

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 :D.GCM/3C/04/17.

Thèse

Présentée pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT LMD

Filière : Génie civil

Spécialité : Matériaux

THÈME

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DES MATÉRIAUX GÉOPOLYMÈRES ÉTUVÉS

Présentée Par

MEHSAS Boumediene

Soutenue le : 04/01/2022

Devant le jury composé de :

<u>Nom & Prénom</u>	<u>Grade</u>	<u>Etablissement</u>	<u>Qualité</u>
Mr TITOU MESSAOUD	Professeur	Univ.de M'sila	Président
Mme ZEGHICHI Leila	Professeur	Univ.de Biskra	Rapporteur
Mr SILINE Mohammed	MCA	Univ.de M'sila	Co- Rapporteur
Mr BELAGRAA Larbi	Professeur	Univ.de M'sila	Examineur
Mr NOUI Ammar	MCA	Univ.de B.B.A	Examineur
Mr MEDDAH Abdelaziz	MCA	Univ.de M'sila	Examineur

Année Universitaire : 2021/2022

Dédicaces

A la mémoire de mon très cher père Allah yarahmou,

A ma très chère mère

Aucune dédicace ne saurait exprimer tout le respect et l'amour que j'ai pour vous. Merci d'être toujours à mes côtés, par votre présence, par votre amour dévoué et votre soutien inconditionnel, pour donner du goût et du sens à ma vie.

A ma très chère femme, à ma première inspiratrice qui m'a aidée tout le long de mon parcours doctoral.

A mes chers enfants : Ichrak, Sara, Abd Erraouf et la petite Farah.

A mes chers frères : Cheikh Walid, Haouas et Ahmed.

A mes chères sœurs ;

A mes chers amis ;

A toute la famille MEHSAS & ACHACHI.

A tous les gens qui m'ont aidé de près ou de loin.

MEHSAS Boumediene.

Remerciements

Cette thèse a été réalisée à l'université de M'sila dont la campagne expérimentale a été effectuée au sein du Laboratoire de Matériaux et Mécanique des Structures du Génie Civil LMMS.

Tout d'abord, j'exprime toute ma profonde gratitude à Mme Zeghichi, ma directrice de thèse, pour m'avoir fait confiance et pour la grande sollicitude avec laquelle elle a dirigé cette thèse. Je la remercie également pour tous les conseils qu'elle m'a toujours prodigués.

Je souhaite exprimer toute ma reconnaissance à Mr Siline, mon Co-Encadreur de thèse, pour avoir dirigé ce travail, pour sa présence, sa disponibilité, sa patience et ses encouragements et pour son encadrement précieux tout au long de ces années.

Je tiens à remercier sincèrement les membres du jury à savoir, Mr Titoum pour avoir accepté de présider ma soutenance, Mr Belagraa, Mr Noui et Mr Meddah, pour l'honneur qui m'ont fait en participant à ce jury et de bien vouloir juger ce travail.

Merci à tout le corps administratif de l'université de M'sila et aux divers responsables au sein de notre université ainsi le chef de département génie civil Mr Baali et les ingénieurs de laboratoire pédagogique pour leur aide tout au long de mes travaux de thèse.

Je tiens à remercier tout le corps administratif de l'université de Bordj Bou Arréridj et aux divers responsables au sein de l'université ainsi le chef de département génie civil Mr Ammar Noui et les ingénieurs de laboratoire pédagogique particulièrement Mr Farid et Mr Zoubir pour leur aide tout au long de mes travaux de thèse et mes missions d'enseignement.

Je tiens à remercier également Mr Fouad, Directeur de production à l'usine SOALKA d'El milia /Jijel qui m'a facilité l'obtention du Kaolin.

Un grand merci à Mr Sahnoun le directeur de laboratoire de recherche de département physique.

Je remercie vivement le chef de département chimie et Mr Nour eddine Arioua le chef de laboratoire pédagogique de département chimie. Ainsi qu'à Monsieur Aoufi Belkacem l'ingénieur de laboratoire pédagogique de département génie mécanique pour son aide.

Je tiens à remercier également Messieurs Kouider B, de la cimenterie d'Ain Kebira, qui m'a permis le broyage et la préparation des matériaux au sein de la cimenterie.

Enfin et surtout, je tiens à remercier ma chère famille de m'avoir encouragé et soutenu tout au long de cette thèse, ainsi à mes collègues et tous ceux qui m'ont aidé à finaliser ce travail.

Résumé

Ce travail concerne l'étude et l'élaboration des liants et mortiers géopolymères formulés à base du métakaolin obtenu à partir du kaolin de Tamazert d'Elmilia/Jijel (KT) et de laitier (L) d'El-Hadjar comme précurseur, en utilisant deux solutions alcalines : l'Hydroxyde de sodium NaOH et le silicate de sodium (SS) $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ comme activateur.

La première partie de l'étude expérimentale traite l'élaboration d'un MKT à partir du KT. Le MKT est généralement obtenu par calcination du KT entre (500 à 900) °C; cependant, le cycle thermique de calcination devrait assurer la conversion optimale du KT en MKT. Cette partie a pour but d'examiner l'effet des paramètres de calcination sur deux kaolins (KT1 et KT2). Les matières premières broyées ont subi différents cycles thermiques, en faisant varier la température de calcination de (500 à 1000 °C) et le temps de maintien (2, 3 et 5h). Le cycle thermique optimal a été vérifié en évaluant la réactivité pouzzolanique à l'aide des méthodes mécaniques, chimiques et physiques. Il a été conclu que les deux kaolins ont une activité pouzzolanique significative et méritent d'être utilisés en tant que MKT (précurseur) dans la formulation des liants géopolymères. L'élaboration d'un MKT hautement réactif est possible après calcination de ces matériaux à 800 °C pendant 5h. Le MKT2 dérivé du KT2 est légèrement plus réactif que celui obtenu à partir du KT1, en raison de sa forte teneur en kaolinite.

La deuxième partie du travail porte sur l'étude des pâtes géopolymères synthétisées avec MKT2/L. Une approche d'optimisation a été utilisée pour déduire les conditions optimales de formulation et de durcissement permettant de formuler un mortier géopolymère de bonnes performances, Pour atteindre cet objectif, quinze pâtes géopolymères ont été formulés avec une consistance normalisée et en faisant varier le rapport massique MKT2/L (100/0, 80/20, 50/50) et deux solutions alcalines, l'hydroxyde de sodium NaOH de 14 mol et le silicate de sodium SS de deux rapports molaires $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, de RM (1,5 et 2,0) présentant de deux densités DS de (1,3 et 1,4 g/cm^3), les pâtes ont été étuvées à 60, 80 et 100 °C, pendant 6, 24 et 48h, ainsi une cure normale à 20°C a été appliquée pendant 180j. Il a été démontré que le précurseur MKT2/L utilisé, peut conduire à des géopolymères de bonnes performances. La formulation optimale (80%MKT2/20%L, de solution SS de RM=1,5 et de DS=1,4 g/cm^3 étuvé à 100 °C pendant 48h) est déduite d'une optimisation de la pâte géopolymère à partir d'une modélisation par un plan factoriel complet avec le logiciel JMP Trial 16, et le modèle généré a été validé.

Dans la troisième partie, six mortiers géopolymères à base de la solution SS de RM=1,5 et DS=1,4 g/cm^3 et de précurseur MKT2/L de (100/0, 80/20 et 50/50), avec deux rapports Solution/Précurseur (2/3 et 1/2) ont été confectionnés et étuvés à 100°C pendant 48 h. Les résultats obtenus montrent que le mortier géopolymère à base de 80%MKT2/20%L de S/Pr= 1/2 à donner de bonnes performances physiques et mécaniques en comparaison avec les mortiers ayant un rapport S/Pr=2/3.

Les résultats obtenus à l'issue de la présente étude sont largement acceptables et montrent tout d'abord la possibilité de développer des matériaux géopolymères locaux à base de MKT2/L. Et d'autre part l'efficacité du traitement thermique par étuvage dans le développement des performances mécaniques à court terme des matériaux géopolymères. Ainsi, l'utilisation du précurseur MKT2/L comme alternative aux liants polluants conventionnels contribue à la réduction ou à l'élimination complète des émissions de CO_2 , et nous encourageant l'avenir de poursuivre les recherches sur ce sujet.

Mots clés : Kaolin, métakaolin, laitier, activant, matériaux géopolymère, conditions de cure, performance mécanique.

Abstract

This work concerns the study and development of geopolymer binders and mortars formulated with local metakaolin obtained from kaolin of Tamazert Elmilia/Jijel (KT) and slag from El-Hadjar as a precursor, using two alkaline solutions: sodium hydroxide NaOH and sodium silicate (SS) $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ as an activator.

The first part of the experimental study focuses on the development of metakaolin (MKT) based on kaolin of Tamazert (KT). MK is generally obtained by calcining K between (500 to 900) ° C; however, the thermal calcination cycle should ensure optimum conversion of kaolin to metakaolin. The purpose of this part is to examine the effect of the calcination parameters on two kaolins named (KT1 and KT2). The crushed raw materials have undergone different thermal cycles, varying the calcination temperature from (500 to 1000 ° C) and maintained period (2, 3 and 5h). The optimal thermal cycle was verified by evaluating pozzolanic reactivity using mechanical, chemical and physical methods. It was concluded that both kaolins have significant pozzolanic activity and deserve to be used as MK (precursor) in the formulation of geopolymeric binders. The development of highly reactive MKT is possible after calcining these materials at 800 ° C for 5 hours period. MKT2 derived from KT2 is slightly more reactive than that obtained from KT1; this is due to its high kaolinite content.

The second part of the work concerns the study of geopolymer pastes synthesized with MKT2 / L. An optimization approach was used to obtain the optimal formulation and curing conditions allowing to formulate a high performance geopolymer mortar. To achieve this objective, fifteen geopolymer pastes were formulated with a standardized consistency and by varying the mass ratio MKT2 / L (100/0, 80/20, 50/50) and two alkaline solutions, hydroxide of sodium NaOH with 14 mol and silicate of sodium SS $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ with two molar ratios, noted RM (1,5 and 2,0) with two densities (DS) of (1,3 and 1,4 g / cm^3), the pastes were steamed at 60, 80 and 100 ° C, for 6, 24 and 48 hours, thus a normal cure at 20 ° C was applied for 180 days. It has been shown that the precursor MKT2 / L used can lead to geopolymers with high performance. The optimal formulation was 80% MKT2 / 20% L, with SS solution of RM = 1,5 and DS = 1,4 g / cm^3 steamed at 100 ° C, for 48 hours, following the optimization study of the Geopolymer paste, by full factorial plane modeling was applied with JMP Trial 16 software, and the generated model was validated.

In the third part, six geopolymer mortars based on SS solution of RM = 1,5 and DS = 1,4 g / cm^3 and of precursor dosages MKT2/L of (100/0, 80/20 and 50/50), with two variable: Solution/Precursor ratios of (2/3 and 1/2) were prepared and heated up to 100 ° C. for 48 h. The results obtained show that the geopolymer mortar based on 80%MKT2/20%L of S/Pr = 1/2 gived good physical and mechanical performances in comparison with the mortars at a ratio of S / Pr = 2/3.

The results obtained as outcome of the present study are widely acceptable and show firstly the possibility of developing local geopolymer materials based on MKT2/L. and secondly the effectiveness of heat treatment by stoving in the development of short-term mechanical performance. geopolymeric materials. Therefore, the use of MKT2/L precuseur as an alternative to conventional polluting binders contributes to the reduction or the almost complete elimination of CO₂ emissions and encourages further studies in the future on such subject.

Keywords: Kaolin, metakaolin, slag, activator, geopolymer materials, curing conditions, mechanical performance.

الملخص

يتعلق هذا العمل بدراسة وتطوير مواد جيوبوليمرية مكونة من مواد أولية محلية : الميتاكاولين المتحصل عليه بعد المعالجة الحرارية لمادة الكاولين من منطقة تمازرت بالميلية / جيجل وخبث الفرن لمصنع الحجار ، و باستخدام محلولين قلوئيين: هيدروكسيد الصوديوم وسيليكات الصوديوم .

يرتكز الجزء الأول من الدراسة التجريبية على تطوير ميتاكاولين من كاولين تمازرت ، عادة يتم الحصول على الميتاكاولين بشكل عام عن طريق المعالجة الحرارية للكاولين بين (500 إلى 900) درجة مئوية ، ومع ذلك ، يجب أن تضمن دورة المعالجة الحرارية التحويل الأمثل من الكاولين إلى الميتاكاولين حيث ان الغرض من هذا الجزء هو فحص تأثير معاملات المعالجة الحرارية على مادتين خام من نوع كاولين المسماة (KT1 و KT2). بداية قمنا بطحن المواد الخام قبل البدء في المعالجة الحرارية بعدة دورات مختلفة، حيث ان درجة حرارة الحرق متغيرة من (500 إلى 1000 درجة مئوية) وزمن الحرق (2 ، 3 ، 5 ساعات). تم التحقق من الدورة الحرارية المثلى من خلال تقييم النشاط البوزولاني باستخدام الطرق الميكانيكية والكيميائية والفيزيائية. تم استنتاج أن كلا من الكاولين (KT1 و KT2) لهما نشاط بوزولاني كبير يسمح باستخدامه كمواد أولية لصناعة مواد جيوبوليمرية. يمكن تطوير الميتاكاولين تمازرت MKT شديد التفاعل بعد حرق هذه المواد عند 800 درجة مئوية لمدة 5 ساعات. يعتبر المطور من KT2 أكثر نشاطا بوزولانيا من ذلك الذي تم الحصول عليه من KT1 ، بسبب محتواه العالي من الكاولينيت.

يتعلق الجزء الثاني من العمل بدراسة العجانن الجيوبوليمرية المصنعة باستخدام MKT2 / L. حيث تم استخدام نهج التحسين لمحاولة استنتاج الخلطة المثلى وظروف التصلب التي تسمح بصياغة ملاط جيوبوليمر جيد الأداء. ولتحقيق هذا الهدف، تمت صياغة خمسة عشر خلطة معجون جيوبوليمر بمقومات ثابتة وبتغيير نسبة الكتلة (50/50 , 80/20 , 100/0) MKT2/L واثنين من المحاليل القلوية ، هيدروكسيد الصوديوم NaOH ذات 14 مول وسيليكات الصوديوم SS / Na₂O / SiO₂ ذو نسبتيين مولاريتين ، يُشار إليها RM (2,0 - 1,5) بكتافة DS تبلغ (1,3 و 1,4 غم / سم³) ، تم تصليب المعاجين عند 60 ، 80 و 100 درجة مئوية ، لمدة 6 و 24 و 48 ساعة ، و تم ايضا تطبيق تصليب طبيعي عند 20 درجة مئوية لمدة 180 يوماً. لقد ثبت أن مواد MKT2 / L المستخدمة يمكن أن تنتج جيوبوليمرات ذات أداء جيد. تم استنتاج ان الخلطة المثلى تتكون من 80% MKT2 / L و 20% RM = 1,5 و DS = 1,4 مصلبة عند 100 درجة مئوية ، لمدة 48 ساعة ، الدراسة عن طريق نمذجة تم تطبيقها باستخدام برنامج Jmp Trial 16 ذات مستوى عاملية كاملة حيث تم التحقق من مطابقة النموذج الذي تم إنشاؤه.

في الجزء الثالث، ست خلطات ملاط جيوبوليمرية ذات نسب مختلفة (50/50 , 80/20 , 100/0) MKT2/L تعتمد على محلول SS ذات RM = 1,5 و DS = 1,4 و مع نسبتيين متغيرتين المحلول القلوي/المسحوق S / Pr (1/2 , 2/3) تمت تصلبها عند 100 درجة مئوية لمدة 48 ساعة. أظهرت النتائج المتحصل عليها أن الملاط الجيوبوليمري الذي يعتمد على 80 L% / MKT2 و S / Pr = 1/2 و S / Pr = 2/3 اعطى أداء فيزيائي وميكانيكي جيد مقارنة بالملاط ذات النسبة S / Pr = 2/3.

النتائج مقبولة على نطاق واسع وتظهر اولا إمكانية تطوير مواد جيوبوليمرية محلية باستخدام MKT2 / L وثانياً فعالية المعالجة الحرارية في تطوير الأداء الميكانيكي قصير المدى المواد الجيوبوليمرية . وبالتالي فإن استخدام MKT2 / L كبديل للمواد الملوثة التقليدية يساهم في تقليل أو القضاء التام على انبعاثات ثاني أكسيد الكربون و يشجع على مواصلة دراسات معمقة في هذا المجال مستقبلا.

الكلمات المفتاحية: الكاولين ، الميتاكاولين ، خبث الفرن ، المنشط ، المواد الجيوبوليمرية ، شروط التصلب ، الخصائص الميكانيكية.

Table des matières

Liste des nomenclatures	
List des termes chimiques	
Introduction générale	17
Partie I : Revue littérature (Théorique)	
Chapitre I : Les géopolymères, ciments alternatifs.....	21
Introduction.....	22
I.1 Le ciment.....	22
I.1.1 Le processus de fabrication de ciment.....	23
I.1.2 Obtention du ciment.....	24
I.1.3 Les ajouts cimentaires.....	25
I.1.3.1 Le laitier des hauts fourneaux (S).....	25
I.1.3.2 Les pouzzolanes (P, Q).....	25
I.1.3.3 CV Cendres Volantes (V, W).....	26
I.1.3.4 Schistes calcinés (T).....	27
I.1.3.5 Calcaire.....	27
I.1.3.6 Fumée de silice (D).....	27
I.1.4 L'industrie du ciment et son impact environnemental.....	27
I.2 Les géopolymères.....	28
I.2.1 Historique.....	28
I.2.2 Définition.....	29
I.2.3 Les ciments géopolymères.....	30
I.2.4 Chimie des géopolymères et mécanisme de formation.....	31
I.2.5 Matières premières employées pour l'élaboration des géopolymères.....	32
I.2.5.1 Types de matières premières aluminosilicates.....	33
I.2.5.2 Nature de la solution alcaline.....	37
I.2.6 Paramètres influençant les propriétés des géopolymères.....	38
I.2.6.1 Concentration ou molarité de la solution alcaline.....	39
I.2.6.2 Mode de cure ou régime de durcissement des matériaux géopolymères.....	40
I.2.6.3 Rapport Si/Al de précurseur.....	41
I.2.7 Composition et paramètres de formulation des liants géopolymères.....	41
I.3 Béton géopolymère.....	42
I.3.1 Définition et caractéristiques.....	42
I.3.2 Propriétés des géopolymères.....	43
I.3.2.1 Propriétés à l'état frais.....	43
I.3.2.2 Propriétés à l'état durci.....	44
I.4 Domaines d'application des géopolymères.....	46
I.5 Applications des géopolymères dans le domaine de génie civil.....	47
I.5.1 Construction des bâtiments et des éléments préfabriqués.....	47
I.5.2 Production des éléments de maçonnerie.....	48
I.5.3 Réalisation des routes.....	49

I.6	Avantages et inconvénients	49
I.7	Bilan	51
Chapitre II : Les liants géopolymères binaires : Métakaolin / Laitier		52
Introduction.....		53
II.1	Les argiles.....	53
II.1.1	Origines et définitions.....	53
II.1.2	Minéralogie	54
II.1.3	Classification des minéraux argileux	55
II.1.4	Propriétés des argiles	55
II.2	Les Kaolins.....	56
II.2.1	Origine et définition	56
II.2.2	Formation du kaolin	56
II.2.3	Transformation thermique de kaolin.....	56
II.2.3.1	La déshydratation.....	57
II.2.3.2	La déshydroxylation	57
II.2.3.3	Recristallisation	59
II.2.4	La calcination de kaolin	59
II.2.4.1	Paramètres de cycle thermique de calcination.....	59
II.3	Les Métakaolins	61
II.3.1	Définition	61
II.3.2	Fabrication	61
II.3.3	Caractéristiques des Métakaolins.....	62
II.3.3.1	Propriétés physicochimiques	62
II.3.3.2	Propriétés minéralogiques	63
II.3.4	L'activité pouzzolanique de Métakaolin « kaolin issu de traitement thermique »	64
II.3.5	Réactivité pouzzolanique des métakaolins	64
II.3.6	Normalisation de métakaolin (Selon NF P18-513) [8].....	66
II.3.6.1	Les exigences chimiques	66
II.3.6.2	Les exigences physiques et mécaniques	66
II.4	Le laitier de haut fourneau.....	67
II.4.1	Introduction.....	67
II.4.2	Définition	68
II.4.3	Caractéristiques physico-chimiques et minéralogiques du laitier granulé.....	69
II.4.3.1	Composition chimique.....	69
II.4.3.2	Propriétés chimiques et d'hydraulicité de laitier granulé	70
II.4.4	Utilisation du laitier dans la fabrication des géopolymères	70
II.5	Liants géopolymères binaires à base du Métakaolin / Laitier	71
II.5.1	Caractéristiques chimiques des précurseurs « MK et L ».....	72
II.5.2	Effet du traitement thermique des argiles sur la géopolymérisation.....	73
II.5.3	Temps de prise des liants géopolymères	74
II.5.4	Le retrait des liants géopolymères	76
II.5.5	Résistance mécanique à la compression des liants géopolymères à base de MK et L	77
II.5.6	Perméabilité des liants géopolymères	77
II.5.7	L'influence de la température et du temps de cure	78
II.6	Conclusion.....	80

Partie II : Démarches expérimentales.

Chapitre III : Elaboration et détermination de l'activité du métakaolin	81
Introduction.....	82
III.1 Matériaux.....	84
III.1.1 Matière première « Kaolin de Tamazert »	84
III.1.2 Ciment.....	85
III.1.3 Sable normalisé	86
III.2 Caractérisation chimique, minéralogique et physiques de KT1 et KT2.....	86
III.2.1 Analyse chimique.....	86
III.2.2 L'analyse minéralogique.....	87
III.2.3 Analyse Thermique Différentielle ATD et Gravimétrie ATG.....	89
III.2.4 Broyage.....	90
III.2.5 Distribution granulométrique par laser des kaolins KT1 & KT2.....	91
III.2.6 Traitement thermique des deux kaolins KT1 et KT2.....	91
III.2.7 Méthodes d'évaluation de l'activité pouzzolanique.....	92
III.3 Méthodes expérimentales	93
III.3.1 Essais de la résistance à la compression selon la norme EN196-1 [199]	93
III.3.2 Essais chimiques	94
III.3.2.1 Test de chaux saturée.....	94
III.3.2.2 Essai de Frattini	95
III.3.2.3 Essai Chapelle modifié	97
III.3.3 Les essais physiques (minéralogiques) DRX et ATG sur pâte.....	98
III.4 Résultats et discussion	99
III.4.1 Résistances à la compression	99
III.4.2 Tests chimiques.....	100
III.4.2.1 Test de chaux Saturée	100
III.4.2.2 Test Frattini.....	101
III.4.2.3 Essai Chapelle modifié	102
III.4.3 Résultats des tests physiques par DRX et ATG.....	106
III.5 Conclusion	109
Chapitre IV : Matériaux, caractérisation et méthodes expérimentales.....	111
Introduction.....	113
IV.1 Matériaux utilisés.....	114
IV.1.1 Matériaux aluminosilicates « précurseurs ».....	114
IV.1.1.1 Le métakaolin de Tamazert MKT2.....	114
IV.1.1.2 Le laitier granulé de haut fourneau L	114
IV.1.2 Activateurs « solutions alcalines ».....	115
IV.1.2.1 Solution Silicate de Sodium $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$	115
IV.1.2.2 L'Hydroxyde de Sodium NaOH Solide.....	116
IV.1.3 Sable normalisé -CEN EN 196-1-.....	116
IV.2 Caractérisation des matériaux aluminosilicates MKT2 et L.....	116
IV.2.1 L'analyse chimique par FRX de MKT2 et L.....	116
IV.2.2 L'analyse minéralogique par DRX de MKT2 et L	117
IV.2.3 Distribution granulométrique par laser de MKT2 et L	117

IV.3	Formulation des liants géopolymères	118
IV.3.1	Formulation des pâtes géopolymères	118
IV.3.2	Mode de durcissement des pâtes géopolymères	120
IV.3.3	Conception du plan factoriel des expériences Rc	121
IV.3.4	Formulation des mortiers géopolymères	121
IV.4	Méthodes expérimentales	122
IV.4.1	Etude des propriétés des pâtes géopolymères	122
IV.4.1.1	Propriétés des pâtes géopolymères à l'état frais	122
IV.4.1.2	Propriétés des pâtes géopolymères à l'état durci	124
IV.4.2	Etude des propriétés des mortiers géopolymères	125
IV.4.2.1	La masse volumique	125
IV.4.2.2	Propriétés des mortiers géopolymères à l'état durci	126
IV.5	Conclusion	128
Chapitre V Résultats et discussion, optimisation de formulation de liant géopolymère MKT2/L...		129
Introduction		130
V.1	Première partie : Etude des propriétés des pâtes géopolymères MKT2/L	130
V.1.1	Propriétés des pâtes géopolymères MKT2/L à l'état frais	130
V.1.1.1	Temps de prise des pâtes géopolymères	130
V.1.1.2	Stabilité des pâtes géopolymères	132
V.1.2	Propriétés des pâtes géopolymères MKT2/L à l'état durci	133
V.1.2.1	Résistance à la compression des pâtes géopolymères	133
V.1.2.2	Etude microstructurale des pâtes géopolymères par (MEB/EDX)	136
V.1.2.3	Efficacité du traitement thermique	141
V.2	Deuxième partie : Modélisation par conception du plan factoriel	143
V.2.1	Modèle plan factoriel complet	143
V.2.2	L'effet principal de chaque facteur sur Rc	145
V.2.3	L'effet d'interaction des facteurs sur Rc	146
V.2.4	Surface de réponse de la Rc en fonction de T°E et TC	147
V.2.5	Surface de réponse de la Rc en fonction de RM et DS	149
V.2.6	Validation du modèle factoriel complet	150
V.3	Troisième partie : Etude des propriétés des mortiers géopolymères MKT2/L	151
V.3.1	Propriétés des mortiers géopolymères MKT2/L à l'état frais	151
V.3.1.1	La masse volumique des mortiers	151
V.3.2	Propriétés des mortiers géopolymères MKT2/L à l'état durci	152
V.3.2.1	La masse volumique des mortiers géopolymères	152
V.3.2.2	Performances mécaniques Rf et Rc des mortiers géopolymères	153
V.3.2.3	L'absorption par immersion des mortiers géopolymères	154
V.3.2.4	L'absorption capillaire des mortiers géopolymères	155
V.4	Conclusion	156
Conclusion générale et perspectives		157
References bibliographiques		161
Annexes		180

Liste des figures

Figure I-1 : Schéma de fabrication du ciment [6]	24
Figure I-2 : Nomenclature du géopolymère selon le rapport Si/Al [20].....	30
Figure I-3 : Réaction d'hydratation et de polycondensation du ciment Portland et du géopolymère respectivement [Chimie du ciment Portland vs chimie du ciment géopolymère].	31
Figure I-4 : Principales étapes de la géopolymérisation selon Duxson et al [98].....	32
Figure I-5 : Utilisation des matières premières aluminosilicates dans des travaux récents [33],[38]	33
Figure I-6 : Images MEB du métakaolin [44].....	34
Figure I-7 : Image MEB des particules de laitier de haut fourneau.[45]	35
Figure I-8 : Image MEB des particules des C V [50].	37
Figure I-9 : L'effet des rapports R_2O/Al_2O_3 , SiO_2/Al_2O_3 , Na_2O/K_2O et H_2O/R_2O sur la Rc des ciments géopolymères à base de MK (R représente le métal alcalin) [69].....	42
Figure I-10 : Comparaison entre la perméabilité des bétons géopolymères « GPC » et béton de ciment Portland « OPC » en fonction de la classe de Rc [78].	45
Figure I-11 : Utilisations des géopolymères selon le rapport Si/Al [16].	46
Figure I-12 : Premier immeuble en béton géopolymère à Lipetsk, Russie, 1994 [87].....	47
Figure I-13 : L'institut GCI (The Global Change Institute) à l'université du Queensland, Australie, 2013.[89].....	48
Figure I-14 : Parpaings fabriqués à base d'un béton géopolymère [91]	48
Figure I-15 : Comparaison entre les échantillons à base de béton Portland (à droite) et géopolymère (à gauche) [92].	49
Figure I-16 : Comparaison des émissions totales du carbone entre bétons Portland (OPC) sans et avec additifs minéraux (SCM) et les bétons alcali activés (AA) à base de laitier (GGBFS), des cendres volantes (FA) ou de métakaolin (MK), pour la même classe de résistance mécanique [97].	51
Figure II-1 : Schéma (a) d'un tétraèdre de silicium, et (b) d'une couche tétraédrique [106].	54
Figure II-2 : Schéma (a) d'un octaèdre d'aluminium et (b) d'une couche octaédrique [106].	54
Figure II-3 : Schéma des modèles structuraux des différents phyllosilicates [108].	55
Figure II-4 : Exemple d'une courbe d'ATD du Kaolin [116].....	57
Figure II-5 : Exemple de cycle thermique de calcination de kaolin.	60
Figure II-6 : ATG et ATD de la kaolinite [132].	62
Figure II-7 : Fuseaux granulométrique des MK, FS et ciments [134]	62
Figure II-8 : Diffracto-grammes de rayons X de différents métakaolins[116].....	63
Figure II-9 : Phase amorphe de MK, de la surface halo central [133].....	64
Figure II-10 : ATD d'une pâte durcie contenant 20 % de métakaolin en substitution du ciment à 1, 28 et 109 jours, d'après Sha et al [140].....	65
Figure II-11 : Diagramme de Kiel système $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ [146].....	69
Figure II-12 : Calorimétrie isotherme des géopolymères à base de métakaolin et un mélange de NaOH et de silicate de sodium [177]	74
Figure II-13 : Effet de l'humidité relative sur l'évolution du retrait des liants géopolymères et Portland [185].	76
Figure II-14 : Effet du rapport liquide/Solide sur la perméabilité des liants géopolymères [188]. ...	78

Figure II-15 : Effet de mode de durcissement sur la Rc des géopolymères à base du MK [193].....	79
Figure III-1 : Protocol expérimental pour l'élaboration d'un MKT à partir de KT.....	83
Figure III-2 : a) Prélèvement Echantillon KT1 b) Prélèvement Echantillon KT2.....	85
Figure III-3 : Fuseau granulométrique de sable normalisé.....	86
Figure III-4 : Spectres DRX Pour KT1 et KT2 Bruts.....	88
Figure III-5 : Courbes ATD Pour KT1 et KT2 Bruts.....	90
Figure III-6 : Courbes ATG Pour KT1 et KT2 Bruts.....	90
Figure III-7 : KT1 Brut -KT2 Brut -Broyeur à boulet -KT1 et KT2 Broyé -Appareil de Blaine.....	90
Figure III-8 : Distribution granulométrique par laser pour KT1 et KT2.....	91
Figure III-9 : a) Cycle thermique b) 02 Fours Type Nabertherm pour calcination des kaolins.....	92
Figure III-10 : a) Confection et conservation des mortiers. b) Essais de résistance à la compression.....	93
Figure III-11 : Essai de chaux saturée, conservation dans l'étuve et titrage a 1, 3, 7 et 28j.....	94
Figure III-12 : Essai de Frattini, titrage pour la détermination [OH ⁻].....	96
Figure III-13 : Essai de Frattini, ajustement de PH et titrage pour la détermination [CaO].....	97
Figure III-14 : Essai Chapelle modifié : schéma de montage.....	97
Figure III-15 : Résultats de Rc à 28 jours.....	99
Figure III-16 : Résultats de test de chaux saturée pour KT1.....	100
Figure III-17 : Résultats de test de chaux saturée pour KT2.....	101
Figure III-18 : Résultats d'essai Frattini KT1 à 8j.....	101
Figure III-19 : Résultats d'essai Frattini KT2 à 8j.....	102
Figure III-20 : Résultats du Test Chapelle modifié.....	102
Figure III-21 : Spectres d'analyse DRX des pâtes à 28 j KT1.....	106
Figure III-22 : Spectres d'analyse DRX des pâtes à 28 j KT2.....	107
Figure III-23 : Courbes ATG des pâtes a 28 j KT1.....	108
Figure III-24 : Courbes ATG des pâtes a 28 j KT1.....	108
Figure IV-1 : Démarche expérimentale pour l'étude des matériaux géopolymères étuvés.....	112
Figure IV-2 : Métakaolin MKT2 élaboré à partir de KT2.....	114
Figure IV-3 : Broyage de laitier L.....	115
Figure IV-4 : Solution de Silicate de Sodium SiO ₂ /Na ₂ O.....	115
Figure IV-5 : NaOH Solide.....	116
Figure IV-6 : Spectres DRX du métakaolin MKT2 et du laitier granulé de haut fourneau L.....	117
Figure IV-7 : Distribution granulométrique par laser pour Métakaolin et Laitier L.....	118
Figure IV-8 : Moule et étuve utilisés dans l'étude des pâtes géopolymères.....	119
Figure IV-9 : Préparation et étuvage des mortiers géopolymères.....	122
Figure IV-10 : Détermination du temps prise à l'aide de l'appareil Vicat.....	123
Figure IV-11 : Détermination de la stabilité par l'essai Le Chatelier ou essai d'expansion EN 196-3 [262].....	123
Figure IV-12 : Essais de compression sur les pâtes géopolymères.....	124
Figure IV-13 : Appareil pour MEB Type TESCAN VEGA3.....	125
Figure IV-14 : Mesure de la masse volumique à l'état frais des mortiers géopolymères.....	125
Figure IV-15 : Essais de flexion et de compression sur mortiers géopolymères.....	126
Figure IV-16 : Essai d'absorption d'eau par immersion totale.....	127

Figure IV-17 : Essai d'absorption capillaire.....	128
Figure V-1 : Temps de début et de fin de prise des pâtes géopolymères.....	130
Figure V-2 : Effet de : proportion MKT2/L, T°E et TC sur la Rc des pâtes géopolymères activées par différents activateurs.....	134
Figure V-3 : MEB/EDX : Influence de la teneur en L sur la microstructure des différentes PG ayant les mêmes T°E, TC, RM et D.	138
Figure V-4 : MEB : Influence de type d'activateur sur la matrice des PG 80/20, ayant les mêmes T°E, TC.....	139
Figure V-5 : MEB : Effet de température d'étuve T°E sur la PG : 80/20: SS 1,5(1,4) TC : 48h.....	140
Figure V-6 : MEB : Effet de temps de cure TC sur la PG : 80/20 : SS 1,5(1,4) T°E : 100°C.....	141
Figure V-7 : Rc Expérimentale/ Rc Prév.	145
Figure V-8 : L'effet de chaque facteur sur la Rc	146
Figure V-9 : Interaction des facteurs et son influence sur la Rc	147
Figure V-10 : Influence de deux paramètres T°E et TC sur la Rc.....	148
Figure V-11 : Influence de deux paramètres : RM et DS sur la Rc	149
Figure V-12 : La masse volumique des mortiers géopolymères à l'état frais.....	152
Figure V-13 : La masse volumique des mortiers géopolymères à l'état durci.	152
Figure V-14 : Résistances à la traction par flexion des mortiers géopolymères.....	153
Figure V-15 : Résistances à la compression des mortiers géopolymères.	153
Figure V-16 : Absorption par immersion des mortiers géopolymères.....	155
Figure V-17 : Absorption capillaire des mortiers géopolymères.....	155
Figure A-1 : Bulletin d'analyse pour solution Silicate de Sodium.....	181

Liste des tableaux

Tableau I.I-1 : Les classes de ciment selon la norme NF 197 – 1.[7].....	26
Tableau II-1 : Les cycles thermiques de calcination du kaolin dans la littérature.....	60
Tableau II-2 : Réactivité pouzzolanique de différentes Pouzzolanes [139].....	65
Tableau II-3 : Production du laitier par le haut fourneau d’EL HADJAR.....	68
Tableau II-4 : Composition chimique (W% en poids) des laitiers granulés de haut fourneau [146],[147],[148].....	69
Tableau II-5 : Composition chimique du L et du MK dans la littérature des liants géopolymères...	73
Tableau II-6 : Temps de prise des liants géopolymères à base de MK et L [166].....	76
Tableau II-7 : Résistance à la compression pour diverses pâtes et mortiers géopolymères	77
Tableau III-1 : Compositions chimiques par FRX (en % massique) et caractéristiques physiques des matériaux.....	87
Tableau III-2 : Compositions minéralogiques (en % massique) des kaolins utilisés.....	87
Tableau III-3 : Programme de traitement thermique.	92
Tableau III-4 : Les résultats rapportés sur l'évaluation de la réactivité pouzzolanique du MK à l'aide des tests chimiques et d'indice d'activité de résistance à la compression à 28j « IA de RC a 28j ».	104
Tableau III-5 : Comparaison entre les paramètres des trois tests chimiques d'activité pouzzolanique.	105
Tableau III-6 : Évaluation de la teneur en CH des pâtes après 28 jours d'hydratation, à l'aide de courbes ATG.....	109
Tableau IV-1 : Compositions chimiques par FRX (en % massique) et propriétés physiques de MKT2 et L.	115
Tableau IV-2 : Préparation solutions alcalines	119
Tableau IV-3 : Formulation des pâtes géopolymères.	120
Tableau IV-4 : Paramètres et niveaux utilisés dans le plan factoriel complet 2 ⁴	121
Tableau IV-5 : Formulation des mortiers géopolymères.	122
Tableau V-1 : Résultats de la stabilité par l'essai le Chatelier	132
Tableau V-2 : Comparaison entre Rc PG de thermo-durcissement et Rc à 180j PG de cure normale à 20°C :	142
Tableau V-3 : Validation du modèle factoriel complet de 80%MKT2/20%L.....	150
Annexes.....	180
Tableau A.1 : Temps de prise et résistance à la compression des pâtes géopolymères.	181
Tableau A.2 : La masse volumique des mortiers géopolymères à l'état frais et à l'état durcis.	181
Tableau A.3 : Résultats des Rf des mortiers géopolymères étuvé à 100 °C, pendant 48h.....	182
Tableau A.4 : Résultats des Rc des mortiers géopolymères étuvé à 100 °C, pendant 48h et après 180j à T° Ambiante de laboratoire 20°C des mortiers étuvés.....	182
Tableau A.5 : Résultats des Rc des mortiers géopolymères de cure normale T° Ambiante de laboratoire 20°C à 28j et après 180j	182
Tableau A.6 : Résultats d'essais d'absorption par immersion des mortiers géopolymères.....	182

Liste des nomenclatures

CEM I : Ciment Portland CEM I/42,5.

KT1 : Kaolin de Tamazert type 1.

KT2 : Kaolin de Tamazert type 2.

TTh : Traitement thermique.

Kt x.y.z : Kaolin de Tamazert type x calciné à une température y en °C, pendant z en h.

L : Laitier de haut fourneau granulé « provient d'El-Hadjar ».

MKT2 : Métakaolin élaborer à partir du kaolin de Tamazert 2.

SS : Solution alcaline de silicate de sodium ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$).

N : **NaOH**, Hydroxyde de sodium.

RM : Rapport Molaire.

DS : Densité de la Solution alcaline.

T°E : Température de l'étuve en °C.

TC : Temps de cure en heurs.

PG (MKT2%/L% : N(14)) : Pâte géopolymère de précurseur MKT2/L en % massique et de solution alcaline NaOH de 14 mol.

PG (MKT2%/L% : SS n (d)) : Pâte géopolymère de précurseur MKT2/L en % massique et de solution alcaline silicate de sodium de $\text{RM}=\text{n}$ et de $\text{DS}=\text{d}$ en (g/cm^3).

Rc : Résistance à la compression.

MG (MKT2%/L% : SS n (d)) : Mortier géopolymère de précurseur MKT2/L en % massique et de solution alcaline silicate de sodium de $\text{RM}=\text{n}$ et de $\text{DS}=\text{d}$.

Immersion : Immersion totale dans l'eau.

A : Coefficient d'absorption en (%)

MEB : Microscope à balayage électronique.

EDX : Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie .

Liste des termes chimiques

Géopolymérisation : ensemble des réactions chimiques qui s'effectuent durant le durcissement de la pâte géopolymère.

Polycondensation : mécanisme chimique conduit à la formation des polymères à chaîne longue à partir des petites molécules (monomères).

Alumine (oxyde d'aluminium) : un composé chimique de formule Al_2O_3 .

Silice (Dioxyde de silicium) : un composé chimique de formule SiO_2 .

Solution alcaline : un mélange de solides basiques dissous dans de l'eau. Elle est utilisée pour l'activation des matières premières aluminosilicates.

C-S-H : Silicate de Calcium Hydraté.

N-A-S-H et C-A-S-H : gels formés durant la géopolymérisation (Aluminosilicate de sodium hydrate et silicate de calcium- aluminium hydraté)

MOH : formule chimique générale dont les symboles de l'oxygène O et de l'hydrogène H sont conservés tandis que « M : monovalent » représente un élément chimique alcalin tels que le sodium Na et le potassium K.

Introduction générale

Problématique de l'étude

Le béton aujourd'hui est le deuxième matériau le plus consommé au monde après l'eau, constitué d'une matrice cimentaire à base du clinker dont la préparation demande une consommation considérable d'énergie (3500 MJ/t): calcination à une température qui dépasse 1200 C° et par suite la génération d'immenses émissions de CO₂ à effet de serre (la fabrication d'une tonne de ciment génère environ une tonne de CO₂).

En 2015 la production mondiale de ciment dépasse 4,60 milliards de tonnes (croissance moyenne annuelle de 6,9 % depuis 2010 avec production de 3,3 milliards de tonnes) [1].

Selon la convention des Nations Unies sur les changements climatiques [2], l'industrie du ciment représente 5 à 6% des émissions mondiales de gaz à effet de serre. Des actions-des Nations Unies-sont indispensables pour contribuer à la réalisation de l'objectif principal de l'Accord de Paris de 2015 qui est de maintenir l'augmentation de la température mondiale bien en dessous de 2°C et aussi près que possible de 1,5°C.

La production du ciment augmente considérablement en Algérie grâce aux activités de construction, les prévisions pour l'année 2020 tablent sur une capacité de production nationale de 40,6 millions de tonnes, répartie respectivement entre le Groupe public Industriel des Ciments d'Algérie (GICA, 20 millions de tonnes), Lafarge Holcim Algérie (11,1 millions de tonnes) et le reste sont des opérateurs privés (9,5 millions de tonnes). Rapport Économique Algérie Août 2019 - Juillet 2020 [3], ce qu'il augmente la consommation de l'énergie de gaz et engendre des émissions de CO₂ à effet de serre.

Pour pallier ces inconvénients, un nouveau ciment, dit ciment géopolymère, à faible impact environnemental, et moins coûteux en énergie, a été proposé dans le but de remplacer partiellement, ou entièrement les ciments Portland conventionnels.

Les ciments géopolymères sont des liants obtenus par l'activation d'une matière première aluminosilicate « Kaolin –Métakaolin-, Laitier, cendre volante... » avec une solution alcaline« NaOH , Silicate de Sodium SiO₂/Na₂O, ...etc. » donnant naissance à un véritable liant résistant et durable . Des travaux de recherche antérieurs ont montré que les liants géopolymères possèdent des propriétés mécaniques comparables, voire meilleures, à celles des liants Portland conventionnels ainsi qu'une bonne résistance à haute température et aux attaques chimiques. Néanmoins, les propriétés à l'état frais telles que l'ouvrabilité et le temps de prise aussi bien que les propriétés physiques à l'état durci n'ont pas été profondément étudiées.

Les géopolymères ont l'avantage d'être formulés à partir d'une large gamme de minéraux aluminosilicatés, comme le kaolin « métakaolin », les laitiers des hauts fourneaux et les cendres volantes. Les minéraux argileux sont aujourd'hui largement utilisés à travers le monde pour diverses applications industrielles en raison de leurs propriétés physico-chimiques spécifiques telles que leur surface spécifique, leur capacité d'échange et d'absorption ionique.

Au cours de la dernière décennie, des compositions des liants géopolymères ont été proposées dans la littérature en utilisant souvent un seul type de matières premières telles que le laitier, le métakaolin ou les cendres volantes. Les aluminosilicates alcalins communément appelés géopolymères par Joseph Davidovits, sont des "gels" d'aluminosilicates amorphes, très denses obtenus par attaque d'une solution alcaline sur un minerai contenant de l'alumine et éventuellement de la silice [4], [5].

Dans les pays développés les gisements de kaolin sont utilisés pour commercialiser un Métakaolin dont les usages sont multiples, en revanche en Algérie le kaolin est principalement utilisé dans l'industrie des papiers ou des céramiques traditionnelles.

Jusqu'à présent un métakaolin Algérien n'est pas encore commercialisé pour être utilisé dans le domaine de matériaux de construction soit dans la formulation des liants géopolymères ou comme éco-ciment.

