies, identifiées par une morphologie irrégulière et une présence de microfissures. Cela est dû à la polycondensation incomplète des particules principalement de quartz du sable naturel, ce qui a conduit à une géopolymérisation incomplète en diminuant la résistance [257].

Les résultats de MEB des mortiers à bases du sable recyclé (figures III.13-14-15) illustrent une structure très compacte avec une matrice géopolymère dense et homogène ainsi que la formation de gel géopolymère homogène pour le mortier à pH =12 (3-2-SR), le faible et le fort pH engendre l'apparition des particules non réagies de laitier et de métakaolin et par la suite une structure hétérogène fissurée (3-1SR) ou poreuse (3-3SR)

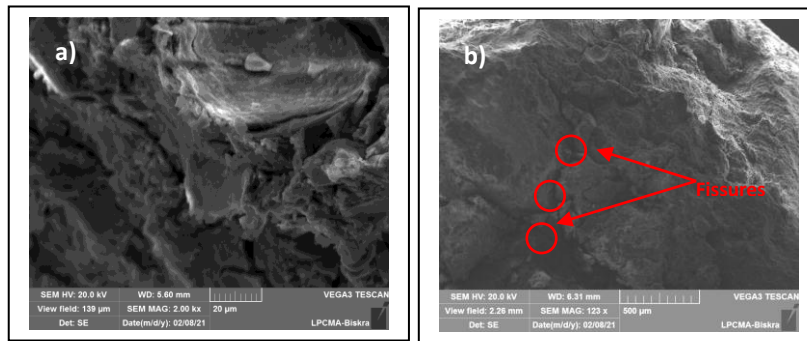


Figure III.10. Résultats de MEB analyse de mortier (2-1SN) : (a) 20 μm, (b) 500 μm

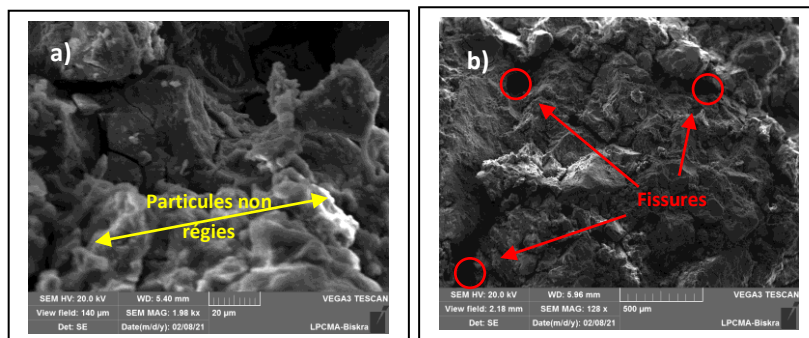


Figure III.11. Résultats de MEB analyse de mortier (2-2SN) : (a) 20 μm, (b) 500 μm

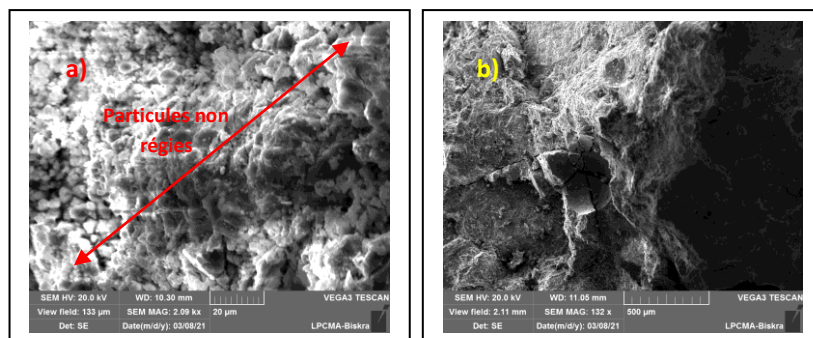


Figure III.12. Résultats de MEB analyse de mortier (2-3SN) : (a) 20 μm, (b) 500 μm

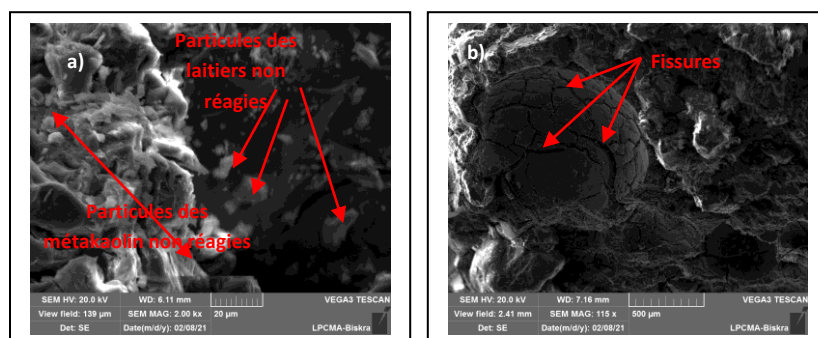


Figure III.13. Résultats de MEB analyse de mortier (3-1SRC) : (a) 20 μm, (b) 500 μm

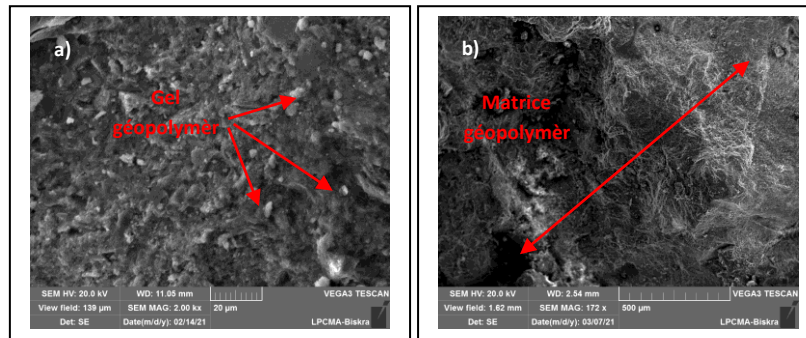


Figure III.14. Résultats de MEB analyse de mortier (3-2SRC) : (a) 20 μm, (b) 500 μm

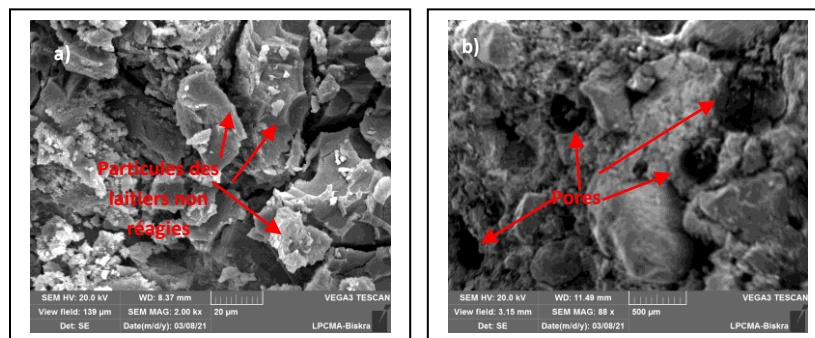


Figure III.15. Résultats de MEB analyse de mortier (3-3SRC) : (a) 20 μm, (b) 500 μm

### III.3 Conclusion

L'étude expérimentale a pour objectif d'élaborer un liant géopolymère à base du métakaolin et du laitier en traitant l'effet des paramètres de composition (teneur du métakaolin, activateur) sur les propriétés mécaniques de la pâte. Les mélanges optimaux servent à l'étude de l'influence du type du sable (naturel, recyclé) et de pH de la solution alcaline sur le comportement physicomécanique et la microstructure des mortiers confectionnés à base de ces deux sables. L'étude a permis de tirer les conclusions suivantes :

- L'augmentation de la teneur en laitier dans les mélanges est favorable, il est plus actif en présence de VS, ce qui entraîne une augmentation de la résistance.
- L'association du métakaolin ralentit la cinétique d'hydratation du liant et retarde le délai de prise initial, le rendant comparable à celui du ciment Portland. De plus, le délai de prise est fortement influencé par le SRC et le pH de la solution alcaline.
- La densité des mortiers à base de SRC est liée à la porosité des granulats recyclés utilisés. La baisse de densité à long terme est alors due au départ d'eau du matériau.
- La correction granulométrique du sable recyclé améliore les performances rhéologiques et mécanique du mortier.

- 
- Une augmentation des résistances en compression et en traction à court et à moyen terme est remarquée pour les mortiers contenant le sable recyclé corrigé en comparaison avec ceux à base du sable naturel ayant le même rapport S/p.
  - L'association des deux alcalis-activateurs (80% VS + 20% NaOH) donne une plus grande résistance due à l'augmentation du pH de la solution, favorisant l'hydratation du liant. L'influence du pH de la solution alcaline sur la résistance mécanique est plus prononcée pour les mortiers à base de SRC contenant 50 % de laitier (37,06 MPa à 28 jours).
  - L'analyse MEB montre que le mortier comprenant du SRC à une matrice plus homogène et intégrée que le mortier incorporant du NS fin.
  - Le sable recyclé peut fonctionner comme agent de durcissement interne pour améliorer la microstructure de la zone de transition interfaciale.
  - L'analyse par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) montre une augmentation des rapports (Na/Al) et (Na/Si) dans le mortier à base de CRS par rapport au mortier à base de NS. Cette augmentation conduit à des structures cristallines plus fortes et plus stables.