Notre thème de recherche s'inscrit dans ce contexte en visant l'élaboration d'un métakaolin actif à partir du kaolin de Tamazert d'El milia , wilaya de Jijel, et par suite la confection des matrices géopolymères renfermant ce métakaolin avec l'incorporation du laitier du haut fourneau provenant de l'usine sidérurgique d'El-Hadjar/ Annaba.

Le traitement thermique est un moyen efficace pour accélérer le processus de géopolymérisation. Il est largement accepté que la température de cure et de la durée d'application améliore considérablement la résistance à la compression des liants géopolymères. L'effet du traitement thermique est beaucoup plus significatif durant les premières heures de prise, ce qui permet de préfabriquer des éléments géopolymères destinés à la construction.

Objectifs de l'étude

L'objectif global ciblé est alors de résoudre un problème environnemental par la conception des liants alternatifs aux ciments portlands « les géopolymères » en valorisant le kaolin local, et le laitier provenant comme déchet du haut fourneau de la fonderie d'El-Hadjar.

Les objectifs spécifiques, pour atteindre l'objectif global sont :

- 1- Elaborer un métakaolin à partir du kaolin de Tamazert d'El milia , wilaya de Jijel.
- 2- Caractériser et étudier les géopolymères à l'état frais et à l'état durci : pâte et mortier afin d'élaborer un liant géopolymère binaire à base de :Métakaolin / Laitier, MKT/L par :
- 3- L'optimisation de la teneur en Métakaolin et en laitier.

4- L'optimisation de rapport molaire et de la concentration de solution alcaline.

5- L'optimisation des paramètres d'étuvage (température et durée d'étuve).

Pour atteindre ces objectifs, notre recherche s'articulera autour de trois grandes parties :

La première partie : est composée de deux chapitres (Chapitres I et II) qui englobe une étude bibliographique sur les géopolymères:

Le premier chapitre est une synthèse bibliographique des études antérieures menées sur les matériaux géopolymères, dont le but est de faire un état de connaissances concernant ces matériaux, tout d'abord en commence par une brève description du ciment, sa fabrication, les ajouts cimentaires et leur impact environnemental, en suite en vise les matériaux géopolymères, premièrement un historique avec une définition des géopolymères, leurs caractéristiques et le mécanisme de leur formation, ainsi que les facteurs influençant leurs propriétés . Ensuite, les propriétés des bétons géopolymères aux états frais et durci sont abordées. Les derniers résultats publiés dans la littérature et les axes sur lesquels nous devons nous concentrer durant cette thèse sont discutés. Le chapitre se termine par le domaine d'utilisation et d'application des matériaux géopolymères, et leurs avantages et inconvénients, en fin un bilan global est présenté.

Le deuxième chapitre présente une synthèse bibliographique sur les argiles notamment le kaolin K et leur comportement ou transformation au cours du traitement thermique, suivie par une recherche bibliographique sur les liants géopolymères à base de mélange binaire Métakaolin / Laitier MK/L en détaillant : la fabrication, les caractéristiques et les propriétés de ces mélanges.

La deuxième partie : est la partie expérimentale constituée de trois chapitres :

-**Le troisième chapitre** traite l'élaboration du métakaolin et l'évaluation de son activité pouzzolanique, en optimisant le traitement thermique de deux variantes de kaolins KT1 et KT2 afin d'obtenir un métakaolin présentant une pouzzolanité maximale servant à l'élaboration des liants géopolymères.

-**Le quatrième chapitre** est dédié à la :

- Caractérisation des matériaux utilisés.
- Formulation des pâtes géopolymères, en variant les paramètres de compositions : matrice cimentaire (rapport métakaolin et laitier MK/L) , Type d'activateur alcalin « NaOH et SS » de différentes « RM , DS » et le mode de cure « temps et température de l'étuve » .
- Présentation du plan d'expérience utilisé pour optimiser la pâte, en précisant les facteurs influents ainsi que leurs niveaux de variation .

- Formulation des mortiers géopolymères avec deux rapports Solution/Précurseurs S/Pr différentes.
- Présentation des procédures expérimentales à l'état frais et durci sur la pâte et le mortier géopolymères.

-Le **cinquième chapitre** regroupe les résultats expérimentaux concernant l'étude des propriétés physiques et mécaniques des pâtes et mortiers géopolymère à base de MKT/L, la modélisation et la validation du plan d'expérience, et la caractérisation des mortiers géopolymères, ainsi que leurs interprétations.

-Le mémoire s'achève par une conclusion générale synthétisant les principaux résultats obtenus et quelques perspectives envisagées pour la continuité du présent travail.

Partie I : Revue littérature.

(Théorique) Deux chapitres : I & II.

**Chapitre I : Les géopolymères, ciments
alternatifs.**

Introduction

Le béton est le matériau le plus utilisé pour la réalisation et l'entretien des ouvrages en génie civil. Généralement, le liant employé dans sa formulation est un ciment Portland dont la fabrication entraîne des problèmes environnementaux majeurs. En effet, lors de la production du ciment Portland, environ 0,95 tonne de gaz à effet de serre et des fumées toxiques est rejetée dans l'atmosphère. De plus, la consommation énergétique pendant le processus de la clinkérisation est considérable (3500 MJ/t).

Pour pallier ces inconvénients, un nouveau ciment, dit ciment géopolymère, à faible impact environnemental, et moins couteux en énergie, a été proposé dans le but de remplacer partiellement, ou entièrement les ciments Portland conventionnels. Les ciments géopolymères sont des liants obtenus par l'activation d'une matière première aluminosilicate avec une solution alcaline.

Le but de cette synthèse bibliographique est de faire un état de connaissances concernant les matériaux géopolymères, tout d'abord la première partie sera consacrée à une brève description sur le ciment, sa fabrication, les ajouts cimentaires et leur impact environnemental, la deuxième partie vise les matériaux géopolymères, premièrement un historique avec une définition sur les géopolymères, leur formulation, leurs caractéristiques et sa mécanisme de formation, ainsi les facteur influençant sur les caractéristiques des géopolymères sont discuter. Ensuite, les propriétés des bétons géopolymères aux états frais et durci sont abordées. Les derniers résultats publiés dans la littérature et les axes sur lesquels nous devons nous concentrer durant cette thèse sont discutés. Le chapitre se termine par le domaine d'utilisation et d'application des matériaux géopolymères, tout en mettant en évidence leurs avantages et inconvénients, en fin un bilan global est présenté dans le but de discuter les principales conclusions tirées de cette étude bibliographique.

I.1 Le ciment

Le ciment est un liant hydraulique artificiel qui permet de coller les grains de sable et les granulats utilisés dans la fabrication des mortiers et des bétons. La réaction chimique entre la poudre de ciment et l'eau produit un minéral artificiel insoluble. Plus les grains de ciment sont fins, plus cette réaction s'opère rapidement. Le durcissement a lieu aussi bien à l'air que sous l'eau. Historiquement, les Chinois, les Égyptiens, les Mayas construisaient avec des mortiers à base d'une chaux obtenue par cuisson de roches calcaires, suivie d'une extinction à l'eau. Quant à eux, les Romains, fabriquaient des liants hydrauliques ; ils y ajoutaient de la tuile broyée, ce qui a amélioré la prise et le durcissement pour préparer leur "Opus Camentium".

I.1.1 Le processus de fabrication de ciment

Le ciment est une poudre de synthèse obtenue par combinaison de 95% de clinker et 5% de gypse (CaSO_4). Le clinker est un mélange de calcaire CaCO_3 ($\approx 80\%$) et d'argile ($\approx 20\%$) ayant subi une cuisson à 1450°C au sein d'un long four métallique isolé par des briques réfractaires.

La fabrication du ciment en voie « sèche » (plus courante) est résumée en figure I.1. Les matières premières sont extraites des carrières et sont concassées puis intimement mélangées par broyage permettant d'obtenir le « cru ».

Ce mélange peut être modifié par addition de plusieurs constituants de manière à corriger les éventuelles fluctuations de la composition finale (**étape A**). Ainsi de faibles proportions de bauxite ou de laitier de hauts fourneaux peuvent pallier le manque d'alumine ou d'oxyde de fer dans le ciment.

Une étape de pré homogénéisation permet d'atteindre un dosage parfait de tous les constituants. Le mélange est ensuite finement broyé et séché (**étape B**) afin de passer à la cuisson (**étape C**).

Les fours de cimenterie se composent de quatre parties :

- Système de préchauffage du cru.
- Zone amont du four permettant la décarbonatation.
- Zone avale du four permettant la réaction de clinkérisation.
- Un refroidisseur.

Le système de préchauffage et de pré-calcination est assuré par un échangeur à cyclone. Dans la partie supérieure, le cru est déversé et progresse jusqu'à l'entrée du four. La température des gaz provenant du four et parcourant les cyclones permet d'entamer une décarbonatation partielle du cru.

Le four rotatif permet d'effectuer la réaction de clinkérisation au cœur de la fabrication du ciment. Il s'agit d'un tube cylindrique de 50 à 90 mètres de long pour un diamètre allant de 3 à 6 mètres. La matière progresse grâce à l'inclinaison et à la rotation du four (1 à 3 tours/minute). En sortie des cyclones, la matière arrive en amont du four. Cette zone permet de porter les matières premières jusqu'à environ $800\text{-}900^\circ\text{C}$, achevant ainsi la décarbonatation du calcaire. La matière progresse alors jusqu'à la zone de clinkérisation correspondant à une température d'environ 1450°C .

A cette température les réactions entre la chaux CaO et les oxydes SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 forment des silicates, aluminates et alumino-ferrites de calcium constituant le clinker.

A la fin de la cuisson en aval du four, le clinker obtenu sort à une température comprise entre 1200 et 1450°C et tombe dans le refroidisseur. Ce refroidissement à l'air du clinker fige les phases formées à hautes températures (silicates et aluminates de calcium).

Le clinker obtenu se présente sous forme de granules qui après broyage avec **5%** de gypse et d'autres constituants en plus petite quantité, permettent d'obtenir le ciment (**étape D**).

Le produit fini est ensuite acheminé vers des silos de stockage. Il quitte l'usine en sac ou en vrac transporté dans des camions citerne par train ou bateau (**étape E**).[6]

Les principaux composés du ciment portland sont :

- Les silicates tricalciques (alite) : $3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ [C₃S]
- Les silicates bis calciques (belite) : $2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ [C₂S]
- Les aluminates tricalciques : $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ [C₂A]
- Les alumino ferrites tétra calciques : $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ [C₂AF]
- Autres : (sulfates, alcalins, impuretés, . . .).

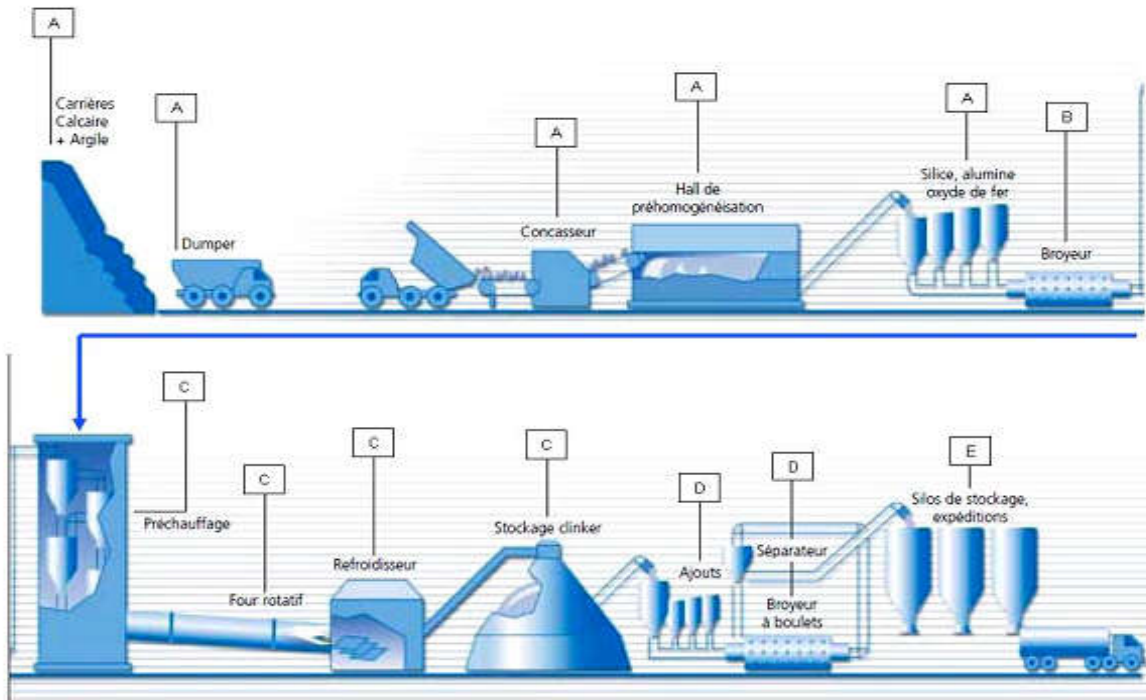


Figure I-1 : Schéma de fabrication du ciment [6]

I.1.2 Obtention du ciment

Après refroidissement, le clinker est stocké dans des silos où l'addition du gypse sera effectuée à un taux de 3 à 5%, cette addition a pour but d'éviter la fausse prise. Pour obtenir un ciment composé, on procède éventuellement à l'addition des ajouts cimentaires (Laitier, pouzzolane, calcaire,...). L'ensemble sera soumis à l'opération de broyage qui s'effectue dans des broyeurs de gros cylindres, chargés de boulets d'acier et mis en rotation. On obtient alors le ciment Portland.

I.1.3 Les ajouts cimentaires

L'utilisation des additifs cimentaires se diffère selon la nature de l'ajout, le type de ciment voulu et les performances visées pour ce dernier. Les ajouts peuvent être inertes ou actifs, à leur tour, les ajouts actifs peuvent être hydrauliques ou pouzzolaniques. La norme NF 197-1 [7] donne la classification de ces ajouts et des ciments résultants ainsi que les plages de substitution permises (Tableau. I-1).

I.1.3.1 Le laitier des hauts fourneaux (S)

Les silicates de calcium et de magnésium vitrifiés sont obtenus par refroidissement rapide du laitier fondu provenant de la fusion de minerai de fer dans un Haut Fourneau. Le rapport massique $(CaO + MgO)/(SiO_2)$ doit être supérieur à 1.

I.1.3.2 Les pouzzolanes (P, Q)

Les pouzzolanes sont des substances naturelles siliceuses ou alumino-siliceuses, ou une combinaison de celles-ci, elles peuvent être naturelles d'origine volcanique ou artificielle.

Les pouzzolanes ne durcissent pas par eux-mêmes lorsqu'elles sont mélangées avec de l'eau mais, lorsqu'elles sont finement broyées, elles réagissent à température ambiante, en présence d'eau, avec l'hydroxyde de calcium dissous, pour former des composés de silicates de calcium et d'aluminates de calcium générateur de résistances.

La teneur en SiO_2 réactif doit être au moins égale à 25% en masse.

I.1.3.2.1 Les pouzzolanes naturelles (P)

Les pouzzolanes naturelles sont en général des matériaux d'origine volcanique ou bien des roches sédimentaires ayant une composition chimique et minéralogique appropriée.

I.1.3.2.2 Les pouzzolanes artificielles (Q)

Les pouzzolanes naturelles calcinées sont des matériaux d'origine volcanique, des argiles, des schistes ou des roches sédimentaires, activés thermiquement. Le MK résulte après traitement thermique d'une argile kaolinitique, il fait l'objet de la norme NFP18-513[8], en tant qu'ajout, de pouzzolane artificielle.

Tableau I.I-1 : Les classes de ciment selon la norme NF 197 – 1.[7]

Principaux types	Notation des 27 produits (types de ciment courant)	Composition (pourcentage en masse) ^{a)}											Constituants secondaires		
		Constituants principaux													
		Clinker	Laitier de haut fourneau	Fumée de silice	Pouzzolanes		Cendres volantes		Schiste calciné	Calcaire					
K	S	D ^{b)}	Naturelle P	Naturelle calcinée Q	Siliceuse V	Calcaire W	T	L	LL						
CEM I	Ciment Portland	CEM I	95-100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5	
	Ciment Portland au laitier	CEM II/A-S	80-94	6-20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-S	65-79	21-35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
	Ciment Portland à la fumée de silice	CEM II/A-D	90-94	—	6-10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
	Ciment Portland à la pouzzolane	CEM II/A-P	80-94	—	—	6-20	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-P	65-79	—	—	21-35	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/A-Q	80-94	—	—	—	6-20	—	—	—	—	—	—	—	0-5
CEM II/B-Q		65-79	—	—	—	21-35	—	—	—	—	—	—	—	0-5	
CEM II	Ciment Portland aux cendres volantes	CEM II/A-V	80-94	—	—	—	—	6-20	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-V	65-79	—	—	—	—	21-35	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/A-W	80-94	—	—	—	—	—	6-20	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-W	65-79	—	—	—	—	—	21-35	—	—	—	—	—	0-5
	Ciment Portland au schiste calciné	CEM II/A-T	80-94	—	—	—	—	—	—	6-20	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-T	65-79	—	—	—	—	—	—	21-35	—	—	—	—	0-5
	Ciment Portland au calcaire	CEM II/A-L	80-94	—	—	—	—	—	—	—	—	6-20	—	—	0-5
		CEM II/B-L	65-79	—	—	—	—	—	—	—	—	21-35	—	—	0-5
		CEM II/A-LL	80-94	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6-20	—	0-5
		CEM II/B-LL	65-79	—	—	—	—	—	—	—	—	—	21-35	—	0-5
	Ciment Portland composé ^{c)}	CEM II/A-M	80-94	← 6-20 →										0-5	
		CEM II/B-M	65-79	← 21-35 →										0-5	
CEM III	Ciment de haut fourneau	CEM III/A	35-64	36-65	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM III/B	20-34	66-80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM III/C	5-19	81-95	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
CEM IV	Ciment pouzzolanique ^{c)}	CEM IV/A	65-89	—	← 11-35 →						—	—	—	0-5	
		CEM IV/B	45-64	—	← 36-55 →						—	—	—	0-5	
CEM V	Ciment composé ^{c)}	CEM V/A	40-64	18-30	—	← 18-30 →		—	—	—	—	—	—	0-5	
		CEM V/B	20-38	31-50	—	← 31-50 →		—	—	—	—	—	—	0-5	

I.1.3.3 CV Cendres Volantes (V, W)

Elles sont résultent par précipitation mécanique ou électro-statique de particules pulvérulentes récupérées dans les filtres des centrales thermiques qui brûlent du charbon.

I.1.3.3.1 Les cendres volantes siliceuses (V)

C'est est une poudre fine constituée de particules principalement sphériques ayant des propriétés pouzzolaniques. Elle est essentiellement constituée de silice réactive et d'alumine. La proportion d'oxyde de calcium réactif doit être inférieure à 10 % en masse.

I.1.3.3.2 Les cendres volantes calciques (W)

C'est une poudre fine ayant des propriétés hydrauliques et/ou pouzzolaniques. Elle est essentiellement constituée d'oxyde de calcium réactif, de silice réactive et d'alumine. La proportion d'oxyde de calcium réactif ne doit pas être inférieure à 10 % en masse. Les cendres volantes calciques peuvent contenir des taux élevés de chaux libre, ce qui provoque l'expansion des mortiers et bétons.

I.1.3.4 Schistes calcinés (T)

Ils sont des matériaux résultant du traitement thermique à plus de 800 °C de schistes(bitumineux) dans des fours spéciaux. En raison de la composition des matériaux naturels et du procédé de production, le schiste calciné contient des phases du clinker, principalement du silicate bicalcique et de l'aluminate monocalcique. Il contient également, outre de petites quantités de chaux libre et de sulfate de calcium, des quantités plus importantes d'oxydes réagissant de façon pouzzolanique, notamment SiO₂. En conséquence, le schiste calciné finement broyé présente, outre des propriétés pouzzolaniques, des propriétés fortement hydrauliques, comme le ciment Portland.

I.1.3.5 Calcaire

Sa teneur en CaCO₃ doit être supérieure ou égale à 75 %. On distingue :

- **LL** : Calcaire dont le TOC (Total Organics Carbon) est < 0,20 % en masse.
- **L** : Calcaire dont le TOC est < 0,50 % en masse.

L'objectif de cette distinction réside dans le fait qu'un béton confectionné avec un ciment contenant des proportions élevées en calcaire à haute teneur en TOC risque de ne pas assurer une haute résistance au gel-dégel.

I.1.3.6 Fumée de silice (D)

La fumée de silice provient de la réduction de quartz de grande pureté par du charbon dans des fours à arc électrique utilisés pour la production de silicium et d'alliages de ferro-silicium, elle est formée de particules sphériques contenant au moins 85 % en masse en silice amorphe.

I.1.4 L'industrie du ciment et son impact environnemental

En 2015, plus de 3,7 milliards de tonnes de ciment ont été produites dans plus de 150 pays, et certaines prévisions font état d'une production annuelle mondiale de 4 milliards de tonnes de ciment en 2020. Même si le ciment est un produit naturel, constitué principalement de calcaire et d'argile, sa production génère de nombreux impacts environnementaux, notamment : la consommation importante d'énergie et de matières premières, le rejet de poussières et de certains polluants et

l'émission importante de gaz à effets de serre, lors de la combustion des énergies fossiles et la décomposition du calcaire. Pour cette dernière, les émissions de CO₂, qui contribuent à l'effet de serre et au réchauffement climatique, causées par l'industrie du ciment génère à elle seule 5% du CO₂ occasionné par les activités humaines[9], sachant que la production d'un kg de ciment provoque l'émission de 0,83 kg de CO₂ [10]. Réduire les émissions de dioxyde de carbone passe désormais par la réduction des parties liées à la décarbonation des matières premières. La méthode la plus efficace semble être d'utiliser du ciment composite pour réduire le ratio clinker/ciment [11].

I.2 Les géopolymères

Les géopolymères apparaissent comme une alternative prometteuse aux matériaux cimentaires traditionnels, appelés géopolymères par Davidovits, se sont des "gels" d'aluminosilicates amorphes, très denses obtenus par attaque d'un minerai contenant de l'alumine et éventuellement de la silice (tels que le métakaolin et/ou laitier) par une solution alcaline de silicate [12].

Les géopolymères sont des matériaux présentant un grand nombre de propriétés, soient chimiques, mécaniques ou thermiques, celles-ci vont fortement dépendre des matières premières utilisées et de la composition initiale du mélange [5].

I.2.1 Historique

En raison des nombreux incendies survenus en France de 1970 à 1973, la gravité de l'incendie a été attribuée aux matériaux de décoration en polyester utilisés dans la plupart des cas [12], [13], la production sur site est donc devenue impérative pour les matériaux non combustibles. C'est dans ce contexte que Davidovits a concentrer son travail sur la conception des matériaux innovantes. Au cours de cette exploration, il a été remarqué que d'une part, les conditions de synthèse de certains matériaux plastiques organiques sont similaires, et d'autre part, les conditions de synthèse des minéraux feldspathiques réfractaires, ains zéolite sont similaires. Ces types de synthèse sont réalisés en milieu alcalin concentré, à pression normale et à des températures qui ne dépasses pas 150°C [12], [14].

Au cours de cette durée, le développement géochimique des liants et des polymères minéraux utilisant ces minéraux n'a pas été complètement étudié [15], [16] ; mais cela n'a pas empêché le développement des premiers géopolymères et leur utilisation dans la construction.

L'application dans le domaine des matériaux [13] se présente sous la forme de panneaux géopolymères réfractaires agglomérés : Un matériau composite et géopolymère recouvert d'une

matrice de copeaux de bois. Ce dernier est synthétisé à partir d'un mélange de : kaolinite, de quartz et d'une solution d'hydroxyde de sodium dans une plage de température de 130 à 200°C [14], [15].

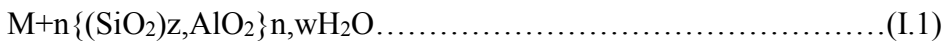
La stabilité thermique des matériaux géopolymères a incité le groupe de recherche Davidovits à se concentrer sur les domaines de l'aérospatiale ainsi les transformations des thermoplastiques [12].

En 1983, le premier ciment géopolymère est né, qui présente des caractéristiques mécaniques et une résistance aux acides intéressantes. La résistance à la compression de ce ciment est de 20 MPa, après un maintien à 20 °C pendant 4 heures [13], [16]. Ces matériaux sont actuellement considérés comme des substituts aux ciment Portland, plastiques et céramiques, de plus en plus des travaux de recherche sont menés partout dans le monde, en vue de les utiliser dans divers domaines [17], [18], [19].

I.2.2 Définition

Les géopolymères font partie de la famille des aluminosilicates résultant de la synthèse d'un silicate alcalin et d'oxydes pulvérulents d'aluminium et de silicium à une température inférieure à 100° C, ils peuvent être assimilés à des polymères minéraux qui présentent une bonne stabilité à la température, aux attaques acides et de bonnes propriétés mécaniques [20].

Les géopolymères sont de formule générale :



z : rapport molaire Si/Al

M⁺ : un cation monovalent

n : le degré de polymérisation

Les géopolymères sont caractérisés par une structure polymérique, succession de tétraèdres SiO₄ et AlO₄ (figure I.2).

La position de l'aluminium comme ion formateur du réseau provoque un déficit de charge qui est compensé par les ions M⁺ (Na⁺ ou K⁺) dont la présence est essentielle au maintien de la neutralité de la matrice.

Les géopolymères se différencient par le rapport molaire Si/Al. Ce rapport est à l'origine de leur nomenclature. La figure I.2 présente quelques exemples de composés de la famille des géopolymères :

Si/Al = 1 nommé le Poly-Sialate (PS)

Si/Al = 2 nommé le PolySialate-Siloxo (PSS)

Si/Al = 3 nommé le PolySialate-DiSiloxo (PSDS)

La valeur du rapport Si/ Al influence la structure des géopolymères et leurs propriétés physicochimiques .

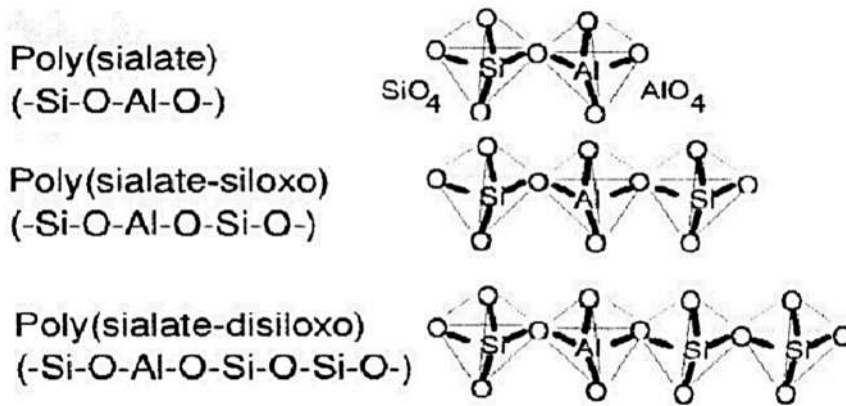


Figure I-2 : Nomenclature du géopolymère selon le rapport Si/Al [20]

I.2.3 Les ciments géopolymères

Sont des matériaux polymères inorganiques qui font prise et qui durcissent à température ambiante comme les ciments Portland conventionnels [21]. En revanche, ils possèdent des processus de durcissement et de prise, ainsi que des propriétés mécaniques et physico-chimiques différents vis-à-vis des ciments Portland [22].

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 (SiO_2) et de (Al_2O_3) [23].

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 » [24]. 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_3S en silicate de calcium hydraté (C-S-H) et hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$. 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.



Figure I-3 : Réaction d’hydratation et de polycondensation du ciment Portland et du géopolymère respectivement [Chimie du ciment Portland vs chimie du ciment géopolymère].

Pour former un gel en tant que principale phase liante, la teneur en calcium disponible des composants réactifs est généralement faible afin de permettre la formation d’une structure de réseau pseudo-zéolithique plutôt que des chaînes caractéristiques du silicate de calcium hydraté (C-S-H). La différence entre le gel CSH du ciment et le NASH ($\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$) des géopolymères est montrée dans la figure I.3.

1.2.4 Chimie des géopolymères et mécanisme de formation

Le mécanisme de la géopolymérisation n’est pas tout à fait appréhendé jusqu’à présent puisqu’il s’agit d’une réaction tellement rapide qu’elle est indétectable au moyen des analyses conventionnelles telles que la spectroscopie infrarouge ou RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) [25],[26]. De ce fait, un modèle chimique simplifié a été proposé pour décrire la transition du liant géopolymère d’un solide aluminosilicate à un gel aluminosilicate alcalin [98]. La figure I.4 montre les phases essentielles de la réaction. La transformation des matières premières aluminosilicates en matrice géopolymère peut être résumée en cinq phases :

-Dans un premier temps, la dissolution (1) de la source d’aluminosilicate par hydrolyse alcaline consomme une partie de l’eau du mélange et produit des aluminates et des silicates. Ces espèces passées en solution par dissolution sont ensuite incorporées à la phase aqueuse, qui contient normalement le silicium déjà présent dans la solution d’activation. Un mélange complexe de silicates, d’aluminates et d’aluminosilicates est alors formé, dont l’équilibre de spéciation a été déjà largement étudié (2) [98].

-La solution étant particulièrement concentrée, il en résulte la formation d’un gel constitué d’un large réseau d’oligomères condensées (3). Le temps nécessaire pour atteindre la sursaturation dépend fortement des matières premières, de la composition et des conditions de synthèse.

-Après la formation du gel, le système poursuit sa cinétique de réaction par un réarrangement et par une réorganisation (4), augmentant la connectivité du réseau du gel et formant un réseau tridimensionnel d'aluminosilicates.

Durant les étapes (4 et 5), l'eau consommée par la dissolution est en partie éliminée du matériau. Cependant, une partie reste bloquée dans les pores formant un matériau biphasique, où le liant et l'eau forment les deux composants. Ce processus de réorganisation structurale détermine la microstructure et la distribution des pores dans le matériau. Cet arrangement, qui continue avec le temps et qui est très sensible à la variation des conditions de cure, notamment la température, finit par la formation d'une matrice géopolymère amorphe à la diffraction des rayons X (DRX). La phase amorphe est attribuée souvent au gel C(N)-A-S-H.

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 alcalin [4],[27]

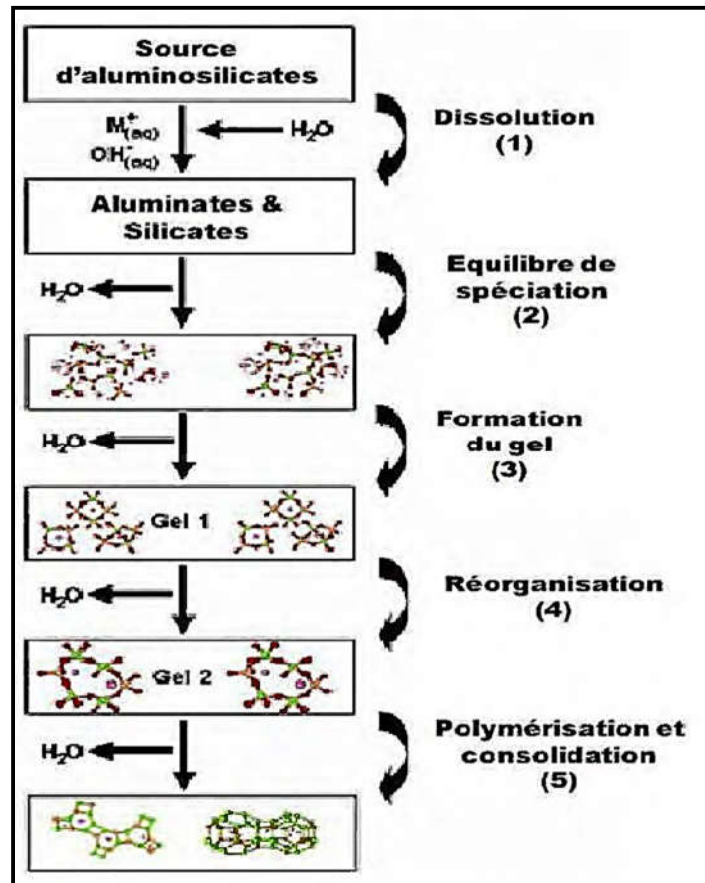


Figure I-4 : Principales étapes de la géopolymérisation selon Duxson et al [98]

I.2.5 Matières premières employées pour l'élaboration des géopolymères

La synthèse d'une matrice géopolymère nécessite deux constituants fondamentaux : la matière première aluminosilicate et la solution d'activation alcaline. Depuis l'invention des matériaux alcali

activés, les recherches sur les précurseurs aluminosilicates ainsi que sur les solutions d'activation sont considérablement développées en particulier durant les deux dernières décennies où plusieurs combinaisons des matières premières et des activateurs alcalins ont été proposées en se basant généralement sur leur disponibilité et sur leur performance [32],[33].

I.2.5.1 Types de matières premières alumino-silicates

La kaolinite et la métakaolinite sont les premiers matériaux utilisés comme sources d'alumino-silicate pour la synthèse de géopolymères [13]. Xu et al [27] ont montré qu'en plus de kaolin ou de métakaolin, il existe un grand nombre de matériaux alumino-silicatés naturels qui peuvent être utilisés pour synthétiser des matériaux géopolymères. On peut citer : le pyroxène, la sodalite, le pyroxène, l'andalousite, l'illite et l'anorthite [30], [31], [34]. En plus de ces minéraux, de nombreux autres matériaux riches en (SiO_2) et (Al_2O_3) peuvent également être utilisés pour formuler des matériaux géopolymères (pâte, mortier ou béton), tels que les scories volcaniques, les CV, les pouzzolanes et les L [35], [36], [37].

En revanche, les recherches sur les géopolymères à base de MK/L restent marginales en comparaison aux matériaux formulés avec les CV. En effet, une analyse statistique sur 125 formulations rapportées dans des travaux récents a révélé que plus de 65% parmi les 125 mélanges sont formulés entièrement à base de cendres volantes, tandis que 10% sont synthétisés avec le métakaolin et 6% avec le laitier [33],[38] figure I.5.

Le processus de fabrication et les caractéristiques physico-chimiques principales de chacun de ces trois précurseurs sont abordés dans les paragraphes qui suivent.

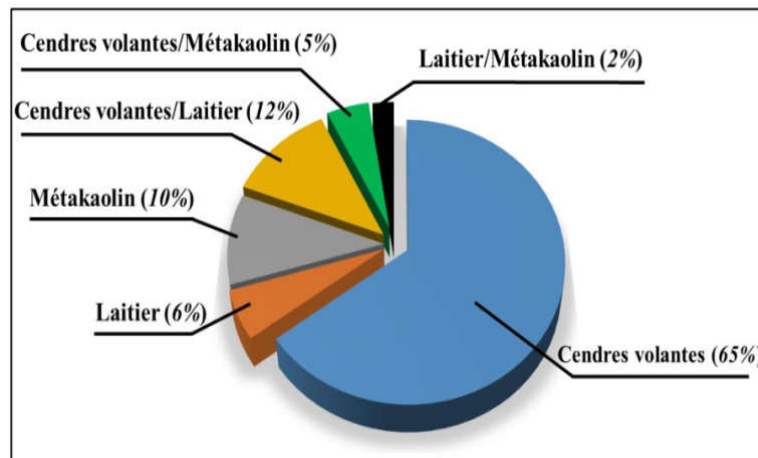


Figure I-5 : Utilisation des matières premières aluminosilicates dans des travaux récents [33],[38]

I.2.5.1.1 Le Métakaolin

Le métakaolin est un matériau pouzzolanique obtenu par la calcination de l'argile kaolinite à des températures comprises entre 500 et 900 °C [29], en fonction de la pureté et l'ordre/désordre de l'argile de départ. Cette température est suffisamment élevée pour éliminer l'eau liée à la structure argileuse, mais pas assez pour conduire à la formation de mullite [39],[40]. Le kaolin peut être extrait directement des gisements naturels, ou obtenu en tant que composant de résidus miniers ou de déchets de l'industrie du papier. De plus, il est disponible partout dans le monde [41]. Le processus de calcination est important pour la production de matières pouzzolaniques hautement réactives. L'eau est extraite de l'argile kaolinite (Al₂O₃.2SiO₂.2H₂O) et la structure du matériau s'effondre, ce qui résulte en un aluminosilicate amorphe (Al₂O₃.2SiO₂) appelé métakaolin ou métakaolinite. Ce processus, nommé déshydroxylation, peut se traduire par l'équation proposée par Biljana et al. [42]:



La calcination du kaolin a fait le sujet d'un grand nombre d'études. Il a été constaté que les principaux paramètres qui influent de manière significative sur le processus de déshydroxylation sont la température, la durée et la vitesse de chauffage, la vitesse de refroidissement et les conditions ambiantes. La perte de masse résultant de la déshydroxylation de la kaolinite pure (39,5% Al₂O₃, 46,5% SiO₂ et 14% H₂O) à l'atmosphère ambiante est d'environ 14%[42]. Comme il est montré dans la figure I.6, la morphologie du métakaolin est composée d'un empilement de couches alternées de silicates et d'aluminates, dans lesquelles le silicium a un nombre de coordination de 4 (tétraédrique), alors que les nombres pour l'aluminium sont de 4, 5 et 6.

La réactivité du métakaolin dépend de sa finesse, sa pureté et sa cristallinité, caractéristiques pour lesquelles la température de calcination joue un rôle prépondérant. Il est largement accepté que les particules du métakaolin doivent être inférieures à 5 µm, avec une taille de grain d'argile de l'ordre de 20 nm [43].

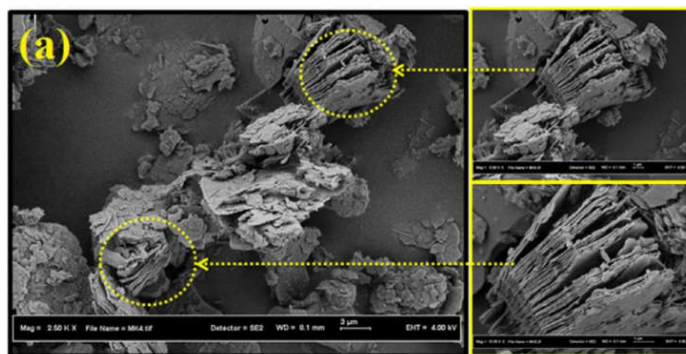


Figure I-6 : Images MEB du métakaolin [44].

La caractérisation du métakaolin comprend généralement des analyses thermogravimétriques (ATD-ATG), des essais de spectroscopie infrarouge (FTIR) et des observations microstructurales à l'aide d'un MEB [45].

1.2.5.1.2 Le laitier granulé L

Le L est un sous produit minéral non métallique issu de l'élaboration de la fonte dans un haut fourneau. Il s'agit de la gangue stérile du minerai de fer à laquelle s'ajoutent les cendres du coke [46]. Il est composé principalement de calcium, de silicate et d'alumine, ce qui lui permet d'être largement employé dans la production des matériaux de construction y compris les géopolymères. Lorsque le mélange du minerai de fer, de coke et de calcaire est placé dans un haut fourneau, du fer et du laitier en fusion sont produits simultanément à une température d'environ 1500 °C [45]. Les particules du laitier sont caractérisées par une forme angulaire comme le montre la figure I.7. La taille et la granulométrie de ces particules dépend essentiellement du broyage.

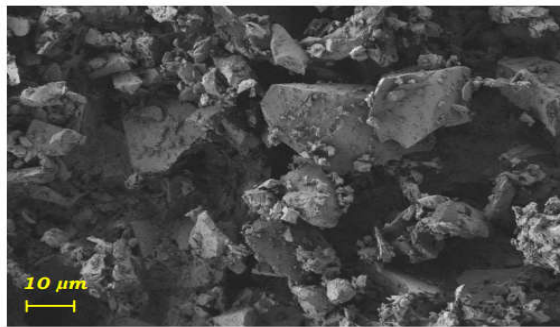


Figure I-7 : Image MEB des particules de laitier de haut fourneau.[45]

La valorisation du L dans le domaine de la construction offre une très bonne solution environnementale et économique, puisque pour chaque tonne de fonte produite, 200 à 400 kg de laitier sont générés. Contrairement aux cendres volantes, la formulation chimique du L est assez uniforme. Il contient principalement de la chaux, la silice, et de l'alumine associées à la magnésie, au soufre et à certains oxydes, comme l'oxyde de fer et l'oxyde de manganèse [45]. On distingue trois types de laitier de haut fourneau dont chacun est obtenu selon un procédé de refroidissement spécifique du laitier fondu :

- ✓ Le laitier cristallisé : il est obtenu par un refroidissement lent qui résulte en une roche dure, dense et chimiquement stable. Il est utilisé pour des applications variées telles que la constitution de remblais, le ballast ferroviaire, la stabilisation des plates-formes routières et la formulation des bétons et des enrobés en tant qu'agrégats.

- ✓ Le laitier expansé : il est obtenu à l'aide d'un traitement mécanique et de quantités relativement faibles d'eau de refroidissement formant un matériau léger. Il est utilisé pour la fabrication des blocs de construction légers et des briques, ainsi que pour l'isolation et la formulation des bétons légers.
- ✓ Le laitier granulé : il est le résultat d'un refroidissant brutal du laitier fondu en utilisant des jets d'eau à haute pression, ce qui lui confère une structure vitreuse. En effet, il s'agit de particules granulaires ayant généralement une taille de particule inférieure à 5 mm. Le laitier granulé est souvent utilisé après un traitement ultérieur par séchage puis broyage en une poudre fine. Il est employé principalement dans la fabrication des ciments. Il peut également être utilisé pour la fabrication des mortiers et des bétons en remplacement direct du ciment Portland avec un taux de remplacement variant entre 30 et 85%.

La réaction de laitier durant la géopolymérisation est dominée par les petites particules. En effet, les particules de taille supérieure à 20 μm ne réagissent que lentement, tandis que les particules de moins de 2 μm réagissent complètement en moins de 24 h.

La figure I.5 montre que la majorité des matériaux géopolymères proposés dans la littérature sont synthétisés avec un seul type de ces trois matières premières [47],[48].

En revanche, peu de travaux ont été menés sur les combinaisons binaires de matières premières telles que laitier/métakaolin[44],[49], ce qui nécessite plus de recherche afin de mieux comprendre le comportement de ces nouveaux matériaux.

I.2.5.1.3 Les cendres volantes

Les cendres volantes sont des particules issues de la combustion du charbon dans les grandes chaudières industrielles et dans les chaudières de centrales électriques au charbon.

Ses propriétés minéralogiques et physico-chimiques dépendent fortement du type et de la formulation du charbon, les conditions du TTh ainsi que de la qualité du stockage [51].

Cette variabilité de composition représente l'un de ses principaux inconvénients.

Les particules des cendres volantes peuvent être arrondies, irrégulières ou angulaires, mais elles sont généralement sphériques ; quelques particules sont solides mais la plupart d'entre elles sont creuses et peuvent contenir de plus petites particules (Figure I.8).

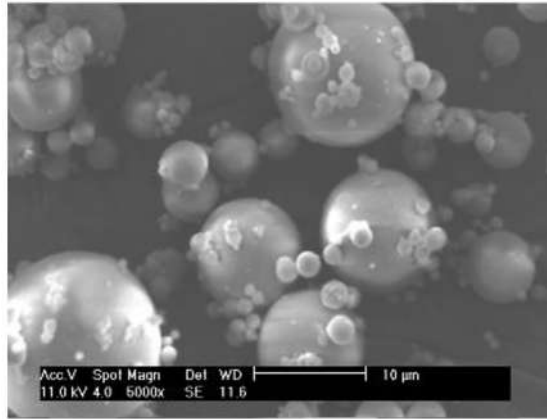


Figure I-8 : Image MEB des particules des C V [50].

Les C V sont constituées d'une phase vitreuse et quelques phases cristallines telles que le quartz (5-13%), la mullite (8-14%) et la magnétite (3–10%) [51]. Leur pourcentage relativement élevé en phases cristallines diminue fortement leur réactivité lorsqu'elles sont employées pour la formulation d'une matrice géopolymère, ce qui nécessite souvent un traitement thermique pour améliorer la géopolymérisation et assurer des propriétés convenables.

Selon la norme américaine ASTM C618 [52], on distingue deux classes de cendres volantes : Classe C et Classe F. Cette classification se base sur la composition chimique en calculant la somme des pourcentages massiques de SiO_2 , Al_2O_3 et Fe_2O_3 . Cette somme doit être supérieure à 50 et 70% pour les deux classes respectivement [52]. Pour la formulation des géopolymères, les C V de classe F sont les plus favorisées grâce à leur pourcentage important en matières aluminosilicates.

1.2.5.2 Nature de la solution alcaline

Les solutions alcalines appelées également solutions activatrices utilisées pour la synthèse des géopolymères, sont des mélanges d'hydroxydes alcalins (NaOH ou KOH) avec le silicate de sodium ou de potassium (Na_2SiO_3 , K_2SiO_3).