# Conclusion générale et perspectives

## Conclusion générale et perspectives

Ce travail de recherche porte sur l'étude des performances, physiques et mécaniques des mortier géopolymères synthétisés avec un mélange binaire des matériaux locaux (laitier de haut fourneau produit par le complexe sidérurgique d'El-Hajar-Annaba et deux métakaolins élaborés à partir de deux type de Kaolin provenant du gisement d'El-Milia-Jijel) comme précurseur aluminosilicate et une solution alcaline à base de silicate de sodium (verre soluble) ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) et hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ) à différente molarité. Dans une première étape, une étude d'optimisation du liant géopolymère a été réalisée avec 18 pâtes géopolymères. Cette étude a permis d'obtenir une formulation optimale qui a été utilisée ensuite pour la confection des mortiers géopolymères à base des deux types de sable (sable naturel et sable recyclé).

Dans la première étape on a fixé la méthode de préparation de la solution alcaline et de la conservation de la pâte, trois méthodes ont été proposées. L'apparition du phénomène d'efflorescence et de gonflement des éprouvettes confectionnées par les méthodes type II et III nous a permis de choisir la méthode type I pour le reste du travail.

Les résultats expérimentaux de l'étude d'optimisation ont montré que les pâtes confectionnées à partir du métakolin type 01 (MK01) sont plus résistantes en comparaison avec celles confectionnées à partir du métakaolin type 03 (MK03) ; ce qui a conduit au choix du MK01 comme source aluminosilicate pour la préparation du mortier.

Les mélanges optimaux servent à l'étude de l'influence du type du sable (naturel, recyclé) et de pH de la solution alcaline sur le comportement physicomécanique et la microstructure des mortiers confectionnés à base des deux sables. L'étude a permis de tirer les conclusions suivantes :

- L'augmentation de la teneur en laitier dans les mélanges est favorable, il est plus actif en présence de du verre soluble, ce qui entraîne une augmentation de la résistance.
- L'addition du métakaolin ralentit la cinétique d'hydratation du liant et retarde le délai de prise initial, le rendant comparable à celui du ciment Portland. De plus, le délai de prise est fortement influencé par le type du sable (SRC) et le pH de la solution alcaline.
- La densité des mortiers à base de SRC est liée à la porosité des granulats recyclés utilisés. La baisse de densité à long terme est alors due au départ d'eau du matériau.
- La correction granulométrique du sable recyclé améliore les performances rhéologiques et mécanique du mortier.
- Une augmentation des résistances en compression et en traction à court et à moyen terme est remarquée pour les mortiers contenant le sable recyclé corrigé en comparaison avec ceux à base du sable naturel ayant le même rapport S/P.

- Le mélange des deux alcalis-activateurs (80% VS + 20% NaOH) donne une plus grande résistance due à l'augmentation du pH de la solution, favorisant l'hydratation du liant. L'influence du pH de la solution alcaline sur la résistance mécanique est plus prononcée pour les mortiers à base de SRC contenant 50 % de laitier (37,06 MPa à 28 jours).
- L'analyse MEB montre que le mortier contenant du SRC à une matrice plus homogène et intégrée que le mortier incorporant du NS fin.
- Le sable recyclé peut fonctionner comme agent de durcissement interne pour améliorer la microstructure de la zone de transition interfaciale.
- L'analyse par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) montre une augmentation des rapports (Na/Al) et (Na/Si) dans le mortier à base de SRC par rapport au mortier à base de NS. Cette augmentation conduit à des structures cristallines plus forte et plus stables.

D'après l'ensemble des résultats obtenus dans le cadre de cette thèse, le mortier géopolymère proposé s'avère être une alternative au mortier Portland et il peut couvrir un large domaine d'application dans le domaine de la construction. En ce qui concerne la valorisation des granulats recyclés, l'étude a démontré la possibilité de l'incorporation des granulats recyclés dans la formulation des mortier géopolymères malgré la baisse de résistance à long terme (après 365 jours).

En perspectives, une étude plus approfondie des phénomènes chimiques et physiques survenus lors de l'hydratation et de la cure des mortiers permettrait de mieux expliquer les causes de baisse de résistance mécanique à long terme. Il serait également intéressant d'étudier d'autre paramètres sur le comportement de mortier tel que :

- Autres solutions alcalines avec des différents pH.
- Différentes conditions de maturation et de conservation.
- L'utilisation de la poudre du béton recyclé comme précurseur.

Par suite l'étude de la durabilité des mortiers et des bétons géopolymères à base des granulats recyclés s'avère être intéressante.

# Références bibliographiques

## Références bibliographiques

- [1] International Energy Agency (IEA). World Energy Outlook 2018. IEA, Paris, France, (2018). <https://www.iea.org › reports › world-energy-outlook-2018>, pp 88. (Consulté en mars 2022).
- [2] Guillaume, B. “La fabrique écologique : le béton mis aux défis des enjeux environnementaux.” (2020). <https://www.lafabriqueeecologique.fr/,2009>. (Consulté en mars 2022).
- [3] Davidovits J. “Properties of Geopolymer cements. in Proceedings First International Conference on Alkaline Cements and Concretes.” Scientific Research Institute on Binders and Materials, Kiev, URSS, 131-149, (1994).
- [4] Yunsheng Z., Wei S. & Zongjin L. “Impact behavior and microstructural characteristics of PVA fiber reinforced fly ash-geopolymer boards prepared by extrusion technique.” *J Mater Sci.*, vol.41, 2787-2794, (2006). <https://doi.org/10.1007/s10853-006-6293-5>.
- [5] Kurad R., Silvestre J., Brito J., Ahmed H. “Effect of incorporation of high volume of recycled concrete aggregates and fly ash on the strength and global warming potential of concrete.” *J. Clean. Prod.*, vol.166, 485-502, (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.07.236>.
- [6] Duxson, P. “The Structure and thermal evaluation of métakaolin geopolymers.” PhD thesis University of Melbourne, Australia, 355, (2006).
- [7] Priyadharshini P., Ramamurthy K., Robinson R.G. “Excavated soil waste as fine aggregate in fly ash based geopolymer mortar.” *Appl. Clay Sci.*, vol.146, 81-91, (2017). <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.05.038>
- [8] Tennakoon C., San Nicolas R., Sanjayan J.G., Shayan A. “Thermal effects of activators on the setting time and rate of workability loss of geopolymers.” *Ceram. Int.*, vol.42, 19257-19268, (2016). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.092>.
- [9] Pacheco-Torgal F., Moura D., Ding Y., Jalali S. “Composition, strength and workability of alkali-activated metakaolin based mortars.” *Constr. Build. Mater.*, vol.25, 3732-3745, (2011). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.04.017>.
- [10] Pavithra P., Reddy M.S., Dinakar P., Rao B.H., Satpathy B.K., Mohanty A.N. “A mix design procedure for geopolymer concrete with fly ash.” *J. Clean. Prod.*, vol.133, 117-125, (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.05.041>.
- [11] Aliabdo A.A., Elmoaty A.E.M.A., Salem H.A. “Effect of cement addition, solution resting time and curing characteristics on fly ash based geopolymer concrete performance.” *Constr. Build. Mater.*, vol.123, 581-593, (2016). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.07.043>.

- [12] Davidovits J. "Geopolymer, Chemistry and Applications." Geopolymer Institute, Saint-Quentin, France., 2nd edition, (2008).
- [13] Burciaga-Díaz O., Escalante-García J.I., Arellano-Aguilar R., Gorokhovskiy A. "Statistical analysis of strength development as a function of various parameters on activated metakaolin/slag cements." *J. Am. Ceram. Soc.*, vol.93 ,541-547, (2010). <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03414.x>.
- [14] Borges P.H.R., Banthia N., Alcamand H.A., Vasconcelos W.L., Nunes E.H.M. "Performance of blended metakaolin/blastfurnace slag alkali-activated mortars." *Cem. Concr. Compos.*, vol.71, 42-52, (2016). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.04.008>.
- [15] Shi C., Krivenko P. v., Roy D. M. "Alkali-Activated Cements and Concretes. Abingdon." UK, Taylor and Francis, (2006). <https://doi.org/10.1201/9781482266900>.
- [16] Wu Y., Lu B., Bai T., Wang H., Du F., Zhang Y., Cai L., Jiang C., Wang W. "Geopolymer, green alkali activated cementitious material: Synthesis, applications and challenges." *Constr. Build. Mater.*, vol.224, 930-949, (2019). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.112>.
- [17] Rakhimova N.R., Rakhimov R.Z. "Literature review of advances in materials used in development of alkali-activated mortars, concretes, and composites." *J. Mater. Civil Eng.*, vol.31, 03119002, (2019). [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0002899](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002899).
- [18] Van Deventer J.S.J., Provis J.L., Duxson P., Lukey G.C. "Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products." *J. Hazard. Mater.*, vol.139, 506-513, (2007). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.044>.
- [19] Pacheco-Torgal F., Labrincha J., Leonelli C., Palomo A., Chindaprasit P. (Eds.). "Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes." Elsevier, ISBN: 9781782422761, 807-830, (2014). <https://doi.org/10.1016/C2013-0-16511-7>.
- [20] Mohammadinia A., Arulrajah A., Sanjayan J., Disfani M.M., Bo M.W., Darmawan S. "Strength Development and Microfabric Structure of Construction and Demolition Aggregates Stabilized with Fly Ash-Based Geopolymers." *J. Mater. Civ. Eng.*, vol.28, (2016). [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0001652](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001652).
- [21] Reig L., Sanz M.A., Borrachero M.V., Monzó J., Soriano L., Payá J. "Compressive strength and microstructure of alkali-activated mortars with high ceramic waste content." *Ceram. Int.*, vol.43, 13622-13634, (2017). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.072>.
- [22] Panizza M., Natali M., Garbin E., Tamburini S., Secco M. "Assessment of geopolymers with Construction and Demolition Waste (CDW) aggregates as a building material." *Constr. Build. Mater.*, vol.181,119-133, (2018). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.018>.