Des travaux de Davidovits ont montré que la réaction de géopolymérisation est plus rapide lorsque la solution alcaline contient le silicate de sodium ou de potassium comparée à celle contenant l'hydroxyde alcalin seulement [16]. De même l'utilisation d'une solution d'hydroxyde de sodium favorise la géopolymérisation et améliore la résistance à la compression des géopolymères comparée à l'hydroxyde de potassium [16],[34].

Parmi tous ces activateurs, l'hydroxyde de sodium et les solutions de silicate de sodium sont les plus souvent utilisés dans la littérature. Les activateurs alcalins de potassium sont rarement utilisés puisqu'elles ne sont pas assez disponibles dans le marché d'une part, et leur prix relativement élevé d'autre part.

I.2.5.2.1 Hydroxyde de sodium (NaOH)

Il est obtenu après refroidissement de la soude caustique fondue, à partir de laquelle toute l'eau est évaporée, dans des fûts métalliques. Il existe dans le marché sous plusieurs formes solides ou solubles. Le NaOH solide est caractérisé par une densité de 2,13 à 20°C avec une solubilité maximale d'environ 53%. La dilution de NaOH est une réaction exothermique où il convient de prendre des précautions particulières durant la préparation. Généralement, les solutions d'activation sont préparées 24 heures avant leur utilisation dans la formulation des liants géopolymères pour éviter tous les problèmes liés au dégagement de chaleur.

I.2.5.2.2 Silicate de sodium

Il a été découvert pour la première fois en 1640 par Van Helmont en combinant de la silice avec un excès d'alcali pour obtenir une solution. Johann Nepomuk von Fuchs l'a redécouvert en 1818 au cours de ses expériences [53]. Il a dissous de la silice dans de la soude caustique et il a nommé la solution obtenue « Water glass » par suite de l'observation des propriétés vitreuses de cette dernière [54]. Le silicate de sodium est obtenu en faisant fondre le sable primaire et le carbonate de sodium à une température comprise entre 1350 et 1450 °C.

Le mélange obtenu est ensuite dissous dans un autoclave à une température de 140 à 160 °C sous une pression de vapeur appropriée. La dissolution du silicate de sodium solide est une réaction endothermique qui est liée à plusieurs paramètres comme le rapport eau sur solide, la température, la taille des particules, les additifs et la présence d'impuretés.

Le silicate de sodium est le nom générique d'une série de composés de formule $\text{SiO}_2 \cdot n\text{Na}_2\text{O}$ où « n » représente le rapport molaire.

I.2.6 Paramètres influençant les propriétés des géopolymères

Les propriétés des différents constituants du géopolymère et la composition chimique du géopolymère influent les propriétés mécaniques et thermiques du géopolymère. La réaction de géopolymérisation est très sensible aux paramètres suivants :

- Caractéristique de la matière première (distribution de granulométrie, degré de cristallisation, etc.),
- Nature de l'activateur alcalin : hydroxyde de sodium / potassium, silicate de sodium / potassium, ...etc.),
- Rapports Si / Al,

- Rapport Solution/Précurseur,
- Conditions de durcissement (température, degré d'humidité, temps et conditions de durcissement,...etc.).

1.2.6.1 Concentration ou molarité de la solution alcaline

La concentration d'hydroxyde alcalin affecte significativement les propriétés physiques et mécaniques des géo-matériaux. La solution alcaline favorise la solubilité et la dissolution des aluminosilicates et accélère également la vitesse de réaction de géopolymérisation[28]. La concentration alcaline détermine le nombre d'ions nécessaires pour le processus de dissolution. En général, l'augmentation de la concentration de NaOH dans la gamme de 4 M – 12 M augmente par conséquent la résistance des matériaux géopolymères. Selon l'analyse des DRX, la phase amorphe a augmenté avec l'augmentation de concentration de NaOH [55]. La cinétique de la réaction augmente également avec l'augmentation de la concentration en hydroxyde alcalin. Pendant la réaction, l'ion Na^+ et l'ion OH^- seront couplés. Lorsque la teneur en sodium est faible, il y aura à la fois insuffisance de OH^- pour dissoudre complètement Si^{4+} et Al^{3+} à partir des sources d'aluminosilicates et insuffisance en Na^+ pour permettre une réaction de géopolymérisation complète. Par conséquent, la résistance à la compression du géopolymère était faible [56].

Néanmoins, plusieurs chercheurs ont montré que la haute alcalinité est néfaste pour les propriétés mécaniques des matériaux géopolymères. En effet, la Rc des géopolymères augmente avec l'augmentation de la concentration de NaOH puis elle diminue après une concentration optimale. Par exemple, Zuhua et al.[57] ont trouvé que la concentration optimale de NaOH pour fabriquer des géopolymères à base de métakaolin est de 9M. Au-dessus de cette valeur, la réaction de polymérisation n'est pas favorisée. La concentration élevée de NaOH conduit à une solution d'activation très visqueuse qui perturbe la dissolution des ions Si et Al à partir de la source d'aluminosilicate. Cette viscosité élevée permet la précipitation prématurée des gels de géopolymère et la détérioration de propriétés mécaniques du produit final à cause du matériau résiduel [58]. D'autre part, pour une gamme de concentration de NaOH légèrement plus élevée (10M -18M), Alonso & Palomo[59] ont montré que l'augmentation de la concentration de NaOH est responsable de la diminution de taux de polycondensation. Dans ces conditions l'augmentation de la concentration retarde le processus de polymérisation puisqu'une grande quantité d'ions a été dissoute provoquant ainsi la saturation et limite le contact entre les espèces polymérisées et les structures coagulées formées[59]. Il est aussi important de noter que la concentration alcaline doit être suffisante pour équilibrer les charges de réseau géopolymérique et ne pas avoir un excès en cation alcalin qui provoque la carbonatation [60]. Les teneurs en Si, Al et Na affectent de manière significative les

propriétés finales des géopolymères. Même si la plupart des chercheurs ont varié la composition du mélange, les matériaux géopolymères restent toujours influencés par les différentes phases réactives des sources d'aluminosilicate.

1.2.6.2 Mode de cure ou régime de durcissement des matériaux géopolymères

Les géopolymères sont généralement durcis à la température ambiante ou à une température légèrement élevée après la synthèse. Couramment, un durcissement adéquat est nécessaire pour obtenir une meilleure performance mécanique durable [61]. Par exemple, Davidovits[62] a proposé une température de durcissement entre 60 ° C et 95°C. À 75 ° C, la formation des géopolymères s'achève presque après 4 heures de durcissement et arrive à une Rc satisfaisante de 39,8 MPa, sans traitement supplémentaire [63]. L'augmentation de la température est bénéfique pour augmenter la réaction et en accélérant la dissolution des espèces de silice et d'alumine à partir d'une source d'aluminosilicate et en facilitant le processus de condensation et le durcissement de la matrice de géopolymère [64]. Une température de durcissement élevé contribue à une forte résistance mécanique précoce, mais elle risque de détériorer cette résistance à long terme [65].

Selon x.yao et al. [28], le durcissement des matériaux géopolymères à la température ambiante est très lent tandis que le durcissement à 50 ° C n'améliore pas les performances mécaniques. Ceci est probablement dû à la structuration rapide de structure géopolymère sur la surface des particules qui empêche la dissolution supplémentaire des aluminosilicates. Rovnanik [20] a montré qu'une température de durcissement élevée entraînait une formation de gros pores et agit négativement sur la résistance des géopolymères puisque le durcissement à 60 ° C et à 80 ° C conduit à des produits de haute résistance qui a diminué après 28 jours. Au contraire, les géopolymères traités à 20 ° C ou 40 ° C présentent des performances mécaniques de la Rc durant les 28 jours.

Le durcissement à haute température présente des mauvaises conséquences sur les propriétés finales des matériaux géopolymères. La température de durcissement élevé engendre la vaporisation rapide de l'eau de mélange qui empêche le développement de la performance mécanique recherchée.

L'élévation de température de durcissement conduit certainement à l'amplification de la tendance à la fissuration dans les produits géopolymères.

Le développement de la structure ou des réseaux des géopolymères varie aussi avec le temps de durcissement. L'étude de durcissement des géopolymères à 65 ° C pendant 1h, 4h, 48h et 72h a abouti à un temps de durcissement optimal de 72h à 65 ° C [66]. Plusieurs méthodes de durcissement ont été envisagées telles que le traitement par autoclave ou hydrothermal saturé à la vapeur ont été étudiées par Kani & Al [67]. Le traitement hydrothermal s'effectue à une température plus basse et un temps

plus court que le durcissement en autoclave. Le traitement à l'autoclave à 210 ° C pendant 30 h après 7 jours de pré-durcissement augmente la résistance des géopolymères à (108,7 MPa) sans formation de microfissures structurelles. Le pré-durcissement à 75 ° C pendant 3h suivies par durcissement à température ambiante pour 28 jours est recommandé pour produire des géopolymères à base de métakaolin de haute résistance mécanique de (51.06 MPa) [68]. Un long pré-durcissement dans une atmosphère humide est aussi avantageux pour le développement de la résistance des matériaux [67]. Un régime de durcissement approprié doit être appliqué pour la dissolution appropriée et la condensation des espèces de silice et d'alumine. Un régime de durcissement inapproprié pourrait entraîner un effet néfaste sur les propriétés mécaniques des produits finaux [58].

1.2.6.3 Rapport Si/Al de précurseur

La silice et l'alumine sont les principaux précurseurs de la réaction de géopolymérisation, et le rapport Si/Al est le facteur fondamental qui affecte le plus les propriétés du géopolymère. Le rapport en masse de silice (SiO_2) par rapport à l'alumine (Al_2O_3) dans le précurseur devrait de préférence être dans la plage de 2,0 à 3,5 pour obtenir un bon béton soit des rapports molaires Si/Al compris entre 1,733 à 3,033. Les rapports molaires Si/Al dans le béton géopolymère produit par Hardjito [74] sont d'environ 1,779 et 1,883.

1.2.7 Composition et paramètres de formulation des liants géopolymères

La mise en place d'une composition géopolymère est un facteur clé afin d'obtenir des liants de bonnes performances mécaniques, rhéologiques et physiques. Plusieurs méthodes de formulation ont été proposées à la base de différents paramètres. Néanmoins, une méthode de formulation universelle n'a pas encore été proposée à cause de la diversité des matériaux de base employés dans la formulation des ciments géopolymères.

La méthode la plus répandue dans la littérature repose sur les rapports molaires de différents constituants du mélange, tels que les rapports $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{M}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{m}_2\text{O}$ avec ($\text{m}=\text{Na}$ ou K) [69]. Kamallo et al. [69] ont étudié l'effet de ces trois derniers rapports molaires sur la résistance à la compression d'un ciment géopolymère à base de métakaolin en utilisant la méthode des réseaux de neurones et des résultats expérimentaux des travaux antérieurs. Les résultats issus de ce travail ont permis de montrer les rapports molaires optimaux afin d'obtenir une bonne formulation du liant géopolymère vis-à-vis de la résistance à la compression (Figure I.9). En revanche, cette méthode ne prend pas en considération les caractéristiques à l'état frais telles que la prise et la rhéologie. Les rapports massiques des différents constituants, tels que le rapport Activateur alcalin/Cendres volantes, le rapport $\text{m}_2\text{OSiO}_3/\text{mOH}$ et le rapport SS/SH (Solution de SS / Solution NaOH) ont été également

considérés pour l'élaboration des géopolymères [70],[71]. Un rapport SS/SH compris entre 1,5 et 2,5 est souvent adopté en utilisant une concentration d'hydroxyde de sodium variant entre 10 et 14 M (mol/litre). Cette approche est plus pratique puisqu'elle permet d'éviter l'étape de quantification des éléments chimiques dans les matières premières utilisées ce qui est relativement compliqué sur le plan expérimental. Dans la présente étude, une approche mixte a été adoptée.

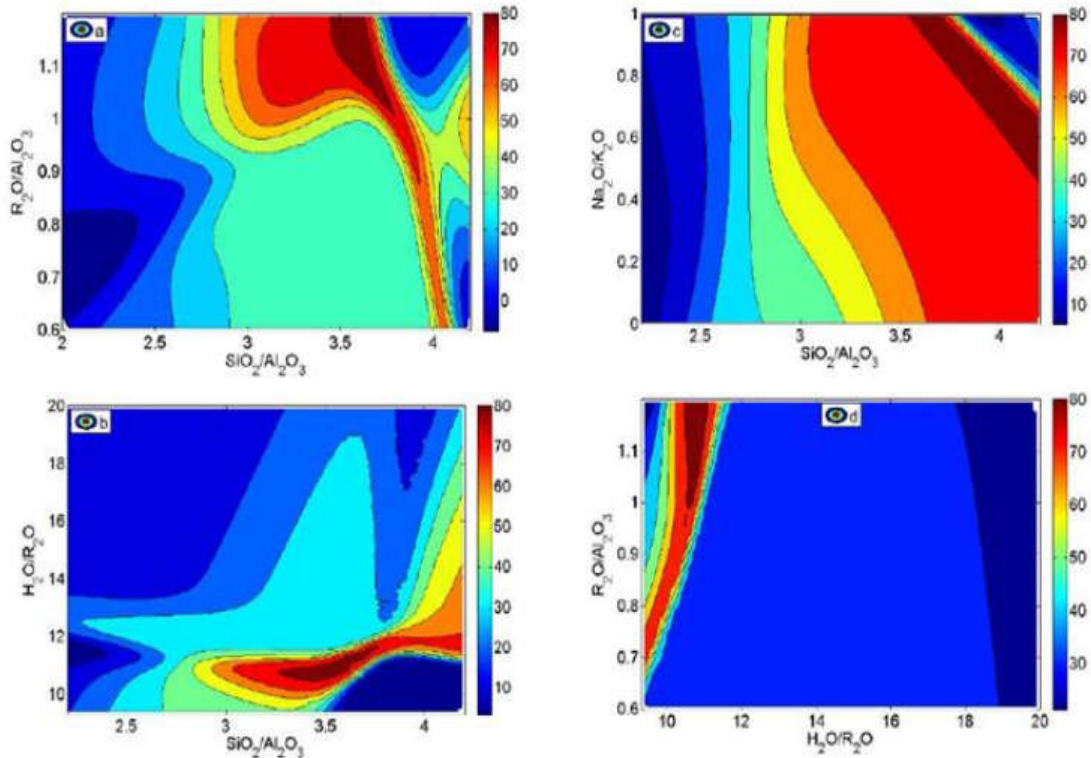


Figure I-9 : L'effet des rapports R_2O/Al_2O_3 , SiO_2/ Al_2O_3 , Na_2O/K_2O et H_2O/R_2O sur la R_c des ciments géopolymères à base de MK (R représente le métal alcalin) [69].

I.3 Béton géopolymère

I.3.1 Définition et caractéristiques

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 [72],[73]. En plus de leurs avantages environnementaux et économiques, les bétons géopolymères possèdent de bonnes propriétés mécaniques et physico-chimiques.

Les SiO_2 et les Al_2O_3 rentrés 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.

I.3.2 Propriétés des géopolymères

Récemment, des centaines d'études traitant les géopolymères partout autour du monde présentent l'intérêt de leurs utilisations comme liant alternatif au ciment en précisant leurs propriétés, qui sont : Gain de résistance à la compression.

- Réglage rapide et contrôlable du durcissement.
- Résistance au feu (jusqu'à 1000°C) et aucune émission de fumées toxiques en cas de chauffage - soit sous la forme d'une fibre de carbone géopolymère composite ou comme un géopolymère pur (par exemple un revêtement géopolymérique sur une surface exposée).
- Haute résistance aux différents acides et solutions à base de sel.
- Non soumis à des réactions alcalis-granulats néfastes.
- Faible retrait et une faible conductivité thermique.
- Haute finition de surface qui reproduit les modèles de moulage.
- La protection inhérente de l'acier d'armature raison du pH résiduel fort et le taux de diffusion de chlorure bas.

I.3.2.1 Propriétés à l'état frais

Les propriétés d'ouvrabilité et de temps de prise sont 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.

a. 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. Toutefois, un excès d'eau conduit à une dégradation des performances mécaniques et physiques [74].

b. Temps de prise

Les temps de prise des matériaux cimentaires, y compris les géopolymères, sont généralement indiqués comme temps de prise initial et temps de prise final. 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.

1.3.2.2 Propriétés à l'état durci

a. 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 vis-à-vis autres précurseurs, les bétons géopolymères à base de MK possèdent des 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) [75], [76].

b. 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 [77] où le débit d'un gaz évacué à travers le matériau est mesuré.

D'après la littérature, il existe relativement peu de recherches 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.

Pour la même classe de Rc et d'après Ramujee et al.[78], les bétons géopolymères à base des cendres volantes possèdent une perméabilité plus faible que celle des bétons Portland, figure I.10.

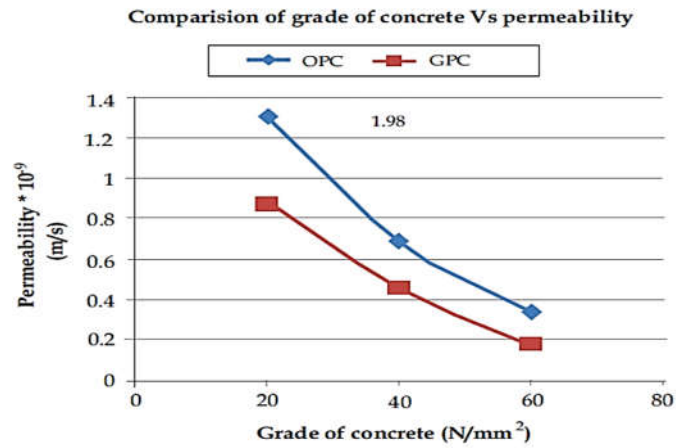


Figure I-10 : Comparaison entre la perméabilité des bétons géopolymères « GPC » et béton de ciment Portland « OPC » en fonction de la classe de Rc [78].

c. 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 Rc comparable aux 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. [79] ont étudié l'effet de la finesse du laitier, de mode 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 le type de l'activateur alcalin, suivi par la concentration de l'activateur, puis la température de cure et en fin, de la finesse du laitier.

d . 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 [80]. 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 and Song [81] ont étudié la fiabilité du modèle CEB-FIB [82], proposé pour les bétons Portland au bétons géopolymères, dont 34 résultats des bétons étudiés, sont à base de laitier activé par l'hydroxyde de calcium, les résultats des résistances à la compression varient entre 10 et 45 MPa.

I.4 Domaines d'application des géopolymères

Au vu des propriétés physiques et chimiques des géopolymères, des progrès technologiques ont été réalisés dans le sens du développement de son application : génie civil, automobile, aérospatial, métallurgie, fonderie de métaux non ferreux, plastiques, gestion des déchets, construction, réhabilitation des bâtiments, etc...[83],[84]. Dans le génie civil, on note l'élaboration de nouveaux ciments géopolymères à l'instar du ciment américain PYRAMENT, ultra-rapide de haute performant, commercialisé aux Etats-Unis depuis 1988. C'est un produit idéal pour la voie entretien et de construction des plates-formes d'atterrissage en béton [13], [16].

Dans l'industrie aérospatiale, nous avons remarqué l'utilisation de moules et d'outils en géopolymère réfractaire pour couler en toute sécurité des alliages très corrosifs Aluminium/Lithium à l'état liquide [16],[85].

Dans le domaine automobile, on constate que les composites carbone/géopolymère sont utilisés pour la protection thermique des voitures de course [16], [85], [86].

Dans le domaine du traitement des déchets, nous avons constaté que l'utilisation de ciment géopolymère pour l'encapsulation des déchets toxiques et radioactifs [16], [84]. La figure I.11 présente les applications des géopolymères en fonction du rapport Si/Al dans la structure. poly(sialate) [16].

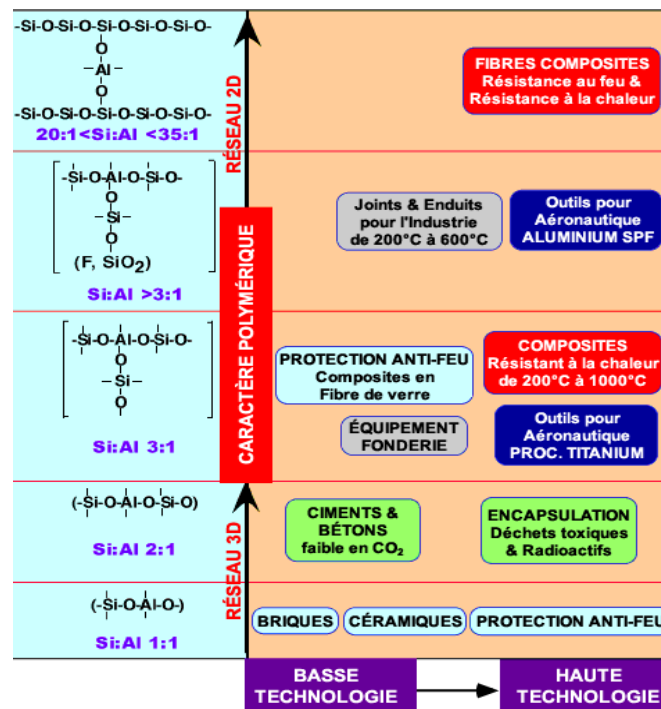


Figure I-11 : Utilisations des géopolymères selon le rapport Si/Al [16].

I.5 Applications des géopolymères dans le domaine de génie civil

L'utilisation des matériaux géopolymères à l'échelle réelle peuvent se distinguer en trois classes selon le type de l'application :

La construction des bâtiments et des éléments préfabriqués pour les ouvrages d'art.

La production des éléments de maçonnerie (bloc, pavés, corps creux...) La réalisation des routes et des canalisations en travaux publics. Pour chacune de ces classes, une ou plusieurs applications concrètes sont présentées dans les paragraphes suivants.

I.5.1 Construction des bâtiments et des éléments préfabriqués

Entre 1986 et 1994, l'entreprise russe Tsentrmetallurgremonta réussi à réaliser une série de bâtiments en utilisant des bétons géopolymères à base de L. Certains bâtiments possèdent des structures d'une vingtaine d'étages ainsi que des formes assez compliquées comme l'immeuble présenté dans la figure I.12.



Figure I-12 : Premier immeuble en béton géopolymère à Lipetsk, Russie, 1994 [87]

Les murs extérieurs ont été coulés in-situ, tandis que les fondations, les escaliers ainsi que les éléments porteurs ont été préfabriqués. Pour le béton du projet, un squelette granulaire constitué d'un sable quartzé et des gravillons dolomie calcaire ont utilisés avec un rapport Eau/Solide de 0,35 [53]. Une Rc de 25 MPa a été obtenue à l'aide d'un traitement thermique et aucune réaction alcali-granulat n'a été observée pour ce bâtiment qui est encore en service [88].

En 2013, l'entreprise australienne Wagners a utilisé un béton géopolymère à base de laitier et de cendres volantes pour la réalisation d'un institut de recherche et d'innovation GCI (The Global Change Institute) à l'université du Queensland en Australie[89] Figure I.13. Les dalles de l'établissement ont été réalisées par 33planchers préfabriqués.



Figure I-13 :L'institut GCI (The Global Change Institute) à l'université du Queensland, Australie, 2013.[89]

En décembre 2010, deux poutres précontraintes d'un béton géopolymère de 50 MPa ont été préfabriquées dans l'usine de préfabrication de Wagners à Brisbane en Australie[90]. Le retrait et le fluage de ces poutres ont été mesurés à l'aide des jauges internes placées dans le béton au moment du coulage. Les éléments précontraints ont été mis en place à l'âge de trois jours et ont été laissés sans chargement pendant 100 jours. Par la suite, ils ont été chargés à l'aide d'une roue de chargement de 8 tonnes et aucune anomalie n'a été enregistrée. L'analyse des données de déformations a révélé une faible déformation du fluage au-delà du 17^{ème} mois.

I.5.2 Production des éléments de maçonnerie

Les bétons géopolymères ont été également utilisés pour la fabrication des blocs de maçonnerie destinés à la réalisation des maisons, des garages, et des immeubles à plusieurs étages. En 2015, une équipe de recherche à l'université de Toulouse(France) a fabriqué des parpaings à base d'un béton géopolymère [91] figure I.14.Pouvant remplacer les parpaings traditionnels à base de ciment Portland. Néanmoins, une étude sur la durabilité de ces matériaux a été suggérée.



Figure I-14 : Parpaings fabriqués à base d'un béton géopolymère [91]

I.5.3 Réalisation des routes

En 1984, deux morceaux de routes de 5 et 6 km de longueur, ont été réalisés à Magnitogorsk (Russie) avec un béton géopolymère [92]. Le béton utilisé avait une Rc de 30 MPa avec une épaisseur variant entre 25 et 50cm selon l'intensité du trafic. En 1999, les routes ont été inspectées et des échantillons prélevés sur site ont été examinés. Une résistance à la compression de 86,1 MPa et un taux d'absorption d'eau de 8 % ont été trouvés. De plus, le béton a montré une très bonne résistance au gel-dégel. La figure I.15 montre la différence entre le béton Portland et celui à base de géopolymère.



Figure I-15 : Comparaison entre les échantillons à base de béton Portland (à droite) et géopolymère (à gauche) [92].

I.6 Avantages et inconvénients

Les géopolymères ont une vaste gamme d'applications en raison de leurs propriétés telles que leur résistance au feu et aux températures élevées et aux attaques acides. L'intérêt croissant des chercheurs pour la science des géopolymères, notamment pour les ciments géopolymères est lié aux nombreux avantages qu'offrent ces ciments sur le plan tant environnemental qu'énergétique.

D'un point de vue environnemental, le ciment géopolymère, dénommé : « ciment vert », peut être une bonne solution pour le problème relatif à l'émission du gaz à effet de serre. En effet, une réduction considérable de l'ordre de 40 à 80% d'émission de CO₂ peut être atteinte au cours de la fabrication des ciments géopolymères par rapport aux ciments Portland qui émettent environ une tonne de dioxyde de carbone pour chaque tonne fabriquée [93], [94].

De plus, la quantité d'énergie consommée lors de la production du ciment Portland, environ 4700MJ/tonne, est beaucoup plus importante que celle nécessaire pour la fabrication des ciments géopolymères. Ces derniers nécessitent une quantité d'énergie moyenne de l'ordre de 2715MJ/tonne,

dépensée essentiellement lors de la calcination des aluminosilicates naturels (Kaolinite, halloysite). Cette énergie peut être réduite à 1965MJ/t dans le cas d'utilisation du laitier de haut fourneau [21].

Plus écologiques et moins énergivores, les ciments géopolymères semblent être une bonne alternative aux ciments Portland.

Cependant, l'application des géopolymères dans le domaine du génie civil reste très limitée à cause de quelques inconvénients qu'on peut classer en deux catégories :

●**Inconvénients techniques :**

L'un des inconvénients majeurs des matériaux à base de géopolymère est la complexité de mettre en place une formulation qui peut satisfaire tous les besoins techniques en même temps, notamment la prise et l'ouvrabilité.

Le deuxième inconvénient technique des bétons géopolymères est le retrait.

Ce dernier est souvent supérieur à celui enregistré pour les bétons Portland, notamment lorsque le laitier de haut fourneau est utilisé seul en tant que matière première aluminosilicate [95].

Il a été rapporté que les bétons géopolymère à base d'un mélange Laitier/Métakaolin montrent un retrait de séchage réduit [96].

●**Inconvénients environnementaux :**

Comme nous le montre la figure I.16, l'empreinte carbone des bétons géopolymères est largement faible par rapport à celle des bétons Portland.

Toutefois, cette empreinte peut atteindre des niveaux considérables pour certains bétons géopolymères [97], notamment quand le métakaolin est utilisé seul comme précurseur aluminosilicate. De plus, le bilan CO₂ devient plus lourd quand des résistances mécaniques élevées sont demandées où une augmentation du dosage en activateur est souvent nécessaire afin d'améliorer les performances mécaniques [32], [98].

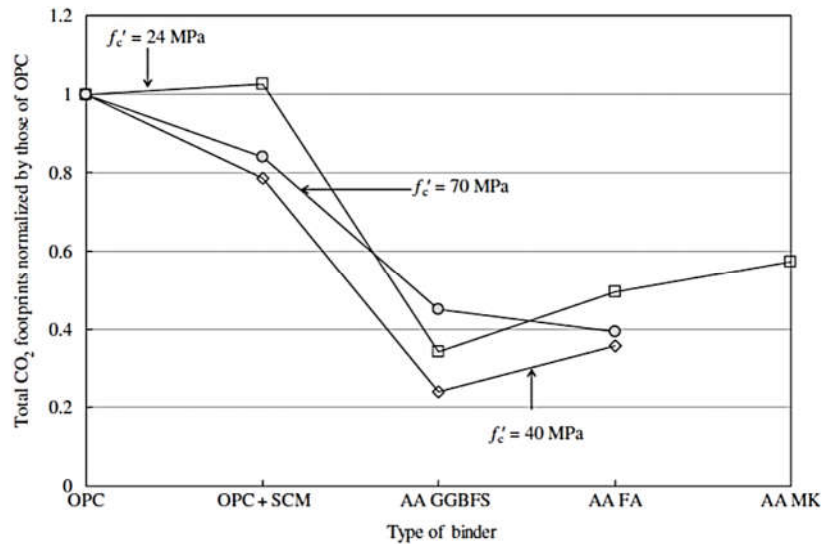


Figure I-16 : Comparaison des émissions totales du carbone entre bétons Portland (OPC) sans et avec additifs minéraux (SCM) et les bétons alcali activés (AA) à base de laitier (GGBFS), des cendres volantes (FA) ou de métakaolin (MK), pour la même classe de résistance mécanique [97].

I.7 Bilan

Cette synthèse bibliographique a permis de rappeler tout d'abord l'intérêt environnemental du remplacement des ciments Portland par les liants géopolymères. Une brève description des ciments et des géopolymères a été exposée en montrant la difficulté de mettre en place une méthode de formulation standardisée qui répond à tous les besoins techniques. Ensuite, les principales propriétés des géopolymères ont été résumées.

Les travaux antérieurs ont montré, qu'en termes de propriétés mécaniques et résistance au feu et aux attaques chimiques, les géopolymères possèdent des performances comparables à celles des bétons conventionnels. Il a été également montré à travers plusieurs exemples pratiques, que les bétons géopolymères peuvent couvrir un large champ d'application dans le domaine de la construction. Cependant, nous avons constaté que la majorité des mélanges géopolymères qui ont été étudiés dans la littérature sont à base d'un seul type de matière première aluminosilicate « cendre volantes » tandis que très peu d'études ont été menées sur les mélanges binaires laitier/métakaolin et dans ce contexte que s'inscrit notre étude ayant pour objectif de formuler, d'élaborer et d'étudier des géopolymères à base d'un mélange de matériaux aluminosilicates locaux métakaolin et laitier de haut fourneau.

Chapitre II : Les liants géopolymères binaires : Métakaolin / Laitier.

Introduction

La synthèse des géopolymères dépend de nombreux facteurs dont le plus important est la nature des matières premières utilisées. Plusieurs matériaux à base de silicium et d'aluminium tels que le Kaolin K, le MK, les CV et le Laitier pouvant être potentiellement comme précurseurs.

En conséquence ces matières premières sont rarement pures elles constituent des mélanges complexes naturels souvent riches en phases principales qui permettent de les classer.

Dans ce chapitre, on présente d'abord une synthèse bibliographique sur les argiles notamment le kaolin K et leur comportement ou transformation après calcination, ensuite la deuxième partie sera consacrée à une recherche bibliographique sur les liants géopolymères à base du mélange binaire Métakaolin / Laitier MK/L en détaillant : la fabrication, les caractéristiques et les propriétés de ces mélanges.

II.1 Les argiles

Les argiles sont des matières premières naturelles utilisées depuis l'antiquité dans de nombreux domaines. Ces matériaux argileux constituent souvent des mélanges naturels complexes de minéraux dont la granulométrie et les propriétés physico-chimiques sont très variables [99]. Chaque minéral argileux a été formé dans un environnement chimique et climatique précis, avec lequel il se trouve en équilibre. Ainsi s'explique la variété des minéraux argileux [100].

II.1.1 Origines et définitions

Les argiles sont des aluminosilicates dont la structure est formée d'un empilement de feuillets. Il n'existe pas de définition unique du terme « argile ». Ce mot englobe deux connotations, l'une liée à la taille des grains et l'autre à la minéralogie [101]. Cette définition dépend de la discipline concernée : Le géologue ou le pédologue considèrent comme « argile » tout minéral de faible granulométrie, la limite étant fixée à 2 ou 4 microns selon les cas. Les ingénieurs s'attachent plutôt aux propriétés de plasticité des matériaux argileux quel que soit leur taille. Les céramistes regroupent les matériaux selon leurs comportements au chauffage [101].

II.1.2 Minéralogie

Les argiles sont des minéraux aluminosilicates, le plus souvent de la famille des phyllosilicates qui sont formés par l'empilement de feuillets élémentaires de très faible épaisseur (de 7 à 14 nm) [102]. Les feuillets sont constitués par l'association de deux à trois unités de base [103], [104]:

- Des tétraèdres formés de quatre atomes d'oxygène équidistants munis au centre d'un atome de silicium ou d'aluminium (Fig. II.1).
- Des octaèdres formés de six atomes d'oxygène ou d'hydrogène munis au centre d'un atome d'aluminium ou de magnésium (Fig. II.2).

Suivant le type d'argile, les particules se composent d'un nombre variable de feuillets. Les feuillets présentent une charge électrique dont l'origine et l'intensité expliquent en partie les comportements spécifiques des différents minéraux argileux (notamment les propriétés d'hydratation et de gonflement). En effet, des substitutions isomorphes se produisent fréquemment dans les feuillets ; les cations situés au centre du réseau cristallin peuvent être remplacés par des cations de plus faible valence du milieu (dans les tétraèdres substitution du silicium Si^{4+} par de l'aluminium Al^{3+} et dans les octaèdres substitution l'aluminium Al^{3+} par du magnésium Mg^{2+}). Ces substitutions confèrent une charge négative aux feuillets. Cette charge est compensée par des cations (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} le plus souvent) qui se placent à la surface des feuillets afin de ramener l'électroneutralité [102],[104],[105].

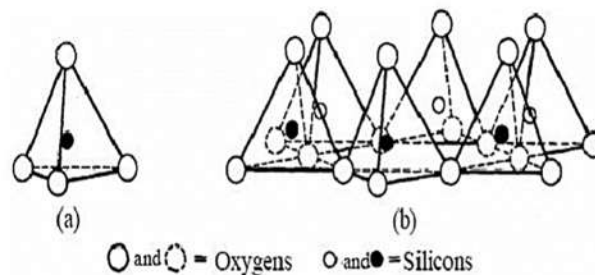


Figure II-1 : Schéma (a) d'un tétraèdre de silicium, et (b) d'une couche tétraédrique [106].

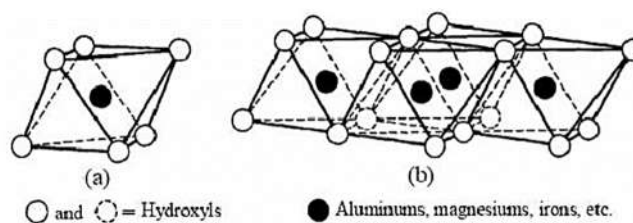


Figure II-2 : Schéma (a) d'un octaèdre d'aluminium et (b) d'une couche octaédrique [106].

II.1.3 Classification des minéraux argileux

Les minéraux argileux peuvent se classer en trois principaux types [107] :

- Les minéraux de type 1 : 1 ou (ou T-O) à une couche d'octaèdre (O) et une couche de tétraèdre (T).
- Les minéraux de type 2 :1 (ou T-O-T) à une couche d'octaèdre (O) encadrée par deux couches tétraédriques.
- Les minéraux de types 2 :1 :1 (ou T-O-T-O) à une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, et un inter feuillet constitué par une couche d'octaèdres.

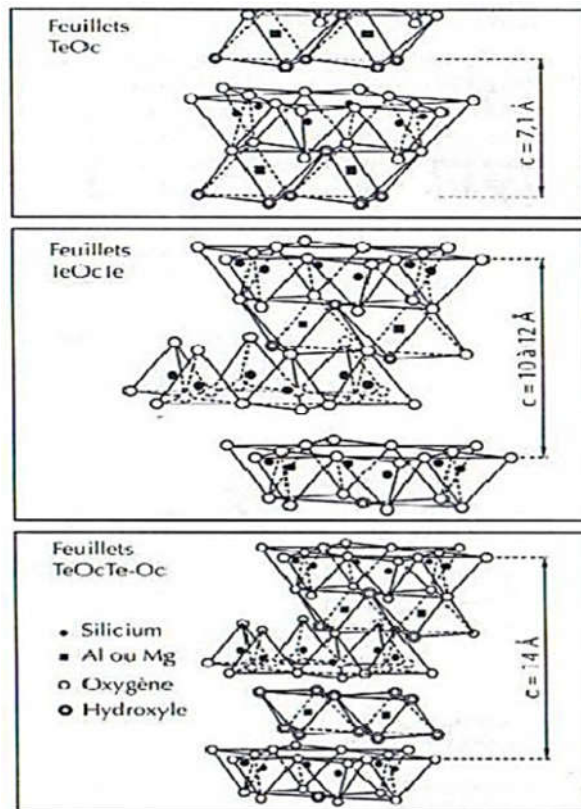


Figure II-3 : Schéma des modèles structuraux des différents phyllosilicates [108].

II.1.4 Propriétés des argiles

Les principales caractéristiques des minéraux argileux qui influencent le gonflement sont les suivantes [109]:

- La densité de charge spécifique.
- La capacité d'échange cationique (CEC).
- La surface spécifique.

Les caractéristiques de ces argiles sont résumées dans le (tableau II.1)

Tableau II.1 : Caractéristiques des argiles [109].

Nom	Type	Nombre de feuillets par particule	Diamètre d'une particule (µm)	Epaisseur d'une particule (µm)	Surface spécifique en m ² /g	C.E.C en meq/100g
Kaolinite	1 :1	100-200	0,1-4	1-10	10-20	3-15
Illite	2 :1	1-10	0,1-1	0,003-0,01	65-100	10-40
Montmorillonite (Smectite)	2 :1	1	0,1	0,001	700-840	80-150
Chlorite	2 :1 :1	1	0,1	0,005	800	10-40

II.2 Les Kaolins

II.2.1 Origine et définition

Le mot kaolin, d'origine chinoise, vient de "Kaoling", nom d'une colline située à proximité de Yaochao-Fu dans la province de Kiangsi, où cette matière blanche et plastique a été exploitée à partir de 210 avant Jésus-Christ[110].

Les kaolins sont des roches composées en grande partie des minéraux du groupe du kaolin, qui sont la Kaolinite, l'Halloysite, la Dickite et la Nacrite ($d = 7 \text{ \AA}$). Le minéral le plus commun des kaolins est la kaolinite. Les autres membres du groupe du kaolin sont relativement rares, bien que quelques occurrences à Halloysite [111],[112],[113], à Dickite [114], et à Nacrite[115]ou aient été, exploitées.

II.2.2 Formation du kaolin

La plupart des argiles et minéraux argileux proviennent de la transformation de silicates primaires ou de roches volcaniques, comme le cas des kaolins de Tamazert (Est Algérien), sous l'influence de processus physico-chimiques impliquant les eaux de surface de l'écorce terrestre. On trouve ce dernier soit dans des gisements dits « primaires », comme le cas du kaolin de Tamazert à Jijel associé à des paillettes de mica, du sable et du quartz, soit dans des gisements dits « secondaires », comme le kaolin de Djebel Debbagh wilaya de Guelma, qui résultent de l'entraînement du kaolin à partir de gisements primaires, et de sa re-sédimentation en couches lamellaires appelées phyllosilicates [110].

II.2.3 Transformation thermique de kaolin

Le kaolin subit une transformation importante et irréversible dans chaque plage de température au cours du processus de traitement thermique TTh, et donne finalement un matériau complètement différent du point de vue des caractéristiques physiques, mécaniques, thermodynamiques ou

structurelles, l'un des moyens utilisés pour détecter ces transformations est l'Analyse Thermique Différentielle (ATD) représentée dans la figure II.4, met en évidence tous les phénomènes, s'effectuant avec une variation d'énergie.

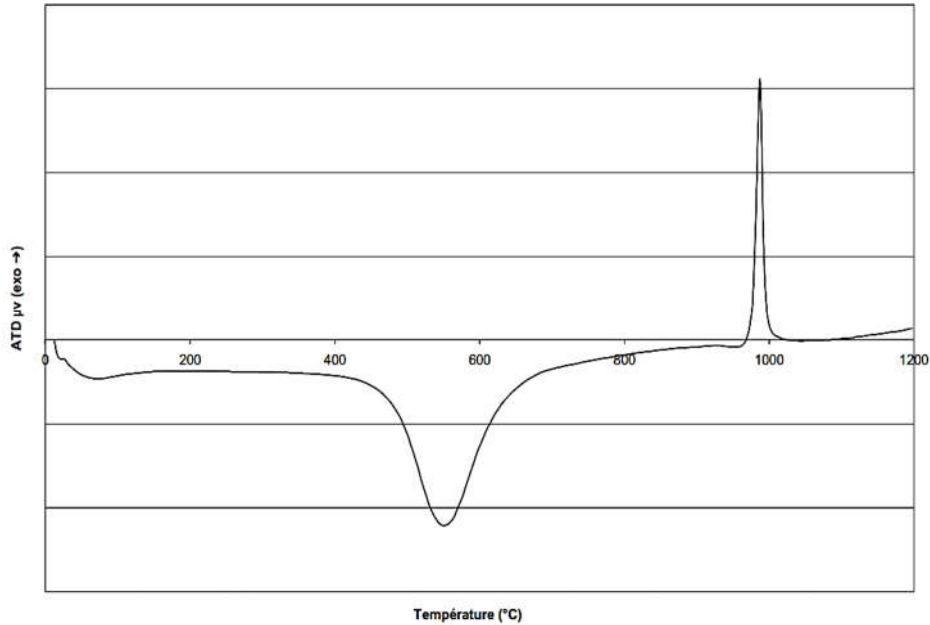


Figure II-4 : Exemple d'une courbe d'ATD du Kaolin [116]

La courbe d'ATD d'une kaolinite présente 3 phénomènes :

II.2.3.1 La déshydratation

(Pic endothermique de faible amplitude vers 100 à 150 C°) Cette étape ne constitue pas une transformation majeure. Il s'agit de l'élimination de l'eau physiquement liée (évaporation de H₂O libre) dont le départ ne modifie pas la structure cristalline de l'argile.

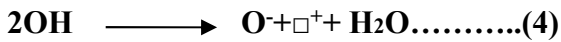
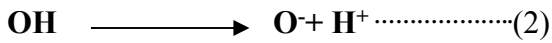
II.2.3.2 La déshydroxylation

(Le pic endothermique de grande amplitude entre 500C° à 900 C°) cette phase est correspondante au départ de l'eau chimiquement liée (départ des hydroxyles OH) ou il s'agit de la réaction au cours de laquelle les hydroxyles structuraux sont éliminés de la kaolinite. Il se forme une phase appelée métakaolinite[116].La température de décomposition dépend de l'origine du matériau, des conditions expérimentales et de la pression partielle de vapeur d'eau. Le maintien d'une pression partielle de vapeur d'eau influe sur la déshydroxylation [116].

La réaction globale de déshydroxylation peut se schématiser ainsi :



Elle peut également se décomposer en plusieurs étapes. La première étape est la dissociation des groupements hydroxyles et la formation de molécules d'eau. Il s'agit du transfert d'un proton entre deux groupes hydroxyles mais également de la transformation structurale. Le mécanisme de la première étape peut se schématiser ainsi :



Premièrement, un groupement hydroxyle se dissocie en proton et en ion oxygène, ensuite le proton se combine avec un autre hydroxyle pour former une molécule d'eau. Ces deux réactions ont lieu simultanément. Brindley et al[117]pensent qu'elle se déroule à partir de deux hydroxyles adjacents. La réaction est dite homogènes, les molécules d'eau sont produites à l'intérieur de la structure et migrent au travers du réseau cristallin. La déshydroxylation se propage de la surface au centre de la particule. Après dissociation du proton, l'anion O⁻ attaque la liaison hydroxyle la plus proche et forme un pont oxygène. Bich[116] propose un mécanisme suivant lequel les réactions (2 et 3) se déroulent dans des régions différentes de la particule. La déshydroxylation se développe à partir de deux groupements hydroxyle s'éloignés. Après dissociation du proton, celui-ci diffuse plus rapidement que les molécules d'eau, à cause de sa petite taille et migre jusqu'à un site « libre ». Ensuite l'anion O⁻ attaque une liaison hydroxyle favorable à la réaction. La deuxième étape est l'élimination de l'eau formée lors de l'étape précédente, par diffusion au sein des particules. Cette étape peut constituer le processus limitant de la déshydroxylation. Les premières molécules d'eau s'échappent facilement de la structure cristalline. Ensuite les distances inter lamellaires diminuent et la structure s'effondre réduisant ainsi les distances entre les différents atomes. Les nouvelles molécules d'eau formées peuvent être piégées dans le réseau cristallin jusqu'à ce que la pression interne soit suffisamment grande pour permettre leur évacuation par éclatement des particules ou en rompant quelques liaisons chimiques. La diffusion devient alors le phénomène mineur de la réaction de déshydroxylation. Il peut en résulter un décalage temporel entre la transformation structurale et l'élimination des molécules d'eau. Ces mécanismes sont légèrement différents lors d'une déshydroxylation en calcination flash. Les particules subissent une montée en température très rapide et une température très élevée, ce qui conduit à former rapidement une très haute pression de vapeur après formation des premières molécules d'eau, dans la structure cristalline. Il se crée, à l'intérieur de la particule une

perturbation structurale énorme ce qui rend la déshydroxylation plus facile. La structure chimique éclate, et les molécules d'eau quittent rapidement le réseau cristallin[118], [119].

II.2.3.3 Recristallisation

Qui correspond aux températures de cuisson supérieures à 900°C environ (pic exothermique vers 1200°C), La Métakaolinite subit un réarrangement structural : elle se transforme en mullite : $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, voit l'apparition puis la transformation de phases cristallines diverses, selon le domaine de température ainsi que l'apparition et l'évolution également d'une ou plusieurs phases vitreuses qui joueront un grand rôle dans les propriétés mécaniques, thermodynamiques et thermiques des matériaux réfractaires.

II.2.4 La calcination de kaolin

La calcination à des températures qui se différencient d'une argile à l'autre permet d'avoir une pouzzolane artificielle. L'argile kaolinitique est largement étudiée, selon la littérature on peut avoir du Métakaolin à partir de la calcination du kaolin entre 500 et 900 °C. Le processus de calcination est important pour la production de matières pouzzolaniques hautement réactives. L'eau est extraite de l'argile kaolinite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et la structure du matériau s'effondre, ce qui résulte en un aluminosilicate amorphe ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) appelé métakaolin ou métakaolinite. Ce processus, nommé déshydroxylation, peut se traduire par l'équation proposée par Biljana et al [42].



La calcination du kaolin a fait le sujet d'un grand nombre d'études. Il a été constaté que les principaux paramètres qui influent de manière significative sur le processus de déshydroxylation sont la température, la durée et la vitesse de chauffage, la vitesse de refroidissement et les conditions ambiantes.

II.2.4.1 Paramètres de cycle thermique de calcination

Étant donné que la calcination est le traitement thermique assurant une stabilisation du matériau (kaolin) par déshydroxylation. De ce fait, cette stabilisation ne sera atteinte que lorsque la déshydroxylation soit complète. Dans la calcination lente (qui utilise les fours traditionnels), le processus de traitement exige de maintenir l'échantillon à des températures (entre 500 et 900 °C) et pendant (30 minutes jusqu'à quelques heures).

Il en sorte que le cycle thermique regroupe deux paramètres fondamentaux: la température cible de calcination (ou la température consigne) et le temps de séjour du matériau sous cette température (le temps de maintien) Figure II.5 .La température de calcination varie d'un kaolin à l'autre, elle dépend de plusieurs paramètres liés à la microstructure de l'échantillon (ordre, désordre, teneur en kaolin, etc.), alors que la durée de maintien désigne le temps nécessaire pour que le flux de chaleur puisse arriver à tous les grains de l'échantillon, ce qui fait que la finesse du matériau puisse être déterminante pour ce paramètre. Un troisième paramètre est parfois discuté pour le type de calcination lente, il s'agit de la vitesse démontée en température. Cela signifie que le matériau doit être chauffé progressivement pour éviter toute sorte de choc thermique. Le tableau II-2 présente quelques résultats des études réalisées sur différents kaolin et montre la variation des paramètres de calcination pour assurer une meilleure conversion du kaolin en Métakaolin.

Tableau II-1 : Les cycles thermiques de calcination du kaolin dans la littérature.

Paramètres de cycle thermique		Référence
Température de calcination (°C)	Temps de maintien en température (Durée en h)	
500	10	[120]
600	2	[121]
650	3	[122]
700	5	[123]
750	1	[124]
800	1	[125]
850	2	[126]
900	6	[57]

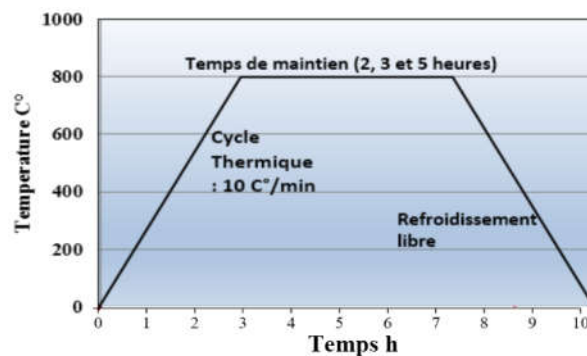


Figure II-5 : Exemple de cycle thermique de calcination de kaolin.

II.3 Les Métakaolins

II.3.1 Définition

Le métakaolin est un matériau pouzzolanique obtenu par la calcination de l'argile kaolinite à des températures comprises entre 500 et 900 ° C, en fonction de la pureté et de la cristallinité des argiles précurseurs. Le métakaolin est obtenu après calcination d'une argile kaolinite.

Le métakaolin résulte soit par broyage calcination ou calcination broyage de kaolin dans des usines de production à fours rotatifs, ou par calcination "flash". Le silicate et l'alumine amorphe sont les composantes essentielles de MK. Ce dernier est généralement utilisé dans les bétons avec un plastifiant ou un super-plastifiant.

La kaolinite est l'élément principal du kaolin qui est la matière première des métakaolins artificiels. La calcination de la kaolinite conduit à la fabrication de MK qui présente une activité pouzzolanique (c'est-à-dire qu'il réagit en présence de chaux).

Le MK par ces deux performances physico-chimiques est un bon candidat pour être utilisé comme matériaux cimentaire et/ou dans la formulation des géopolymères, la performance physique est attribuée par sa finesse permettant le remplissage des pores alors que la performance chimique est due au caractère pouzzolanique du métakaolin[127].

II.3.2 Fabrication

Le traitement thermique TTh de K à MK peut être effectué de 500 à 900°C, généralement pendant 5 heures. Lorsque la température du kaolin augmente, son système de cristallisation va changer. Selon la température à laquelle la calcination est arrêtée, on obtiendra différentes substances, comme le montre la figure II.6. La température de calcination lié à la pureté du kaolin [128]. TTh provoque la déshydroxylation et réorganise la structure cristalline initiale de la kaolinite selon l'équation suivante [129], [130], [131].



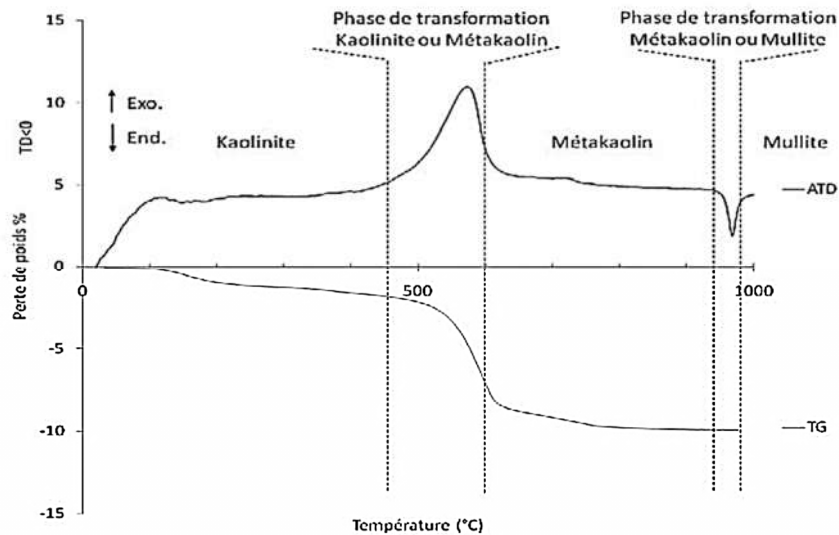


Figure II-6 : ATG et ATD de la kaolinite [132].

II.3.3 Caractéristiques des Métakaolins

II.3.3.1 Propriétés physicochimiques

II.3.3.1.1 Granulométrie

La granulométrie de MK se situe entre celle des ciments et celle des fumées de silice FS. Le MK contient des particules fines que le ciment et moins fines que les FS.

D'après la littérature [133], la figure II.7 montre un graphique de répartitions granulométriques des ciments, FS et MK.

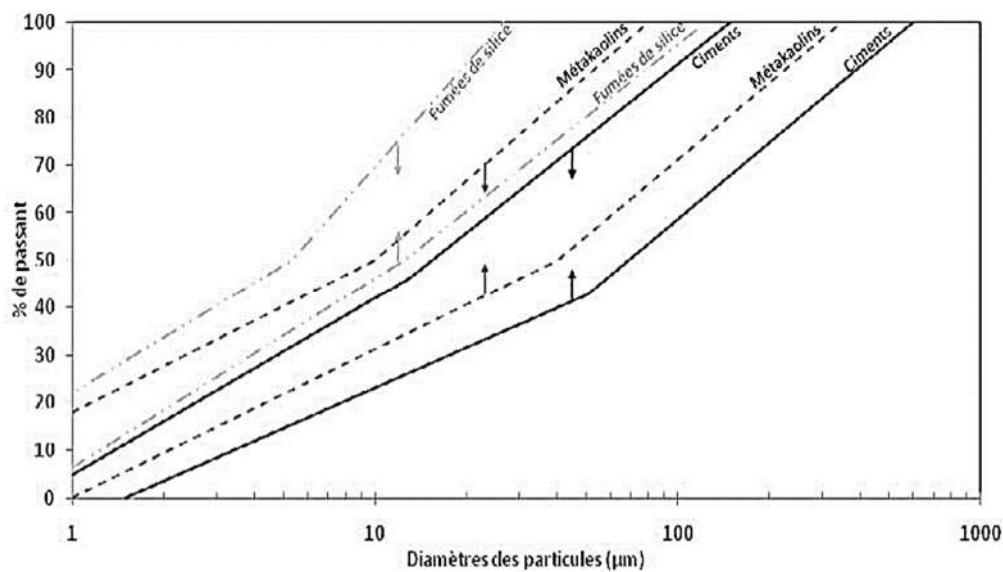


Figure II-7 : Fuseaux granulométrique des MK, FS et ciments [134]

II.3.3.1.2 Surface spécifique

En génie-civil, on utilise généralement la technique de Blaine pour calculer la surface spécifique de la poudre. Cependant, pour les particules non sphériques, très fines, il est recommandé de mesurer la surface BET. La surface spécifique des MK est très dispersée et bien plus importante que celle du ciment.

Cette grande surface spécifique peut fournir une grande surface de réaction. Cependant elle augmente la demande en eau et influe sur la maniabilité [135].

II.3.3.1.3 Composition chimique

L'alumine et les silices sont les composantes principales de MK (>90%) [8]. Le rapport Al_2O_3/SiO_2 qui est en général compris entre 0.4 et 0.7 d'un certain ordre structural. Le fer, le titane, le potassium, le phosphore, le sodium, le calcium, et le magnésium... sont les autres éléments qui forme les 10% restants .

II.3.3.2 Propriétés minéralogiques

Selon les figures II.8 et II.9, deux formes caractérise les MK , la première est une partie d'amorphisation d'un halo centré sur $3,8\text{\AA}$ ($2^{\circ}e\text{ Co }k_{\text{-}} = 27,07^{\circ}$), et l'autre partie de cristallinité telle que le quartz, et l'anatase.

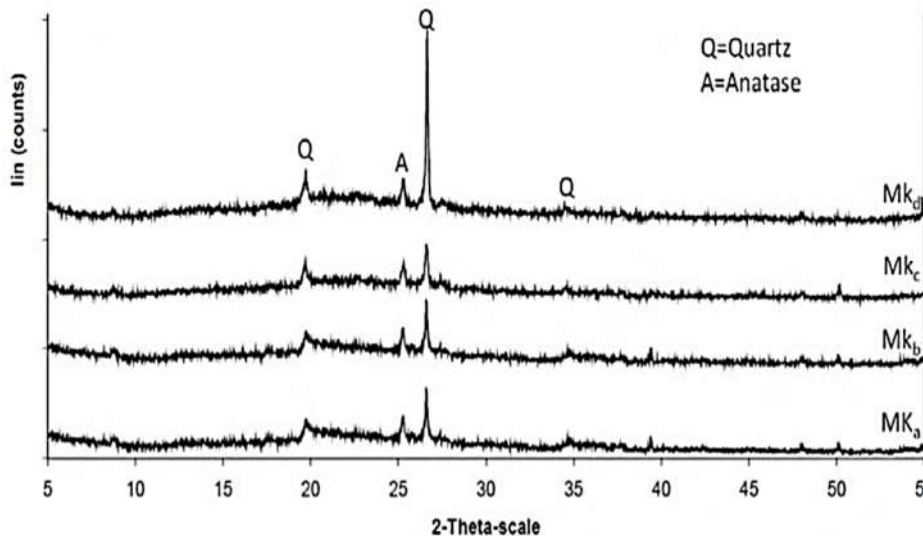


Figure II-8 : Diffracto-grammes de rayons X de différents métakaolins[116]

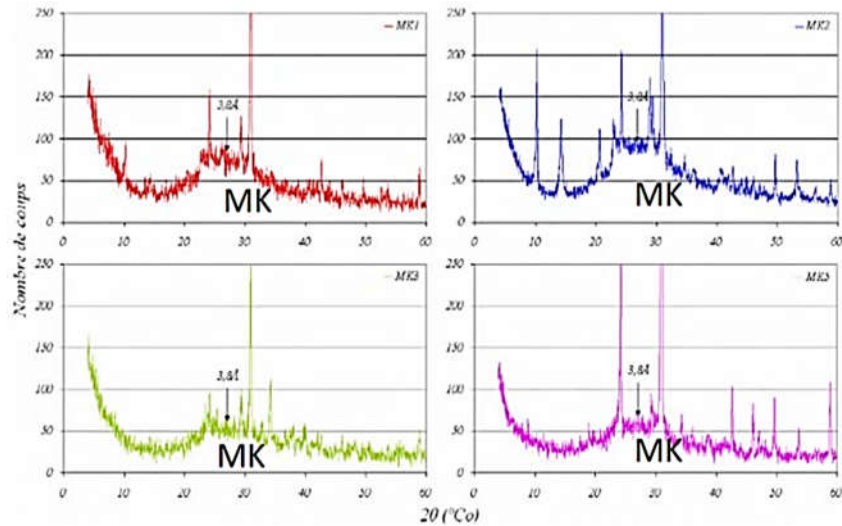


Figure II-9 : Phase amorphe de MK, de la surface halo central [133]

Dans la phase d'amorphisation sa proportion dans l'échantillon MK peut être évaluée par l'analyse Rietveld [136] [133],[137].

II.3.4 L'activité pouzzolanique de Métakaolin « kaolin issu de traitement thermique »

Les kaolinites calcinées se distinguent de la plupart des pouzzolanes actuellement employées, par une vitesse de réaction plus rapide et par une réactivité plus élevée avec l'hydroxyde de calcium libéré par l'hydratation du ciment Portland. Les composés ainsi formés, par exemple, les C-S-H et les hydrates aluminosilicates [138] ont pour effet de diminuer la porosité des mortiers et des bétons, ce qui favorise la durabilité des ouvrages. La consommation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ par le MK permet également de supprimer le phénomène des efflorescences.

II.3.5 Réactivité pouzzolanique des métakaolins

L'utilisation des métakaolins en tant que matière première pour élaborer des géopolymères et/ou comme ajout cimentaire est basée sur la réactivité qu'elles présentent vis-à-vis des solutions alcalines.

La réactivité pouzzolanique peut être évaluée selon le test « Chapelle », mesurant la quantité d'hydroxyde de calcium consommé. Andriolo et al. [139] ont utilisé cette méthode pour comparer la pouzzolanité de différentes pouzzolanes. Les résultats qu'ils ont obtenus tableau II-3, ont montré que les métakaolins possèdent une réactivité pouzzolanique supérieure aux autres pouzzolanes testées.

Tableau II-2 : Réactivité pouzzolanique de différentes Pouzzolanes [139].

Matériau	Réactivité pouzzolanique par le test chapelle modifié en mg Ca(OH) ₂ /g de pouzzolane
Bauxite B	534
Fumée de silice FC	427
Laitiers L	300
Cendres volantes CV	875
Métakaolin MK	1000

Dans les travaux de Sha et al. [140], la réaction pouzzolanique est suivie dans le temps par des analyses thermiques différentielles qui permettent de quantifier la proportion des différentes phases minéralogiques présentes dans la pâte de ciment hydratée. Par cette méthode, une approche de la cinétique réactionnelle d'hydratation en présence de métakaolin est possible. La (figure II-10) présente les analyses thermiques différentielles aux échéances de 1, 28, 109 jours d'une pâte de ciment durcie contenant 20 % en masse de métakaolin.

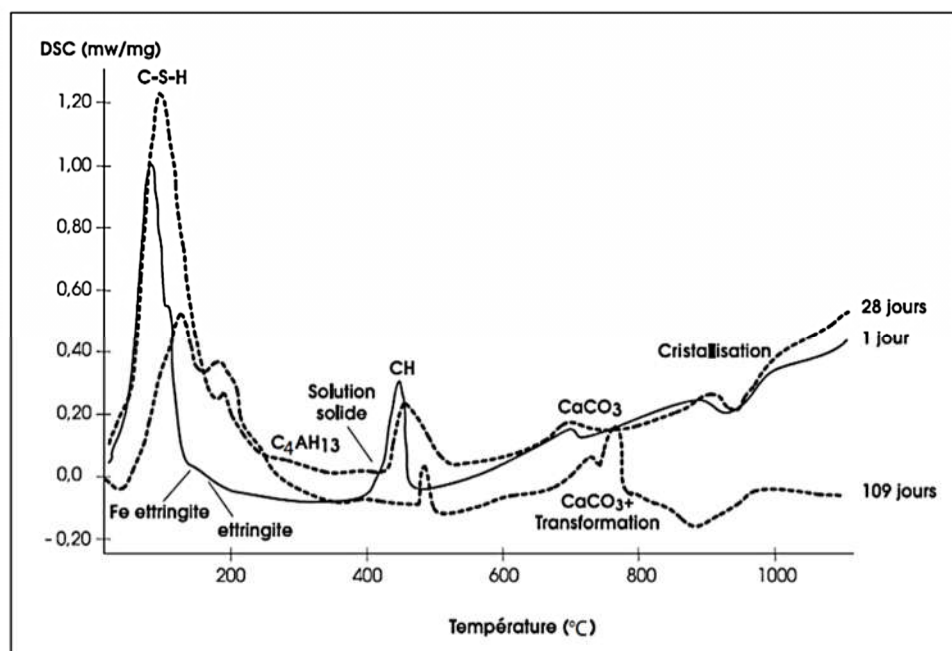


Figure II-10 : ATD d'une pâte durcie contenant 20 % de métakaolin en substitution du ciment à 1, 28 et 109 jours, d'après Sha et al [140].

II.3.6 Normalisation de métakaolin (Selon NF P18-513) [8]

II.3.6.1 Les exigences chimiques

a) Teneurs en éléments allumino-silicate (SiO_2 et Al_2O_3)

Le métakaolin étant une addition pouzzolanique, constitué principalement de (SiO_2) et (Al_2O_3), selon la norme NF EN 196-2 la somme des teneurs en silice (SiO_2) et alumine (Al_2O_3) ne doit pas être inférieur à 90% en masse.

b) Fixation de l'hydroxyde de calcium :

La réactivité d'un Métakaolin, se détermine par son pouvoir de consommer la Portlandite, selon (l'essai de chapelle) la fixation de l'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ par le métakaolin ne doit pas être inférieur à 700 mg de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /g de métakaolin.

c) Cl, SO_3 , CaO libre, MgO libre, perte au feu, valeur en bleu :

- La teneur en chlorures (Cl-1) : ne doit pas excéder 0,10% de la masse.
- La teneur en sulfate (SO_3) : ne doit pas excéder 1,0% de la masse.
- La teneur en oxyde de magnésium (MgO) : ne doit pas excéder 4,0 %de la masse.
- La perte au feu ne doit pas d'passer 4,0% en masse.
- La teneur en oxyde de calcium libre (CaO libre) ne doit pas excéder 1,0% en masse.
- La valeur en bleu ne doit pas excéder 10 g de colorant par kilogramme de métakaloin.

II.3.6.2 Les exigences physiques et mécaniques

a) Finesse :

La finesse d'un métakaolin est exprimé par le pourcentage massique de passant au tamis 0,063 mm, selon la norme NF EN 933-1 en voie humide le pourcentage de passant au tamis de $0,063 \geq 90\%$.

b) Demande en eau :

La demande en eau du métakaolin est exprimé comme le rapport des quantités d'eau nécessaire à l'obtention de consistance normalisé selon la norme NF EN 196-3, de deux pâtes constituées, pour l'une, de 85% ciment d'essai et de 15% de métakaolin et pour l'autre de 100% de ciment d'essai.

Le présent document spécifie deux catégories de demande en eau :

- Catégorie WH : rapport $> 1,15$
- Catégorie WM : rapport $\leq 1,15$

c) Indice d'activité :

L'indice d'activité est exprimé comme le rapport des R_c , selon la norme EN 196-1, à 28 j, de deux mortiers dans la partie liante est constituée, pour l'un de 85% de ciment d'essai et de 15% de métakaolin et pour l'autre de 100 ciments d'essai.

Exigences minimales sur les indices d'activités à 28 jours :

- Indice d'activité à 28 j type A (avec métakaolin): 100%
- Indice d'activité à 28 j type B (100% ciment) : 90%

II.4 Le laitier de haut fourneau

II.4.1 Introduction

L'Algérie a un important complexe sidérurgique d'EL HADJAR qui génère des déchets industriels importants de deux types :

- des déchets non utilisables et qui sont mis en décharge
- des déchets valorisables, qu'on appelle sous - produits

Les principaux déchets sidérurgiques sont les laitiers du haut fourneau. Selon le mode de refroidissement on peut obtenir deux types de laitier : granulé et cristallisé. Une tonne de fonte produite génère à EL HADJAR en moyenne 380 kg de laitier [141]. Ce chiffre dépend en effet du minerai de fer et du procédé. La capacité de production de laitier granulé et cristallisé par le haut fourneau d'EL HADJAR est de l'ordre de 600 000 tonnes par an [141] dont en moyenne 430 000 tonnes de laitier granulé et 170 000 tonnes de laitier cristallisé. [142]. La granulation du laitier à sa sortie du haut fourneau n'est pas une opération automatique mais elle est programmée en fonction de la demande en laitier granulé. Cette restriction est due au manque d'eau, l'Algérie ayant vécu une grande sécheresse durant les dix dernières années. Le tableau II.4 résume les statistiques de production du laitier granulé et cristallisé par le haut fourneau d'EL HADJAR [141][143], jusqu'à ce jour ce dernier est exploité comme ajout cimentaire .

Tableau II-3 : Production du laitier par le haut fourneau d'EL HADJAR.

Désignation	Production x 1000									
	1987		1988		1989		1995		2002	
	t/an	%	t/an	%	t/an	%	t/an	%	t/an	%
Laitier granulé	167	58	484	70	347	63	129	34	467	83
Laitier cristallisé	124	42	196	29	206	37	250	66	99	17
Total	291	100	680	100	553	100	379	100	566	100

II.4.2 Définition

Le laitier est un sous-produit de l'élaboration de la fonte, composé essentiellement de chaux (CaO) d'alumine (Al₂O₃) et de silice (SiO₂), ce qui lui permet d'être largement employé dans la fabrication des matériaux de construction y compris les géopolymères. La valorisation du laitier dans le domaine de la construction offre une très bonne solution environnementale et économique car le coût énergétique de ce sous-produit est pratiquement nul puisque pour chaque tonne de fonte produite, 200 à 400 kg de laitier sont générés, néanmoins il requiert un peu plus d'énergie de broyage que le clinker. L'élaboration du laitier peut conduire, selon le traitement de refroidissement adopté, à deux formes minéralogiques [144] :

- **Le laitier vitrifié / granulé**, résulte après refroidissement rapide. Elle se faisait très simplement en déversant le jet de laitier liquide dans un bassin rempli d'eau [145]. On s'avisa ultérieurement des propriétés hydrauliques latentes du laitier granulé ainsi obtenu [144]. En effet, il s'agit de particules granulaires ayant généralement une taille de particule inférieure à 5 mm. Le laitier granulé est souvent utilisé après un traitement ultérieur par séchage puis broyage en une poudre fine. Il est employé principalement dans la fabrication des ciments. Il peut également être utilisé pour la fabrication des mortiers et des bétons en remplacement direct du ciment Portland avec un taux de remplacement variant entre 30 et 85%. La réaction de laitier durant la géopolymérisation est dominée par les petites particules. En effet, les particules de taille supérieure à 20 µm ne réagissent que lentement, tandis que les particules de moins de 2 µm réagissent complètement en moins de 24 h. [47],[48].

- **Le laitier cristallisé** obtenu par refroidissement lent. Ces deux formes minéralogiques sont fondamentalement différentes du point de vue cristallographique

II.4.3 Caractéristiques physico-chimiques et minéralogiques du laitier granulé

II.4.3.1 Composition chimique

Le laitier L est avant tout un sous-produit du processus d'élaboration de la fonte. Sa composition chimique est ajustée de façon à lui permettre :

- D'avoir une bonne fluidité à la température d'élaboration de la fonte.
- D'éliminer une bonne partie des éléments nuisibles à la marche du haut fourneau et à la qualité de la fonte.

Les composants chimiques de laitier granulé sont montrés dans le tableau II.5.

Tableau II-4 : Composition chimique (W% en poids) des laitiers granulés de haut fourneau [146],[147],[148]

Constituant	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	Fe ₂ O ₃	SO ₃
W% en poids	32-41	9-18	35-48	1-9	0,4-0,7	0,2-3	0,4-1,5

Le diagramme de Kiel, diagramme ternaire représentant le système chaux-silice-alumine, est permet de localiser le laitier L par rapport à d'autres liants. Le graphe de la Figure II-11 montre que ce laitier (zone 4) à une composition proche de celle du clinker du ciment Portland (zone 5), bien qu'il ne nécessite qu'un apport d'eau pour déclencher son hydratation.

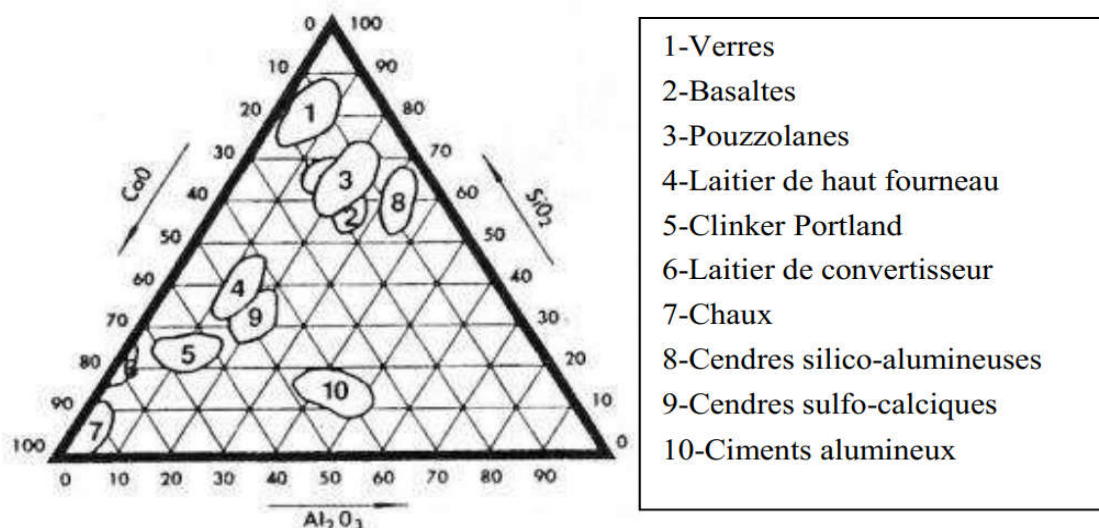


Figure II-11 : Diagramme de Kiel système CaO-SiO₂-Al₂O₃ [146]

II.4.3.2 Propriétés chimiques et d'hydraulicité de laitier granulé

La composition chimique est un paramètre déterminant de la réactivité des laitiers, qui induit d'ailleurs beaucoup d'autres paramètres. Ainsi le calcium, l'aluminium et le magnésium sont des éléments qui favorisent la vitrification des laitiers [146],[151], et on sait que l'état vitreux est le plus actif chimiquement. D'autres travaux [152],[153] ont montrés l'influence non négligeable des éléments mineurs tels que P_2O_5 , MnO , Na_2O et K_2O sur l'évaluation de l'activité hydraulique des laitiers.

La composition chimique du laitier granulé L est proche du ciment Portland ordinaire (CP), ce qui permet d'envisager son utilisation comme liant comme additif cimentaire (clinker + laitier) [154]. Les facteurs qui déterminent les propriétés hydrauliques du laitier granulé sont : les principaux composants : C_2S et C_2AS , l'indice d'hydraulicité et l'état vitreux,. Cependant, il ne suffit pas d'ajouter de l'eau au laitier pour provoquer une réaction hydraulique. Le laitier doit être activé avec des composants alcalins pour élever le pH à un niveau satisfaisant. D'une manière générale, lorsque le laitier est classiquement utilisé en remplacement du ciment Portland, le ciment alcalin agit comme un activateur du laitier. L'ion OH^- coupe les liaisons Al-O et Si-O, d'après Zeghichi et al [155], sa combinaison avec le Ca^{2+} dans la solution conduit à la formation de C-S-H, d'ettringite, de l'aluminate tétracalcique hydraté, et de $Ca(OH)_2$ qui disparaîtront à la teneur en laitier du haut fourneau.

La structure des divers produits d'hydratation du L est très différente de celle obtenue par hydratation du ciment Portland pur. L'étude par RMN Résonance Magnétique Nucléaire à l'état solide du ^{27}Al a révélé le fort phénomène de substitution dans la chaîne silicatée, indiquant la présence de N-A-S-H [156], [157], [158]. L'aluminium peut également être incorporé dans le réseau C-S-H pour produire du C-A-S-H. L'activateur alcalin détruit la structure cristalline du laitier et libère divers éléments nécessaires à la formation de produits hydratés dans la solution eau/laitier.

II.4.4 Utilisation du laitier dans la fabrication des géopolymères

L'addition du laitier de haut fourneau au ciment et/ou comme matière première dans la formulation des géopolymères présente un intérêt économique dans l'industrie et un intérêt technique dans le domaine de la construction, des travaux de recherche sur le matériau laitier dans la formulation des géopolymères restent marginales par rapport aux matériaux formulés avec les cendres volantes. En effet, une analyse statistique sur 125 formulations rapportées dans des travaux récents [33],[38], a révélé que plus de 65% parmi les 125 mélanges sont formulés entièrement à base de cendres volantes,

tandis que 6% avec le laitier granulé, et pour les mélanges binaire L/MK on a 2% et 12% pour les mélanges L/CV[33],[38].

II.5 Liants géopolymères binaires à base du Métakaolin / Laitier

Les géopolymères binaires à base d'un de deux précurseurs alumino-silicates tels que métakaolin/laitier et laitier/cendres volantes, ont été développés afin de répondre à trois problématiques majeures liées à l'utilisation d'un seul type de matière première aluminosilicate :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 : C-(N)-A-S-H « l'alumino silicate de calcium (sodium) hydraté » et le C-S-H « silicate de calcium hydraté ». La formation de ces deux gels dépend de l'alcalinité de la solution d'activation alcaline et du rapport Métakaolin/Laitier [159]. 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, et par la faible solubilité de Ca^{2+} , 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 $\text{RM SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ sup 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. 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 [160],[161]. 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 [161].

Ces dernières conclusions sont en cohérence avec celles obtenus par Buchwald *et al.* [161], 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 [162],[163].

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 [20].

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).

Zhang *et al.* [164] 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.* [179],[180] ont trouvé qu'une teneur plus élevée en métakaolin nécessite l'augmentation du RM de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de la solution alcaline, où le rapport Laitier/Métakaolin optimal, vis-à-vis de la résistance mécanique, augmente proportionnellement au rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$. Burciaga-Díaz *et al.* [165] ont confirmés également ces résultats.

II.5.1 Caractéristiques chimiques des précurseurs « MK et L »

D'après la littérature sur quelques précurseurs formants les liants géopolymères, et selon tableau II.6 il a été constaté que, le métakaolin est caractérisé par sa forte teneur en alumino-silicate tan disque le laitier à un pourcentage important en calcium,

Tableau II-5 : Composition chimique du L et du MK dans la littérature des liants géopolymères.

Matériaux Référence	Composition en %													
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	MgO	SO ₃	TiO ₂	SrO	Cl	PAF
MK[166]	55,00	39,00	1,80	0,60	-	0,30	0,70	-	-	-	1,50	-	-	-
MK[167]	51,70	40,60	0,64	0,71	0,20	0,31	2,00	0,08	0,96	0,10	3,00	0,03	-	1,19
MK[168]	53,32	42,09	2,33	0,09	-	0,49	0,64	0,02	0,21	-	0,63	-	-	0,08
MK[169]	52,14	41,88	1,35	0,42	-	-	1,10	-	0,38	-	1,30	-	-	1,10
L[166]	35,90	11,20	0,30	42,30	-	0,15	0,55	-	8,00	-	0,70	-	-	0,90
L[170]	32,52	13,70	0,76	45,83	0,04	0,25	0,48	0,35	3,27	1,80	0,73	0,08	0,02	0,60
L[171]	31,52	12,22	1,14	44,53	-	0,21	0,33	-	4,62	3,24	1,03	-	-	0,79
L[172]	33,54	1,17	12,52	37,93	-	-	-	0,57	9,29	2,51	0,95	-	-	1,25
L[173]	34,51	10,30	0,60	42,84	0,02	0,40	0,52	-	7,41	1,95	0,67	0,05	-	0,43

II.5.2 Effet du traitement thermique des argiles sur la géopolymérisation

La température et les conditions de la calcination doivent être choisies en fonction de la température de déshydroxylation et celle de recristallisation des matières premières argileuses. Les meilleures performances mécaniques des géopolymères synthétisés à base des argiles calcinées sont obtenues en utilisant des argiles totalement déshydroxylées et en évitant la formation de nouvelles phases stables telles que la mullite à des températures élevées [4].

En effet, plusieurs auteurs ont montré que les géopolymères ont été formulés essentiellement à partir des argiles kaolinitiques calcinées. Elimbi et al [174], ont calciné des argiles kaolinitiques pour produire des géopolymères. Khale et al [63], ont affirmé que l'intervalle de température de calcination générale du kaolin est environ 600-800 °C. Ainsi, la plupart des auteurs sont d'accord sur le fait que le traitement thermique rend la phase kaolinitique thermodynamiquement instable et plus active vis-à-vis du milieu alcalin. Il a été prouvé que les matières calcinées comme les CV et le MK qui sont surtout amorphes, montrent une réactivité plus élevée pendant la réaction de géopolymérisation comparativement aux matières non-calcinées. Ce comportement est expliqué par le fait que la calcination active les matières en changeant leur cristallinité en une structure amorphe d'entropie plus élevée. En effet, Buchwald et al [31], ont utilisé aussi des argiles essentiellement illitiques-smectiques qui ont été thermiquement activés entre 550 °C et 950°C pour formuler des géopolymères. Malgré l'état d'amorphisation atteinte lors de la calcination des argiles naturelles, leur dissolution reste plus

lente que celle du métakaolin. Duxon et al [25], ont constaté que dans les géopolymères à base des argiles calcinées à 900°C, le taux d'amorphisation est faible même si le métakaolin est présent dans la matière utilisée [4].

II.5.3 Temps de de prise des liants géopolymères

Il a été rapporté que l'évolution de temps de prise des liants géopolymères à base du MK est un processus exothermique comportant trois phases :

- ❖ Une étape initiale rapide de dissolution suivie
- ❖ Une période dormante et enfin
- ❖ Une phase exothermique de précipitation d'espèces aluminate et silicate hydratées[175],[176].

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 II.12 ont montré que la prise de ce type de mélanges est très lente à des températures inférieures à 30°C [177].

En revanche, à des températures supérieures à 30 °C, les temps de prise sont comparables à ceux du ciment Portland.

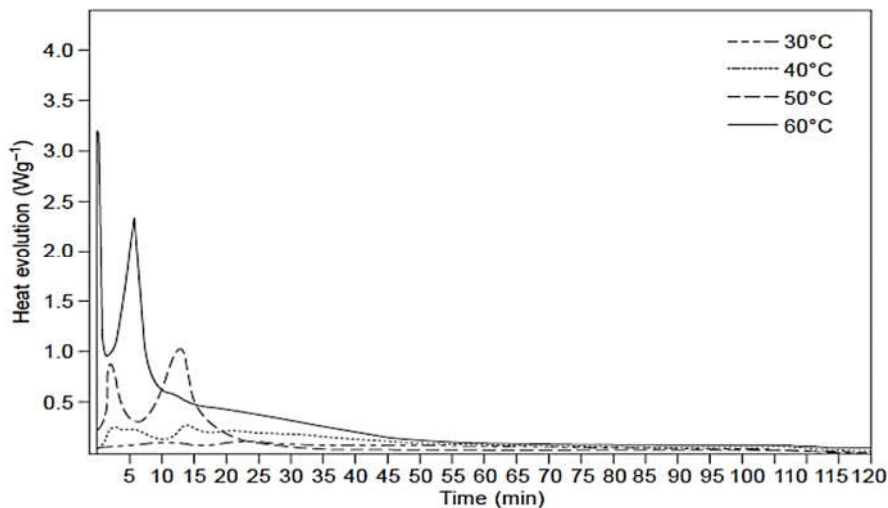


Figure II-12 : Calorimétrie isotherme des géopolymères à base de métakaolin et un mélange de NaOH et de silicate de sodium [177]

Pour un RM $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 2,5 à 5,0, De Silva et Sagoe Crentsil [178] ont montré que le temps de prise augmente proportionnellement avec le RM $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. En effet, ils ont suggéré que l'aluminium a une grande importance dans le contrôle du temps de 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 temps de prise des matériaux géopolymères influencé également par la finesse des matières premières utilisées. Il est largement admis que l'augmentation de la surface spécifique de la poudre activée diminue le temps de prise. 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 m^2/g . Cet effet ne devient significatif que lorsqu'on passe à des finesses plus importantes (supérieures à 0,53 m^2/g) [179]. Une étude récente, portée par Huseien et al. [44], ont prouvé 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 15% de laitier par le métakaolin avec conduit à un temps 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.

Hasnaoui et al [166] ont étudié le temps de prise des mortiers géopolymères à base de MK et L et ont montré que les mortiers géopolymères à un temps de prise rapide par rapport à celui du mortier au ciment portland. Les temps de début de prise enregistrés pour les mortiers géopolymères variaient entre 70 et 135 minutes tandis que celui de la fin de prise était comprises entre 90 et 185 minutes tableau II.7 ; résultats qui sont cohérents avec des résultats des études précédentes [180], [181]. Nous remarquons aussi que le pourcentage du laitier dans le mélange a un grand effet sur l'accélération de prise des matériaux géopolymères. Pour le même rapport molaire RM, avec 75% de laitier possède un temps de début et de fin de prise plus rapide en comparaison avec les mortiers formulés avec 50 et 25 % du laitier. En effet, le laitier contient une quantité importante de calcium (CaO), ce qui conduit à une accélération de prise [44], [182]. De plus, nous remarquons que l'intervalle entre le début et la

fin de prise diminue lorsque le taux d'incorporation du laitier augmente (moins de 15 minutes pour les mortiers avec 75% de laitier).

Tableau II-6 : Temps de prise des liants géopolymères à base de MK et L [166]

Taux de mélange L/MK en %	RM De Silicate de Sodium SS	Début de prise en min	Fin de prise en min
75/25	1	70	80
	2	75	85
50/50	1	95	120
	2	110	140
25/75	1	135	170
	2	120	185

II.5.4 Le retrait des liants géopolymères

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 Rc a jeune âge [183], [184]. 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 Radlin'ska [185] 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 mm/m) tandis qu'une diminution a été enregistrée à 70% (13 000 mm/m), 30% (10 500 mm/m) et 11% (9 000 mm/m) (Figure II.13).

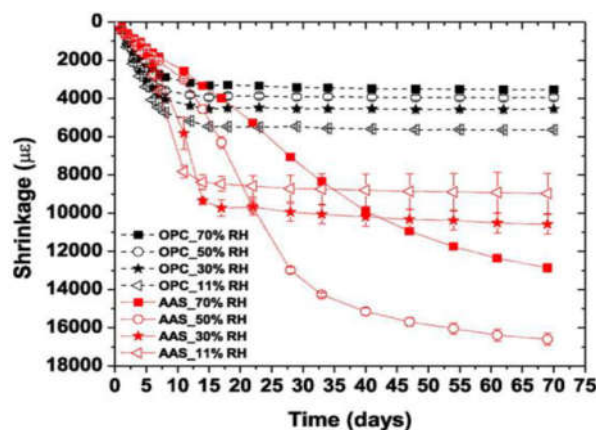


Figure II-13 : Effet de l'humidité relative sur l'évolution du retrait des liants géopolymères et Portland [185].

II.5.5 Résistance mécanique à la compression des liants géopolymères à base de MK et L

La plupart des recherches récentes sur les pâtes géopolymères [168], [186] ont utilisé la CV comme principal matériau de liaison, tandis que certaines études ont remplacé partiellement les cendres volantes, en utilisant d'autres matériaux riches en aluminosilicates. Les compatibilités des matériaux pour se lier aux CV tels que le métakaolin, ont été étudiées. Des études récentes ont utilisé silicate de sodium et l'hydroxyde de sodium comme principal activateur alcalin montre un effet positif sur la résistance à la compression. Selon le tableau II.8, la plupart des chercheurs ont utilisé un rapport de solution/précurseur avec une plage comprise entre 0,45 et à l'exception de Kovářík et al [196] et [20] qui ont utilisés un Rapport d'ordre de 0.80. Les températures de durcissement des études examinées variaient de 20 ° C à 65° C. Ainsi, le durcissement des échantillons à moins de 70 ° C est bénéfique pour le gain de résistance tout en réduisant l'expansion.

Tableau II-7 : Résistance à la compression pour diverses pâtes et mortiers géopolymères

Reference	Type	Précurseur de base	Résistance à la compression en MPa	Rapport Solution/Précurseur	Température et temps de cure
[186]	Pâte	MK/CV	77,00	0,50	40C°/72h
[168]	Pâte	MK/CV	52,00	0,45	20C°/24h
[167]	Mortier	L/MK	47,90	0,50	65C°/24h
[196]	Mortier	MK/Grog en Céramique	97,00	0,80	22C°/24h
[187]	Mortier	L	50,00	0,54	20C°/7j
[187]	Mortier	L/MK	36,80	0,54	20C°/7j
[20]	Mortier	MK	62,00	0,82	40C°(2h)en suite 20C°/7j
[166]	Mortier	L/MK	56,50	0,50	20C°/28j

II.5.6 Perméabilité des liants géopolymères

Zhang *et al.* [188] ont examiné l'effet du rapport liquide/solide sur la perméabilité à l'eau des liants géopolymères à base de MK. D'après la figure II.14, le coefficient de perméabilité k 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 [189]. Ce dernier engendre des microfissures qui deviennent des canaux ouverts pour les fluides extérieurs.

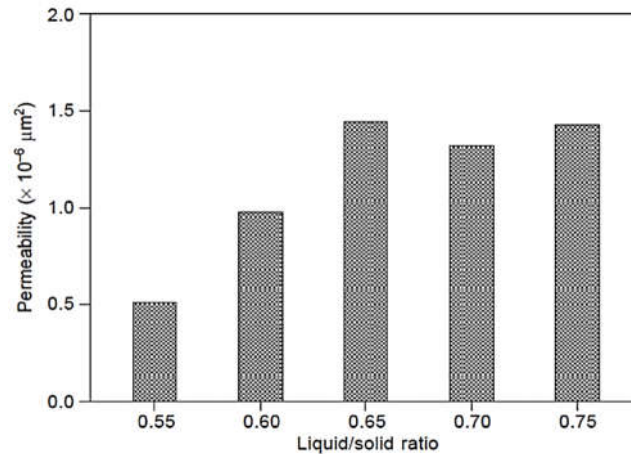


Figure II-14 : Effet du rapport liquide/Solide sur la perméabilité des liants géopolymères [188].

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 [179]. 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.