- [23] Allahverdi A., Kani E.N. "Construction Wastes as Raw Materials for Geopolymer Binders." *Int. J. Civ. Eng.*, vol.7, 154-160. (2009).
- [24] Ahmari S., Ren X., Toufigh V., Zhang L. "Production of geopolymeric binder from blended waste concrete powder and fly ash." *Constr. Build. Mater.*, vol.35, 718-729, (2012). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.04.044>.
- [25] Komnitsas K., Zaharaki D., Vlachou A., Bartzas G., Galetakis M. "Effect of synthesis parameters on the quality of construction and demolition wastes (CDW) geopolymers." *Adv. Powder Technol.*, vol.26, 368-376, (2015). <https://doi.org/10.1016/j.apt.2014.11.012>.
- [26] Vásquez A., Cárdenas V., Robayo R.A., de Gutiérrez R.M. "Geopolymer based on concrete demolition waste." *Adv. Powder Technol.*, vol.27, 1173-1179, (2016). <https://doi.org/10.1016/j.apt.2016.03.029>.
- [27] Barsoum M.W., Ganguly A., Hug G. "Microstructural Evidence of Reconstituted Limestone Blocks in the Great Pyramids of Egypt." *J. Am. Ceram. Soc.*, vol.89, 3788-3796, (2006). <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01308x>.
- [28] Mackenzie K.J.D., Smith M.E., Wong A. J.V., Barry B., Barsoum M.W. "Were the casing stones of Senefru's Bent Pyramid in Dahshour cast or carved?: Multinuclear NMR evidence." *Materials Letters.*, vol.65, 350-352, (2011). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.10.035>.
- [29] Davidovits J. "La nouvelle histoire des Pyramides d'Egypte." Jean-Cyrille Godefroy, Paris, France., Editions. (2006).
- [30] Glukhovskiy V.D. "Soil silicates. Their properties, technology and manufacturing and fields of application." Thèse doctorat, Civil Engineering Institute. Kiev, URSS, (1965).
- [31] Favier A. "Mécanisme de prise et rhéologie de liants géopolymères modèles." Thèse doctorat, Université Paris-Est. France, (2013).
- [32] Davidovits J. "Geopolymers." *J. Therm. Anal.*, vol. 37, 1633-1656, (1991). <https://doi.org/10.1007/BF01912193>.
- [33] Davidovits J. "Ciment geopolymer et procedes d'obtention." WO1995013995 A, (1995).
- [34] Davidovits J. "Method for obtaining a geopolymer binder allowing to stabilize, solidify and consolidate toxic or waste materials." EP0500845 B1, (1996).
- [35] Davidovits J., Sawyer J. L. "Early high-strength mineral polymer." WO1985003699A1, (1985).

- [36] Haihua Y., Liang L., Wu Y., Hanlong L., Waqas A., Ayaz A., Fahid A., Panuwat J. "A comprehensive overview of geopolymer composites: A bibliometric analysis and literature review." *J. Cas. Stud. Constr. Mater.*, vol.16, e00830, (2022). <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2021.e00830>.
- [37] Provis J. L., Van Deventer J. S. J. "Geopolymers: structures, processing properties and industrial applications." Elsevier, Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering, Edition (2009).
- [38] Davidovits J., "Geopolymer cement." *A Rev. Geopolymer Institute Library, Tech. Pap.*, vol. 21, 1-11, (2013). [www.geopolymer.org](http://www.geopolymer.org).
- [39] Provis J. L., Bernal S. A., "Geopolymers and related alkali-activated materials." *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 44, 299-327, (2014). <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070813-113515>.
- [40] Gharzouni A., Joussein E., Sobrados I., Sanz J., Baklouti S., Samet B., Rossignol S. "Monitoring The Structural Evolution During Geopolymer Formation By 27Al NMR." *Dev. Strateg. Ceram. Mater. Ceram. Eng. Sci. Proceedings.*, Vol. 36, 37, (2015). <https://doi.org/10.1002/9781119211747.ch4>.
- [41] Hasnaoui Abdelaziz. "Optimisation d'un géopolymère à base de laitier et de métakaolin pour la réalisation d'un béton de structure." Thèse doctorat, Université de Cergy-Pontoise. France, (2019).
- [42] Duxson P., Provis J. L., Lukey G. C., van Deventer J. S. J. "The role of inorganic polymer technology in the development of 'green concrete'." *Cem. Concr. Res.*, vol 37, 1590-1597, (2007 b). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.08.018>.
- [43] Turner L. K., Collins F. G. "Carbon dioxide equivalent (CO<sub>2</sub>-e) emissions: A comparison between geopolymer and OPC cement concrete." *Constr. Build. Mater.*, vol.43, 125-130, (2013). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.01.023>.
- [44] McLellan B. C., Williams R. P., Lay J., van Riessen A., Corder G. D. "Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary portland cement." *J. Clean. Prod.*, vol. 19, 1080-1090, (2011). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.02.010>.
- [45] Murgier S., Zanni H., Gouvenot D. "Blast furnace slag cement: A 29Si and 27Al NMR study." *Comptes Rendus Chimie*, vol. 7, n° 3-4, 389-394, (2004a). <https://doi.org/10.1016/j.crci.2004.02.004>.
- [46] Balaguer Pascual A. "Élaboration de nouveaux liants minéraux pour la formulation de bétons écologiques et durables." Mémoire de maîtrise, université de Sherbrooke. Canada, (2014).
- [47] Bich C. "Contribution à l'étude thermique du Kaolin : évolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique." Thèse doctorat, Institut nationale des sciences appliquées de Lyon. France, (2005).

- [48] Lietard O. "Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques cristallographiques et morphologiques des kaolins." Thèse doctorat. Nancy: INP Lorraine, 280. France, (1977).
- [49] Caillere S., Henin S., Rautureau M. "Minéralogie des argiles." Paris: Masson, 189, (1982).
- [50] Arnaud P. "29Si NMR study of silicates." J. Am. Ceram. Soc., vol. 103, 4992, (1992).
- [51] Brindley G.W., Nakahira M. "The kaolinite-mullite reaction series: I Survey of outstanding problems. II Metakaolin. III The high temperature phase." J. Am. Ceram. Soc., vol. 42, 311-324, (1959). <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1959.tb14314.x>.
- [52] Brindley G.W., Sharp J.H., Patterson J.H., Narahari A. "Kinetics and mechanism of dehydroxylation processes." American Mineralogy, vol. 52, 201-211. (1967).
- [53] Horvath I., Kranz G. A. "thermoanalytical study of high temperature dehydration of kaolinites with various structural arrangements." Silikaty, vol. 24, 149-156, (1980).
- [54] Gniewek J. "Réactivité des Montmorillonites calcinées. Utilisation dans le génie civil." Thèse doctorat. Lyon : INSA de Lyon, 184, France, (1987).
- [55] Brindley G.W., Lemmatize J. "Chemistry of clay and clay minerals." Newman. England: Longman scientific and technical, 319, (1987).
- [56] Taylor H.F.W. "Homogenous and inhomogenous mechanisms in the dehydroxylation of minerals." Clay. Min. Bulle., vol. 5, 45-55, (1962). <https://doi.org/10.1180/claymin.1962.005.28.01>.
- [57] Meinhold R.H., Atakul H., Davies T.W., Slade R.T.C. "Flash calcination of kaolinite studied by DSC, TG and MAS-NMR." J. therm. Analy., vol. 38, 2053-2065, (1992). <https://doi.org/10.1007/BF01979617>.
- [58] Meinhold R.H., Salvador S., Davies T.W., Slade R.T.C. "A comparaison of the kinetics of flash calcinations of kaolinite in different calciners." Chem. Eng. Res. and design, vol. 72, 105-113, (1994). <https://hal.science/hal-01701687>.
- [59] Murat M., Bachiorrini A. "Corrélation entre l'état d'amorphisation et l'hydraulicité du métakaolin." Bulletin de minéralogie, vol. 105, 543-555, (1982).
- [60] Fitzgerald J. J. "Solid-State NMR Spectroscopy of inorganic materials." Fitzgerald, J. J. Washington: ACS Symposium series n°717, 300, (1998).
- [61] Mackenzie K.J.D., Brown I.W.M., Meinhold R.H., Bowden M.E. "Outstanding problems in the kaolinite-mullite reaction sequence investigated by <sup>29</sup>Si et <sup>27</sup>Al solid state NMR: I Metakaolinite." J. Am. Ceram. Soc., vol. 68, 293-297, (1985). <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1985.tb15229.x>.