II.5.7 L'influence de la température et du temps de cure

Le développement de la Rc du béton géopolymère est influencé par la température de cure et l'humidité relative de l'environnement. Le TTh est une méthode efficace pour accélérer le processus de géopolymérisation. Il est largement accepté que l'augmentation de la température de durcissement et du temps d'application peut augmenter considérablement la Rc du béton géopolymère [190].

L'effet du traitement thermique est beaucoup plus significatif durant les premières heures de prise et il diminue considérablement après 24 heures [191]. 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.

Mo et al. [192], ont étudié l'influence de la température de durcissement des géopolymères à base du MK sur la résistance à la compression simple de différents temps de durcissement et ont remarqué que la prolongation du temps de durcissement peut améliorer le durcissement de la structure formée, particulièrement aux premiers stades environ 12 heures du processus de géopolymérisation.

D'après la figure II.15, Mo et al. [192] ont montré que l'augmentation de la température de durcissement jusqu'à 60 °C, accélère le processus de cure et améliore les caractéristiques physiques des géopolymères.

Cependant, le durcissement à des températures comprise entre 80 et 100 °C, influe négativement sur les caractéristiques physiques[193].

Hardjito et ses collaborateurs [193] ont également observé le même effet pour les géopolymères à base de cendres volantes.

Selon Mo et al [192], cela peut s'expliquer par le fait qu'une température élevée facilite la solidification rapide du gel et empêche la continuité de la dissolution de la phase amorphe.

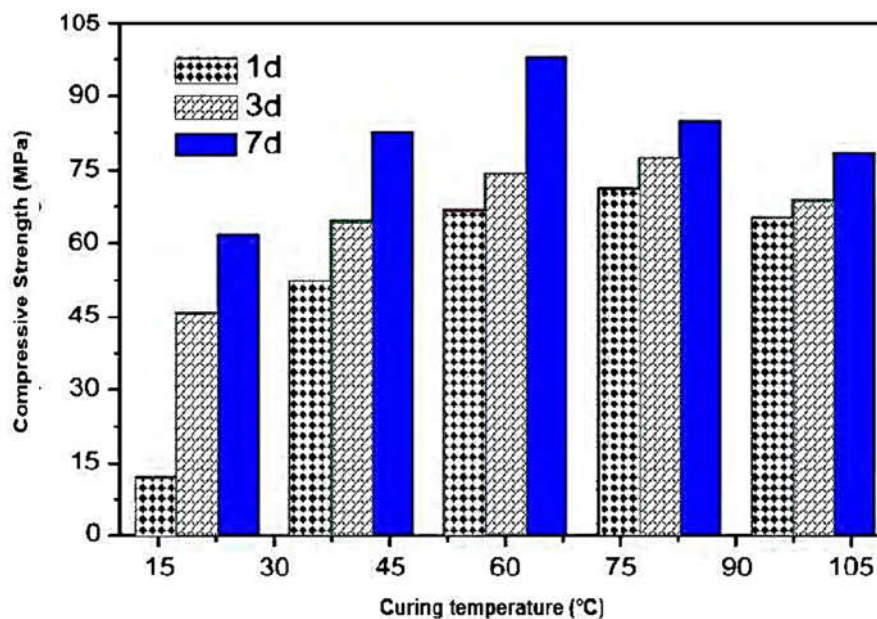


Figure II-15 : Effet de mode de durcissement sur la Rc des géopolymères à base du MK [192].

II.6 Conclusion

Ce chapitre passe en revue les résultats des recherches les plus importants des quatre dernières décennies, impliquant la synthèse de géopolymères, en particulier de liants géopolymères à base de métakaolin et de laitier, et discute également des facteurs affectant les propriétés des matériaux géopolymères. Du potentiel technique de ces matériaux et la production de géopolymères aux propriétés plus ou moins satisfaisantes. Cependant, le mécanisme chimique de la géopolymérisation n'est pas encore clair et des recherches supplémentaires sont nécessaires.

L'introduction de la géopolymérisation comme technologie alternative pour la gestion des déchets de laitier et la valorisation de kaolin en produisant de métakolin capable de formuler des géopolymères, contribuera potentiellement à des économies substantielles dans le secteur de la construction, en plus de réduire les émissions de gaz à effet de serre, à cause des grandes quantités de ciment Portland consommée dans divers projets au niveau national.

En effet, la synthèse des géopolymères se fait par activation alcaline de matériaux Allumino-Silicate. Elle ne dégage aucune fumée nuisible pour l'environnement, les matrices géopolymères permettent l'encapsulation des métaux toxiques. Enfin, la technologie des géopolymères deviendra un atout important pour le développement durable et la gestion économique.

Partie II : Démarche expérimentales.

Trois chapitres : III, IV & V.

**Chapitre III : Elaboration et
détermination de l'activité du
métakaolin.**

Introduction

Elaboration du métakaolin et évaluation de son activité.

Jusqu'à présent un métakaolin algérien n'est pas encore commercialisé malgré l'existence de nombreux gisements d'argile à travers le territoire algérien tels que les gisements situés à Béchar (Tabelbala), Gueulma (Djebel Debagh) et Jijel (Djebel de Tamazert).

La matière première kaolin utilisé dans cette étude est extraite du gisement de kaolin de Tamazert (KT); ce gisement est formé par processus d'altération hydrothermale, il présente une réserve d'environ 2,5 millions de tonnes avec une production annuelle de 50 000 tonnes, selon Merabet et al. [194]. Ce dépôt est utilisé uniquement dans les domaines de la céramique [195],[196] par une société (SOALKA) spécialisée dans la production, la commercialisation du kaolin de Tamazert, ci-dessous le **plan de masse de l'unité SOALKA -Source: Google Earth.**



Image satellite : Unité SOALKA de Tamazert/El-Milia W. de Jijel.

Le but de la première partie de notre thème de recherche est d'optimiser le traitement thermique de deux variantes de kaolins KT1 et KT2 afin d'obtenir un métakaolin présentant une pouzzolanité maximale servant à l'élaboration des liants géopolymères .

Ce chapitre consiste à caractériser d'abord les matières premières KT1 et KT2 en détaillant leurs propriétés physico-chimiques et minéralogiques, notamment les analyses thermiques différentielles ATD, la distribution granulométrique par laser, en suite les méthodes expérimentales (chimiques, mécaniques et physiques) employées permettant d'évaluer l'activité pouzzolanique du métakaolin MKT produit en fonction des différents cycles thermiques .

Le Protocole expérimental suivi est illustré sur (la figure III.1).

Partie 1 : Elaboration d'un métakaolin MKT à partir du kaolin de Tamazert/El milia/ Wilaya de Jijel.

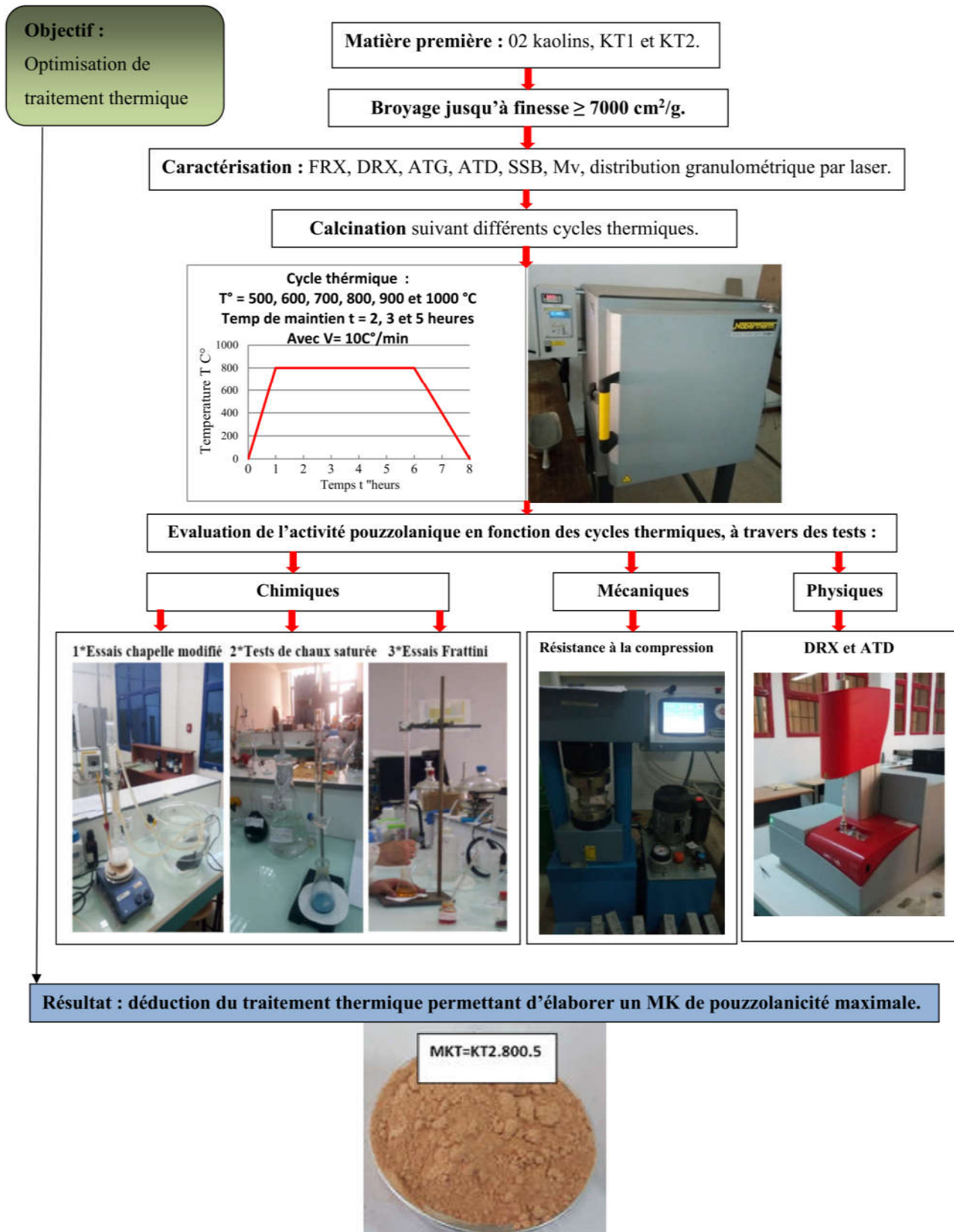


Figure III-1 : Protocol expérimental pour l'élaboration d'un MKT à partir de KT.

III.1 Matériaux

Les matériaux utilisés dans cette partie sont les suivants :

III.1.1 Matière première « Kaolin de Tamazert »

L'échantillonnage ou le prélèvement de la matière première constitue une étape cruciale dans le processus de caractérisation d'un gisement. Le but visé est d'obtenir un éventail d'échantillons représentatifs qui reflète toutes les caractéristiques physiques et chimiques de l'ensemble du site étudié. Les échantillons sur lesquels repose ce travail ont été prélevés dans des endroits différents afin de couvrir le maximum du secteur d'étude.

Deux argiles types kaolins provenant d'une carrière locale de Tamazert situé au Nord-Est de l'Algérie dans la Daïra d'El Milia (wilaya de Jijel). Implanté à 17 Km au Nord d'El Milia et entouré au Nord-Ouest par Djebel Adjar, à l'ouest par le douar Oulad Boufaa, au sud par douar Boubazine et à l'est par les collines d'azrar. Le gisement est compris entre longitude de 6°5 et la latitude boréale 36°5. Le douar M'chatt où se trouve le gisement de kaolin fait partie d'un massif montagneux au cœur des monts de la Kabylie de Collo d'El Milia. Le point culminant de la région se trouve à 701 mètres (Ain sar). Les reliefs sont relativement abrupts [197]. Le kaolin de Tamazert est d'origine hydrothermale, provenant de l'altération de roches feldspathiques et potassiques et subit l'influence des eaux de mer et atmosphériques qui sont engagés dans le processus d'altération. La kaolinite qui est l'un des principaux constituants minéralogiques est produite sans doute par l'intermédiaire d'un processus de silification hydrothermale de roches ignées neutres et acides de profondeur et superficielles, donnant naissance à deux faciès, le kaolin sableux formant une couche superficielle qui recouvre une seconde couche de gneiss kaolinisé situé en profondeur. Elle se forme généralement avec le quartz d'où l'abondance de ce dernier est constatée dans le gisement [197]. Ce dernier a été découvert en 1925, est l'un des plus importants gisements en Algérie, il est exploité à ciel ouvert depuis 1932 [198]. En 1967-1968, une mission de prospection chinoise, travaillant pour le compte de la BAREM, effectua d'importants travaux de recherche en subsurface (tranchées et puits) et en profondeur (sondage mécanique). La mission chinoise aurait délimité un bloc d'exploitabilité immédiate d'environ 150.000 tonnes dont le kaolin serait destiné à alimenter une usine de vaisselle à Guelma [197], [198].

La taille du gisement est considérable d'environ 2.5 millions de tonnes exploitables annuellement, mais la roche brute très pauvre en kaolinite si bien que certains n'hésitent pas à l'appeler sable de Tamazert, précisément à cause de la concentration très élevée en quartz. La roche primaire essentiellement de feldspath et plus précisément riche en orthose, s'est décomposée en donnant

différents minéraux, principalement de la silice libre, du mica, de la kaolinite et des impuretés d'oxydes métalliques, avec une proportion appréciable d'oxydes de fer. Ce qui entraîne des contraintes significatives quant à son utilisation par l'industrie céramique.

Deux variantes de kaolins KT1 et KT2 sont prélevées pour élaborer un métakaolin actif :

a) Kaolin type 1 nommé KT1 : prélevée directement de gisement Figure 2 (a) « tout venant » caractérisé par une masse volumique de $2,75 \text{ g/cm}^3$ voir le tableau III.1.

b) Kaolin type 2 nommé KT2 : prélevée à partir du dépôt d'usine SOALKA situé à Tamazert Figure 2 (b), c'est un kaolin de prétraitement riche en oxyde ferrique, obtenue par le procédé de lévigation sur le minerai brut dans des cyclones, puis filtré et décanté afin d'augmenter la concentration en kaolinite, ce type est utilisé comme matière première dans l'industrie des céramiques. Le KT2 à une masse volumique de 2.70 g/cm^3 voir le tableau III.1.



Figure III-2 : a) Prélèvement Echantillon KT1

b) Prélèvement Echantillon KT2

III.1.2 Ciment

Le ciment utilisé dans les essais mécaniques et les tests Chimiques d'activité pouzzolanique est de type CEM I 42.5, commercialisé par une cimenterie locale implantée à Ain El Kebira Wilaya de Sétif à l'Est d'Algérie, caractérisé par une surface spécifique de $3981 \text{ cm}^2/\text{g}$ et une densité de $3,28 \text{ g/cm}^3$, sa composition chimique de ciment est illustrée dans le tableau III.1; l'analyse montre qu'il contient une quantité importante de CaO (63,63% en masse) avec 21,54 % de silice et 4,31 % d'alumine.

III.1.3 Sable normalisé

Dans la préparation des mortiers on a utilisé un sable normalisé siliceux, propre afin d'éliminer l'effet des impuretés qui peuvent exister dans un sable naturel, les grains sont de forme isométrique, arrondie. Ce sable, conditionné en sachets de polyéthylène contenant chacun 1350 ± 5 g, doit avoir une courbe granulométrique à l'intérieur du fuseau indiqué à la figure III.3.

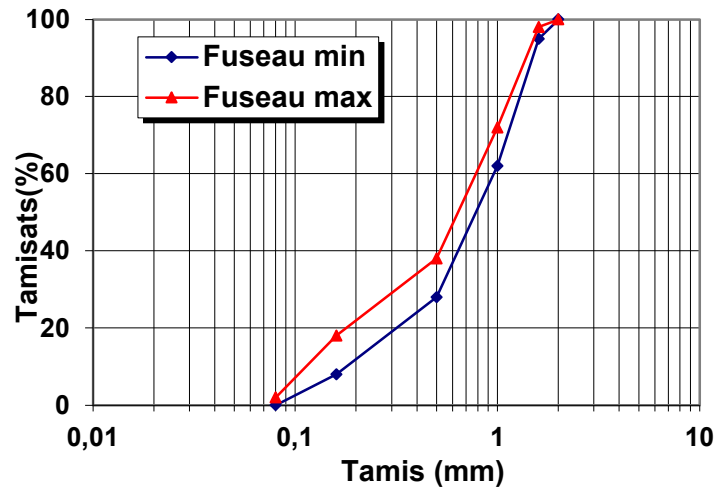


Figure III-3 : Fuseau granulométrique de sable normalisé.

III.2 Caractérisation chimique, minéralogique et physiques de KT1 et KT2

Les deux kaolins à l'état initial ont été soumis à des analyses chimiques, minéralogiques et thermiques différentielles.

III.2.1 Analyse chimique

L'analyse chimique a été effectuée à l'aide d'un spectromètre de fluorescence X, de type S8TIGER, au sein de laboratoire de la cimenterie LAFARGE HOLCIM à M'sila, les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III.1. Ces résultats montrent clairement que les deux kaolins sont composés majoritairement des éléments nécessaires pour l'activité pouzzolanique, à savoir la silice et d'alumine, avec une présence de silice un peu plus importante dans KT1 que dans KT2. La somme $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ est légèrement supérieure à 88% pour le cas de KT1 et égale à 82,78% pour celui de KT2. Il convient de signaler que la norme NF P18-513 relative à la production du Métakaolin [8], préconise une valeur minimale de 90% pour la somme de $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$. D'autre part, la norme ASTM C 618-05 [52] prend en considération l'effet de Fe_2O_3 et estime que la somme de $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ doit être au

moins égale à 70% pour pouvoir obtenir un Métakaolin de réactivité pouzzolanique acceptable. Pour les deux kaolins, la teneur en carbonates est presque nulle, par conséquent, leur perte au feu (PAF) évaluée selon la norme NF EN 196-2 est principalement attribuée à l'évaporation d'eau. A partir des PAF des deux kaolins, il semble donc que KT2 contient plus d'eau que KT1. La présence des autres oxydes dans les deux kaolins reste très minime et d'ailleurs en dessous des valeurs prescrites par les deux normes suscitées.

Tableau III-1 : Compositions chimiques par FRX (en % massique) et caractéristiques physiques des matériaux.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	PAF	SSB (cm ² /g)	ρ(g/cm ³)
CEM I	21,54	4,31	4,50	63,63	1,47	1,54	0,35	0,07	2,05	3981	3,28
KT1	70,91	17,15	1,67	0,32	0,36	0,09	4,06	0,32	5,68	7336	2,75
KT2	56,63	26,15	3,70	0,33	0,66	0,07	3,51	0,40	9,26	7041	2,70

III.2.2 L'analyse minéralogique

La technique de DRX diffraction des rayons X a pour objectif de détecter de l'état cristallin du matériau et son état amorphe après TTh[116], l'analyse est effectuée avec un diffractomètre Panalytical X'Pert Pro au laboratoire de l'institut de physique de l'université de M'sila. Il est possible d'identifier une phase minérale, sous réserve qu'elle soit bien cristallisée et lorsqu'elle est présente à des teneurs de 2 à 3% en volume [116]. Les résultats combinés de l'analyse FRX et de DRX permettent d'évaluer les quantités relatives des minéraux contenus dans les kaolins. Le tableau III.2 regroupe les compositions minéralogiques des deux kaolins.

Tableau III-2 : Compositions minéralogiques (en % massique) des kaolins utilisés

	Kaolinite	Quartz	Feldspath	Muscovite	Calcite	Dolomite	Albite	Minéraux ferrugineux
KT1	39	22	21	12	Trace	02	02	02
KT2	58	02	20	12	Trace	02	02	03

Les deux kaolins KT1 et KT2 sont constitués exclusivement de kaolinite, de muscovite et de quartz. Cette analyse a permis d'identifier les phases cristallines de chaque échantillon, respectivement pour KT1 et KT2. A partir de la figure III-4, les phases cristallines majeures sont : La kaolinite et la muscovite dans les deux kaolins et le quartz dans le KT1.

Dans ces spectres, les pics de kaolinite, notamment ceux à 12 ° et 20 °, sont plus nets et plus intenses dans KT2, alors que les pics relatifs au Quartz sont beaucoup plus nombreux et plus importants dans le cas de KT1 qui en contient 22% contre seulement 2% dans KT2 voir le tableau III.2.

La kaolinite $[Al_2SiO_5(OH)_4]$ et la muscovite $[KA_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2]$ sont les phyllosilicates qui, après leur déshydroxylation, apportent au matériau le désordre cristallin et l'amorphisation, ce qui lui attribue la propriété pouzzolanique[200],[201].

Les résultats des compositions minéralogiques des deux kaolins ont montré que le KT2 est plus riche en kaolinite (58%) par rapport au KT1 (39%).

On remarque que les pics de spectre DRX de l'échantillon KT2 illustré dans la figure 4 sont moins intenses que ceux de l'échantillon KT1 surtout les pics qui représentent le quartz 22% (à 22°, 27° et 67°) à cause de sa forte teneur en silice par rapport à KT2 (2%).

Le pic le plus dominant dans tous les échantillons est celui qui représente la kaolinite, ce dernier est beaucoup plus présent dans le cas de KT2 soit 58% Par rapport au KT1 39%, sur les pics relatifs (à 12°, à 20° et à 35°), d'autre part la muscovite est présente dans les deux kaolins avec un taux de 12%. Par ailleurs la présence de feldspath potassique est aussi remarquée soit 20% pour KT1 et 21% pour KT2.

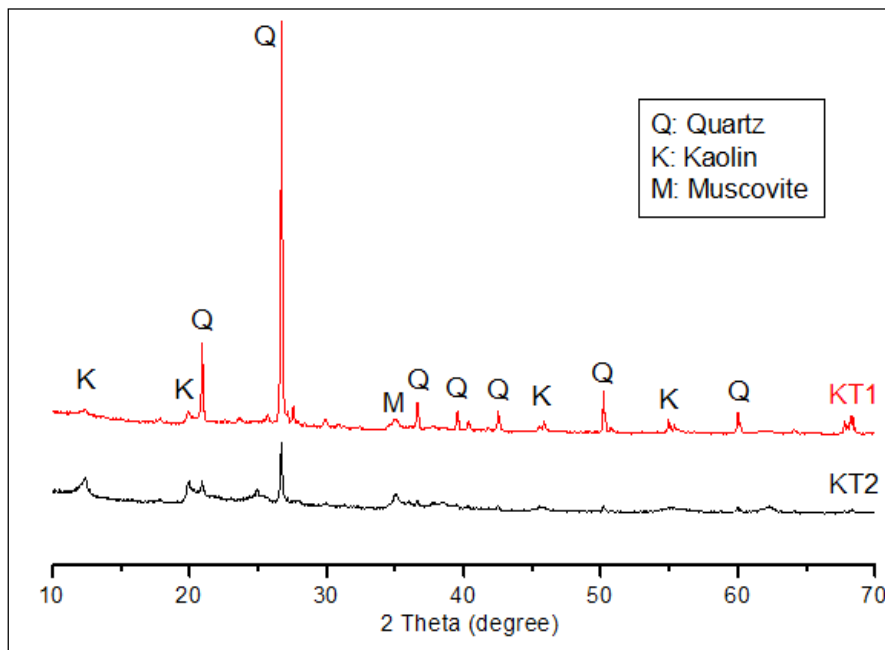


Figure III-4 : Spectres DRX Pour KT1 et KT2 Bruts.

III.2.3 Analyse Thermique Différentielle ATD et Gravimétrie ATG

Sous l'effet de la température, les argiles subissent des transformations physiques et structurales [116],[202],[203]. Dans la littérature un nombre important d'auteurs ont étudié ces transformations [116], soit trois transformations majeures :

La déshydratation entre 100 à 150 °C, la déshydroxylation (entre 400 et 800°C) et la réorganisation structurale ou la recristallisation (au-delà de 900°C) [116], [202], on peut ajouter un autre phénomène correspondant à des températures entre 600 à 900 °C ou le matériau subit la décarbonatation des calcaires et des dolomies [204]. Parmi les techniques utilisées pour l'étude de ces transformations on a l'analyse thermique différentielle ATD. Son principe consiste à faire monter la température les échantillons en comparaison avec un témoin inerte. Les réactions induites par la montée en température libèrent ou consomment de l'énergie. Cette méthode a été utilisée pour identifier les phases amorphes et cristallines de la transformation kaolin-métakaolin-mullite et les phases hydratées obtenues dans l'étude de la réactivité des pouzzolanes en présence d'hydroxyde de calcium. Cette analyse est effectuée à l'aide d'un appareil type Setaram du laboratoire de physique à l'université de M'sila ; l'essai est effectué avec un cycle thermique de 10 °C/min jusqu'à 1000 °C de température, pour les deux échantillons KT1 et KT2.

Selon les deux thermogrammes ATD présentés dans la figure 5 on constate la présence de deux pics endothermiques majeurs, le premier à environ 150 °C relatif à la déshydratation ou à l'élimination de l'eau physiquement liée (évaporation de H₂O libre), alors que le deuxième entre 400 et 600 °C est lié à leur déshydroxylation ou le départ de l'eau chimiquement liée (départ des hydroxydes OH), L'aire de ce pic est plus importante dans le cas de KT2 par rapport à KT1 parce que la teneur de KT2 en kaolin (58%) est nettement supérieure à celle de KT1 (39%).

Une décarbonatation du CaO et MgO est observée entre 750 à 900°C en fin la recristallisation de la kaolinite ou elle devient une mulite est observée vers 1000°C.

La perte de masse totale jusqu'à 1000 °C est également évalué par l'analyse thermogravimétrique (ATG). Les résultats tracés sur la Figure 6 confirme que KT2 a perdu plus d'eau, en particulier l'eau chimiquement lié qu'elle a été éliminé entre 400 et 600 °C.

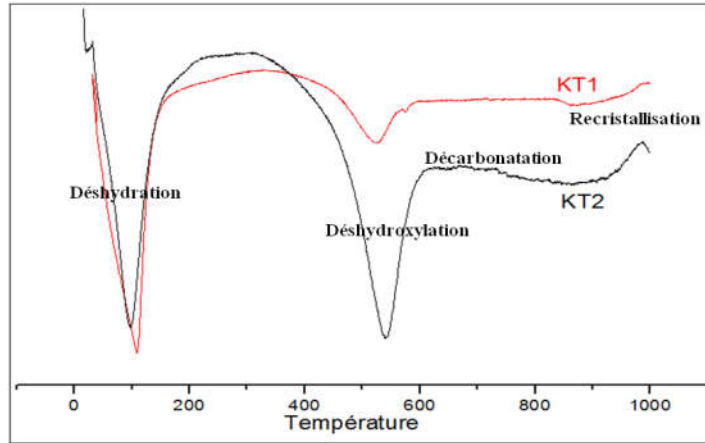


Figure III-5 : Courbes ATD Pour KT1 et KT2 Bruts.

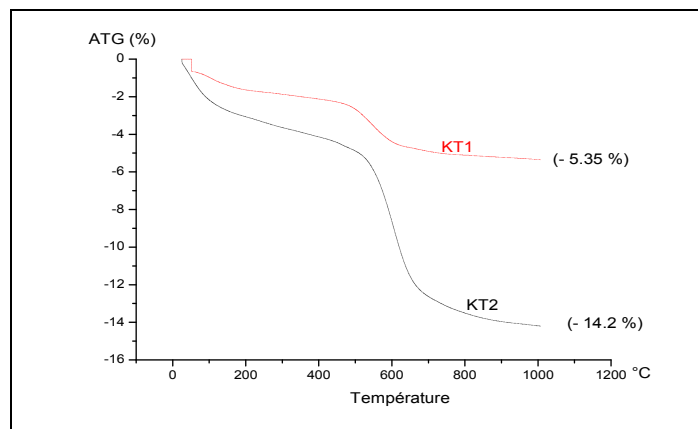


Figure III-6 : Courbes ATG Pour KT1 et KT2 Bruts.

III.2.4 Broyage

Avant de procéder à la calcination suivant les différents cycles thermiques, un broyage de 2h et 30 min des deux kaolins KT1 et KT2a été effectué au laboratoire de la cimenterie d'Ain El Kebira/Sétif, avec un broyeur horizontal à boulets type BURBERS afin d'arriver à une surface spécifique de Blaine supérieure à 7000 cm²/g pour les deux kaolins. Un séchage à 105 C° dans l'étuve pendant 24 h des deux kaolins bruts est indispensable afin d'éviter le colmatage « éliminer l'excès d'eau » et faciliter le broyage.



Figure III-7 : KT1 Brut -KT2 Brut -Broyeur à boulet -KT1 et KT2 Broyé -Appareil de Blaine

III.2.5 Distribution granulométrique par laser des kaolins KT1 & KT2

La distribution granulométrique des deux kaolins bruts est représentée dans la figure 8 où sont réunis les deux graphes correspondants, cette analyse est effectuée par laser en utilisant l'appareil CILAS 1090 du laboratoire de chimie à l'université de Bordj Bou Arréridj. Il est facile de comparer la granulométrie à partir des "quartiles" D10, D50 et D90, les tailles des particules (en μm) découpant la courbe cumulative aux ordonnées 10, 50 et 90 (%passant ou % inférieur à). On remarque que KT2 présente des particules plus fines avec un D moy égale à 9.00 μm par rapport au KT1 qui a un D moy supérieur à 21.00 μm .

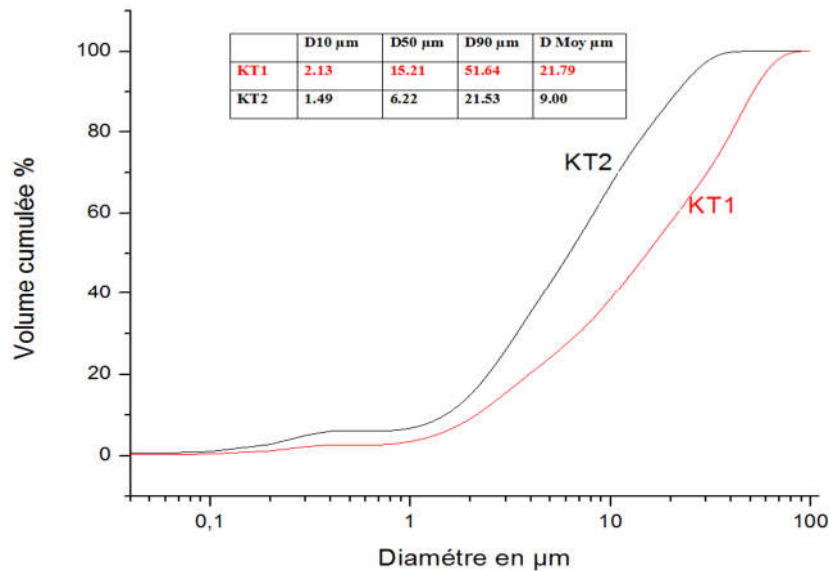


Figure III-8 : Distribution granulométrique par laser pour KT1 et KT2.

III.2.6 Traitement thermique des deux kaolins KT1 et KT2

Le choix des cycles thermique a été effectué sur la base d'une recherche bibliographique [116],[203],[205] et selon les résultats ATD des kaolins bruts KT1 et KT2 ; un protocole de traitement thermique (TTh) en fonction de deux paramètres variables : température de calcination entre (500 et 1000) $^{\circ}\text{C}$ avec intervalle à chaque 100 $^{\circ}\text{C}$, le temps de maintien en température de 2h, 3h et 5h pour des températures entre (500 à 800) $^{\circ}\text{C}$ et 2h pour T $^{\circ}$ (900 et 1000) $^{\circ}\text{C}$, et une vitesse de montée en température fixe de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, et un refroidissement libre à la fin de traitement.

Les caractéristiques des cycles thermiques sont présentées dans tableau III.3 et sur la figure 9(a). Le traitement thermique a été effectué à l'aide de deux fours programmables types Nabertherm figure 9 (b) du laboratoire de génie mécanique à l'université de M'sila.



Figure III-9 : a) Cycle thermique b) 02 Fours Type Nabertherm pour calcination des kaolins

Tableau III-3 : Programme de traitement thermique.

Température C°	Temps de maintien (heurs)		
	2	3	5
500	✓	✓	✓
600	✓	✓	✓
700	✓	✓	✓
800	✓	✓	✓
900	✓		
1000	✓		

III.2.7 Méthodes d'évaluation de l'activité pouzzolanique

L'activité pouzzolanique d'un matériau est mesurée par la quantité de la chaux fixée pour un temps donné sous une température connue.

Il existe plusieurs méthodes pour la détermination de la réactivité du métakaolin. Elles peuvent être classées en deux groupes : les méthodes directes par (ATG, DRX et tests chimiques « Frattini, chaux saturée et Chapelle modifié », [206] mesurent la pouzzolanité du MK à travers la quantité de Portlandite (CH) qu'il peut fixer, tandis que les méthodes indirectes évaluent la pouzzolanité du MK suivant son effet à travers l'étude des paramètres physiques et mécaniques des pâtes et mortiers pouzzolaniques, tels que l'indice d'activité de résistance mécanique, la chaleur d'hydratation, la conductivité électrique, ... etc.

III.3 Méthodes expérimentales

Trois méthodes expérimentales ont été appliquées sur les kaolins bruts et calcinées, afin d'évaluer l'effet des cycles thermiques sur l'activité pouzzolanique: Essais mécaniques, tests chimiques d'activité pouzzolanique et les essais physiques par DRX et ATD/ATG.

III.3.1 Essais de la résistance à la compression selon la norme EN196-1 [199]

La résistance à la compression est la mesure d'une charge axiale sur une surface d'une éprouvette de mortier selon la norme EN-196-1, elle est en MPa. Cette méthode est basée sur l'évaluation d'indice d'activité de résistance.

Des éprouvettes 4x4x16 cm³ contenant les différents mélanges de mortier - figure III.10 a et b, ont été coulées selon la norme EN196-1. Ces éprouvettes ont subi des essais à la compression à 28 jours de durcissement dans l'eau à 20C°. Les essais d'écrasement ont été réalisés à l'aide d'un appareil type MATEST -cyber plus evolution- Figure III.10 (b), à l'université de Bordj Bou Arréridj.



Figure III-10 : a) Confection et conservation des mortiers. b) Essais de résistance à la compression

- Préparation du mortier (Norme EN 196-1)[199].

Le mortier normal sert à définir certaines caractéristiques des ciments, notamment la Rc.

Les mortiers normalisés ont été préparés selon la Norme EN 196-1 soit la formulation suivante :

* 450 ± 2g de ciment seul pour le mortier témoin.

* Le taux de substitution massique étudié selon la norme NF P18-513 [8] est de 15% pour les kaolins bruts et calcinés. Donc (382.5g de ciment+67.5g de kaolin brut ou calciné).

* $1350 \pm 5g$ de sable normalisé, ceci correspond donc à un rapport sable/ciment égal à 3.

* $225 \pm 1g$ d'eau (le taux de l'eau de gâchage a été maintenu constant pour l'ensemble des gâchées : $E/C=0.5$).

III.3.2 Essais chimiques

L'activité pouzzolanique ou la pouzzolanicité a été mesurée par trois méthodes directes : Test de chaux saturée, test Frattini et l'essai de Chapelle modifié ; ces essais ont été effectués au laboratoire des matériaux inorganiques L.M.I du département de chimie à l'université de M'sila.

III.3.2.1 Test de chaux saturée

Selon [206], [207], le protocole opératoire de cet essai est décrit de la manière suivante: On pèse à 0,01 g près, 2 g de CaO de 98% de pureté et on l'introduit dans un Becher de 1000 ml avec environ 100 ml d'eau distillée. Après agitation jusqu'à la dissolution complète de la chaux, on met la solution dans un ballon jaugé de 1 litre et on complète le volume avec de l'eau jusqu'à 1000ml. On prélève 75 ml de la solution d'hydroxyde de calcium et on l'introduit avec 1 g du Métakaolin à tester dans une bouteille en plastique bien scellée. La bouteille est mise dans une étuve à 40°C pendant 1, 3, 7 et 28 jours, échéances pour effectuer le test.



Figure III-11 : Essai de chaux saturée, conservation dans l'étuve et titrage à 1, 3, 7 et 28j.

A chaque date de 1, 3, 7 et 28 jours on retire la bouteille de l'étuve et on filtre la solution immédiatement sous vide dans une fiole à vide. Cette opération doit être effectuée en moins de 30 secondes. On ferme rapidement la fiole à vide, de manière hermétique, et on laisse refroidir le filtrat à température ambiante. La fiole à vide est secouée pour homogénéiser le filtrat et, au moyen de la

pipette, on prélève 15 ml de la solution pour l'introduire dans un bécher de 250 ml. Après ajustement du pH à $(12,5 \pm 0,2)$ avec une solution d'hydroxyde de sodium NaOH à 0,1N, on ajoute une pincée de l'indicateur Noir d'Eriochrome T (Net). Enfin, on titre la solution avec une solution d'EDTA à 0,03 mol/l, jusqu'à ce que la coloration vire du rose au bleu, et qu'une goutte supplémentaire n'augmente plus l'intensité de la coloration bleue.

Le résultat obtenu est la concentration des ions calcium de la chaux non fixés sur le matériau pouzzolanique « kaolin ».

Chaux fixe % $= \frac{C_t}{C_s} \times 100 \dots\dots\dots(1)$ [236], où :

Ct : la concentration de Ca^{2+} trouvée dans la solution en contact avec le matériau à la fin d'une période donnée (mol /l)

Cs: la concentration de solution de chaux saturée (mol /l).

III.3.2.2 Essai de Frattini

Selon la norme EN 196-5 [206],[207],[208]: En comparant la concentration d'ions calcium Ca^{2+} sous forme de (CaO) présents dans la solution aqueuse en contact avec du ciment hydraté, l'alcalinité d'une même pouzzolanité peut être évaluée au bout d'un certain temps avec la quantité d'ions calcium qui peut saturer la solution.

La procédure de cet essai est décrite dans la norme EN 196-5 , 20g de l'échantillon à tester« soit 80 % du ciment CEM I 42.5 plus 20% de la pouzzolane et on mélange avec 100ml d'eau distillée, après la préparation, le mélange a été maintenu dans une bouteille en plastique bien scellé et met dans l'étuve à 40C° pendant 8jours .

L'échantillon a été prélevé après 8 jours et la solution a été immédiatement filtrée à travers un entonnoir Buchner et un papier filtre dans une fiole à vide. Cela doit être fait dans les 30 secondes pour éviter l'absorption du dioxyde de carbone ambiant et une baisse sensible de la température de solution. Fermer immédiatement la fiole à vide et laisser le filtrat refroidir à température ambiante.

-Détermination [OH⁻]

Au moyen de la pipette introduire 50ml de la solution dans un bécher de 250 ml. On ajoute cinq gouttes d'indicateur méthylorange et titre avec l'acide chlorhydrique HCl dilué à 0,1 mol/l. Le point équivalent de titrage correspond au virage de la coloration du jaune à l'orange, et on détermine la concentration de [OH⁻].

$$[\text{OH}^-] = 2 \times V_3 \times F_2 \dots \dots \dots (2)$$

Où : V_3 : Volume HCl à 0.1 mol/l utilisé pour le titrage (en millilitre).

F_2 : Facteur d'étalonnage de la solution HCl 0.1 mol/l F_2 est calculé selon la procédure citée dans la norme EN 196-5 page 7 .On conserve la solution A pour la détermination de la concentration d'oxyde de calcium.



Figure III-12 : Essai de Frattini, titrage pour la détermination $[\text{OH}^-]$

-Détermination de la concentration d'oxyde de calcium $[\text{CaO}]$:

On utilise la solution A, ajuster le pH à $12,5 \pm 0,2$ avec solution Na OH (100g NaOH) dissoute dans 1000ml d'eau distillée, suivie par titrage avec la solution d'EDTA à 0,303 mol/l, en utilisant l'indicateur Murexide et on détermine la concentration de $[\text{CaO}]$.

$$[\text{CaO}] = 0,6 \times V_4 \times F_1 \dots \dots \dots (3)$$

V_4 : Volume d'EDTA à 0,03mol/l utilisé pour le titrage (en millilitre).

F_1 : Facteur d'étalonnage de la solution d'EDTA à 0,03mol/l

F_1 est calculé selon la procédure citée dans la norme EN 196-5 page 7

La courbe de la concentration de saturation d'ions calcium (oxyde de calcium) en fonction de la concentration d'ions hydroxyle à 40 °C est exprimée mathématiquement dans la plage de 35 à 90mmole/l par la formule :

$$\frac{[\text{OH}^-]}{[\text{CaO}]} = \frac{350}{([\text{OH}^-] - 15)} \dots \dots \dots (4) [206], [207], [208],$$

où les concentrations d'ions calcium et d'ions hydroxyle sont données en millimoles par litres.



Figure III-13 : Essai de Frattini, ajustement de PH et titrage pour la détermination [CaO]

Le matériau est considéré pouzzolanique lorsque le point couple ($[\text{OH}^-]$, $[\text{Ca}^{2+}]$) se trouve au-dessous de la courbe de solubilité de la chaux hydratée ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)

III.3.2.3 Essai Chapelle modifié

la détermination de la quantité de $(\text{Ca}(\text{OH})_2)$ fixée par le Métakaolin selon l'essai Chapelle modifié est une méthode d'appréciation de son activité pouzzolanique [209] Selon la norme NF-P-18-513[8] faire régir 1g de pouzzolane (Métakaolin) avec 2g de CaO dans 250 ml d'eau distillée dans un Eyrle pendant 16h à 90C° avec un agitateur magnétique –voir schéma de montage- après agitation pendant 16h refroidir la solution sous courant d'eau à la température ambiante .

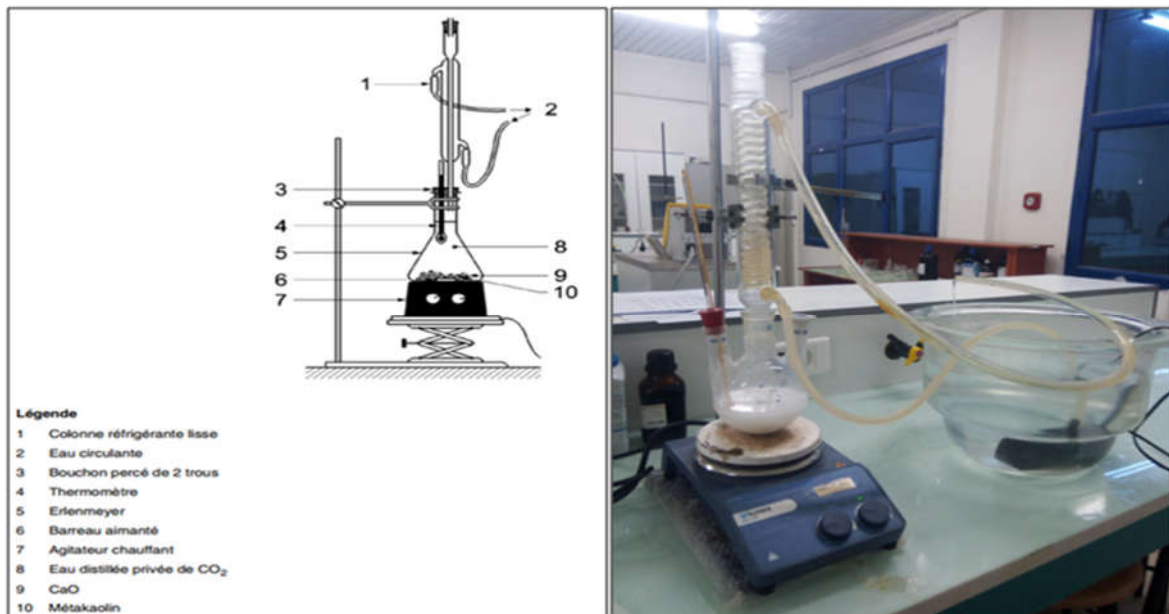


Figure III-14 : Essai Chapelle modifié : schéma de montage.

Un essai à blanc (sans Métakaolin) est systématiquement réalisé, ajouter dans chaque Erlenmeyer 250ml de solution de saccharose fraîchement préparée (60g de saccharose sont dessous en fiole jaugée de 250ml) agiter pendant 15 min sur agitateur magnétique, filtrer 200ml, prélever $25 \pm 0,2$ ml, titrer au moyen d'HCl à 0,1N en présence de phénolphtaléine comme indicateur jusqu'au changement de couleur.

Calcul : [8][209]

Vérification de l'essai à blanc : $\frac{56}{2} \times V1 < \text{à } 1000 \dots \dots \dots (5)$

Essai avec métakaolin mg Ca(OH)₂ fixés = $2 \times \frac{V1-V2}{V1} \times \frac{74}{56} \times 1000 \dots \dots \dots (6)$

Où :

V1 : le volume de HCl 0.1N en (ml) nécessaire au dosage de (25±0.2) ml de la solution finale obtenue dans l'essai à blanc.

V2 : en (ml) le volume de HCl 0.1N nécessaire au dosage de (25±0.2) ml de la solution finale obtenue dans l'essai avec Métakaolin.