- [62] Rocha J., Klinowski J. “<sup>27</sup>Si and <sup>29</sup>Al magic angle spinning NMR studies of the thermal transformation of kaolinite.” *Phy. Chemis. Miner.*, vol. 17, 179-186, (1990). <https://doi.org/10.1007/BF00199671>.
- [63] Deepack A., Chaffee A., Howe R.F. “The transformation of kaolin to low silica-X zeolite.” *Zeolites*, vol. 19, 359-365, (1997). [https://doi.org/10.1016/S0144-2449\(97\)00132-2](https://doi.org/10.1016/S0144-2449(97)00132-2).
- [64] Lippman E., Magi M., Samoson A., Engelhardt G., Grimmer A.R. “<sup>29</sup>Si NMR study of silicates.” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 103, 4992, (1981).
- [65] Sanchez R.M., Basaldella E.I., Marco J.F. “The effect of thermal and mechanical treatments on kaolinite: characterisation by XPS and IEP measurements.” *J. collo interf. sci*, vol. 215, 339-344, (1999). <https://doi.org/10.1006/jcis.1999.6241>.
- [66] Pera J. “Metakaolin and calcined clay.” *Cement and concrete composite*, vol. 23, piii, (2001). [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(00\)00098-6](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(00)00098-6).
- [67] Messi A. “Propriétés des ciments pouzzolaniques élaborés à partir de latérites actives thermiquement.” Thèse. Lyon : INSA de Lyon, 256, France, (1988).
- [68] Sadr-montazi A. “Conception de nouveaux ciments composés.” Thèse. Lyon: INSA de Lyon, 173, France, (1991).
- [69] Mielenz R.G., Witte L.P., Glantz O.J. “Effect of calcination on natural pouzzolanas.” *Am. Soc. Testing Mater. Spec. Techn. Publ*, vol. 99, 43-91, (1950).
- [70] Maesson M. “Etude en vue d'une utilisation de l'énergie solaire, des propriétés pouzzolaniques dues au traitement thermique des matériaux naturels.” Rapport de stage de DEA. DEA Chimie Minérale. Toulouse : Université de Toulouse, 206, France, (1978).
- [71] Ambroise J. “Elaboration de liants pouzzolaniques à moyenne température et études de leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques.” Thèse. Lyon: INSA de Lyon, 165, France, (1984).
- [72] Salvador S. “Production de pouzzolanes de synthèse par calcination flash de sols argileux : étude des produits et conception d'une installation.” Thèse. Toulouse: INSA de Toulouse, 177, France, (1992).
- [73] Bridson D., Davies T.W., Harrison D.P. “Properties of flash calcined kaolinite.” *Clays and Clay mineral*, vol. 33, 258-260, (1985). <https://doi.org/10.1346/CCMN.1985.0330313>.
- [74] Monzó M., Fernández-Jiménez A., Vicent M., Palomo A., Barba A. “Alkaline activation of metakaolin. Effect of the soluble silicate addition and curing temperature.” *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 47, 35-43, (2008).

- [75] Alonso S., Palomo A. "Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: Influence of temperature, activator concentration and solids ratio." *Materials Letters*, vol. 47, 55-62, (2001a). [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(00\)00212-3](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(00)00212-3).
- [76] Granizo M. L., Blanco-Varela M. T., Martínez-Ramírez S. "Alkali activation of metakaolins: Parameters affecting mechanical, structural and microstructural properties." *J. Mater. Sci.*, vol. 42, 2934-2943, (2007). <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0565-y>.
- [77] Khale D., Chaudhary R. "Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: A review." *J. Mater. Sci.*, vol. 42, 729-746, (2007). <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0401-4>.
- [78] Palomo A., Fernández-Jiménez A. "Alkaline activation, procedure for transforming fly ash into new materials. Part I: Applications." Dans *World of Coal Ash (WOCA) Conference-May-9-12, in Denver, CO, USA, (2011)*.
- [79] Somna K., Jaturapitakkul C., Kajitvichyanukul P., Chindapasirt P. "NaOH-activated ground fly ash geopolymer cured at ambient temperature." *Fuel*, vol. 90, 2118-2124, (2011). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.01.018>.
- [80] Zuhua Z., Xiao Y., Huajun Z., Yue C. "Role of water in the synthesis of calcined kaolin-based geopolymer." *Appli. Clay. Sci.*, vol. 43, 218-223, (2009). <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.09.003>.
- [81] Palomo A., Fernández-Jiménez A., Criado M. "'Geopolymers': Same basic chemistry, different microstructures." *Mater. Constr.*, vol. 54, 77-91, (2004). <https://doi.org/10.3989/mc.2004.v54.i275>.
- [82] Hardjito D., Wallah S. E., Sumajouw D. M. J., Rangan B. V. (2004). "On the development of fly ash-based geopolymer concrete." *ACI Mater. J.*, vol. 101, 467-472, (2004). <https://doi.org/10.14359/13485>
- [83] Raijiwala D. B., Patil H. S. "Geopolymer concrete: A concrete of the next decade." Dans *Concr - Proceedings of Concrete Solutions, 4th International Conference on Concrete Repair*. 287-291, (2012).
- [84] Kong D. L. Y., Sanjayan J. G. "Effect of elevated temperatures on geopolymer paste, mortar and concrete." *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, 334-339, (2010). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.10.017>.
- [85] Wongpa J., Kiattikomol K., Jaturapitakkul C., Chindapasirt P. "Compressive strength, modulus of elasticity, and water permeability of inorganic polymer concrete." *Materia. Desi.*, vol. 31, 4748-4754, (2010). <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.05.012>.

- [86] Schwarz N., Neithalath N. "Influence of a fine glass powder on cement hydration: Comparison to fly ash and modeling the degree of hydration." *Cem. Concr. Res.*, vol. 38, 429-436, (2008). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.12.001>.
- [87] Xie Z., Xi Y. "Use of recycled glass as a raw material in the manufacture of Portland cement." *Mater. Str/Mater. Const.*, vol. 35, 510-515, (2002). <https://doi.org/10.1007/BF02483139>.
- [88] Jin W., Meyer C., Baxter S. "'Glascrete' - Concrete with glass aggregate." *ACI. Str. J.*, vol. 97, 208-213, (2000).
- [89] Shayan A., Xu, A. "Value-added utilisation of waste glass in concrete." *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, 81-89, (2004). [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00251-5](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00251-5).
- [90] Cyr M., Idir R., Poinot T. "Properties of inorganic polymer (geopolymer) mortars made of glass cullet." *J. Mater. Sci.*, vol. 47, 2782-2797, (2012). <https://doi.org/10.1007/s10853-011-6107-2>.
- [91] Lin K., Shiu H., Shie J., Cheng T., Hwang C. "Effect of composition on characteristics of thin film transistor liquid crystal display (TFT-LCD) waste glass-metakaolin-based geopolymers." *Constr. Build. Mater.*, vol. 36, 501-507, (2012). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.05.018>.
- [92] Redden R., Neithalath N. "Microstructure, strength, and moisture stability of alkali activated glass powder-based binders." *Cem. Concr. Comp.*, vol. 45, 46-56, (2014). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.09.011>.
- [93] Phair J. W., Van Deventer J. S. J. "Effect of silicate activator pH on the leaching and material characteristics of waste-based inorganic polymers." *Miner. Eng.*, vol. 14, 289-304, (2001). [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(01\)00002-4](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(01)00002-4).
- [94] Lamtigni A., Bendani Y. "Valorisation des laitiers d'aciéries en génie civil." Thèse, école nationale supérieure Mines-Télécom Lille-Douai, France, (2013).
- [95] Naceri A., Messaoudene I. "Effet de l'activation mécanique du laitier de haut fourneau sur le comportement mécanique du mortier." *Leba. Sci. J.*, vol. 7, (2006).
- [96] Zeghichi L., Mezghiche B., Merzougui A. "L'influence de l'activation du laitier sur le comportement mécanique des bétons." *Leba. Sci. J.*, vol. 8, (2007).
- [97] Davidovits J. "Synthetic mineral polymer compound of the silicoaluminates family and preparation process." US Patent No. 4472199, (1984).
- [98] Jacquemot F. "Accélération du durcissement des liants à base de laitier de haut fourneau pour les produits préfabriqués en béton." Thèse doctorat, université de Lille 1. France, (2014).
- [99] Purdon A.O. "The action of alkalis on blast-furnace slag." *J. Soc. Chemi. Indu.*, vol.59, 191-202, (1940).

- [100] Glukhovskiy V.D. "Soil silicates." (Gruntosilicaty) - Editions Budivel'nik, Kiev, URSS, (1959).
- [101] Escalante-García J. I., Fuentes A. F., Gorokhovskiy A., Fraire-Luna P. E., Mendoza-Suarez, G. "Hydration products and reactivity of blast-furnace slag activated by various alkalis." *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 86, 2148-2153, (2003). <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03623.x>.
- [102] Fernández-Jiménez A., Palomo J. G. et Puertas F. "Alkali-activated slag mortars: Mechanical strength behaviour." *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, 1313-1321, (1999). [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00154-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00154-4).
- [103] Yip C. K., Van Deventer J. S. J. "Microanalysis of calcium silicate hydrate gel formed within a geopolymeric binder." *J. Mater. Sci.*, vol. 38, 3851-3860, (2003). <https://doi.org/10.1023/A:1025904905176>.
- [104] Yip C. K., Lukey G. C., Provis J. L., van Deventer J. S. J. "Effect of calcium silicate sources on geopolymerisation." *Cem. Concr. Res.*, vol. 38, 554-564, (2008). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.11.001>.
- [105] Buchwald A., Hilbig H., Kaps C. "Alkali-activated metakaolin-slag blends-performance and structure in dependence of their composition." *J. Mater. Sci.*, vol. 42, 3024-3032, (2007). <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0525-6>.
- [106] Hasnaoui A., Ghorbel E., Wardeh G. "Optimization approach of granulated blast furnace slag and metakaolin based geopolymer mortars." *Constr. Build. Mater.*, vol. 198, 10-26, (2019). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.251>.
- [107] Bernal S. A., Provis J. Rose L., V., De Gutierrez R. M. "Evolution of binder structure in sodium silicate-activated slag-metakaolin blends." *Cem. Concr. Compos.*, vol. 33, 46-54, (2011). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.09.004>.
- [108] Bernal S. A., de Gutiérrez R. M., Provis J. L. "Engineering and durability properties of concretes based on alkali-activated granulated blast furnace slag/metakaolin blends." *Constr. Build. Mater.*, vol. 33, 99-108, (2012). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.01.017>.
- [109] Cheng T. W., Chiu J. P. "Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag." *Miner. Eng.*, vol. 16, 205-210, (2003). [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(03\)00008-6](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(03)00008-6).
- [110] Yunsheng Z., Wei S., Qianli C., Lin C. "Synthesis and heavy metal immobilization behaviors of slag based geopolymer." *J. Hazard. Mater.*, vol. 143, 206-213, (2007). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.09.033>.
- [111] Bernal S. A., de Gutierrez R. M., Provis J. L., Rose V. "Effect of silicate modulus and metakaolin incorporation on the carbonation of alkali silicate-activated slags." *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, n° 6, 898-907, (2010).

- [112] Bernal S. A., Provis L.J., Rose V., de Gutiérrez R. M. “High-resolution X-ray diffraction and fluorescence microscopy characterization of alkali-activated slag-metakaolin binders.” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, 1951-1957, (2013). <https://doi.org/10.1111/jace.12247>.
- [113] Mehsas B. “Etude des propriétés des matériaux géopolymères étuvés.” Thèse doctorat, université de M’sila. Algérie, (2022).
- [114] Davidovits J. “Chemistry of geopolymeric systems.” In: Terminology. Dans Proceedings of 99 geopolymer conference, volume 1St. vol.9-40, 111-120, Quentin France, (1999).
- [115] Van Jaarsveld J. G. S., Van Deventer J. S. J. “Effect of the alkali metal activator on the properties of fly ash-based geopolymers.” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 38, 3932-3941, (1999). <https://doi.org/10.1021/ie980804b>.
- [116] Criado M., Fernández-Jiménez A., Palomo A. “Alkali activation of fly ash: Effect of the SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ratio: Part I: FTIR study.” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 106, 180-191, (2007). <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.02.055>.
- [117] Glukhovskiy V.D. “Soil silicates.” Gosstroyizdat, 154, Kiev, USSR, (1959)
- [118] Xu H., Van Deventer J.S.J. “The geopolymerisation of alumino-silicate minerals.” *Int. J. Miner. Proc.*, vol.59, 247-266, (2000). [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(99\)00074-5](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(99)00074-5).
- [119] Yao X., Zhang Z., Zhu H., Chen Y. “Geopolymerization process of alkali–metakaolinite characterized by isothermal calorimetry.” *Thermochimica Acta*, vol 493, 49-54, (2009). <https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.04.002>.
- [120] Islam A., Alengaram U. J., Jumaat M. Z., Ghazali N. B., Yusoff S. “Influence of steel fibers on the mechanical properties and impact resistance of lightweight geopolymer concrete.” *Constr. Build. Mater.*, vol. 152, 964-977, (2017). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.06.092>.
- [121] Sathanandam T., Awoyera P. O., Vijayan V., Sathishkumar K. “Low carbon building: Experimental insight on the use of fly ash and glass fibre for making geopolymer concrete.” *Sustain. Environ. Res.*, vol. 27, 146-153, (2017). <https://doi.org/10.1016/j.serj.2017.03.005>.
- [122] Mehta A., Siddique R. “Properties of low-calcium fly ash based geopolymer concrete incorporating OPC as partial replacement of fly ash.” *Constr. Build. Mater.*, vol. 150, 792-807, (2017). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.06.067>.
- [123] Hardjito D., Rangan B. V. “Development and properties of low-calcium fly ash-based geopolymer concrete.” Research Report GC 1, Curtin University of Technology Perth, Australia, (2005).

- [124] Pouhet R. “Formulation and durability of metakaolin-based geopolymers.” Thèse doctorat, Université de Toulouse, France, (2015).
- [125] Criado M., Palomo A., Fernández-Jiménez A., Banfill P. F. G. “Alkali activated fly ash: effect of admixtures on paste rheology.” *Rheol. Acta*, vol. 48, 447-455, (2009). <https://doi.org/10.1007/s00397-008-0345-5>.
- [126] Bingham E. C. “An investigation of the laws of plastic flow.” n° 278. US Government Printing Office, (1917).
- [127] “NF EN 12350-2, Essais pour béton frais - Partie 2 : essai d'affaissement.” AFNOR, (2019).
- [128] Ferraris C. F., de Larrard F. “Modified slump test to measure rheological parameters of fresh concrete.” *Cem. Concr. Aggregates*, vol. 20, 241–247, (1998).
- [129] “NF EN 480-2, Adjuvants pour béton, mortier et coulis - Méthodes d’essai - Partie 2 : détermination du temps de prise.” AFNOR, (2006).
- [130] Shi C., Day R. L. “A calorimetric study of early hydration of alkali-slag cements.” *Cem. Concr. Res.*, vol. 25, 1333-1346, (1995). [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(95\)00126-W](https://doi.org/10.1016/0008-8846(95)00126-W).
- [131] Brough A. R., Atkinson A. “Sodium silicate-based, alkali-activated slag mortars Part I. Strength, hydration and microstructure.” *Cem. Concr. Res.*, vol. 32, 865-879, (2002). [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00717-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00717-2).
- [132] Fernández-Jiménez A., Puertas F. “Alkali-activated slag cements: kinetic studies.” *Cem. Concr. Res.*, vol. 27, 359-368, (1997). [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(97\)00040-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(97)00040-9).
- [133] Weng L., Sagoe-Crentsil K., Brown T. “Speciation and hydrolysis kinetics of aluminates in inorganic polymer systems.” in *International Conference Proceedings of Geopolymer*. Melbourne, Australia, (2002).
- [134] Muñoz-Villarreal M. S. “The effect of temperature on the geopolymerization process of a metakaolin-based geopolymer.” *Mater. Lett.*, vol. 65, 995-998, (2011). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.12.049>.
- [135] De Silva P., Sagoe-Crenstil K. “The effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> on setting and hardening of Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O geopolymer systems.” *J. Aust. Ceram. Soc*, vol. 44, 39-46, (2008).
- [136] Huseien G.F., Mirza J., Ismail M., Ghoshal S.K., Ariffin M.A.M. “Effect of metakaolin replaced granulated blast furnace slag on fresh and early strength properties of geopolymer mortar.” *Ain. Shams. Eng. J.*, 1557-1566, (2016). <https://doi.org/10.1016/j.asej.2016.11.011>.