III.3.3 Les essais physiques (minéralogiques) DRX et ATG sur pâte

Ces tests consistent à suivre dans le temps le changement minéralogique de la pâte à base de MKT. Ils reposent toujours sur la quantification de la portlandite Ca(OH)₂ « CH » résiduelle dans des pâtes pendant le durcissement, par exemple avec un suivi par (DRX) de la présence de CH ou sa quantification par (ATG).

La superposition des diagrammes DRX permet de distinguer la formation ou la disparition des phases minéralogiques en fonction du temps.

La mesure de l'aire du pic d'hydroxyde de calcium CH résiduelle en analyse thermique différentielle ATD, permet de donner une information quantitative sur la consommation effective d'hydroxyde de calcium par les pouzzolanes de synthèse par rapport à un témoin inerte composé de silice et d'hydroxyde de calcium, les pâtes du ciment seul et avec 15% kaolin brut ou calciné ont été préparées selon la norme NF EN 196-3 avec un rapport E/C=0.27, ces pâtes sont caractérisées après 28 jours de durcissement par les tests physiques : DRX, ATG et ATD.

III.4 Résultats et discussion

III.4.1 Résistances à la compression

L'influence des traitements thermiques sur l'activité pouzzolanique a été évaluée par la mesure de la résistance mécanique à la compression après 28 jours, la figure III.15 montre que les mortiers à base de **Kaolin non calciné « brut » (KT1 et KT2)** donne des plus faibles résistances (**une réduction de 27% pour KT1 et 23% pour KT2**) par rapport au mortier témoin (**100% Ciment Rc28=52 MPa**), Comme il a été confirmé par une précédente étude que le kaolin brut reste non active « inerte » [210], tandis que les matériaux calcinés réagissent mieux que les matériaux bruts[4], ou la calcination change la structure de kaolin et il devient amorphe ce qu'il améliore l'activité pouzzolanique des kaolins et influe positivement sur la résistance à la compression des mortiers [205] ce qui est confirmé par les résultats obtenues, ou la Rc a augmenté avec l'augmentation des cycles thermiques, en particulier les mortiers contenant du KT2, ce qui a donné des meilleures résistances, probablement en raison de sa forte teneur en kaolinite (58%), par rapport au KT1 (39%) soit un taux d'augmentation d'ordre de 37% pour KT1.800.3 et de 36% pour KT2.800.5 par rapport aux kaolins bruts. La résistance la plus élevée a été donnée par le mortier avec KT2 traité à 800 ° C pendant 5h est d'ordre de (55 MPa) soit un taux d'augmentation de 7% par rapport au mortier témoin. Le kaolin KT1, nécessite d'un traitement sous 800 ° C pendant 3h pour atteindre 99,69% de Rc témoin, alors que le KT2 nécessitait un traitement à seulement 600 ° C pendant 5h pour atteindre 103% de la résistance témoin. L'amélioration de la résistance à la compression enregistrée pour ces variantes, est attribuée à l'activité pouzzolanique qui a été favorisée par la présence de la silice et d'alumine plus réactives, par rapport à d'autres variantes.

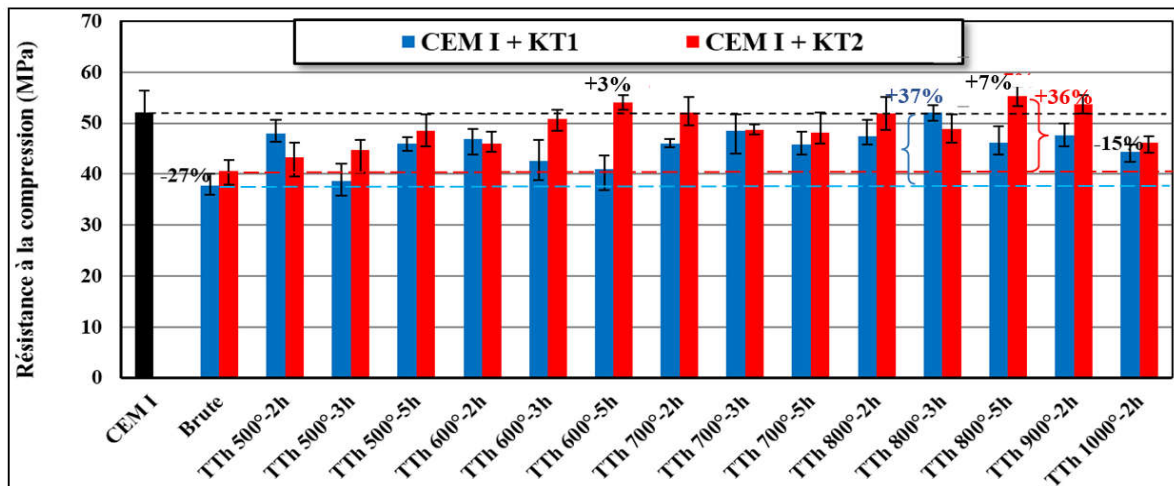


Figure III-15 : Résultats de Rc à 28 jours.

Après calcination sous 1000 °C, les résistances ont connu une chute remarquable, une baisse de 15% de la résistance du mortier avec KT1 et de 12% dans le cas de KT2, par rapport au mortier témoin. Cette diminution pourrait être liée à la perte de réactivité pouzzolanique qui provoque la recristallisation initiale et la formation de spinelle dans les deux kaolins [199],[210].

III.4.2 Tests chimiques

III.4.2.1 Test de chaux Saturée

Le développement de l'activité pouzzolanique du kaolin KT1 et KT2, avant et après traitement thermique selon les différents cycles a été testée par l'essai de chaux saturée (non normalisé). Une augmentation de la consommation de la chaux est observée pour les kaolins thermiquement traités avec le temps pour les cycles thermiques entre 600 et 800 C° cette augmentation est plus importante que celle des kaolins bruts et calcinés à 500, 900 et 1000 C°. A partir des figures 16 et 17 on observe que la réaction pouzzolanique est influencée par le temps, une évolution importante et remarquable entre les échancres de tests 1,3,7 et 28j. On constate que l'activité pouzzolanique de KT2 est légèrement supérieure à celle de KT1 et que le meilleur résultat a été obtenu lorsque les deux kaolins ont été traités à 800 ° C pendant 5h, soit une consommation de la chaux d'ordre de 95% après 28 j. Selon ces résultats, les kaolins KT1 et KT2 calcinés entre 600 à 800 °C, ont donné les meilleurs résultats de pouzzolanité. Dans cette plage il est clair que la température et la durée du traitement influent positivement sur l'activité pouzzolanique, qui a augmenté jusqu'à 28 jours. Ceci est dû à la réaction pouzzolanique entre la silice amorphe présente dans le matériau et l'hydroxyde de calcium présent dans la solution, formant ainsi des calciums de silicates hydrates (C-S-H). L'augmentation de la température de calcination à plus de 800°C réduit cette pouzzolanité. Ceci peut être expliqué par le changement des phases au-delà de 800°C.

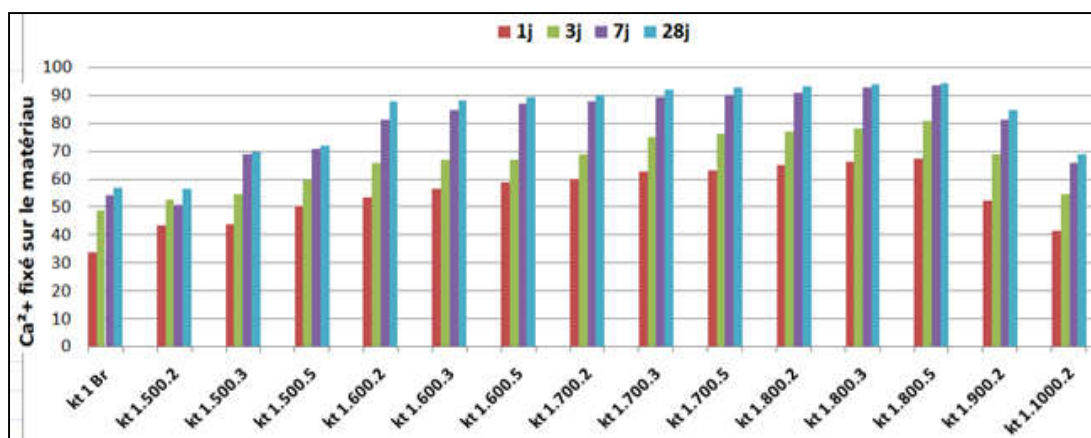


Figure III-16 : Résultats de test de chaux saturée pour KT1

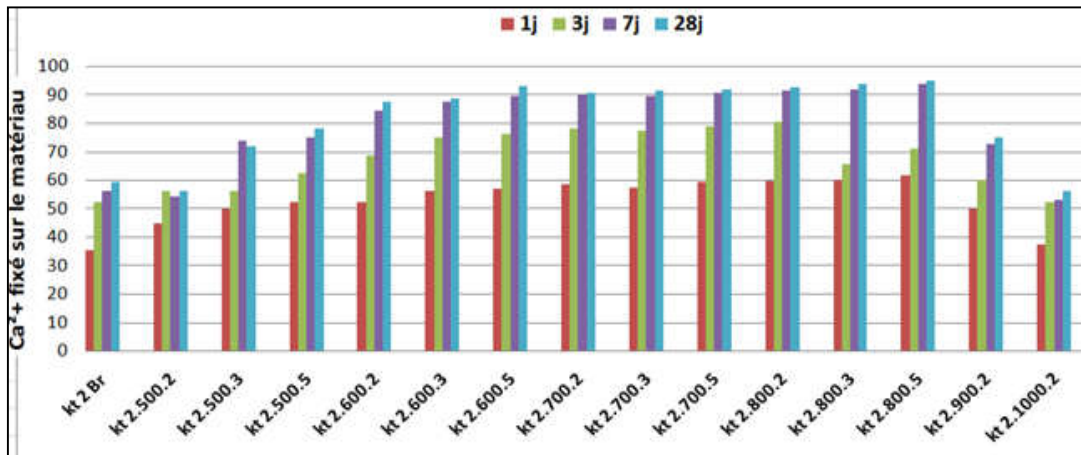


Figure III-17 : Résultats de test de chaux saturée pour KT2

III.4.2.2 Test Frattini

Les résultats de huit jours du test de Frattini, réalisé sur des échantillons de KT1 et KT2, sont reportés dans les Figures 18 et 19 respectivement., les kaolins bruts restent inertes ce qu'il a été également constaté par des études antérieures [212],[213] car les points représentatifs de pouzzolanité se trouvent au-dessus de la courbe de solubilité, la calcination à 500 C° n'influe pas sur la réactivité pouzzolanique le kaolin reste inerte Cependant et à partir de 600 C° de traitement thermique et quel que soit les paliers (2h, 3h ou 5h) la structure des deux kaolins devient amorphe et pouzzolanique, les points représentatifs se trouvent au-dessous de la courbe de solubilité. Comme conclusion l'effet de la calcination entre 600-800°C joue un rôle très important dans l'amélioration de l'activité pouzzolanique des kaolins. Il est important de noter que la proximité des résultats fournis par ce test, ne permet pas d'identifier le traitement optimal pour les deux kaolins.

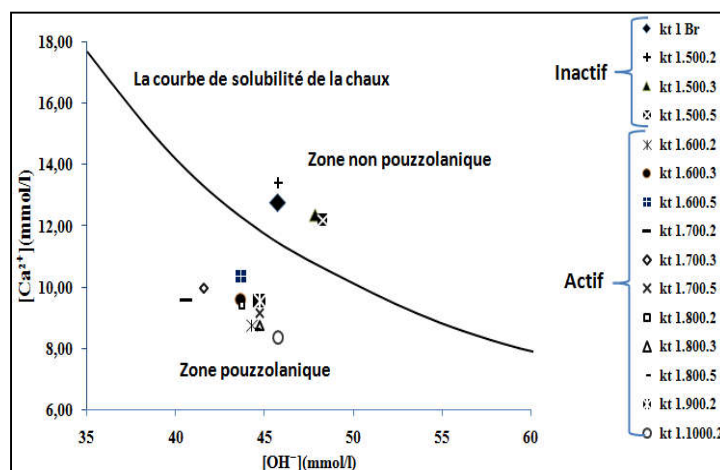


Figure III-18 : Résultats d'essai Frattini KT1 à 8j.

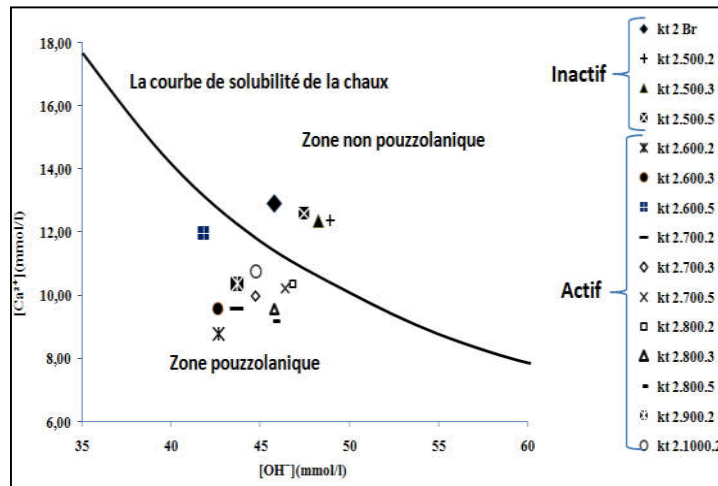


Figure III-19 : Résultats d'essai Frattini KT2 à 8j.

III.4.2.3 Essai Chapelle modifié

Selon les résultats de l'essai Chapelle modifié illustrés dans la figure 20, les valeurs les plus élevées sont celles des kaolins KT2 de 800 °C de 3 et 5h soit 832.23 et 883.14 mg de $Ca(OH)_2$ /g de MK, respectivement, les kaolins : calcinés entre 600 et 800 pendant 3 et 5h à des valeurs supérieures à 700 mg de $Ca(OH)_2$ /g de MK ces résultats répondent aux exigences et dépassent la limite prescrite dans la norme NF-P-18-513-2012, donc le MK a une réactivité pouzzolanique « des valeurs qui dépassent 700 mg de $Ca(OH)_2$ /g de MK », le kaolin KT1.700.5 donne une valeur proche de 700 mg soit 690.44 mg de $Ca(OH)_2$ /g de MK, pour le reste des échantillons les valeurs sont inférieures à 700 mg de $Ca(OH)_2$ /g de MK valeur de référence. Les kaolins bruts KT.1.Br et KT.2.Br présentent des plus faibles valeurs d'activité pouzzolanique de la Chapelle qui ne dépassent pas 300 mg de $Ca(OH)_2$ /g de MK, ceci confirme la non activité pouzzolanique des kaolins bruts et affirme les résultats des tests Frattini et de chaux saturée.

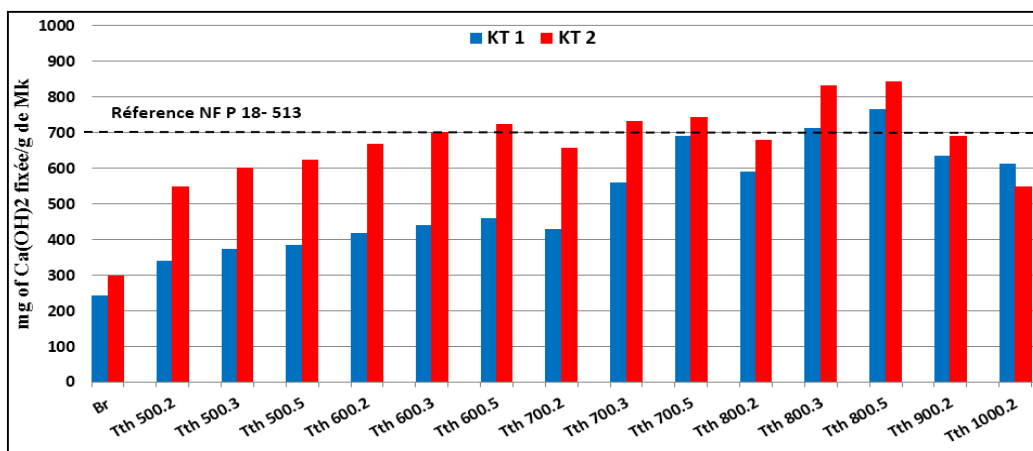


Figure III-20 : Résultats du Test Chapelle modifié

Pour les trois tests chimiques, les résultats obtenus sont principalement dus à une réaction pouzzolanique. L'environnement hautement basique (pH = 12,5) produit par la chaux, a poussé les particules acides et réactives de silice et d'alumine à quitter leurs couches, dans les kaolins calcinés, et se combiner avec la chaux. Les résultats trouvés sont variables selon trois niveaux : entre cycles thermiques d'un même kaolin, entre KT1 et KT2 et entre différents tests pour la même variante.

Premièrement, pour chaque kaolin, et quel que soit le test chimique, la différence entre les résultats est attribuée à l'effet des cycles thermiques.

Chaque cycle génère un état déshydroxylé caractérisé par une libération de certaine quantité de silice et d'alumine réactives.

Le traitement à basse température (500 ° C) ou le temps de maintien est court (2h), semble incapable d'assurer une déshydroxylation complète, par conséquent il entraîne une consommation de chaux moindre et donc une faible activité pouzzolanique [211].

À l'inverse, l'augmentation des paramètres des cycles thermiques a amélioré la transformation de la microstructure interne du matériau, et donne des meilleurs résultats d'activité pouzzolanique.

Deuxièmement, la différence entre les résultats de KT1 et ceux de KT2 peut être liée, comme le montrent les résultats de nombreuses recherches résumées dans tableau III.4, à plusieurs facteurs, tels que : la composition minéralogique (% de kaolinite), le pourcentage de silice et d'alumine dans le matériau et sa finesse.

Bien que les deux kaolins aient presque la même finesse, ils diffèrent par leur teneur en kaolinite et leurs compositions chimiques. KT2 contient plus de kaolinite, donc sa déshydroxylation complète doit fournir plus de silice et d'alumine réactives que KT1.

Cependant, malgré la teneur élevée en silice dans KT1 par rapport à KT2, il semble sans influence significative sur l'activité pouzzolanique, ce qui est en accord avec les conclusions de nombreux autres chercheurs [214],[215].

Tableau III-4 : Les résultats rapportés sur l'évaluation de la réactivité pouzzolanique du MK à l'aide des tests chimiques et d'indice d'activité de résistance à la compression à 28j « IA de RC a 28j ».

	Références	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (%)	Kaolinite (%)	Finesse		Calcination	Echéance			IA de RC a 28j		
							À 8 jours			Taux de substitution:		
Essai Frattini	(Sanou et al., 2017) [216]	MK Laye: 41.5 / 28.61 MK Rouko: 50 / 32.47	71 44	BET (m ² /g)	29 6.74	L1: 680°-2h L2: 680°-5h R1: 680°-2h R1: 680°-5h	Actif					25%
							Actif					
Essai Frattini	(Liu et al., 2017) [217]	Brut : 49.03/34.18 Traiter à 800 °C: 52.38/42.23	/	SSB (m ² /kg)	638	Brut 500 °C-2h 600 °C-2h 700 °C-2h 800 °C-2h 900 °C-2h	Inactif			12%		0.88 0.94 1.01 1.06 1.19 1.09
							Très actif					
Test de chaux saturée (En %)	(Donatello et al., 2010)[206]	59.5 / 34.0	/	BET (m ² /g)	17.3	/	1j	7j	28j	20%		1.02
							35	91	89			
Test de chaux saturée (En %)	(Tironi et al., 2013) [218]	K1: 45.9/37.0 K2: 51.4/31.03 K3: 59.4/27.1 K4: 65.7/21.1 K5: 74.8/14.8	98 65 56 44 19	SSB (m ² /kg)	1461 2287 1865 981 1399	700 °C-5mn	60	80	92	30%		0.98 1.28 1.07 0.96 0.80
							80	90	> 95			
Essai de Chapelle modifié (en mg)	(Fitos et al., 2015) [214]	K1: 73.5/18.04 K2: 72.47/18.4 K4: 65.9/22.56	38 39 52	d ₈₀ (%)	96.6 97 96.9	650 °C-3h	Après 16 h			/	/	
							550	500	820			
Essai de Chapelle modifié (en mg)	(Avet et al., 2016) [215]	(4): 44.9/32.3 (5): 54.7/26.8 (6): 67.6/22.6 (7): 68.4/17.5	50.8 38.9 35 17	BET (m ² /g)	45.7 23.1 18.5 18.7	800 °C-1h	1100			30%		1.2 1.1 0.9 0.8
							650	500	250			

La variation des résultats d'un test à l'autre est tout à fait normale, car ils n'ont été pas réalisés ni dans les mêmes conditions ni de la même manière. Les principales différences entre ces essais concernaient : le temps de durcissement, la température d'essai et le rapport chaux/pouzzolane [206].

Tableau III-5 : Comparaison entre les paramètres des trois tests chimiques d'activité pouzzolanique.

Type de Test	Rapport CH/pouzzolane MK	Echéance	Température C°	Solution en ml
Frattini	1 :1	8j	40	100
Chaux saturée	0,15 :1	1,3,7 et 28 j	40	75
Chapelle modifié	2 :1	16 h	90	250

Afin de comparer les trois tests, il est important de prendre en considération les paramètres des tests chimiques, selon le tableau III.5 :le rapport chaux/pouzzolane, le temps et la température d'essai [206], sont des facteurs importants.

Le test de chaux saturée peut s'effectuer à tout moment c'est-à-dire après 1, 3, 7 et 28j, cependant le test de chapelle modifié est effectué à une température de 90 C° après 16 h. Le rapport massique chaux/pouzzolane est un paramètre important dans la comparaison, il est difficile de savoir avec précision quelle quantité de Ca(OH)₂ est produite, pour le test Frattini, le rapport est théorique de 1/1 (4g de pouzzolane/16 g de ciment contient théoriquement 25% de la chaux soit 4g), tandis que le test de chaux saturée présente un rapport de 0,15/1, en raison de ce faible ratio le test de chaux saturée montre des résultats positives par rapport au test Frattini. Le test de chapelle modifié à un rapport plus grand de 2/1. Donc les résultats des tests de Frattini et de Chapelle modifié restent les plus fiables.

Les principaux résultats qui peuvent être tirés des tests chimiques sont :

- Les kaolins bruts et ceux traités à 500 °C n'ont pas d'activité pouzzolanique (test de Frattini).
- Les matériaux traités à 900 ° C et 1000 °C ont une très faible activité pouzzolanique (test de Chapelle modifié).
- L'activité pouzzolanique est liée aux paramètres des cycles thermiques, elle augmente avec la température de calcination (600-700-800 ° C) et le temps de maintien (2-3-5h). (Test de chaux saturée)

- Le temps de maintien de 2 heures était insuffisant pour activer les matériaux (test de Chapelle modifié).
- Les traitements optimaux pour KT1 étaient à 800 ° C pendant 3 et 5 h, tandis que pour KT2, ils étaient à 600 ° C, 700 ° C et 800 ° C pendant 3 et 5 heures.

III.4.3 Résultats des tests physiques par DRX et ATG

Afin de réaliser les tests physiques, les échantillons prélevés sur des pâtes de ciment durcies pendant 28 jours ont été bien broyés. Les spectres DRX de la pâte de ciment seule et ceux avec 15% de kaolins bruts ou calcinés sont indiqués dans les figures 21 et 22. On peut voir que le pic de Quartz est significativement plus important dans les échantillons contenant KT1 et KT2, que celui de la pâte de ciment seule, ce qui est certainement lié à la teneur en Quartz pour les deux kaolins, en particulier dans KT1.

Cependant, le pic de CH ne change pas beaucoup entre les pâtes de ciment témoin et mélangées. Il a diminué uniquement dans les échantillons contenant KT1 traités à 700et800 °C-5het ceux réalisés avec du KT2 traité entre 500 et 800 °C pendant 5h.

La réduction du CH, même n'était pas significative, peut être considérée comme un indicateur de l'activité pouzzolanique des matériaux [219], [220], [221], [222].

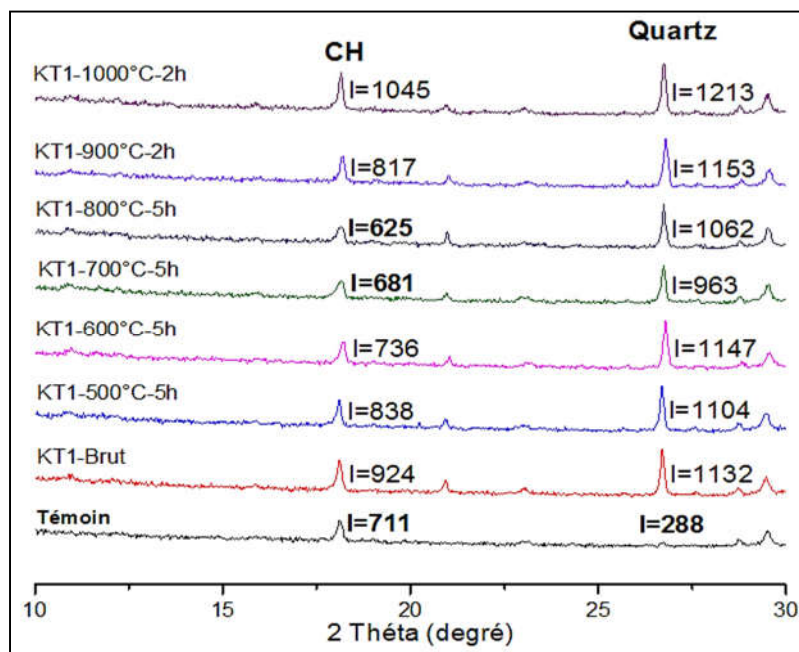


Figure III-21 : Spectres d'analyse DRX des pâtes à 28 j KT1

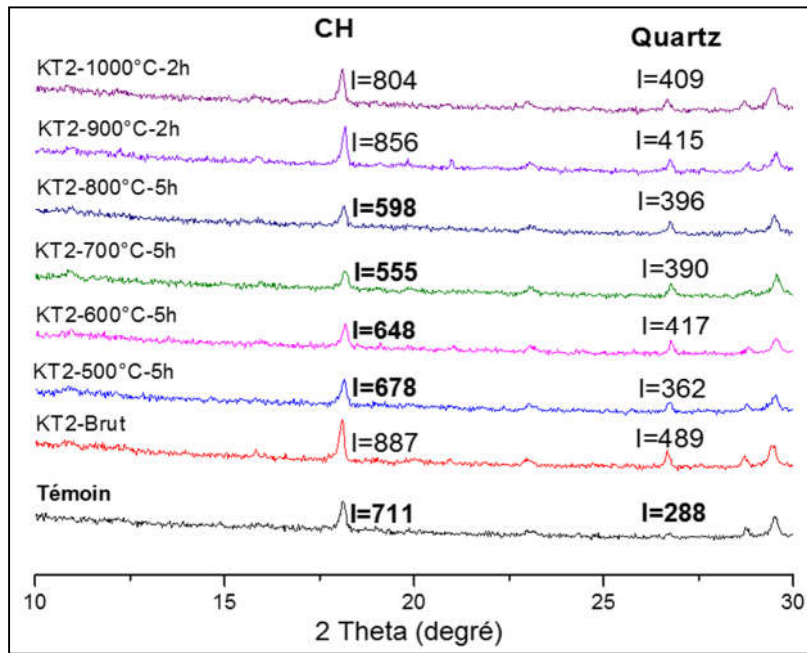


Figure III-22 : Spectres d'analyse DRX des pâtes à 28 j KT2.

La deuxième méthode physique utilisée pour évaluer l'activité pouzzolanique était l'analyse thermogravimétrie. Les figures 23 et 24 présentent les pertes de masse totales enregistrées entre 20 et 1000 °C.

Les thermogrammes montrent que toutes les pâtes de ciment contenant 15% du kaolin ont présentés des pertes de masse supérieures à celles de la pâte témoin.

Comme l'effet des pouzzolanes concerne principalement les hydrates formés, nous sommes concentrés sur les pertes de masse de l'eau chimiquement liée. Pour cette raison, deux valeurs ont été déterminées à partir de chaque thermogramme : la perte de masse entre 105 et 600 °C, concerne l'eau chimiquement liée LEL indiquant la quantité totale d'hydrates, et celle entre 450 et 600 °C, liée à la déshydroxylation CH LCH, tableau III.6. Bien que les résultats des tests aient montrés que l'hydratation n'était pas significativement affectée par KT1, ce n'était pas le cas pour les pâtes contenant KT2. Le remplacement de 15% de ciment par du KT2-600 °C-5h a entraîné une quantité d'hydrates légèrement supérieure à celle produite par ciment portland ordinaire, alors que la teneur en CH dans cette variante a diminué de 16,91% par rapport à la pâte témoin.

L'activité pouzzolanique a été évaluée en calculant le rapport entre la teneur en CH et l'eau chimiquement liée (LCH / LEL) tableau 6. Pour la pâte à base de KT2-600 °C-5h, la valeur de ce rapport a diminué de 24,3%.

Cette diminution indique que le matériau a pu produire plus d'hydrates tout en minimisant le CH, qui exprime clairement son potentiel pouzzolanique. L'utilisation de KT2 non traité ou de celui traité à 1000 ° C-2h n'a évidemment pas affecté les résultats d'hydratation, indiquant la non-activité de ces matériaux, ce qui est en accord avec les résultats des essais précédents.

Il convient de mentionner que les résultats des tests physiques, DRX et ATG, bien qu'ils n'étaient pas pertinents, mais ils étaient en accord avec les conclusions des autres méthodes d'essai.

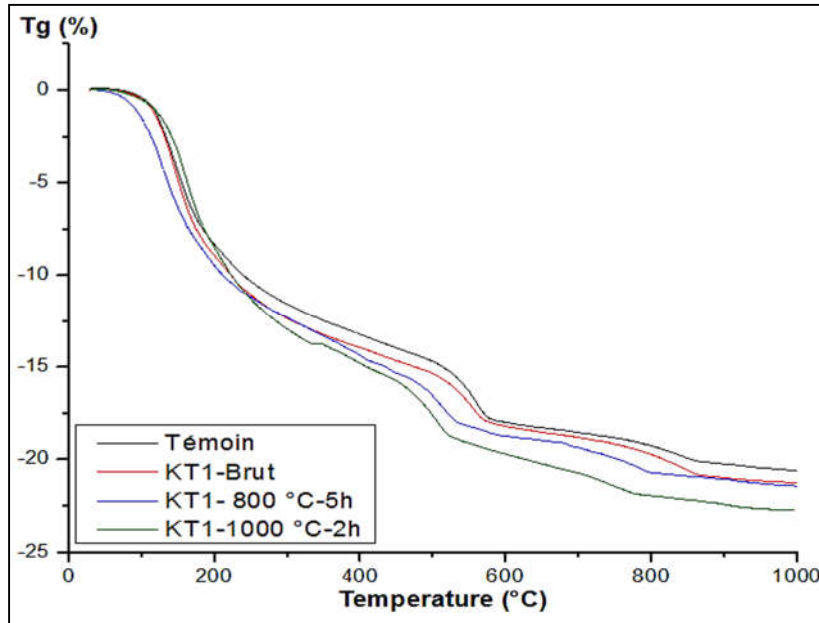


Figure III-23 : Courbes ATG des pâtes a 28 j KT1

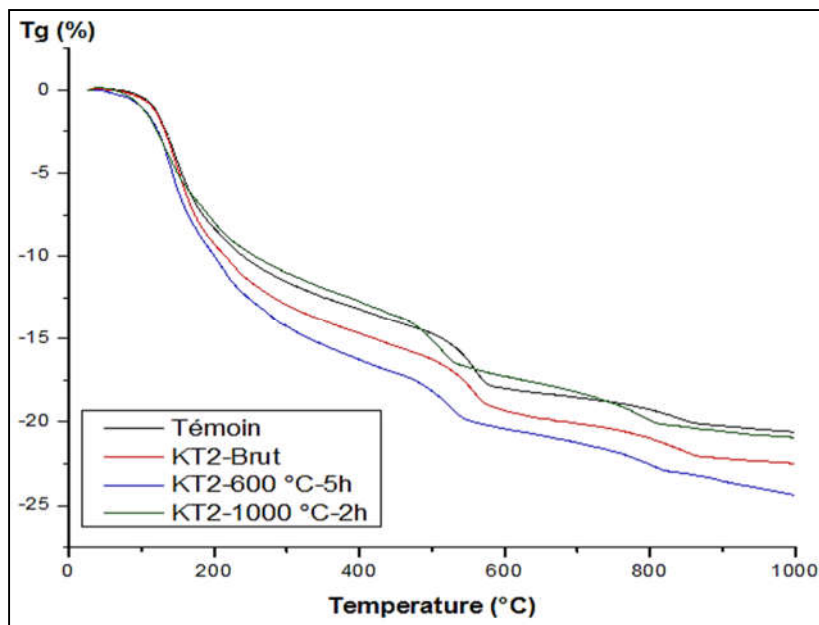


Figure III-24 : Courbes ATG des pâtes a 28 j KT1

Tableau III-6 : Évaluation de la teneur en CH des pâtes après 28 jours d'hydratation, à l'aide de courbes ATG.

		Perte de masse totale (%) $\Delta_{(20-1000\text{ }^{\circ}\text{C})}$	Perte de masse liée à l'eau liée $L_{EL}(\%)$: $L_{EL} = \Delta_{(105-600\text{ }^{\circ}\text{C})}$	Perte de masse liée à CH : L_{CH} (%) $L_{CH} = \Delta_{(450-600\text{ }^{\circ}\text{C})}$	Teneur en CH par rapport à l'eau liée $(\%)L_{CH} / L_{EL}$
Témoin « Ciment »		20.61	17.44	4.02	23.05
KT1	Brut	21.27	17.55	3.55	20.23
	800 °C-5h	21.44	16.88	3.41	20.20
	1000 °C-2h	22.74	19.06	3.96	20.78
KT2	Brut	22.50	18.66	3.86	20.69
	600 °C-5h	24.38	19.14	3.34	17.45
	1000 °C-2h	20.93	15.99	3.66	22.89

III.5 Conclusion

L'activité pouzzolanique des métakaolins produits après les différents traitements thermiques des deux kaolins de Tamazert a été soigneusement étudiée dans cette recherche. Les matériaux ont subi plusieurs cycles de traitement thermique, selon lesquels l'activité pouzzolanique a été évaluée à l'aide de divers tests : mécaniques, chimiques et physiques. L'objectif était de déterminer le traitement thermique optimal, permettant de développer un Métakaolin actif afin de formuler un géopolymère binaire en combinaison avec le laitier du haut fourneau.

Les principales conclusions tirées de la présente étude sont :

- L'activité pouzzolanique des deux kaolins a été significativement influencée par les paramètres de calcination tels que la température ciblée et le temps de maintien de la température .
- Dans les mêmes conditions de calcination, l'élaboration d'un MK hautement réactif dépend principalement de la teneur en kaolinite, du pourcentage en silice et d'alumine, de la pureté et de la microstructure de la matière première.
- La variation des résultats des tests chimiques d'activité pouzzolanique, d'un test à l'autre, est due à la nature du test et aux conditions dans lesquelles il a été réalisé.

- Le test mécanique basé sur un rapport CH-MK égal à 1, et une réaction pouzzolanique à température ambiante pendant 28 jours, semble le plus réaliste pour l'utilisation de MK comme ajout cimentaire et/ou comme précurseur géopolymère.
- Les tests chimiques, bien qu'ils soient menés avec des rapports CH / MK différents, des températures différentes et des durées de durcissement différentes, ont la particularité d'évaluer exactement la quantité de chaux que peut consommer le MK.
- Les tests physiques sont basés sur des techniques avec de nombreuses incertitudes. Les intensités relatives des pics liés au CH (DRX), et les températures aux limites pour chaque hydrate (ATG) sont les principaux défauts de ces essais.
- Au vu de tous les résultats, on peut conclure que les kaolins KT1 et KT2 méritent d'être utilisés comme matière première pour la formulation d'un géopolymère.
- L'élaboration de MK hautement réactif est possible après calcination de ces matériaux à 800 °C pendant 5h. Le MK dérivé de KT2 est légèrement plus réactif que celui obtenu à partir de KT1, en raison de sa forte teneur en kaolinite.

Chapitre IV : Matériaux, caractérisation et méthodes expérimentales

Le quatrième chapitre consiste à présenter les caractéristiques des matériaux utilisés et les procédures expérimentales à travers trois phases suivies par l'étude et la formulation des pâtes et des mortiers géopolymères. La démarche expérimentale est résumée dans la figure IV.1.

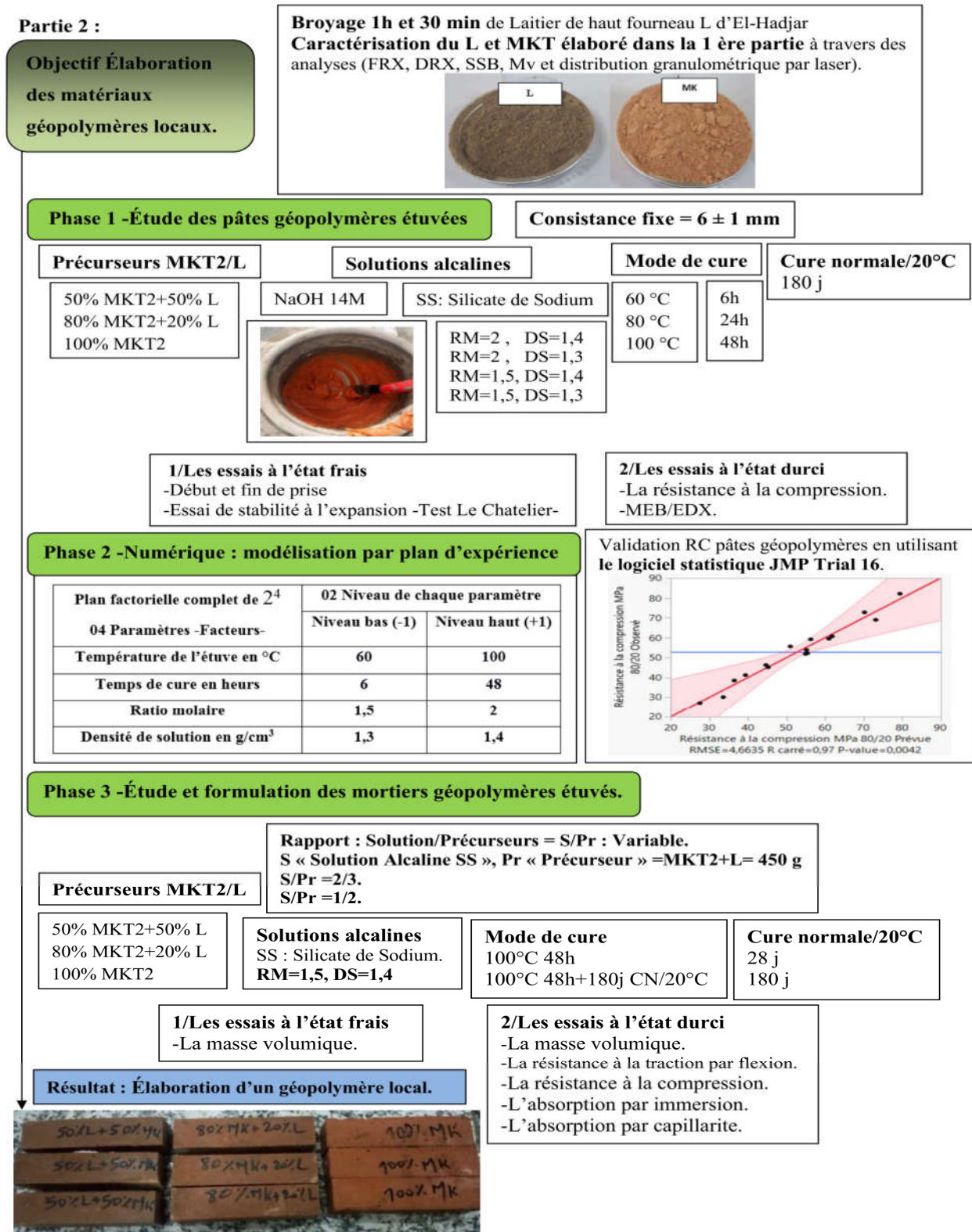


Figure IV-1 : Démarche expérimentale pour l'étude des matériaux géopolymères étuvés.

Introduction

Les géopolymères sont des matériaux obtenus par activation d'une source d'aluminosilicate « précurseurs » à partir d'une solution fortement alcaline [223]; ils sont de plus en plus étudiés par la communauté internationale, ils semblent être utilisés comme alternative prometteuse en raison de leur bonne résistance mécanique [224], [166], de leur haute résistance aux attaques chimiques [225] ainsi de leur bonne résistance aux feux [226]. Ce type de matériaux en plus de ces avantages économiques et environnementales par rapport au ciment Portland traditionnel présente l'avantage de pouvoir être formulé à partir d'une large gamme de matériaux aluminosilicates : l'argile kaolin et le métakolin MK, les cendres volantes CV, et les déchets tels que le L.

Les géopolymères à base de MK ont une forte adhérence qui affecte grandement à la fois l'ouvrabilité et le compactage du mélange [227]. En revanche, un géopolymère à base d'un mélange binaire de deux matériaux aluminosilicates de laitier et de métakaolin possède une efficacité élevée [227]. Hussein et al. [44] ont étudié l'effet du remplacement du laitier par le métakaolin sur les propriétés du mortier géopolymère ; ils ont rapporté que l'inclusion de MK jusqu'à 15% améliorerait les résistances mécaniques de mortier géopolymère.

Selon diverses recherches publiées, les performances des géopolymères sont affectées par de nombreux paramètres qui peuvent être regroupés en quatre : précurseur, activateur, mélange et conditions de durcissement. Les principaux critères requis pour le précurseur d'aluminosilicate sont : la composition chimique et minéralogique appropriée, une teneur élevée en phases amorphe, une finesse suffisante et une faible demande en eau [191]. Ren et al. [228] a ajouté que la taille des particules et le rapport molaire Si/Al sont des facteurs principaux pour déterminer la réactivité du précurseur. Le type, la concentration et la densité de la solution alcaline restent les principaux paramètres affectant les caractéristiques finales du géopolymère obtenu [191], [229].

Les principaux objectifs de ce chapitre étaient d'évaluer et optimiser les meilleures formulations des liants « pâtes et mortiers » géopolymères à base de métakaolin de Tamazert MKT2 et du laitier granulé de haut fourneau d'El-Hadjar L selon la démarche expérimentale illustrée dans la figure IV.1.

Vu l'absence des normes qui décrivent la méthode permettant la conception et la formulation des liants géopolymères, on utilise dans la première phase une approche d'optimisation dans laquelle les propriétés physiques (le temps de prise, l'expansion par « Le Chatelier »), les performances mécaniques et l'étude de la microstructure des pâtes par l'analyse (MEB/EDX), ont été examinés en fonction de divers facteurs :

- les proportions des mélanges MKT/L.

- le type de la solution alcaline : le NaOH de 14 Mol et le SS de différents rapports molaires RM et densité DS.

- le mode de durcissement : durée et température d'étuve.

La phase 2 c'est la phase de modélisation par plan d'expérience afin d'optimiser l'effet des facteurs cités auparavant, par suite la validation des résultats des résistances à la compression des pâtes géopolymères, un plan factoriel complet 2^4 (quatre paramètres et deux niveaux de contrôle) a été choisis. Les analyses de conception factorielle complète ont été effectuées avec 16 essais en utilisant un logiciel statistique JMP Trial 16. Le principal avantage du plan factoriel est l'estimation précise des effets principaux de chaque paramètre.

La 3ème phase est consacrée à la formulation des mortiers en utilisant les connaissances acquises du plan factoriel complet précisant les conditions optimales pour chaque facteur. Une caractérisation physique et mécanique des mortiers est effectuée.

IV.1 Matériaux utilisés

IV.1.1 Matériaux aluminosilicates « précurseurs »

IV.1.1.1 Le métakaolin de Tamazert MKT2

Élaboré à partir de Kaolin brut KT2 de gisement de Tamazert, obtenu après broyage de 2h et 30 min et après un traitement thermique à 800 °C pendant 5h avec une vitesse de 10 °C/min figure IV.2, les détails d'étude et d'élaboration ont été décrits dans le chapitre III les caractéristiques physiques et chimiques du MKT2 sont illustrées dans le tableau IV.1



Figure IV-2 : Métakaolin MKT2 élaboré à partir de KT2.

IV.1.1.2 Le laitier granulé de haut fourneau L

Provient comme sous-produit de la fonderie d'El-Hadjar Annaba. Un broyage de 1h et 30 min du laitier granulé figure IV.3, a été effectué au laboratoire de la cimenterie de Ain Elkabira/Sétif avec un broyeur horizontal à boulet type BURBERS ; les caractéristiques physiques et chimiques de L sont présentées dans le tableau IV.1.



Figure IV-3 : Broyage de laitier L.