- [137] Abbas W., Khalil W., Nasser I. "Production of lightweight Geopolymer concrete using artificial local lightweight aggregate." in MATEC Web of Conferences, vol. 162, 1-8, (2018). <https://doi.org/10.1051/mateconf/201816202024>.
- [138] Aslani F., Asif Z. "Properties of ambient-cured normal and heavyweight geopolymer concrete exposed to high temperatures." Mater. (Basel)., vol. 12, 740, (2019). <https://doi.org/10.3390/ma12050740>.
- [139] Lloyd R. R., Provis J. L., Smeaton K. J., van Deventer J. S. J. "Spatial distribution of pores in fly ash-based inorganic polymer gels visualised by Wood's metal intrusion." Microporous Mesoporous Mater., vol. 126, 32-39, (2009). <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.05.016>.
- [140] Zhang Z., Yao X., Zhu H. "Potential application of geopolymers as protection coatings for marine concrete: I. Basic properties." Appl. Clay Sci., vol. 49, 1-6, (2010). <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.01.014>
- [141] Malkawi A. B., Nuruddin M. F., Fauzi A., Almattarneh H., Mohammed B. S. "Effects of Alkaline Solution on Properties of the HCFA Geopolymer Mortars." Procedia Eng., vol. 148, 710-717, (2016). <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.581>.
- [142] Luna Galiano Y., Fernández Pereira C., Izquierdo M. "Contributions to the study of porosity in fly ash-based geopolymers. Relationship between degree of reaction, porosity and compressive strength." Mater. construcción, vol. 66, (2016). <https://doi.org/10.3989/mc.2016.10215>.
- [143] Kong D. L. Y., Sanjayan J. G., Sagoe-Crentsil K. "Comparative performance of geopolymers made with metakaolin and fly ash after exposure to elevated temperatures." Cem. Concr. Res., vol. 37, 1583-1589, (2007). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.08.021>.
- [144] Kubba Z. "Impact of curing temperatures and alkaline activators on compressive strength and porosity of ternary blended geopolymer mortars." Case Stud. Constr. Mater., vol. 9, 2-15, (2018). <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2018.e00205>.
- [145] Park S.S., Kang H.Y. "Strength and microscopic characteristics of alkali-activated fly ash-cement." Korean J. Chem. Eng., vol. 23, 367-373, (2006). <https://doi.org/10.1007/BF02706736>.
- [146] Sindhunata J. L., Provis G., Lukey C., Xu H., van Deventer J. S. J. "Structural evolution of fly ash based geopolymers in alkaline environments." Ind. Eng. Chem. Res., vol. 47, 2991-2999, (2008). <https://doi.org/10.1021/ie0707671>.
- [147] Steins P. et al., "Effect of aging and alkali activator on the porous structure of a geopolymer." J. Appl. Crystallogr., vol. 47, 316-324, (2014). <https://doi.org/10.1107/S160057671303197X>.

- [148] Ma Y., Hu J., Ye G. “The effect of activating solution on the mechanical strength, reaction rate, mineralogy, and microstructure of alkali-activated fly ash.” *J. Mater. Sci.*, vol. 47, 4568-4578, (2012). <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6316-3>.
- [149] Provis J. L., Van Deventer J. S. J. “Alkali activated materials: state-of-the-art.” report, RILEM TC 224-AAM, vol. 13. Springer Science & Business Media, (2014). <https://doi.org/10.1007/978-94-007-7672-2>.
- [150] Ramujee K., Potharaju M. “Permeability and abrasion resistance of geopolymer concrete.” *Indian Concr. J.*, vol. 88, 34-43, (2014).
- [151] Hakkinen T. “Durability of alkali-activated slag concrete.” *Nord. Concr. Res.*, vol. 6, 81-94, (1987).
- [152] Mastali M., Kinnunen P., Dalvand A., MohammadiFirouz R., Illikainen M. “Drying shrinkage in alkali-activated binders – A critical review.” *Constr. Build. Mater.* vol.190, 533-550, (2018). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.125>.
- [153] Guðmundsson J. G. “Long-term creep and shrinkage in concrete using porous aggregate—the effects of elastic modulus.” Thesis Master, School of Science and Engineering, Reykjavík University, Iceland, (2013).
- [154] Matalkah F., Salem T., Shaafaey M., Soroushian P. “Drying shrinkage of alkali activated binders cured at room temperature.” *Constr. Build. Mater.*, vol. 201, 563-570, (2019). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.223>.
- [155] Chi M., Chang J., Huang R. “Strength and drying shrinkage of alkali-activated slag paste and mortar.” *Adv. Civ. Eng.*, vol. 2012, 7, (2012). <https://doi.org/10.1155/2012/579732>.
- [156] Aydın S., Baradan B. “Mechanical and microstructural properties of heat cured alkali-activated slag mortars.” *Mater. Des.*, vol. 35, 374-383, (2012). <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.10.005>.
- [157] Yang J., Wang Q., Zhou Y. “Influence of curing time on the drying shrinkage of concretes with different binders and water-to-binder ratios.” *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2017, 10, (2017). <https://doi.org/10.1155/2017/2695435>.
- [158] Kuenzel C., Vandeperre L. J., Donatello S., Boccaccini A. R., Cheeseman C. “Ambient temperature drying shrinkage and cracking in metakaolin-based geopolymers.” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 95, 3270-3277, (2012). <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05380.x>.
- [159] Kheradmand M., Abdollahnejad Z., Pacheco-Torgal F. “Shrinkage performance of fly ash alkali-activated cement based binder mortars.” *KSCE J. Civ. Eng.*, vol. 22, 1854-1864, (2018). <https://doi.org/10.1007/s12205-017-1714-3>.
- [160] Ma Y., Ye G. “The shrinkage of alkali activated fly ash.” *Cem. Concr. Res.*, vol. 68, 75-82, (2015). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.10.024>.

- [161] Bakharev T., Sanjayan J. G., Cheng Y.B. “Effect of elevated temperature curing on properties of alkali-activated slag concrete.” *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, 1619-1625, (1999). [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00143-X](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00143-X).
- [162] Thomas R. J., Lezama D., Peethamparan S. “On drying shrinkage in alkali-activated concrete: Improving dimensional stability by aging or heat-curing.” *Cem. Concr. Res.*, vol. 91, 13-23, (2017). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.10.003>.
- [163] Ye H., Radlińska A. “Shrinkage mechanisms of alkali-activated slag.” *Cem. Concr. Res.*, vol. 88, 126-135, (2016). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.07.001>.
- [164] Bazant Z. P., Baweja S. “Justification and refinements of model B3 for concrete creep and shrinkage 2. Updating and theoretical basis.” *Mater. Struct.*, vol. 28, 488-495, (1995). <https://doi.org/10.1007/BF02473171>.
- [165] Gardner N. J., Lockman M. J. “Design provisions for drying shrinkage and creep of normal-strength concrete.” *Mater. J.*, vol. 98, 159-167, (2001). <https://doi.org/10.14359/10199>
- [166] A. C. I. (American C. Institute), “Prediction of creep, shrinkage, and temperature effects in concrete structures.” ACI 209R-92, (1992).
- [167] Zhang Z., Provis J. L., Ma X., Reid A., Wang H. “Efflorescence and subflorescence induced microstructural and mechanical evolution in fly ash-based geopolymers.” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 92, 165-177, (2018). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.06.010>.
- [168] Kani E. N., Allahverdi A., Provis J. L. “Efflorescence control in geopolymer binders based on natural pozzolan.” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 34, 25-33, (2012). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.07.007>.
- [169] Zhang Z., Provis J. L., Reid A., Wang H. “Fly ash-based geopolymers: the relationship between composition, pore structure and efflorescence.” *Cem. Concr. Res.*, vol. 64, 30-41, (2014). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.06.004>.
- [170] Kani E. N., Allahverdi A. “Effect of chemical composition on basic engineering properties of inorganic polymeric binder based on natural pozzolan.” *Ceramics-Silikaty*, vol. 53, 195-204, (2009).
- [171] Pacheco-Torgal F., Jalali S. “Influence of sodium carbonate addition on the thermal reactivity of tungsten mine waste mud based binders.” *Constr. Build. Mater.*, vol. 24, 56-60, (2010). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.08.018>.
- [172] Zhang Z. H., Yang T., Wang H. “The effect of efflorescence on the mechanical properties of fly ash-based geopolymer binders.” *Materials Science*, (2014).
- [173] Allahverdi A., Mehrpour K., Kani E. N. “Taftan pozzolan-based geopolymer cement.” *IUST Int. J. Eng. Sci.*, vol. 19, 1-5, (2008).

- [174] Xue X., Liu Y.L., Dai J.G., Poon C.S., Zhang W.D., Zhang P. “Inhibiting efflorescence formation on fly ash-based geopolymer via silane surface modification.” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 94, 43-52, (2018). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.08.013>.
- [175] Duxson P., Provis J. L., Lukey G. C., Mallicoat S. W., Kriven W. M., Van Deventer J. S. J. “Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties.” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 269, 47-58, (2005). <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.06.060>.
- [176] De Jong B., Brown G. E. “Polymerization of silicate and aluminate tetrahedra in glasses, melts, and aqueous solutions-I. Electronic structure of  $H_6Si_2O_7$ ,  $H_6AlSiO_7^{1-}$ , and  $H_6Al_2O_7^{2-}$ .” *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 44, 491-511, (1980). [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(80\)90046-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(80)90046-0).
- [177] Duxson P., Mallicoat S., Lukey G., Kriven W., van Deventer J. S. J. “Microstructural Characterisation of Metakaolin-Based Geopolymers.” *Adv. Ceram. Matrix Compos. X*, vol. 165, 71-85, (2005).
- [178] Xu A., Shayan A. “Effect of activator and water to binder ratios on setting and strength of geopolymer concrete.” in *ARRB Conference, 27th, 2016, Melbourne, Victoria, Australia*, (2016).
- [179] Liew Y. M. et al. “Influence of solids-to-liquid and activator ratios on calcined kaolin cement powder.” *Phys. Procedia*, vol. 22, 312-317, (2011). <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2011.11.049>.
- [180] Nurrudin M. Haruna F., S., Mohammed B. S., Sha’aban I. G. “Methods of curing geopolymer concrete: A review.” *Int. J. Adv. Appl. Sci.*, vol. 5, 31–36, (2018). <https://doi.org/10.21833/ijjaas.2018.01.005>.
- [181] Singh B., Ishwarya G., Gupta M., Bhattacharyya S. K. “Geopolymer concrete: A review of some recent developments.” *Constr. Build. Mater.*, vol. 85, 78-90, (2015). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.03.036>.
- [182] Kumaravel S. “Development of various curing effect of nominal strength Geopolymer concrete.” *J. Eng. Sci. Technol. Rev.*, vol. 7, 116-119, (2014).
- [183] Yewale V. V, Shirsath M. N., Hake S. L. “Evaluation of Efficient Type of Curing for Geopolymer Concrete.” *Int. J. New Tech. Sci. Eng.*, vol. 3, 10-14, (2016).
- [184] Kani E. N., Allahverdi A. “Investigating shrinkage changes of natural pozzolan based geopolymer cement paste.” *Iran. J. Mater. Sci. Eng.*, vol. 8, 50-60, (2011).
- [185] Rodríguez E., Bernal S., de Gutiérrez R. M., Puertas F. “Alternative concrete based on alkali-activated slag.” *Mater. Construcción.*, vol. 58, 53-67, (2008). <https://doi.org/10.3989/mc.2008.v58.i291.104>.

- [186] Bašćarević Z., Komljenović M., Miladinović Z., Nikolić V., Marjanović N., Žujović Z., Petrović R., “Effects of the concentrated  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  solution on mechanical properties and structure of the fly ash based geopolymers.” *Constr. Build. Mater.*, vol. 41, 570-579, (2013). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.12.067>.
- [187] Komljenović M., Bašćarević Z., Marjanović N., Nikolić V. “External sulfate attack on alkali-activated slag.” *Constr. Build. Mater.*, vol. 49, 31-39, (2013). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.08.013>.
- [188] García-Mejía T. A., de Lourdes Chávez-García M. “Compressive Strength of Metakaolin-Based Geopolymers: Influence of KOH Concentration, Temperature, Time and Relative Humidity.” *Mater. Sci. Appl.*, vol. 7, 772-791, (2016). <https://doi.org/10.4236/msa.2016.711060>.
- [189] Oderji S. Y., Chen B., Jaffar S. T. A. “Effects of relative humidity on the properties of fly ash-based geopolymers.” *Constr. Build. Mater.*, vol. 153, 268-273, (2017). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.07.115>.
- [190] Nath P., Sarker P. K. “Flexural strength and elastic modulus of ambient-cured blended low-calcium fly ash geopolymer concrete.” *Constr. Build. Mater.*, vol. 130, 22-31, (2017). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.11.034>.
- [191] Yang K.H., Song J.K. “Empirical Equations for Mechanical Properties of Ca (OH) 2-Based Alkali-Activated Slag Concrete.” *ACI Mater. J.*, vol. 109, (2012). <https://doi.org/10.14359/51683918>.
- [192] C. euro-international du béton, CEB-FIP model code 1990 : Design code, no. 213-214. Telford, (1993).
- [193] Australian Standard A. S. “3600 (2009), ‘Concrete Structures.’ Stand. Aust. Comm. BD, vol. 2, 213, (2009).
- [194] Mobili A., Belli A., Giosuè C., Telesca A., Marroccoli M., Tittarelli F. “Calcium Sulfoaluminate, Geopolymeric, and Cementitious Mortars for Structural Applications.” *Environments*, vol. 4, 64, (2017). <https://doi.org/10.3390/environments4030064>.
- [195] A. C. I. Committee and I. O. for Standardization, “Building code requirements for structural concrete (ACI 318-08) and commentary.” (2008).
- [196] Narayanan R. S., Beeby A. W. “Designers’ Guide to EN 1992-1-1 and EN 1992-1-2. Eurocode 2: Design of Concrete Structures: General Rules and Rules for Buildings and Structural Fire Design.” Thomas Telford London, UK, (2005).
- [197] Davidovits, J. “Environmentally driven geopolymer cement applications.” Dans Williams, J. R., *Geopolymer 2002 3rd International Conference: Turning Potential into Profit*. Geopolymer Institute, Melbourne, Australia, (2002b).

- [198] Architecture & Design. <http://www.architectureanddesign.com.au/news/uq-s-global-change-institute-is-first-to-use-cemen>. (13 September 2013)
- [199] Van Deventer J. S. J., Provis, J. L., Duxson P. “Technical and commercial progress in the adoption of geopolymers cement.” *Miner. Eng.*, vol. 29, 89-104, (2012). <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.09.009>.
- [200] National waste agency, <https://and.dz/rapports>. (Consulté en mars 2022).
- [201] Siddique R., Cachim P. “Waste and Supplementary Cementitious Materials in Concrete: Characterisation, Properties and Applications.” Woodhead Publishing, (2018).
- [202] Cimpelli C., Lefort M. “Guide technique pour l’utilisation des matériaux régionaux d’Île de France—Les bétons et produits de démolition recyclé UNICEM.” *Île Fr.*, 197-201, (1996).
- [203] Wardeh G., Ghorbel E., Gomart H. “Mix design and properties of recycled aggregate concretes: applicability of Eurocode 2.” *Int. J. Concr. Struct. Mater.*, vol. 9, 1-20, (2015). <https://doi.org/10.1007/s40069-014-0087-y>.
- [204] De Juan M. S., Gutiérrez P. A. “Study on the influence of attached mortar content on the properties of recycled concrete aggregate.” *Constr. Build. Mater.*, vol. 23, 872-877, (2009). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.04.012>.
- [205] Gutiérrez A. “Influence of attached mortar content on the properties of recycled concrete aggregate.” in *International RILEM Conference on the Use of Recycled Constr. Build. Mater.*, 536-544, (2004). <https://doi.org/10.1617/2912143756.059>.
- [206] Hansen T. C. “Recycling of demolished concrete and masonry.” CRC Press, 336, (2014). <https://doi.org/10.1201/9781482267075>.
- [207] Pedro D. d., De Brito J., Evangelista L. “Structural concrete with simultaneous incorporation of fine and coarse recycled concrete aggregates: Mechanical, durability and long-term properties.” *Constr. Build. Mater.*, vol. 154, 294-309, (2017). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.07.215>.
- [208] Kumar R. “Influence of recycled coarse aggregate derived from construction and demolition waste (CDW) on abrasion resistance of pavement concrete.” *Constr. Build. Mater.*, vol. 142, 248-255, (2017). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.03.077>
- [209] De Larrard F. “Le béton recyclé.” *Ouvrages Scientifiques, OSI4*, (2018).
- [210] RECYBETON, “recommandations du projet national RECYBETON.” (2018).
- [211] Ghorbel E., Wardeh G. “Influence of recycled coarse aggregates incorporation on the fracture properties of concrete.” *Constr. Build. Mater.*, vol. 154, 51-60, (2017). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.07.183>.