Tableau IV-1 : Compositions chimiques par FRX (en % massique) et propriétés physiques de MKT2 et L.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	PAF	SSB (cm ² /g)	ρ(g/cm ³)
MKT2	53,3	36,5	3,95	0,29	0,62	0,07	3,92	0,24	1.1	7041	2,70
L	35,34	7,52	6,75	38,50	3,28	0,43	0,59	0,2	1,03	4155	3,08

IV.1.2 Activateurs « solutions alcalines »

IV.1.2.1 Solution Silicate de Sodium SiO₂/Na₂O

On a utilisé une solution de silicate de sodium commercialisée (SS) de type Sild 2.0 / 45 figure IV.4, produite par un laboratoire local SARL GHARBI, avec un rapport molaire SiO₂/Na₂O (RM) de 2,06 et une densité à 20 ° C de 1,53 g / cm³. Sa composition en poids était : de 14,43% de Na₂O, 29,8% de SiO₂ et 61,7% d'eau H₂O.

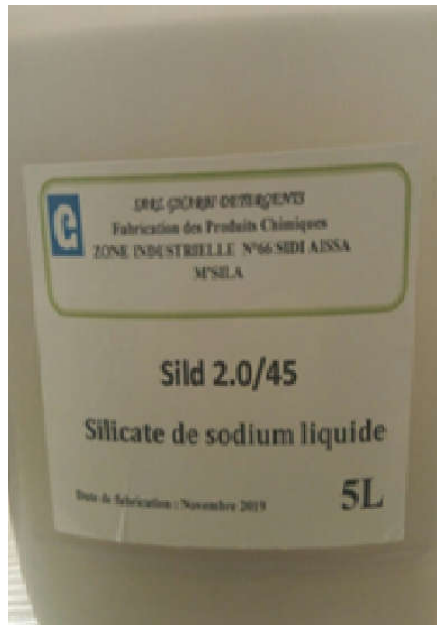


Figure IV-4 : Solution de Silicate de Sodium SiO₂/Na₂O.



Figure IV-5 : NaOH Solide.

IV.1.2.2 L'Hydroxyde de Sodium NaOH Solide

Sous forme des pastilles solide figure IV.5, avec une pureté de 99%, a été ajouté à la solution de silicate de sodium SS, afin d'atteindre les rapports molaires choisis, et préparé seul avec l'eau distillé pour obtenir une concentration de 14 mol.

IV.1.3 Sable normalisé -CEN EN 196-1-

Est un sable siliceux, a été utilisé pour la formulation des mortiers géopolymères afin d'éliminer l'effet des impuretés qui peuvent exister dans un sable naturel.

IV.2 Caractérisation des matériaux aluminosilicates MKT2 et L

Les deux précurseurs MKT et L, avant d'être utilisés dans les formulations des géopolymères binaire ont été soumis à des analyses de caractérisations chimiques, physiques et minéralogiques.

IV.2.1 L'analyse chimique par FRX de MKT2 et L

D'après le tableau IV.1 : Le métakaolin MKT2 est riche en éléments aluminosilicates ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$), ce qui favorise son utilisation pour la formulation d'un géopolymère presque 90%, alors qu'il contient moins de 1% en poids de carbonates. Il a été rapporté que l'indice d'activité de résistance (IAR du MKT2 est de 1,06 et que sa consommation de chaux selon le test de chapelle modifié est de 843 mg / g [230].

Selon les résultats de tableau IV.1, le laitier L est composé de 38,5 % de CaO et de 3,28 % de MgO, sa teneur en matière aluminosilicate est de 42,86 %, soit : « 35,34% en SiO_2 et 7,52% en Al_2O_3 » ce qu'il augmente le rapport Si/Al et participe dans l'amélioration des performance de matériau géopolymère, le coefficient de basicité de notre L : $I_b = [(\text{CaO} + \text{MgO}) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)] = 0,97 (<1)$,

tandis que son indice d'hydraulicité $I_h = [(CaO + MgO) / (SiO_2)] = 1,18 (<1,4)$ indiquant son caractère acide et sa réactivité modérée [231], [232].

IV.2.2 L'analyse minéralogique par DRX de MKT2 et L

D'après la figure IV.6 de l'analyse minéralogique par DRX, le métakaolin est composé essentiellement par deux éléments : le quartz et le mica et ne présente aucun pic de kaolinite, ce qui prouve que le traitement thermique a réussi de convertir le kaolin brut en métakaolin. Le diagramme DRX de L présente une forte teneur en verre d'environ 97%, un pic de bosse dans l'intervalle 2θ entre 25° et 35° ce qu'il indique que le laitier L est principalement composé d'une phase amorphe, cependant, la calcite est l'unique minéral cristallisé détecté.

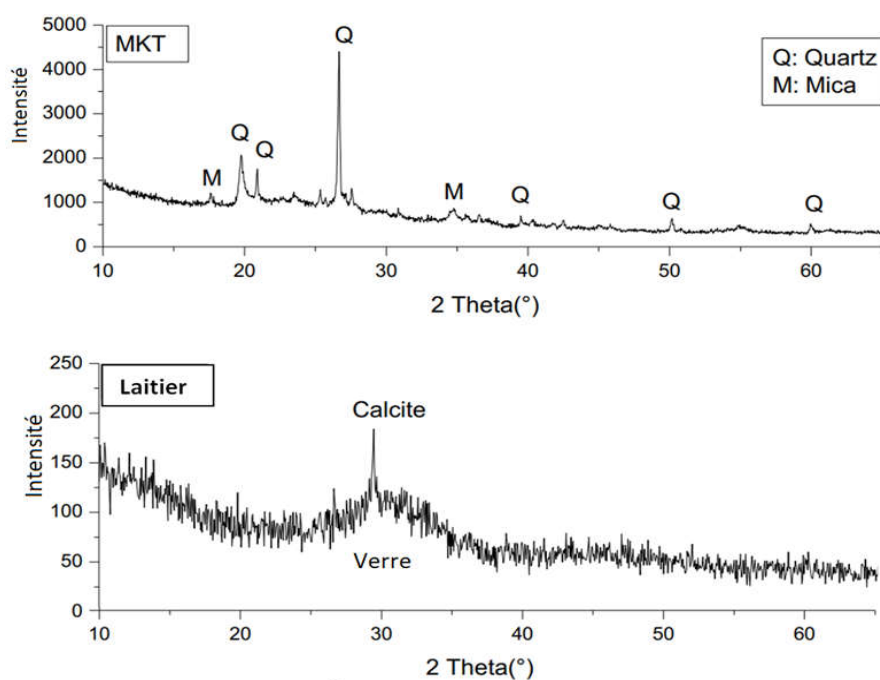


Figure IV-6 : Spectres DRX du métakaolin MKT2 et du laitier granulé de haut fourneau L.

IV.2.3 Distribution granulométrique par laser de MKT2 et L

Cette analyse est effectuée par laser en utilisant l'appareil CILAS 1090 du laboratoire de chimie à l'université de Bordj Bou Arréridj. Les distributions granulométriques de MKT2 et L sont présentées dans figure IV.7. Les deux matériaux présentent des profils de distribution presque similaires, les valeurs de taille médianes D50 de MKT2 et L sont respectivement de $8,07 \mu\text{m}$ et $11,48 \mu\text{m}$,

cependant, leurs valeurs de Blaine étaient de 7041 cm²/g pour MKT2 et 4155 cm²/g pour L, indiquant que MKT2 avec un D moy des particules d'ordre de 15 µm est plus fin que Le L.

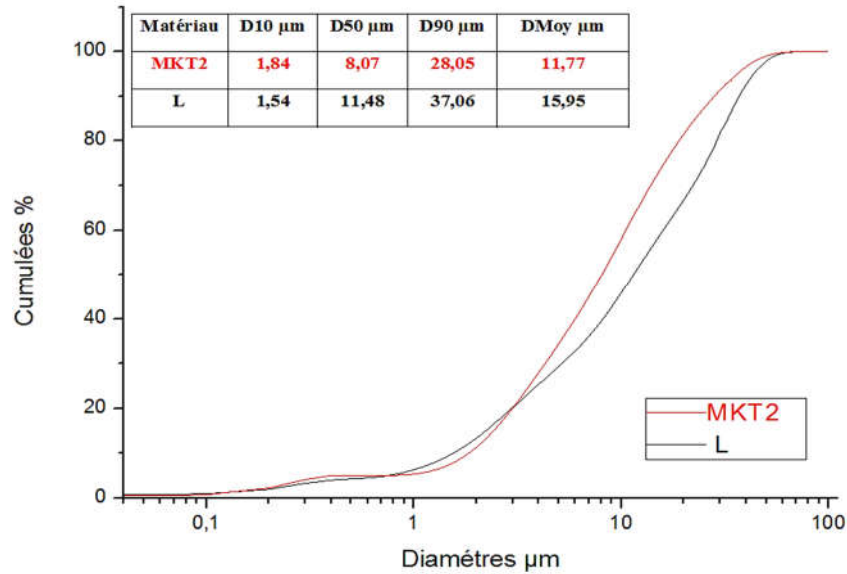


Figure IV-7 : Distribution granulométrique par laser pour Métakaolin et Laitier L.

IV.3 Formulation des liants géopolymères

Les méthodes de formulation, de préparation et de conservations des échantillons sont abordées en détail dans cette partie. La formulation optimale de la pâte géopolymère validée dans la deuxième phase a été utilisée par la suite pour la formulation des mortiers géopolymères.

IV.3.1 Formulation des pâtes géopolymères

La variété des propriétés des matières premières nécessite une étude d'optimisation afin d'avoir élaboré un géopolymère étuvé avec des meilleurs performances mécaniques et physiques. L'effet des trois paramètres soit : le rapport massique MKT2/L, le rapport molaire RM et le mode de durcissement a été évalué à travers la première phase d'étude.

Le liant géopolymère a été optimisé à l'échelle de la pâte en faisant varier plusieurs paramètres de formulation.

Toutes les solutions sont préparées 24 heures avant de les mélanger avec les précurseurs soit : cinq activateurs alcalins : un activateur NaOH pur de 14 M, a été préparé on dissolvait 560 g de NaOH pur dans 1000 ml de l'eau distillé pour avoir une molarité égale à 14. Les quatre autres activateurs de SS ayant deux rapports molaires RM (2 et 1,5) et deux densités (1,4 et 1,3 g / cm³) ont été préparés en mélangeant une solution SS, avec NaOH sous forme de pastilles pour atteindre les molarités désirées, et de l'eau distillée pour obtenir les densités ciblées, voir le tableau IV.2.

Tableau IV-2 : Préparation solutions alcalines

Type de Solution	Poids en g		
	NaOH	L'eau distillée	Solution finale
NaOH de 14 mol et $D=1,42 \text{ g/cm}^3$	560	1000	1560
SS de $RM=2$ et $D=1,4\text{g/cm}^3$	12,10	92,78	1104,88
SS de $RM=2$ et $D=1,3\text{g/cm}^3$	12,10	173,78	1185,88
SS de $RM=1,5$ et $D=1,4\text{g/cm}^3$	78,20	92,87	1171,07
SS de $RM=1,5$ et $D=1,3\text{g/cm}^3$	78,20	176,91	1255,11

Quinze pâtes géopolymères ont été formulés en ajoutant progressivement les cinq solutions d'activateurs déjà préparées aux trois différents mélanges MKT2/L (50% MKT2/50%L, 80%MKT2/20%L et 100%MKT2 en% poids) jusqu'à l'obtention des pâtes géopolymères de consistance normalisée.

Les formulations des différents mélanges sont illustrées dans le tableau IV.3.

La nomination des pâtes géopolymères (PG) comprend des indications sur les trois paramètres variables.

Chaque variante a été nommée en fonction de la teneur en MKT2 et L dans le précurseur, le rapport molaire et la densité de l'activateur. Par exemple, PG 80/20 :SS 2 (1.4) signifie une pâte de géopolymère dont le précurseur contient 80% en poids de MKT2 et 20% en poids de L, d'activateur SS cependant le RM rapport molaire et la densité de l'activateur sont respectivement de 2 et 1,4.

Les mélanges des pâtes géopolymères préparés ont été introduits dans des moules en acier de $25*25*25 \text{ mm}^3$, figure IV.8, confectionnés dans un atelier local.

**Figure IV-8 : Moule et étuve utilisés dans l'étude des pâtes géopolymères.**

Tableau IV-3 : Formulation des pâtes géopolymères.

Solution de base	Type de pâte géopolymère	Précurseur (en %) 500 g		Rapport molaire Si/Al	Activateur : Solution (g)					
		MKT2	L		Solution (g)	Solution ajouter (g)	Tot Solution (g)	Rapport Solution /Précurseur	RM	Densité (g/cm ³)
NaOH	PG 100/0: N(14)	100	0	/	160	130	290	0.58	14	1.42
	PG 80/20: N(14)	80	20	/	160	125	285	0.57	14	1.42
	PG 50/50: N(14)	50	50	/	160	115	275	0.55	14	1.42
SS	PG 100/0:SS 2(1.4)	100	0	2.48	160	135	295	0,59	2	1.4
	PG 80/20:SS 2(1.4)	80	20	2.75	160	122	282	0,56	2	1.4
	PG 50/50: SS 2(1.4)	50	50	3.42	160	100	260	0,52	2	1.4
SS	PG 100/0: SS 2(1.3)	100	0	2.48	160	125	285	0,57	2	1.3
	PG 80/20: SS 2(1.3)	80	20	2.75	160	115	275	0,55	2	1.3
	PG 50/50: SS 2(1.3)	50	50	3.42	160	95	255	0,51	2	1.3
SS	PG 100/0: SS 1.5(1.4)	100	0	2.48	160	115	275	0,55	1.5	1.4
	PG 80/20: SS 1.5(1.4)	80	20	2.75	160	103	263	0,53	1.5	1.4
	PG 50/50: SS 1.5(1.4)	50	50	3.42	160	90	250	0,50	1.5	1.4
SS	PG 100/0: SS 1.5(1.3)	100	0	2.48	160	110	270	0,54	1.5	1.3
	PG 80/20: SS 1.5(1.3)	80	20	2.75	160	95	255	0,51	1.5	1.3
	PG 50/50: SS 1.5(1.3)	50	50	3.42	160	87	247	0,49	1.5	1.3

IV.3.2 Mode de durcissement des pâtes géopolymères

Deux modes de durcissement ont été suivis dans notre étude :

A. Durcissement dans l'étuve : trois différentes températures d'étuve sont choisies T°E : 60 ° C, 80 °C et 100 °C et trois temps de cure (durée de durcissement) TC : 6, 24 et 48 heures.

B. Durcissement naturel « température ambiante à 20 °C au laboratoire », vu l'épidémie de CORONA virus, les essais ont été effectués après 180jau lieu de 28j de durcissement naturel.

IV.3.3 Conception du plan factoriel des expériences Rc

Un plan factoriel complet 2^4 utilisé (quatre Facteurs de formulation des pâtes géopolymères soit : Température de l'étuve ($T^{\circ}E$), Temps de cure (TC), Rapport Molaire (RM) et Densité de la solution (DS), avec deux niveaux de contrôle pour chaque paramètre voir tableau IV.4, l'analyse de conception factorielle complète a été effectuée en utilisant le logiciel statistique JMP Trial 16, pour les 16 essais de la résistance à la compression des 03 mélanges : [(50%MKT2/50%L), (80%MKT2/20%L) et (100%MKT2)]. Le principal avantage du plan factoriel est l'estimation précise des effets principaux de chaque facteur.

Tableau IV-4 : Paramètres et niveaux utilisés dans le plan factoriel complet 2^4

Paramètres	Notations	Type	Niveau de paramètre	
			Niveau bas (-1)	Niveau haut (+1)
Température de l'étuve.	$T^{\circ}E$ en ($^{\circ}C$)	Numérique	60	100
Temps de cure	TC en (heures)	Numérique	6	48
Ratio molaire	RM	Numérique	1,5	2
Densité de la solution alcaline.	DS en (g/cm^3)	Numérique	1,3	1,4

IV.3.4 Formulation des mortiers géopolymères

Davidovits[21], a montré dans ses travaux qu'un bon liant géopolymère, vis-à-vis des propriétés mécaniques et physiques, peut être obtenu avec 55 à 70% de matière première aluminosilicate et 25 à 35% d'activateur.

Six mortiers géopolymères ont été formulés en se basant sur la norme du mortier Portland normalisé [199] EN 196-1, ou le ciment Portland 450 g –voir tableauIV.4.- a été remplacé par le précurseur géopolymère qui se compose de trois mélanges MKT2/L. L'activateur optimal a été maintenu constant pour la deuxième phase de l'étude où l'effet des paramètres Métakaolin/Laitier : MKT2/L et Solution/Précurseur : S/Pr a été étudié avec trois rapports MKT2/L (50% MKT2/50%L, 80%MKT2/20%L et 100%MKT2 en% poids). Chacune de ces trois combinaisons a été formulée par deux rapports S/Pr différentes de : 1/2 et 2/3 avec un rapport molaire et mode de durcissement constant soit : RM de 1,5 de $D=1,4 g/cm^3$ et étuvage à une température de $100^{\circ}C$ pendant 48h choisis après optimisation par plan d'expérience. Les différentes formulations des mortiers géopolymères sont présentées dans le tableau IV.4.



Figure IV-9 :Préparation et étuvage des mortiers géopolymères.

Tableau IV-5 : Formulation des mortiers géopolymères.

Type de mortier géopolymère	R M	D g/cm ³	Solution/Précurseur			Mélanges précurseurs en %	Proportion en masse (g)				
			S/Pr	Pr(%) =Pr/Pr+S	S(%) = S/Pr+S		MKT2%/L%	MKT2	L	Sable normalisé	Solution SS
						SS en g					SS en Vol ml
MG 1	1,5	1,4	2/3	60%	40%	50/50	225	225	1350	426	305
MG 2						80/20	360	90			
MG 3						100	450	0			
MG 4			1/2	67%	33%	50/50	225	225		315	225
MG 5						80/20	360	90			
MG 6						100	450	0			

IV.4 Méthodes expérimentales

IV.4.1 Etude des propriétés des pâtes géopolymères

Les pâtes géopolymères ont été soumises à des essais à l'état frais et durci.

IV.4.1.1 Propriétés des pâtes géopolymères à l'état frais

L'essai de temps de début et fin de prise ainsi que l'essai d'expansion par le Chatelier ont été appliqués sur les différents mélanges des pâtes géopolymères à l'état frais.

IV.4.1.1.1 Essais de temps de prise

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

prise. Il se mesure au moyen de l'aiguille normalisée à l'aide de l'Appareil de VICAT figure IV.10, selon la norme Européenne EN 196-3 [233].



Figure IV-10 : Détermination du temps prise à l'aide de l'appareil Vicat.

IV.4.1.1.2 Détermination de la stabilité

Il s'agit de déterminer dans quelle mesure le mortier fabriqué avec un liant hydraulique déterminé réagit sous l'effet des corps susceptibles de provoquer son expansion. Les essais d'expansion, à froid ou à chaud, ont pour but de déterminer la stabilité aux expansifs des liants hydrauliques. Le mode opératoire est décrit par la norme EN 196-3.



Figure IV-11 : Détermination de la stabilité par l'essai Le Chatelier ou essai d'expansion EN 196-3 [262].

IV.4.1.2 Propriétés des pâtes géopolymères à l'état durci

Des essais de résistance à la compression, ainsi les analyses de microstructure ont été appliqués sur les pâtes géopolymères à l'état durci.

IV.4.1.2.1 Essais de résistance à compression

Pour chaque formulation des pâtes géopolymères, les mélanges préparés ont été introduits dans moules en acier 25*25*25 mm³, puis placés dans l'étuve à différentes températures : 60, 80 et 100 °C pendant : 6, 24 et 48 heures.

La détermination de la résistance à la compression des pâtes a été effectuée à l'aide d'une presse MATEST après : 6, 24 et 48 heures de durcissement, d'autres échantillons ont été laissé à une température ambiante de laboratoire 20°C pour effectuer des essais d'écrasement après 180j. Les éprouvettes ont été testées en compression avec une vitesse de chargement de 0,1 MPa par seconde.

Figure IV.12.



Figure IV-12 : Essais de compression sur les pâtes géopolymères

IV.4.1.2.2 Analyses microstructurales (MEB/EDX)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'observation topologique des surfaces des matériaux, capable de fournir des images de haute résolution. Le principe de la méthode est basé sur l'interaction électrons-matière lors d'une émission d'électrons par une cathode vers l'échantillon mis sous vide, et la détection des spectres provenant de cette interaction qui permet, après l'analyse de reconstruire une image en 3D.

L'analyse dispersive en énergie (EDS ou EDX), couplée souvent avec le MEB, est une autre technique de caractérisation microstructurale. Elle permet d'identifier qualitativement les éléments présents dans la surface des matériaux à l'échelle microscopique. Elle est d'une grande importance quand il s'agit de distinguer les différentes phases dans les matériaux cimentaires (pâte, mortier ou béton). Elle est aussi considérée comme un outil d'évaluation efficace dans l'étude des interfaces pâte-granulats. La technique consiste à bombarder la surface étudiée par des électrons primaires de haute énergie, ce

qui conduit à l'émission de rayons X dont la longueur d'onde est caractéristique des atomes cibles. L'analyse de ces rayons détectés permet d'obtenir des informations sur la nature chimique de l'atome. Dans cette thèse, les analyses microstructurales ont été effectuées à l'aide de l'appareil MEB de 4ème génération typeTESCANVEGA3figure IV.13 couplés à l'EDX de laboratoire de recherche LCMB de l'université de Biskra. La métallisation au nickel (Ni) a été utilisée pour tous les échantillons afin d'éviter la surcharge d'électrons sur les surfaces. L'analyse MEB/EDX a été effectuée sur 10 échantillons de pâtes qui ont les meilleures résistances à la compression.

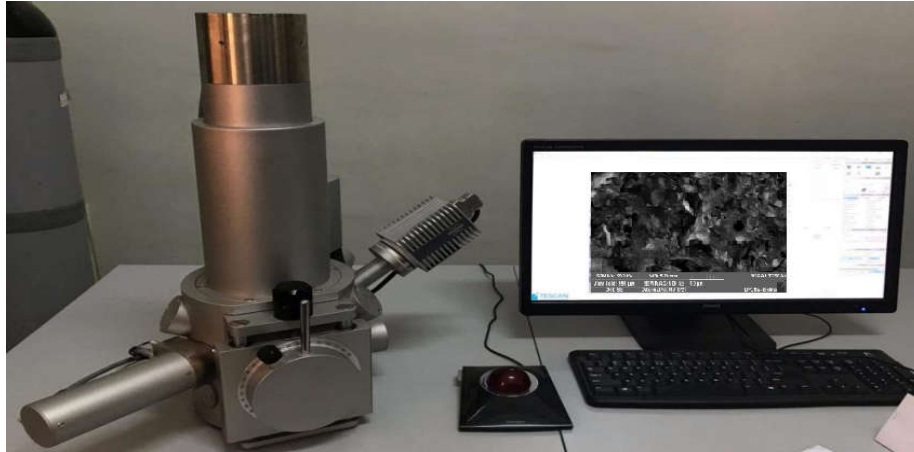


Figure IV-13 : Appareil pour MEB Type TESCAN VEGA3.

IV.4.2 Etude des propriétés des mortiers géopolymères

Les mortiers géopolymères ont été soumis à des essais à l'état frais et durci.

IV.4.2.1 La masse volumique

Trois moules de 40x40x160 mm³ vides sont pesés et juste après leur remplissage et vibration sont pesés à nouveau pour déterminer la masse volumique des mortiers géopolymère à l'état frais.



Figure IV-14 : Mesure de la masse volumique à l'état frais des mortiers géopolymères.

$$M_{VF} = M_F / V$$

M_F : la masse de l'échantillon à l'état frais en (g).

V : Volume de l'échantillon en (cm³)

IV.4.2.2 Propriétés des mortiers géopolymères à l'état durci

Les mortiers géopolymères à l'état durci ont été soumis aux essais de performances mécaniques de R_c et à la flexion par traction, quelques aspects de la durabilité tels que les essais d'absorption par immersion et les essais d'absorption capillaire ont été effectués.

IV.4.2.2.1 La masse volumique

La masse volumique à l'état durci des mortiers géopolymère a été déterminée juste après le démoulage des mortiers géopolymères étuvés à 100 °C pendant 48h. Pour cela on détermine d'abord le volume en utilisant le pied à coulisse pour la mesure des dimensions a,b et c des échantillons après étuvage soit :

$$V = a * b * c \text{ en cm}^3$$

$$M_{vd}=M_d/V$$

M_d : la masse de l'échantillon à l'état durci en (g).

V : Volume de l'échantillon en (cm³)

IV.4.2.2.2 Essais de compression et de traction par flexion

La détermination de la résistance à la compression et celle à la flexion par traction des mortiers a été effectuée à l'aide d'une presse hydraulique MATEST conformément à la norme NF EN 196-1 [199]. Pour chaque formulation, trois prismes 40×40×160 mm³ ont été confectionnés et étuvés à une température de 100°C et après 48 heures de durcissement, les éprouvettes ont été testées en compression et en flexion trois points avec une vitesse de chargement de 0,5 et 0,05 MPa par seconde pour les deux essais respectivement figure IV.15.



Figure IV-15 : Essais de flexion et de compression sur mortiers géopolymères.

IV.4.2.2.3 Absorption d'eau par immersion

Un mortier en immersion dans l'eau absorbe d'abord par ascension capillaire et ensuite par pression hydrostatique [234]. Aucune préparation particulière n'est réalisée. L'éprouvette ayant servi au test d'absorption capillaire est directement utilisée pour réaliser cet essai. Les éprouvettes sont immergées dans de l'eau potable figure IV.16, dont la température est de $20 \pm 2^\circ\text{C}$ jusqu'à une masse constante. La surface libre est située à 5cm au-dessus de la face supérieure de l'éprouvette. La masse est considérée comme constante lorsque la variation relative de la masse de l'éprouvette est inférieure à 0,1% sur une période de 24h.

Avant chaque pesée, il est une fois encore nécessaire d'essuyer les éprouvettes à l'aide d'un papier absorbant de manière à les débarrasser de leur eau superficielle.



Figure IV-16 : Essai d'absorption d'eau par immersion totale.

L'absorption d'eau par immersion A exprimée en % est obtenue par la formule suivante

$$A (\%) = \frac{M_1 - M_2}{M_2} \cdot 100 \dots \dots \dots (1)$$

Où : M1 est la masse humide constante de l'éprouvette.

M2 est la masse sèche de l'éprouvette.

IV.4.2.2.4 Absorption capillaire

L'absorption capillaire mesure le taux d'absorption de l'eau par succions capillaires des éprouvettes de mortier, non saturées, mises en contact avec de l'eau sans pression hydraulique. Lorsqu'un pore est mis en contact avec une surface d'eau, l'adsorption entraîne la formation d'un ménisque remontant le long des parois. Après avoir été pesée et mesurée, l'éprouvette à l'état sèche est placée sur une

grille reposant dans un bac rempli d'eau de distribution, de manière que la face inférieure de l'éprouvette soit située à $2 (\pm 1)$ mm dans l'eau [235]. Figure IV.17.

Lorsque l'éprouvette entre en contact avec l'eau, un chronomètre est déclenché. Une mesure du poids de l'éprouvette est effectuée à 12, 30 minutes et à 1, 2, 4,6 et 24 heures. Préalablement à chaque mesure, il importe d'essuyer les parties qui ont été en contact avec l'eau à l'aide d'un papier absorbant. De cette manière, l'eau excédentaire est éliminée. Une fois la mesure effectuée, l'éprouvette est replacée sur la grille. Le temps de manipulation de l'éprouvette doit être inférieur à 2 minutes.



Figure IV-17 : Essai d'absorption capillaire.

IV.5 Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter et caractériser en détail les matériaux utilisés comme précurseurs à travers les différentes analyses : chimiques, physiques, et minéralogiques.

- Le MKT2 élaboré dans la 1^{ère} partie de cette étude est composé essentiellement par deux éléments : le Quartz et le Mica ainsi il présente une forte teneur en matériau aluminosilicate presque 90% ce qui est conforme avec la norme de métakaolin NFP 18-513, et qui favorise son utilisation pour la formulation des matériaux géopolymères.

- Le laitier granulé d'El-Hadjar L présente une forte teneur en verre d'environ 97%, et un indice d'hydraulicité $I_h=1,18 (<1,4)$ indiquant son caractère d'acide et sa réactivité modérée.

De nombreuses techniques expérimentales ont été présentées dans ce chapitre, que ce soit pour la formulation des mélanges pâtes et mortiers géopolymères ou les différents essais de caractérisation des liants géopolymères soit à l'état frais ou à l'état durci.

**Chapitre V : Résultats et
discussion, optimisation de
formulation de liant géopolymère
MKT2/L**

Introduction

Suite à la caractérisation des matériaux : précurseur géopolymère (métakaolin MKT2 , laitier L) , activateur alcalin (NaOH , SS silicates de sodium) ,et la présentation des méthodes expérimentales dans le chapitre précédent, nous allons étudier les propriétés des liants géopolymères formulés à base de ces matériaux à l'état frais et durci en examinant l'influence des paramètres de composition (proportion MKT2 / L ; type et concentration de l'activateur alcalin ; mode de cure : naturel , étuvage ; la durée et la température d'étuvage sur les propriétés mécaniques et la microstructure des liants géopolymères .L'objectif principal est de mettre en place une formulation optimale d'un liant géopolymère binaire à base de MKT2/L à partir d'une modélisation par plan factoriel des résistances à la compression des pâtes géopolymères en utilisant le logiciel statistique JMP Trial 16, qui sera validée pour la confection des mortiers géopolymères étudiés dans la dernière partie de ce chapitre.

V.1 Première partie : Etude des propriétés des pâtes géopolymères MKT2/L

V.1.1 Propriétés des pâtes géopolymères MKT2/L à l'état frais

Le temps de prise et la stabilité d'expansion selon la norme NF EN 196-3 ont été étudiés sur les différentes pâtes géopolymères à base de MKT2/L.

V.1.1.1 Temps de prise des pâtes géopolymères

Les tests de temps de prise ont été effectués sur des pâtes géopolymères ayant une consistance normalisée, les résultats obtenus sont représentés sur la figure V.1.

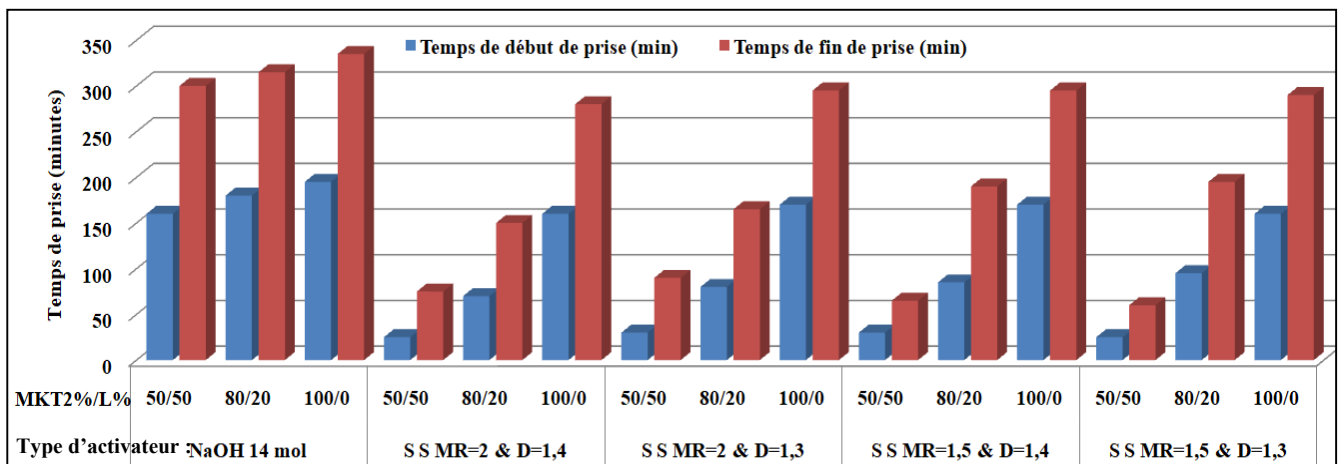


Figure V-1 : Temps de début et de fin de prise des pâtes géopolymères

V.1.1.1.1 Influence de la teneur en L

Les mélanges activés par le SS contenant du L, ont enregistré des temps de prise considérablement réduits, par rapport aux pâtes de 100% MKT2 ; les temps de prise initiaux des mélanges contenant 20%L ont diminué avec un taux entre (41% à 56%) par rapport au mélange de 100%MKT2, tandis qu'ils ont diminué avec un taux de 84% pour les mélanges de 50% L. Une tendance similaire a été observée dans les résultats du temps de fin de prise avec des diminutions de 32% à 49% lorsque la teneur en L est de 20%, cependant une diminution entre 73% à 79% lorsque le mélange est de 50% de L. Il est à noter que le délai de prise, diminue avec l'augmentation de teneur en L ; la teneur en L et en MKT2 sont les deux principaux facteurs influents sur le temps de prise. Il est bien connu que l'inclusion de L dans les systèmes géopolymères accélère la réaction de géopolymérisation et donc le processus de prise [236],[237]. Le L d'El-Hadjar contient 38,50 % de CaO ce qui provoque une accélération de prise d'une part[44],[182] ; d'autre part et comme il a été rapporté par plusieurs auteurs [236],[238],[240], en milieu alcalin, les actions de Ca^{2+} , se combinent facilement avec la silice réactive et l'alumine qui favorise la rapidité de formation des CSH et CASH et accélère ensuite le processus de durcissement et diminue le temps de prise. Selon le tableau VI.2 de formulation des pâtes géopolymères présenté dans le chapitre précédent, l'augmentation de la teneur en L augmente le rapport Si/Al, en conséquence les temps de prise diminuent, selon Kuri et al [239], l'augmentation du rapport Si /Al accélère le processus de polycondensation en produisant plus de gel d'aluminosilicate alcalin qui peut réduire les temps de prise. Les formulations de 100% MKT2 nécessitent plus de solution pour atteindre une consistance normalisée que les autres mélanges contenant du L ainsi le MKT2 a une granulométrie des particules plus fine que le L, ce qu'il augmente la demande en solution et augmente par suite le temps de prise pour les mélanges 100% MKT2 [230].

V.1.1.1.2 Effet de solution alcaline

Les mélanges préparés avec la solution NaOH de 14 mol enregistrent les temps de prises les plus longs, entre 160 à 195 min pour le début de prise, et entre 300 à 335 min pour le temps de fin de prise. Les délais de prise des mélanges contenant 100% MKT2 sont les plus élevés. Cependant, les temps de début de prise enregistrés pour les pâtes géopolymères à base d'activateur SS varient entre 25 et 170 minutes tandis que celui de la fin de prise varie entre 60 et 295 minutes ; les résultats obtenus sont cohérents avec les résultats de la littérature [180], [181]. Par ailleurs pour les pâtes à base d'activateur NaOHouleMKT2 a été partiellement remplacé par le L, le temps de prise initial et final est légèrement réduit, par rapport aux pâtes de 100% MKT2 soit un taux de réduction de début de

prise d'ordre de 8 % pour le mélange renfermant 20 % de L et 18 % pour le mélange renfermant 50 % de L ; le taux de réduction de fin de prise est presque de même ordre.

Tandis que aucun effet significatif de la variation du rapport molaire et de densité de l'activateur SS sur le temps de prise.

V.1.1.2 Stabilité des pâtes géopolymères

L'essai de la stabilité sur la pâte géopolymère a été déterminé selon la norme EN NF 196-3[233]. La stabilité est calculée selon la formule suivante $ST = (C-A) \pm 0,5\text{mm}$. Les résultats sont mentionnés dans le tableau V.1 Les gonflements de toutes les pâtes sont strictement inférieurs à 10 mm qui est prise comme limite supérieure dans la norme NF EN 196-3[233], les matériaux constituant les pâtes sont considérés non expansibles dans les milieux de hautes températures, les mélanges contenant (100% et 80%) du MKT2 présentent une légère expansion en comparaison avec les mélanges renfermant 50 % du L ou les oxydes CaO et MgO se trouvent à l'état vitreux ne présentant aucun effet néfaste.

Tableau V-1 : Résultats de la stabilité par l'essai le Chatelier

Type de solution (Activateur)	Mélange PG MKT2%/L%	Mésure N° 01 A (mm)	Mésure N° 02 B (mm)	Mésure N° 03 C (mm)	Stabilité $ST = (C-A) \pm 0,5$ mm
NaOH 14 mol	50/50	6	5	7	1
	80/20	5	4,5	7	2
	100/0	5	4	8	3
S SRM=2 & D=1,4	50/50	6,5	5,5	7	0,5
	80/20	6	5	8,5	2,5
	100/0	6	5,5	11	5
S SRM=2 & D=1,3	50/50	4	4	5,5	1,5
	80/20	6	5,5	8	2
	100/0	3,5	3	8	4,5
S SRM=1,5 & D=1,4	50/50	4	3	6	2
	80/20	5	4,5	6,5	1,5
	100/0	5	4	8	3
S SRM=1,5 & D=1,3	50/50	6	6	7	1
	80/20	5	5	6,5	1,5
	100/0	4	3	7	3

V.1.2 Propriétés des pâtes géopolymères MKT2/L à l'état durci

La Rc pour les différentes pâtes géopolymères a été évaluée, suivie par une analyse de la microstructure (MEB/EDX) à l'aide d'un appareil MEB type TESCANVEGA3.

V.1.2.1 Résistance à la compression des pâtes géopolymères

Les Rc des pâtes géopolymères durcies ont été déterminées après 6h, 24h et 48h de régimes de thermo durcissement à 60 °C, 80 °C et 100 °C, puis comparées à celles des pâtes de référence, obtenues après 180 jours de durcissement à température ambiante. Les résultats sont présentés sur la figure V.2.

La notation suivante sera adoptée pour désigner les différents mélanges : PG MKT2 / L : SS MR (D) PG 80/20 : SS1.5 (1.4) : pâte géopolymère renfermant 80 % du MKT2 et 20% du L, activée par l'activateur SS présentant un rapport molaire de 1.5 d'une densité de 1.4.

V.1.2.1.1 L'effet de la teneur en L

D'après la figure V.2, les résultats des essais de la résistance à la compression sont considérablement influencés par les teneurs en MKT2 et L.

La résistance à la compression s'améliore avec l'inclusion de L, dont la plus grande résistance (82,16 MPa) a été enregistrée pour la pâte renfermant 20%L : PG80/20: SS1,5(1,4), après 48h de durcissement à 100 °C, de plus, les meilleurs résultats ont été obtenus lorsque la teneur en L est égale à 20%. On voit clairement que les pâtes géopolymères à 100% MKT2 présentent globalement les résistances les plus faibles, quels que soient le type d'activateur et les conditions de cure (température et durée) ; des résistances de 9 MPa seulement ont été enregistrées après 6 h de durcissement à 60 °C et à 100 °C.

Les résistances à la compression sont liées à la réactivité modérée du MKT2 [229], la faible teneur de MKT2 en Ca^{2+} [240] et les rapports solution/précurseur élevés des pâtes de 100% MKT2(tableau VI.3 du chapitre précédent), diminuent le taux de polycondensation [241] et augmente le nombre de pores dans les pâtes durcies [242] ce qui conduit à des résistances plus faibles.

La teneur optimum en L, et le rapport Si/Al optimal améliorent la formation d'oligomères de silicate et impliquent efficacement les Al conduisant à des résistances de haute performance [239].

Il est bien connu que le développement de la résistance est principalement lié à la formation de produits de géopolymérisation, à savoir CSH, CASH et NASH. Xie et al [240].

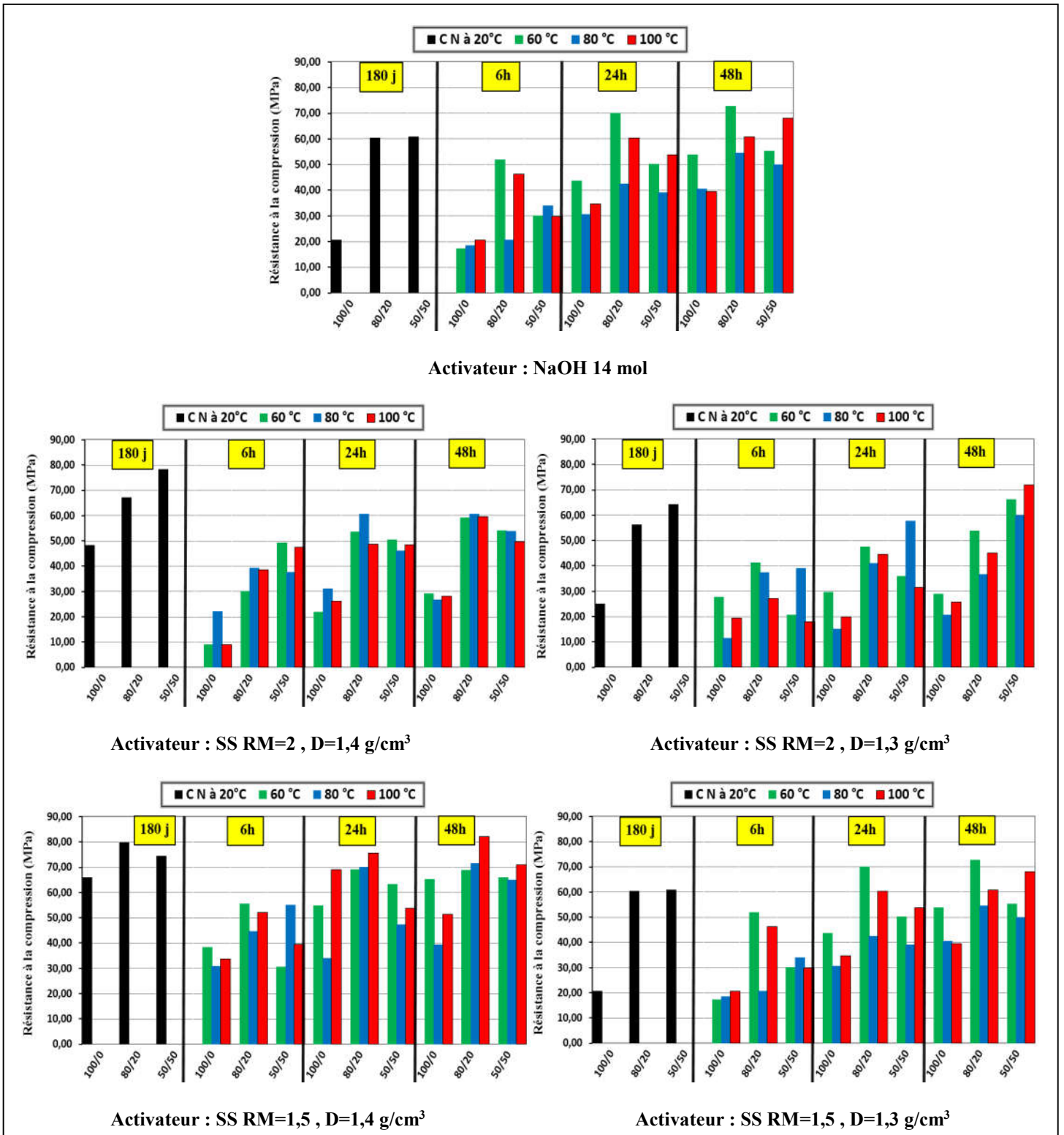


Figure V-2 : Effet de : proportion MKT2/L, T°E et TC sur la Rc des pâtes géopolymères activées par différents activateurs.

RM : le rapport molaire de l'activateur SS

D : densité de l'activateur SS

L'inclusion de L contribue à la formation des gels CSH, NASH et CASH. De plus, le L améliore la résistance à la compression grâce à sa teneur en MgO par la formation d'un gel NMASH, comme il est indiqué par Kuri et al. [239]. D'autre part, l'augmentation du rapport Si/Al en incorporant 50% de L a entraîné un excès en Si et un manque en Al, ce qui a probablement favorisé la formation de gels riches en Si conduisant à des pâtes géopolymères hautement amorphes avec des résistances plus faibles [243].

V.1.2.1.2 Effet des propriétés de l'activateur

Selon la figure V.2, Les pâtes géopolymères à base d'activateur NaOH ont enregistrées des résistances plus faibles par rapport aux pâtes à base de SS, la résistance à la compression dépend fortement du rapport molaire RM d'activateur SS. Pour les mêmes proportions MKT2/L et les mêmes conditions de durcissement, le RM de 1,5 permis d'obtenir dans la plupart des cas les résistances les plus élevées, quelle que soit la densité de l'activateur.

On pense qu'une diminution de RM de 2 à 1,5 signifie que le plus de NaOH disponible dans la solution alcaline, produise un gel supplémentaire d'aluminosilicate de sodium et forme des N-A-S-H. Selon Kuri et al [239], une teneur plus élevée en Na₂O améliore le mécanisme de liaison du géopolymère, ce qui peut conduire à une résistance à la compression plus élevée. Le RM optimal est de 1,5 ce rapport est en accord avec des recherches précédentes de : RM 1,4 [242] et de RM 1,7 [187]. D'autre part, la densité élevée de l'activateur a un effet positif sur la résistance à la compression des pâtes géopolymères.