- [212] Omary S., Ghorbel E., Wardeh G. "Relationships between recycled concrete aggregates characteristics and recycled aggregates concretes properties." *Constr. Build. Mater.*, vol. 108, 163-174, (2016). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.01.042>.
- [213] Naveena K., Sudarsana H. "A Review on Strength and Durability Studies on Geopolymer Concrete Produced with Recycled Aggregates." *Int. J. Sci. Res. Devel.*, vol. 4, 27-30, (2016).
- [214] Saravanakumar P. "Strength and Durability Studies on Geopolymer Recycled Aggregate Concrete." *Int. J. Eng. Technol.*, vol. 7, 370-375, (2018). <https://doi.org/10.14419/ijet.v7i2.24.12087>.
- [215] Kanmani P., Vijayasarathy R. "Experimental Analysis of Durability Characteristics of Fly Ash and Welding slag based Geo-polymer concrete with Recycled Aggregate." *Int. J. Emerg. Tech. Eng. Res.*, Vol. 4, 31-37, (2016).
- [216] Pacheco-Torgal F., Ding Y., Miraldo S., Abdollahnejad Z., Labrincha J. A. "Are geopolymers more suitable than Portland cement to produce high volume recycled aggregates HPC?." *Constr. Build. Mater.*, vol. 36, 1048-1052, (2012). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.07.004>.
- [217] Galvin B., Lloyd N. "Fly ash based geopolymer concrete with recycled concrete aggregate." in *Proceedings of the CONCRETE 2011 Conference*, (2011).
- [218] Parthiban K., Mohan K. S. R. "Influence of recycled concrete aggregates on the engineering and durability properties of alkali activated slag concrete." *Constr. Build. Mater.*, vol. 133, 65-72, (2017). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.050>.
- [219] A. C. I. Committee, "Building code requirements for structural concrete (ACI 318-05) and commentary (ACI 318R-05).", (2005).
- [220] Hasnaoui A., Ghorbel E., Wardeh G. "Performance of metakaolin/ slag-based geopolymer concrete made with recycled fine and coarse aggregates." *J. Buil. Eng.*, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.job.2021.102813>.
- [221] "NF EN 196-1, Méthodes d'essais des ciments-Partie1- détermination des résistances," AFNOR, (2016).
- [222] "NF P 94-056, Sols : reconnaissance et essais - Analyse granulométrique - Méthode par tamisage à sec après lavage.," AFNOR, (1996).
- [223] Laamari H. "Étude thermodynamique des matériaux de référence et leurs applications dans les techniques d'analyse thermique et de calorimétrie." Thèse, Université de Batna, Algérie, (2007).
- [224] "NF P 196-6, Méthodes d'essai des ciments - Détermination de la finesse," AFNOR., (2018).

- [225] “NF P 18-598, Granulats - Équivalent de sable,” AFNOR., (1991).
- [226] “NF P 18-555, Granulats - Mesures des masses volumiques, coefficient d'absorption et teneur en eau des sables,” AFNOR., (1990).
- [227] Ollivier J. P. “Durabilité des bétons.” *Compte rendu des journées techniques AFPC-AFREM.*, (1997).
- [228] “NF P 15-433, Méthodes d'essais des ciments - Détermination du retrait et du gonflement.” AFNOR., (1994).
- [229] Runzhang Y., Shiski O., Qronying, G. “Study on structure and latent hydraulic activity of slag it's activation mechanisms.” *Silicates industrials.*, vol. 53, 55-59, (1988).
- [230] Wang S.D., Pu X.C., Scrivener K.L., & Pratt, P.L. “Alkali-activated slag cement and concrete: a review of properties and problems.” *Adv. Cem. Res.*, vol.7, 93-102, (1995). <https://doi.org/10.1680/adcr.1995.7.27.93>.
- [231] Myers R.J., Bernal S.a., San Nicolas R., & Provi, J.L. “Generalized structural description of calcium-sodium aluminosilicate hydrate gels: the cross-linked substituted tobermorite model.” *Langmuir.*, vol.29, 5294-5306. (2013). <https://doi.org/10.1021/la4000473>.
- [232] Puertas F., González-Fontebo B., González-Taboada I. “Alkali-activated slag concrete: Fresh and hardened behaviour.” *Cem. Concr. Res.*, vol.85, 22-31. (2018). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.10.003>.
- [233] Zumdahl S. S. “Chemical principles.” University of Illinois, Urbana–Champaign, USA, 4th edition. (2002).
- [234] Song S. J., Jennings H. M. “Pore solution chemistry of alkali-activated ground granulated blast-furnace slag.” *Cem. Concr. Res.*, vol.29, 159-170, (1999). [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(98\)00212-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00212-9).
- [235] Zeghichi, L., Benghazi, Z. “Physical effects of natural pozzolana on alkali-activated slag cement.” *Wor. J. Eng.*, vol. 8, 141-146, (2011). <https://doi.org/10.1260/1708-5284.8.2.141>.
- [236] Nixon P.J. “Recycled concrete as an aggregate for concrete.” - a review, *Mater. Str.*, vol.11, 371-378, (1978). <https://doi.org/10.1007/BF02473878>.
- [237] Hansen T.C. “Recycled aggregates and recycled aggregate concrete second state-of-the-art report developments 1945-1985.” *Mater. Struct.*, vol.19, 201–246, (1986). <https://doi.org/10.1007/BF02472036>.
- [238] Fernandez-Jimenez A., Puertas F. “Setting of alkali-activated slag cement. Influence of activator nature.” *Adv. Cem. Res.*, vol.13, 115-121, (2001). <https://doi.org/10.1680/adcr.2001.13.3.115>.

- [239] Palacios M., Banfill P., Puertas F. “Rheology and setting of alkali-activated slag pastes and mortars: effect of organic admixture.” *ACI Mater. J.*, vol.105, 140-148, (2008). <https://doi.org/10.14359/19754>.
- [240] Palacios M., Puertas F. “Effectiveness of mixing time on hardened properties of waterglass-activated slag pastes and mortars.” *ACI Mater.*, vol.108, 73-78, (2011).
- [241] Mejía J.M., Rodríguez E., Gutierrez R.M., Gallego N. “Preparation and characterization of a hybrid alkaline binder based on a fly ash with no commercial value.” *J. Clea. Prod.*, vol.104, 346-352, (2015). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.05.044>.
- [242] Robayo-Salazar R.A., Gutiérrez M., Puertas F. “Study of synergy between a natural volcanic pozzolan and a granulated blast furnace slag in the production of geopolymeric pastes and mortars.” *Const. Buil. Mat.*, vol.157, 151-160, (2017). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.09.092>.
- [243] Kthangamanibindhu M., D. Murthy S. R. “An-experimental investigation on the mechanical properties of geopolymer concrete partially replaced with recycled coarse aggregates.” *Int. J. Sci. Eng. Res.*, vol. 6, 311- 323. (2015).
- [244] Akbarnezhad A. Huan M., Mesgari S., Castel A. “Recycling of geopolymer concrete.” *Constr. Build. Mater.*, vol. 101, 152-158, (2015). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.10.037>.
- [245] Liu Z., C. Cai S., Peng H., Fan F. “Experimental study of the geopolymeric recycled aggregate concrete.” *J. Mater. Civ. Eng.*, vol. 28, 4016077. (2016). [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0001584](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001584).
- [246] Koushkbaghi M., Alipour P., Tahmouresi B., Mohseni E., Saradar A., Sarker P. K. “Influence of different monomer ratios and recycled concrete aggregate on mechanical properties and durability of geopolymer concretes.” *Constr. Build. Mater.*, vol. 205, 519-528, (2019). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.01.174>.
- [247] Park S., Pour-Ghaz M. “What is the role of water in the geopolymerization of metakaolin?” *Construct. Build. Mater.*, vol.182, 360-370, (2018). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.073>
- [248] Pasupathy K., Ramakrishnan S., and Sanjayan J. “Influence of recycled concrete aggregate on the foam stability of aerated geopolymer concrete.” *Constr. Build. Mater.*, vol. 271, 121850, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121850>.
- [249] Shi C., Day R.L. “Comparison of different activation methods for enhancing reactivity of pozzolans.” *Cem. Concr. Res.*, vol.31, 813-818, (2001). [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00481-1](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00481-1).

- [250] Radwan M.M., Farag L.M., Abo-El-Enein, S.A., Abdel-Hamid, H.K. "Alkali activation of blended cements containing oil shale ash." *Constr. Build. Mater.*, vol.40, 367-377, (2013). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.11.006>.
- [251] Bondar D., Lynsdale C.J., Milestone N.B., Hassani N., Ramezani pour, A.A. "Effect of type, form, and dosage of activators on strength of alkali-activated natural pozzolans." *Cem. Concr. Comp.* vol.33, 251-260. (2011) <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.10.021>.
- [252] Najimi M., Ghafouri N., Sharbaf M. "Alkali-activated natural pozzolan /slag mortars: A parametric study." *Constr. Build. Mater.*, vol.164, 625-643, (2018). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.222>.
- [253] Xu H., Van Deventer J.S.J., Jannie S.J. "Geopolymerisation of multiple minerals." *Miner. Eng.*, vol.15, 1131-1139, (2002). [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(02\)00255-8](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(02)00255-8).
- [254] Bature A.S., Khorami M., Ganjian E., Tyrer M. "Influence of alkali activator type and proportion on strength performance of calcined clay geopolymer mortar." *Constr. Build. Mater.*, vol. 267, 120446 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120446>.
- [255] Zhang P., Wang K., Wang J., Guo J., Ling Y. "Macroscopic and microscopic analyses on mechanical performance of metakaolin/fly ash based geopolymer mortar." *Constr. Build. Mater.*, vol.294, n° 21, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126193>.
- [256] Liu Q., Singh A., Xiao J., Li B., Tam V. W. Y. "Workability and mechanical properties of mortar containing recycled sand from aerated concrete blocks and sintered clay bricks." *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 157, 104728, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.104728>.
- [257] Burciaga-Díaz O., Magallanes-Rivera R.X., Escalante-García J.I. "Alkali-activated slag-metakaolin pastes: strength, structural, and microstructural characterization." *J. Sust. Cement-Based Mater.*, vol.2, 111-127, (2013). <https://doi.org/10.1080/21650373.2013.801799>.