La plus faible densité d'activateur influe négativement sur les résistances à la compression.

Par exemple, la résistance à la compression du PG50/50: SS 2(1.4) obtenue après 6h de durcissement à 100 °C a diminué de 62,31 %, en abaissant la densité de l'activateur à 1,3. On peut conclure que les meilleures propriétés d'activateur SS sont : RM de 1,5 et une densité de 1,4.

V.1.2.1.3 L'effet des conditions de cure

A – L'effet de la température de l'étuve :

À partir de la figure V.2 la résistance à la compression la plus élevée (82,16 MPa) a été enregistrée après polymérisation du PG80 / 20: SS 1,5 (1,4) à 100 ° C ; 58,33% des résultats du durcissement dans l'étuve à 100°C ont été significativement plus élevés que ceux obtenus après 180 jours de durcissement normal à une température ambiante de 20°C.

Bien que la température de durcissement favorise la dissolution des espèces Si et Al et facilite la polycondensation [244].

L'effet bénéfique du thermo-durcissement consiste à améliorer la dissolution de particules d'aluminosilicates qui améliorent et accélèrent le processus de géopolymérisation [247]. De plus, les produits de géopolymérisation supplémentaires remplissent les pores résultant de l'eau évaporée, conduisant à une matrice plus dense qui présente de meilleures performances mécaniques.[239], [247].

B – L'effet de la durée de cure :

La résistance à la compression augmente avec l'augmentation de temps de durcissement, quelle que soit la température de durcissement. Par exemple la résistance à la compression du PG50/50: SS 2(1,3) étuvé à 100 ° C, augmente de 76,2% et 301,4% après 24h et 48h respectivement, par rapport à sa valeur après 6h de durcissement. On peut conclure qu'une durée de durcissement plus longue a un effet significatif sur l'augmentation de la résistance à la compression comme il est confirmé par des études antérieures [245], [246].

V.1.2.2 Etude microstructurale des pâtes géopolymères par (MEB/EDX)

La technique de Microscopie Electronique à Balayage (MEB/EDX) a été utilisée pour visualiser la morphologie, la texture et la taille des cristaux et des phases amorphes des pâtes géopolymères à base de MKT2/L ayant les meilleurs résultats de résistance à la compression.

V.1.2.2.1 Influence de la teneur en L

Les images MEB : a et b, de la figure V.3, présentent la microstructure de la pâte 100 % MKT2 activée avec SS : RM = 1,5 D=1,4, durci dans l'étuve à 100°C, pendant 48h, elles montrent des microstructures très différentes de celles des figures c,d, e et f pour PG ayant 20% L et 50%L activées par le même activateur ayant un même régime de durcissement.

La pâte de 100%MKT2 a une structure géopolymère hétérogène avec des pores et micropores ainsi des bulles d'air, elle indique également la présence des particules non dissoutes restantes de MKT2 qui n'ont pas réagi, identifiées par une morphologie irrégulière et une présence de microfissures.

Cela est dû à la polycondensation incomplète des particules principalement de quartz[250], ce qui a conduit à une géopolymérisation incomplète en diminuant la résistance à la compression de l'ordre de 25,78 MPa.

La composition chimique de la matrice autour des particules MKT2 indique une concentration élevée de Si, Al et Na, impliquant la présence d'un gel géopolymère (N–A–S–H) à faible teneur en Ca.

Cependant les images c, d, e et f de la figure V.5 montrent des microstructures de PG 80%MKT2/20%L et 50%MKT2/50%L ayant des matrices géopolymères denses en accord avec les résistances à la compression : 70,87 MPa et 82,16 MPa, respectivement.

D'autre part, la composition chimique des produits de réaction autour des particules L a montré des concentrations élevées de Si, Ca, Al et Na, indiquant la condensation du gel C–(A)–S–H, éventuellement mélangé avec d'autres produits.

La présence de Ca dans le gel N–A–S–H indique que le Ca du L est diffusé dans le gel géopolymérique, en accord avec des études antérieures [159].

La concentration en Na dans le gel géopolymérique était plus élevée que celle enregistrée dans les zones riches en Ca, ce qui indique que les cations Na fournis par la solution alcaline étaient structurellement plus importants dans le gel N–A–S–H que dans le C–S–H.

Ceci est cohérent avec le fait que Na est nécessaire pour équilibrer les charges d'Al en unités tétraédriques dans la structure du gel N-A-S-H, alors qu'il n'est pas généralement nécessaire pour former le gel C-S-H.[251].

Cependant, des études récentes [252], [253] ont suggéré que la charge déséquilibrée générée par l'absorption d'aluminium dans les sites de structure C–S–H pourrait être compensée en incluant des cations Na⁺ dans les espaces inter laminaires de la structure générant un produit complexe, probablement un gel de type C–N–(A)–S–H.

De plus, et comme il est indiqué par l'analyse EDX les pâtes contenant de L présente une teneur en MgO , formant un gel N-M-A-S-H, comme il est indiqué par Kuri et al.[239].

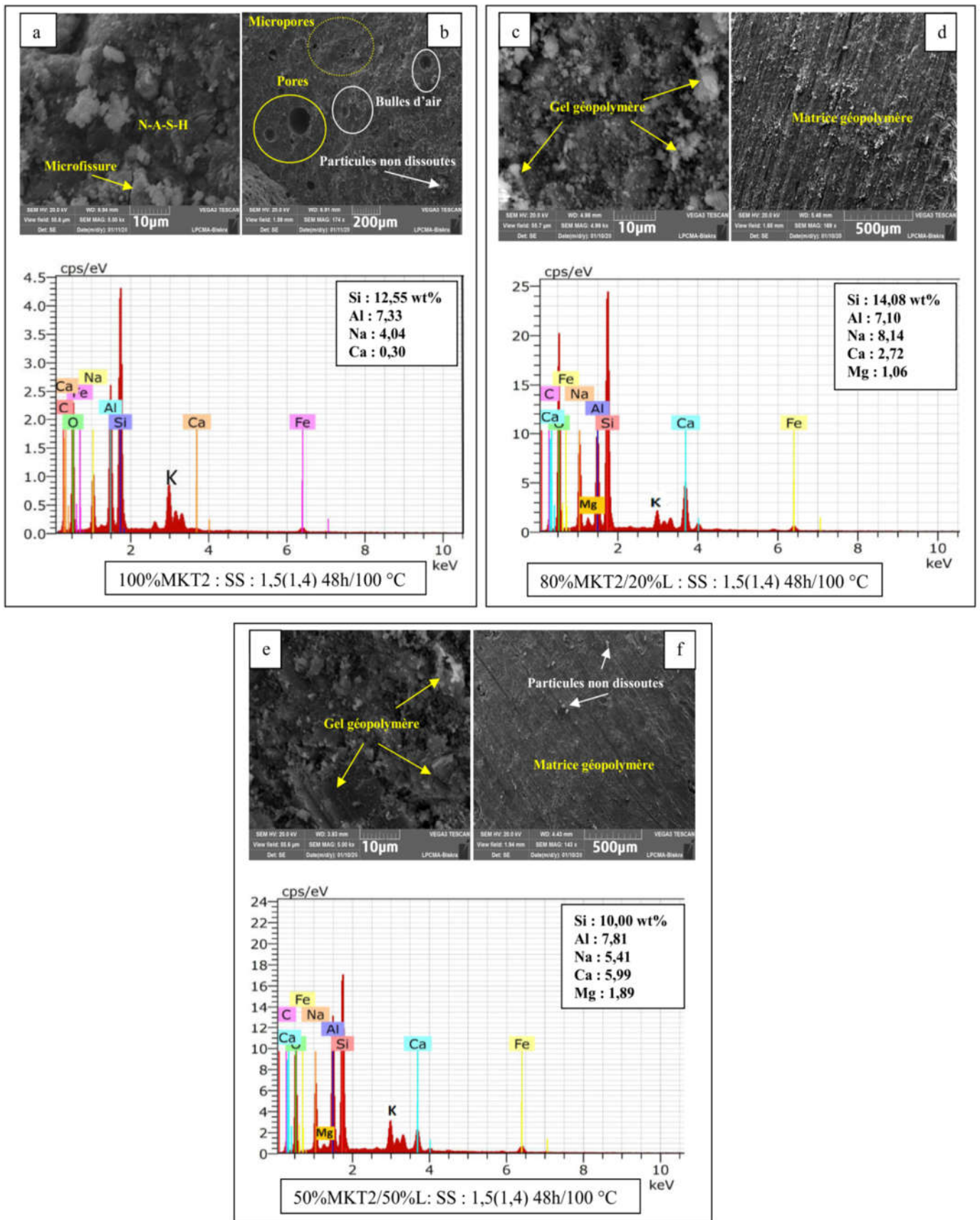


Figure V-3 : MEB/EDX : Influence de la teneur en L sur la microstructure des différentes PG ayant les mêmes T°E, TC, RM et D.

V.1.2.2.2 Influence de l'activateur alcalin

La figure V.4 montre la microstructure des deux pâtes ayant le même mélange 80%MKT2/20%L et le même mode de cure 48h pendant 100°C avec deux différents activateurs : SS :1,5(1,4) pour les images a et b et solution NaOH de 14M pour les deux images c et d.

L'activation alcaline par NaOH de 14 M ; entraîne la formation de gel très hétérogène [254] se traduisant par une forte carbonatation en raison de la quantité élevée d'alcalis non fixés. Ces résultats reflètent la diminution de la résistance en compression. En conséquence une très forte dissolution est observée pour PG 80/20 : SS : 1,5(1,4) formant un produit très compact avec une matrice géopolymère dense et homogène, ce qu'il augmente la résistance à la compression de cette pâte, d'ordre de 35% par rapport à une PG à base de NaOH de 14 M.

Le gel géopolymérique est de même nature que celui observé dans le cas de l'effet de la teneur en métakaolin à savoir un mélange de gel de type C-A-S-H ($\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$) et N-A-S-H ($\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$)

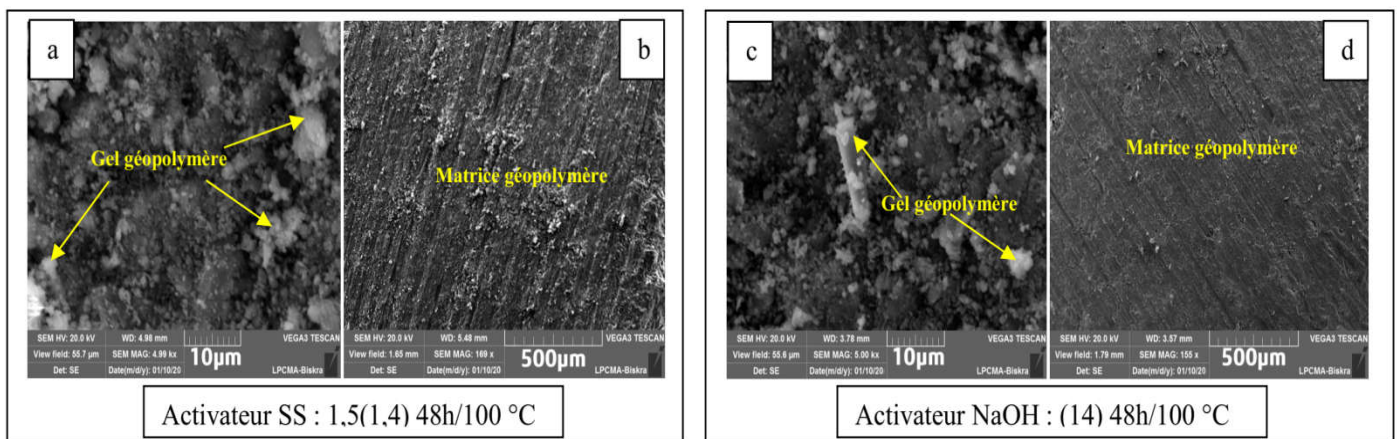


Figure V-4 : MEB : Influence de type d'activateur sur la matrice des PG 80/20, ayant les mêmes T°E, TC.

V.1.2.2.3 L'effet de température de l'étuve

La figure V.5, présente les microstructures des géopolymères pour les quatre pâtes de même : mélange 80%MKT2/20%L, de même solution alcaline SS 1,5(1,4) et de la même durée de cure 48h avec trois températures d'étuve 60, 80 et 100°C, la quatrième pâte a subi une cure normale de 20°C pendant 180j.

La microstructure de la pâte étuvée à 60°C et la pâte de cure normale à 20°C présente quelques pores et micropores tandis que les deux autres pâtes étuvées à 80 et 100°C montrent une matrice géopolymère dense, donc la température favorise l'avancement des réactions de géopolymérisation,

ce qui est en accord avec l'augmentation de la résistance à la compression (71,54 et 82,16 MPa) pour les deux T° : 80 et 100 °c respectivement.

Le traitement thermique est un moyen efficace pour accélérer le processus de géopolymérisation. L'augmentation de la température de cure à 100°C et de la durée d'étuvage améliore considérablement la résistance à la compression des liants géopolymères [192].

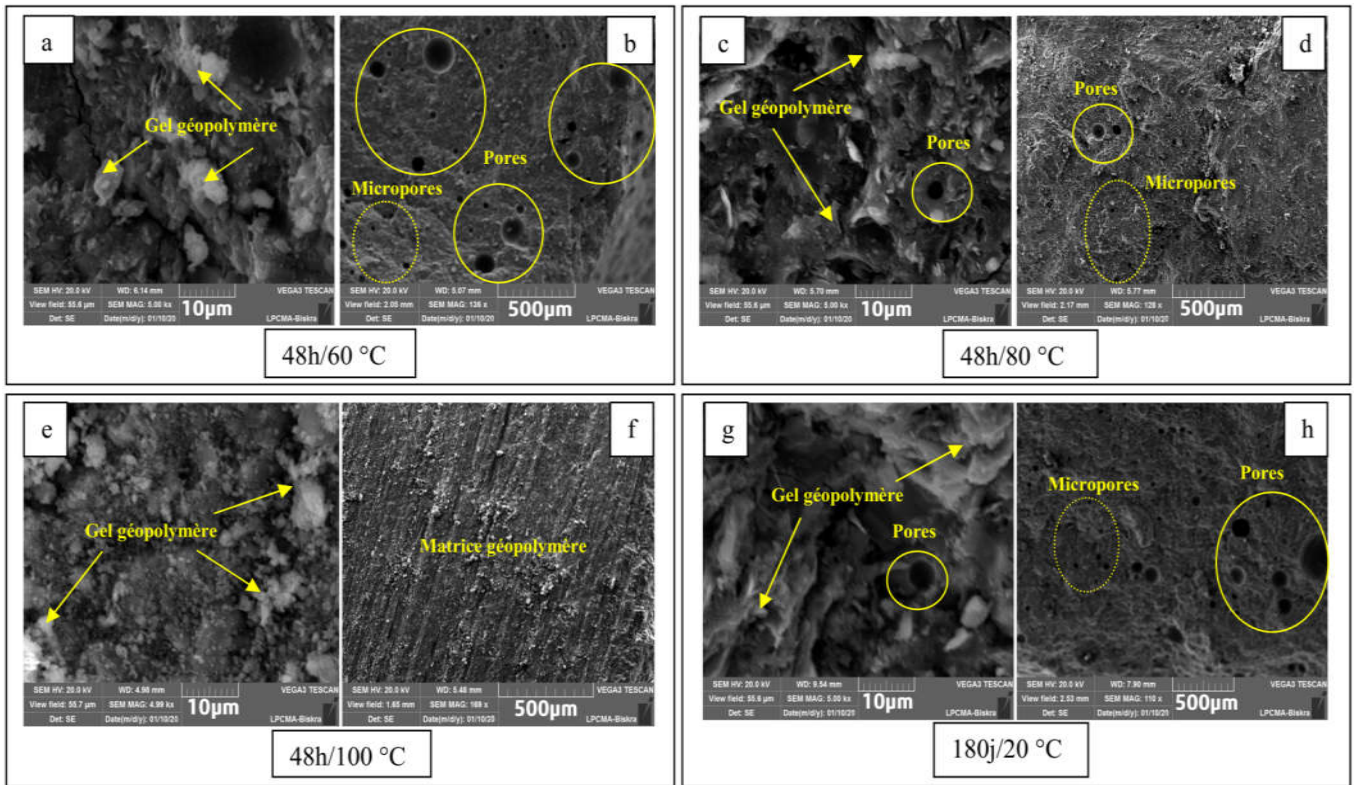


Figure V-5 : MEB :Effet de température d'étuve $T^{\circ}E$ sur la PG : 80/20: SS 1,5(1,4) TC : 48h

V.1.2.2.4 L'effet de la durée de cure

Afin de vérifier l'effet de différentes durées de cure : (6h, 24h ; 48h) des pâtes étuvées à 100°C et 180j à 20°C sur la microstructure des pâtes géopolymères : PG 80/20 : SS :1,5(1,4) ; des observations MEB ont été effectuées à partir de la figureV.3. Les trois pâtes de temps de cure 6, 24h et 180j ont presque la même microstructure qui présente des pores et micropores, ces pores résultent généralement de deux phénomènes : (1) les résidus de bulles d'air formés lors du malaxage dans la matrice géopolymère pendant le coulage de la pâte ; (2) l'espace initialement occupé par l'eau qui génère des cavités lorsqu'elle s'évapore. Cette eau s'évapore au cours du séchage [248]. Elles indiquent également la présence des particules non dissoutes. Cela est dû à la polycondensation incomplète des particules. En revanche, l'image MEB de la pâte étuvée à 100 °C après 48h est caractérisée par une compilation organisée de grains répartis d'une manière homogène. La texture de

cette pâte apparaît compacte montrant une homogénéité de la matrice géopolymère dense, ce qui conduit à une meilleure résistance mécanique caractérisant les liants géopolymères [249]. En effet, le temps de cure pendant 48h dans l'étuve à 100°C affecte beaucoup plus la structure de la matrice géopolymère et améliore la polycondensation et la résistance à la compression de liant géopolymère à base de MKT2/L.

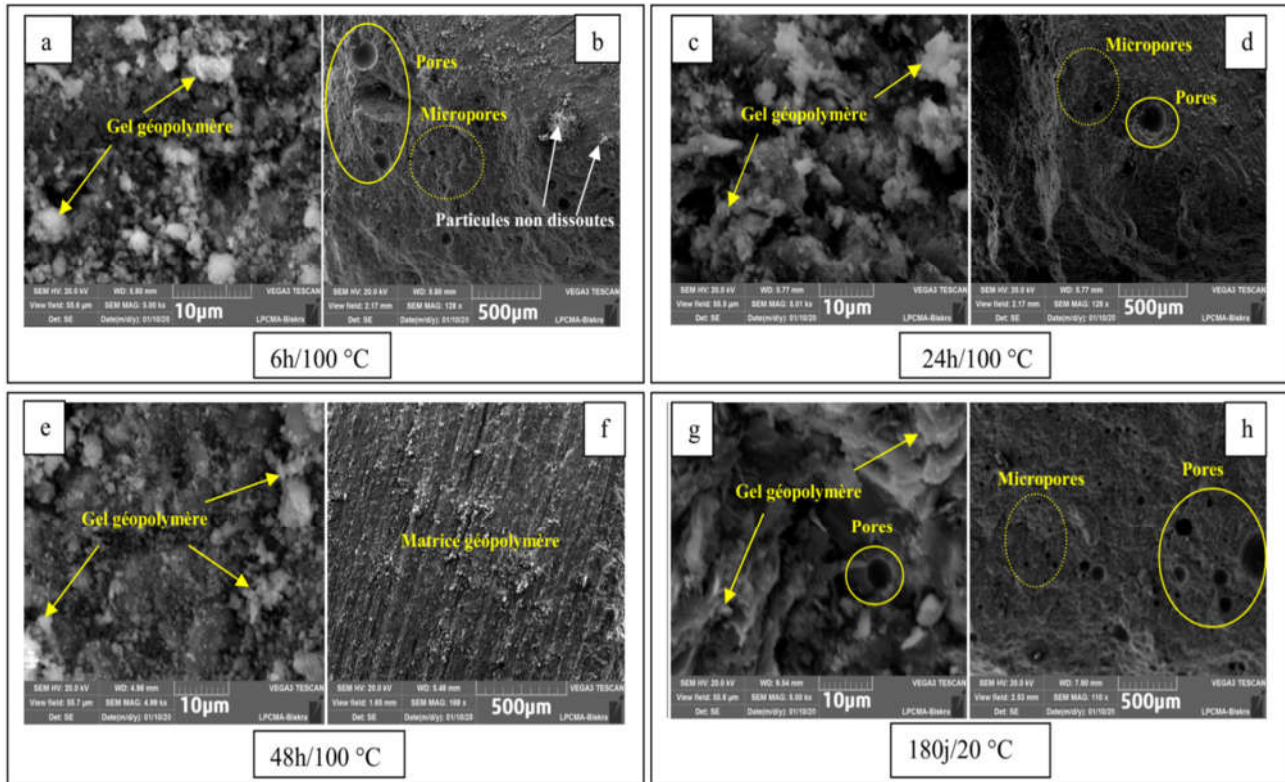


Figure V-6 : MEB : Effet de temps de cure TC sur la PG : 80/20 : SS 1,5(1,4) T°E : 100°C.

V.1.2.3 Efficacité du traitement thermique

La résistance à la compression la plus élevée est de (82,16 MPa) a été enregistrée après étuvage à 100°C pendant 48h pour PG80/20: 1,5 (1,4).

Selon le tableau V.2 qui présente une comparaison entre les résistances à la compression des pâtes géopolymères étuvées à différentes températures 60, 80 et 100°C pendant 6 et 48h par rapport aux résistances à la compression des mêmes pâtes à 180j de cure normale à 20°C, plus de 53 % des résultats du Rc des PG étuvées à 100°C pendant 48h, sont significativement plus élevés que ceux obtenus après 180 jours de durcissement à une température ambiante 20°C.

Le tableau V.2, illustre l'effet bénéfique du thermo-durcissement qui consiste à améliorer la dissolution de particules d'aluminosilicates qui améliorent et accélèrent le processus de

géopolymérisation[247], soit 80% des résultats de Rc des PG étuvées à 60°C pendant 48h, arrivent à ou dépassent 70% de taux de Rc des mêmes PG de durcissement normal à 20°C pendant 180j. Par ailleurs il a été montré que 73% des résultats de Rc des PG étuvées à 100°C pendant 6h seulement, arrivent à ou dépassent 50% de taux de Rc des mêmes PG durcis à une température ambiante 20°C pendant 180j, ce qui est en accord avec Davidovits[62], qui a proposé une température de durcissement entre 60 et 95°C, selon Komnitsas et al [61], les géopolymères ont durci généralement à une température légèrement élevée après la synthèse, afin d'obtenir une meilleure performance mécanique durable.

Selon Rashad[64], l'élévation de la température est bénéfique pour augmenter la vitesse de la réaction en accélérant la dissolution des espèces de silice et d'alumine à partir d'une source d'aluminosilicate et en facilitant le processus de condensation et le durcissement de la matrice de géopolymère.

Tableau V-2 : Comparaison entre Rc PG de thermo-durcissement et Rc à 180j PG de cure normale à 20°C :

Soit : (*) > 50% Rc à 180j. (**) > 70% Rc à 180j. (***) > 100% Rc à 180j.

Type de solution (Activateur)	P G %MKT2/%L: Activateur	(%)=Rc P G étuvées 6h / Rc P G à 180 j cure normale 20°C			(%)=Rc P G étuvées 48h/Rc P G à 180 j cure normal 20°C		
		60°C/6h	80°C/6h	100°C/6h	60°C/48h	80°C/48h	100°C/48h
NaOH 14 MR	PG 50/50:N (14)	42	52*	47	59	71**	74**
	PG 80/20:N (14)	26	29	45	71**	72**	108***
	PG 100/0:N (14)	39	27	58*	73**	79**	128***
S S MR=2 & D=1,4	PG 50/50:SS 2(1.4)	63*	48*	61*	69**	69**	63
	PG 80/20:SS 2(1.4)	45	58*	57*	88**	90**	89**
	PG 100/0:SS 2(1.4)	19	46	19	61	55	58
S S MR=2 & D=1,3	PG 50/50:SS 2(1.3)	32	61*	28	103***	93**	112***
	PG 80/20:SS 2(1.3)	73**	66*	48*	96**	65	80**
	PG 100/0:SS 2(1.3)	111***	46	78**	116***	83**	103***
S S MR=1,5 & D=1,4	PG 50/50:SS 1,5(1.4)	41	74*	53*	88**	87**	95**
	PG 80/20:SS 1,5(1.4)	70**	56*	65*	87**	90**	103***
	PG 100/0:SS 1,5(1.4)	58*	47	51*	99	60	78**
S S MR=1,5 & D=1,3	PG 50/50:SS 1,5(1.3)	49*	56*	49*	91**	82**	112***
	PG 80/20:SS 1,5(1.3)	86**	34	77**	121***	90**	101***
	PG 100/0:SS 1,5(1.3)	84**	90**	100***	162***	197***	192***

A la lumière des résultats obtenus, il faut penser à la préfabrication des éléments de construction en matériaux géopolymère à base de MKT2/L, par exemple des poutres préfabriquées étuvées pour les ouvrages d'art, ou des voiles et des dalles préfabriquées pour les logements d'habitation, cette solution nous permet de réaliser des projets à court terme et dans des conditions climatiques délicates.

A titre d'exemple le bâtiment du Global Change Institute (GCI) de l'Université de Queensland, Australie, élaboré par le cabinet d'architecte HASSELL en collaboration avec Blich Tanner et Wagners, est le premier bâtiment à usage du grand public construit avec du béton géopolymère armé. L'immeuble de 4 étages, à usage du grand public, comprend trois planchers suspendus élaborés par l'ajustement de 33 éléments -Figure I.13 de chapitre I-, préfabriqués en béton géopolymère armé, avec un liant laitier/cendres volantes, fabriqué par la société Wagners sous la marque Earth Friendly Concrete (EFC) (Béton Ami de la Terre)[255].

V.2 Deuxième partie : Modélisation par conception du plan factoriel

V.2.1 Modèle plan factoriel complet

Les équations du modèle de régression empirique ont été générées à l'aide des données expérimentales et de logiciel statistique SAS JMP Trial 16, comme indiqué dans les équations 1, 2 et 3.

Les résistances des trois mélanges des pâtes géopolymères ont été prédites avec les valeurs :

- $R^2=97\%$ pour le mélange 80%MKT2/20%L.
- $R^2=94\%$ pour 100%MKT2.
- Pour le mélange 50%MKT2/50% L: $R^2 = 87\%$.

Le tracé de la ligne ajustée entre les valeurs expérimentales et prédites des résistances à la compression pour les différentes pâtes géopolymères sont illustrés dans la figure V.7.

On constate que les valeurs les plus élevées de R^2 est correspondantes aux mélanges contenant les pourcentages les plus élevés de MKT2 (80 et 100)%, soit $R^2=97\%$ pour le mélange 80%MKT2/20%L et $R^2=94\%$ pour 100%MKT2.

Les équations 1, 2 et 3, du modèle pour les pâtes géopolymères à base de MKT2/L, peuvent être utilisées pour estimer mathématiquement la résistance à la compression en tant que réponse pour toute combinaison de niveaux des facteurs dans l'espace de conception.

Les équations de modélisation de Rc prévue en fonction des quatre paramètres : T°E, TC, RM et DS.

Rc (100%MKT2) :

$$31,125 + 2,64375 \cdot \left(\frac{T^{\circ}E - 80}{20} \right) + 9,165 \cdot \left(\frac{TC - 27}{21} \right) + 8,9 \cdot \left(\frac{RM - 1,75}{0,25} \right) + 1,92125 \cdot \left(\frac{DS - 1,35}{0,05} \right) + \left(\frac{T^{\circ}E - 80}{20} \right) \cdot \left(\frac{TC - 27}{21} \right) \cdot 1,42875 + \left(\frac{T^{\circ}E - 80}{20} \right) \cdot \left(\frac{RM - 1,75}{0,25} \right) \cdot 1,07375 + \left(\frac{TC - 27}{21} \right) \cdot \left(\frac{RM - 1,75}{0,25} \right) \cdot 3,325 + \left(\frac{T^{\circ}E - 80}{20} \right) \cdot \left(\frac{DS - 1,35}{0,05} \right) \cdot 0,1625 + \left(\frac{TC - 27}{21} \right) \cdot \left(\frac{DS - 1,35}{0,05} \right) \cdot 1,29875 + \left(\frac{RM - 1,75}{0,25} \right) \cdot \left(\frac{DS - 1,35}{0,05} \right) \cdot 5,19375 \dots\dots(1)$$

Rc (80%MKT2/20%L) :

$$52,84625 + 1,3875 \cdot \left(\frac{T^{\circ}E - 80}{20} \right) + 9,9675 \cdot \left(\frac{TC - 27}{21} \right) + 8,5 \cdot \left(\frac{RM - 1,75}{0,25} \right) + 2,95875 \cdot \left(\frac{DS - 1,35}{0,05} \right) + \left(\frac{T^{\circ}E - 80}{20} \right) \cdot \left(\frac{TC - 27}{21} \right) \cdot 0,46625 + \left(\frac{T^{\circ}E - 80}{20} \right) \cdot \left(\frac{RM - 1,75}{0,25} \right) \cdot 0,39125 + \left(\frac{TC - 27}{21} \right) \cdot \left(\frac{RM - 1,75}{0,25} \right) \cdot 0,13125 + \left(\frac{T^{\circ}E - 80}{20} \right) \cdot \left(\frac{DS - 1,35}{0,05} \right) \cdot 3,6725 + \left(\frac{TC - 27}{21} \right) \cdot \left(\frac{DS - 1,35}{0,05} \right) \cdot 1,71 + \left(\frac{RM - 1,75}{0,25} \right) \cdot \left(\frac{DS - 1,35}{0,05} \right) \cdot 0,45 \dots\dots(2)$$

Rc (50%MKT2/50%L) :

$$47,9875 + 1,41125 \cdot \left(\frac{T^{\circ}E - 80}{20} \right) + 14,78625 \cdot \left(\frac{TC - 27}{21} \right) + 0,81875 \cdot \left(\frac{RM - 1,75}{0,25} \right) + 2,99375 \cdot \left(\frac{DS - 1,35}{0,05} \right) + \left(\frac{T^{\circ}E - 80}{20} \right) \cdot \left(\frac{TC - 27}{21} \right) \cdot 0,9525 + \left(\frac{T^{\circ}E - 80}{20} \right) \cdot \left(\frac{RM - 1,75}{0,25} \right) \cdot 1,8375 + \left(\frac{TC - 27}{21} \right) \cdot \left(\frac{RM - 1,75}{0,25} \right) \cdot 1,4725 + \left(\frac{T^{\circ}E - 80}{20} \right) \cdot \left(\frac{DS - 1,35}{0,05} \right) \cdot 0,505 + \left(\frac{TC - 27}{21} \right) \cdot \left(\frac{DS - 1,35}{0,05} \right) \cdot 5,5825 + \left(\frac{RM - 1,75}{0,25} \right) \cdot \left(\frac{DS - 1,35}{0,05} \right) \cdot 0,0225 \dots\dots(3)$$

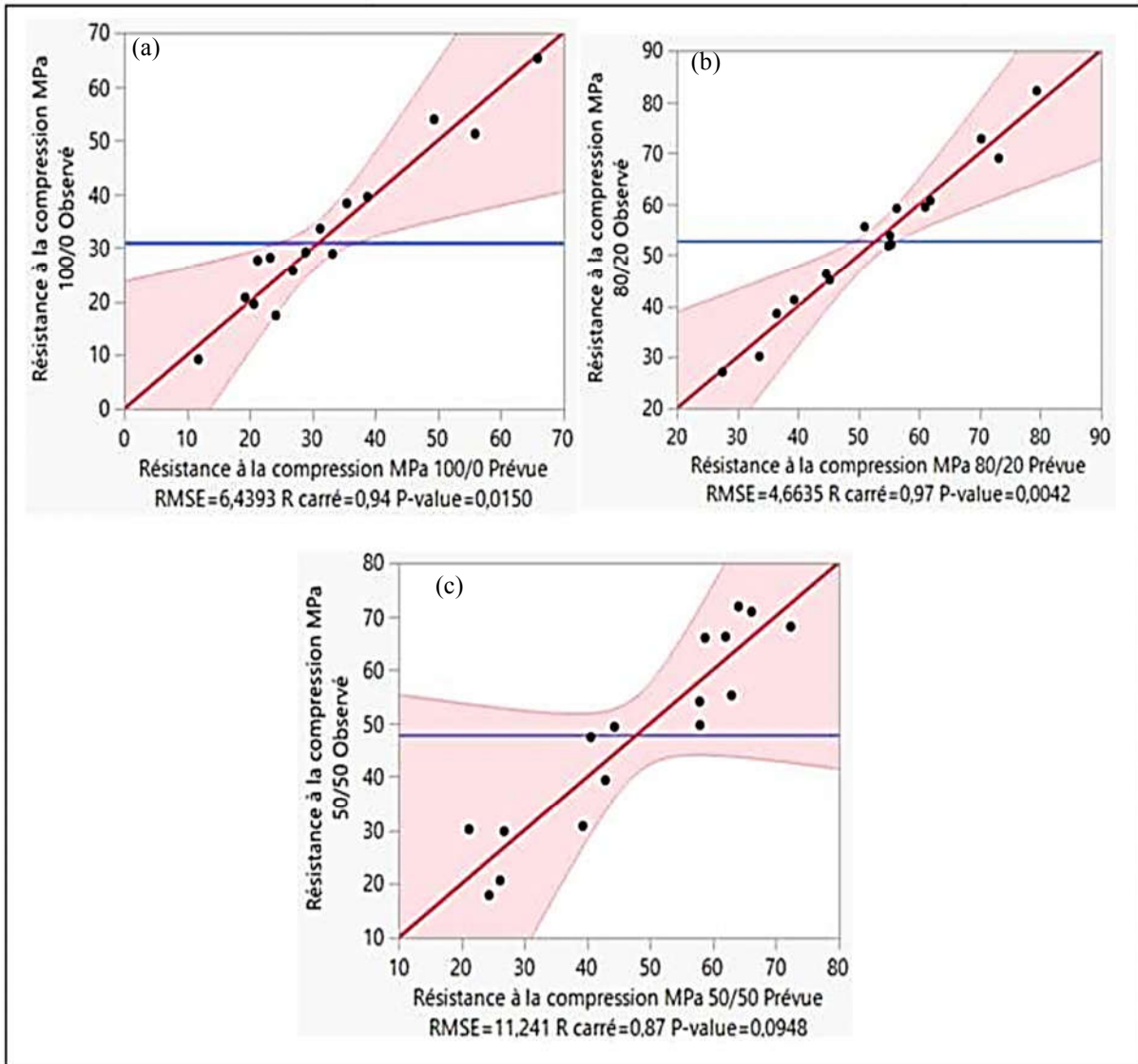


Figure V-7 : Rc Expérimentale/ Rc Prévüe.

V.2.2 L'effet principal de chaque facteur sur Rc

Le tracé de l'effet principal sur la résistance à la compression des pâtes géopolymères est montré sur la figure V.8. On voit que le facteur TC, Temps de cure, montre une pente d'augmentation de réponse positive au niveau supérieur pour tous les mélanges, ainsi un durcissement prolongé pendant 48 heures peut stimuler la réaction géopolymère (réaction de polymérisation) et forme une liaison plus forte entre les composés d'alumine (Al) et de silice (Si), à partir de figure V.8 (graphes : a et b), le facteur RM a une influence négative sur la Rc pour les mélanges contenant les proportions les plus élevées de MKT2 « 80 et 100% », les autres facteurs ont une influence moyenne sur la résistance à la compression presque pour tous les mélanges.

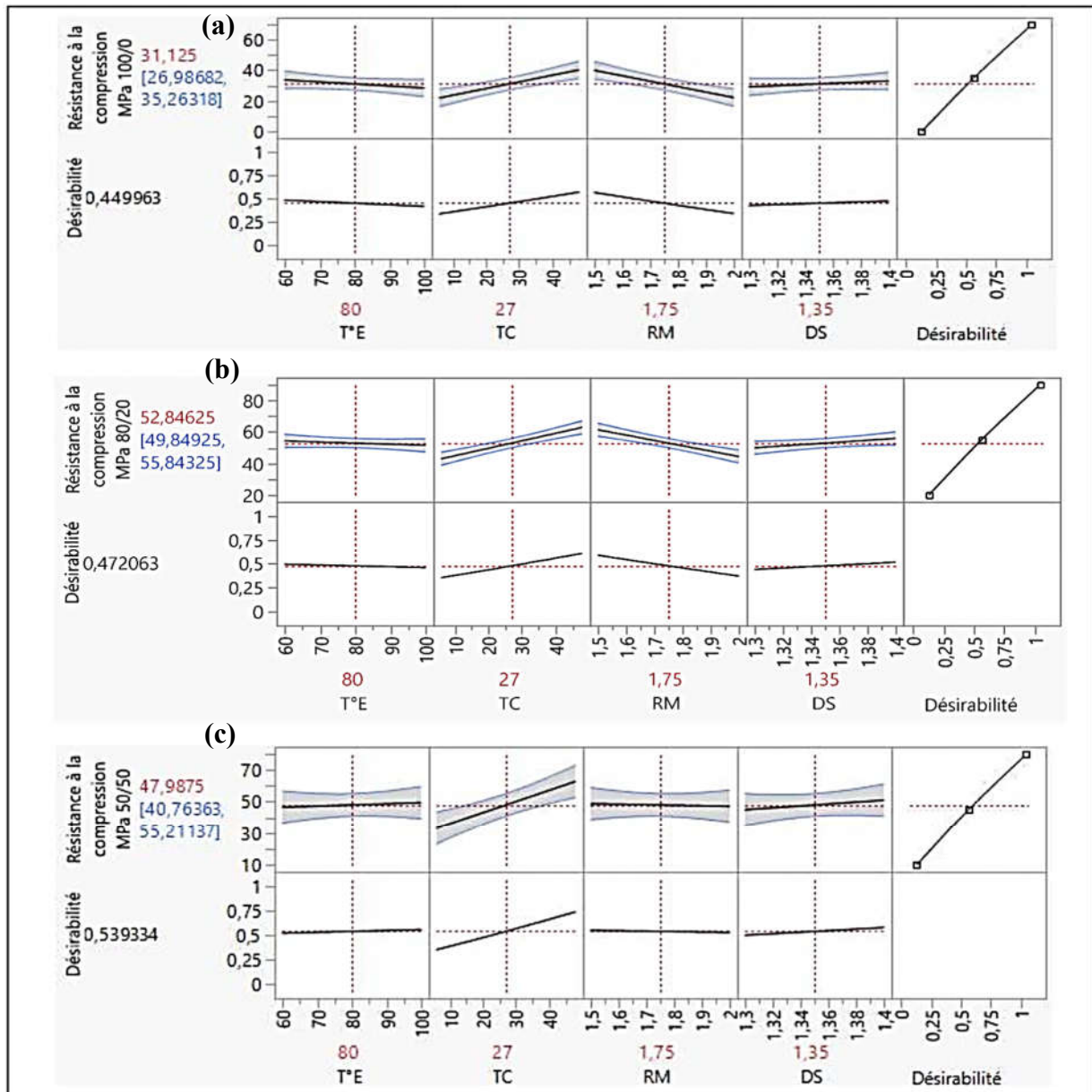


Figure V-8 : L'effet de chaque facteur sur la Rc

V.2.3 L'effet d'interaction des facteurs sur Rc

L'effet d'interaction indique l'effet interactif combiné de deux paramètres, lorsqu'une réponse d'un paramètre (faible à élever) dépend du niveau d'un deuxième paramètre. Graphiquement, deux lignes parallèles des paramètres n'indiquent aucune interaction entre elles, alors que des lignes non parallèles suggèrent que les deux paramètres interagissent ensemble, plus les lignes ne sont pas parallèles, plus la force de l'interaction est grande. La figure V.9 montre que lorsque la T°E=48h et la DS=1,4 g/cm³, la résistance à la compression augmente pour tous les mélanges, le RM à une interaction négative

avec tous les facteurs pour les trois mélanges, presque une interaction moyenne est observée entre la T°E et le temps de cure pour tous les mélanges des pâtes géopolymères.

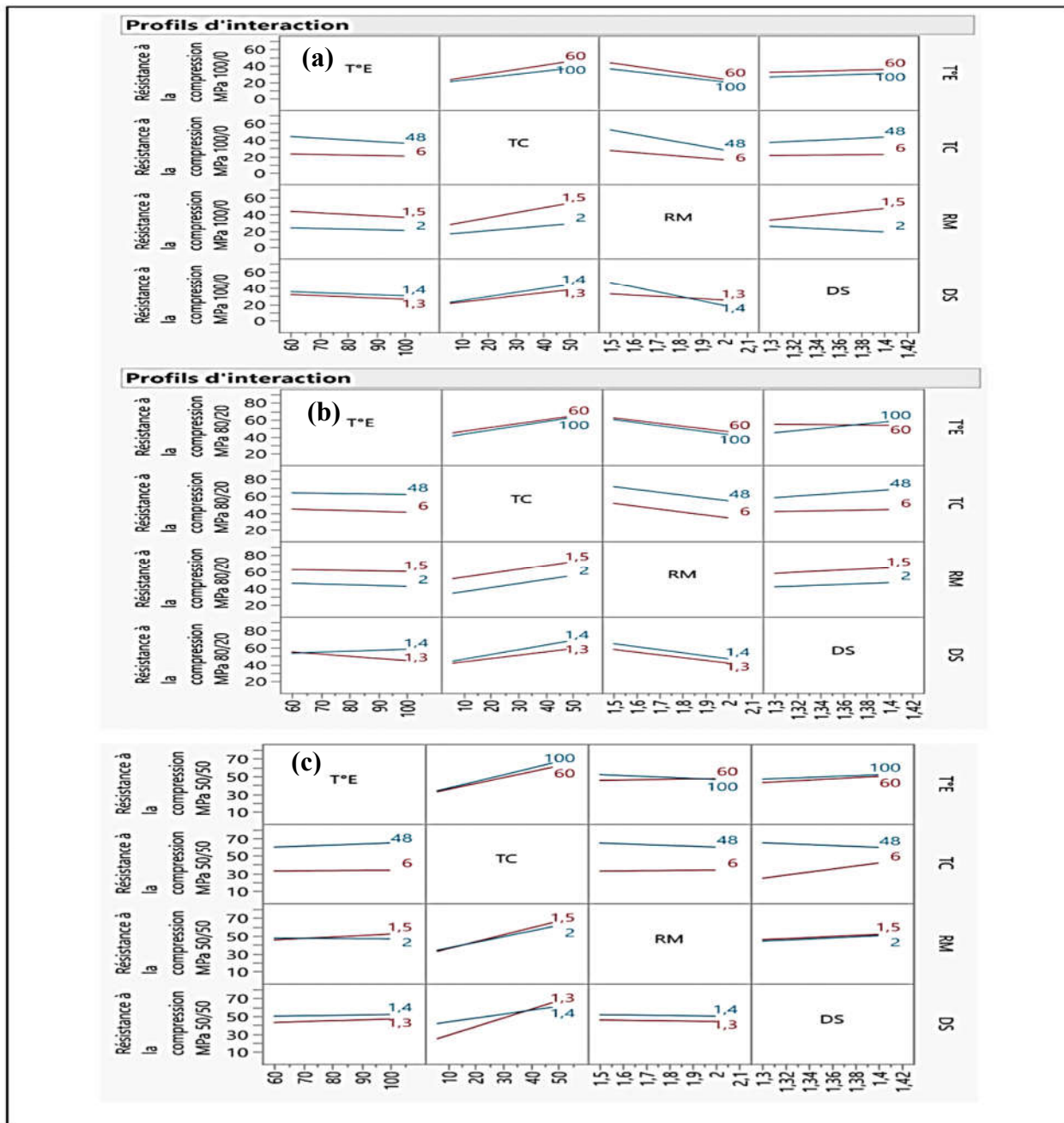


Figure V-9 : Interaction des facteurs et son influence sur la Rc

V.2.4 Surface de réponse de la Rc en fonction de T°E et TC

La figure V.10. (a, b et c) montre l'effet positif de l'augmentation jusqu'à 48h de la durée de cure TC sur la résistance à la compression pour tous les mélanges, tandis que l'augmentation de température de l'étuve diminue la résistance à la compression des pâtes géopolymères de 100%MKT2 figure V.10 (a), une légère diminution est observée lorsqu'on augmente la T°E pour les PG : 80%MKT2/20%L

figure V.10 (b), par contre la figure V.10 (c) montre qu'une température de 100°C améliore la Rc des pâtes géopolymères confectionnées avec 50%MKT2/50%L.

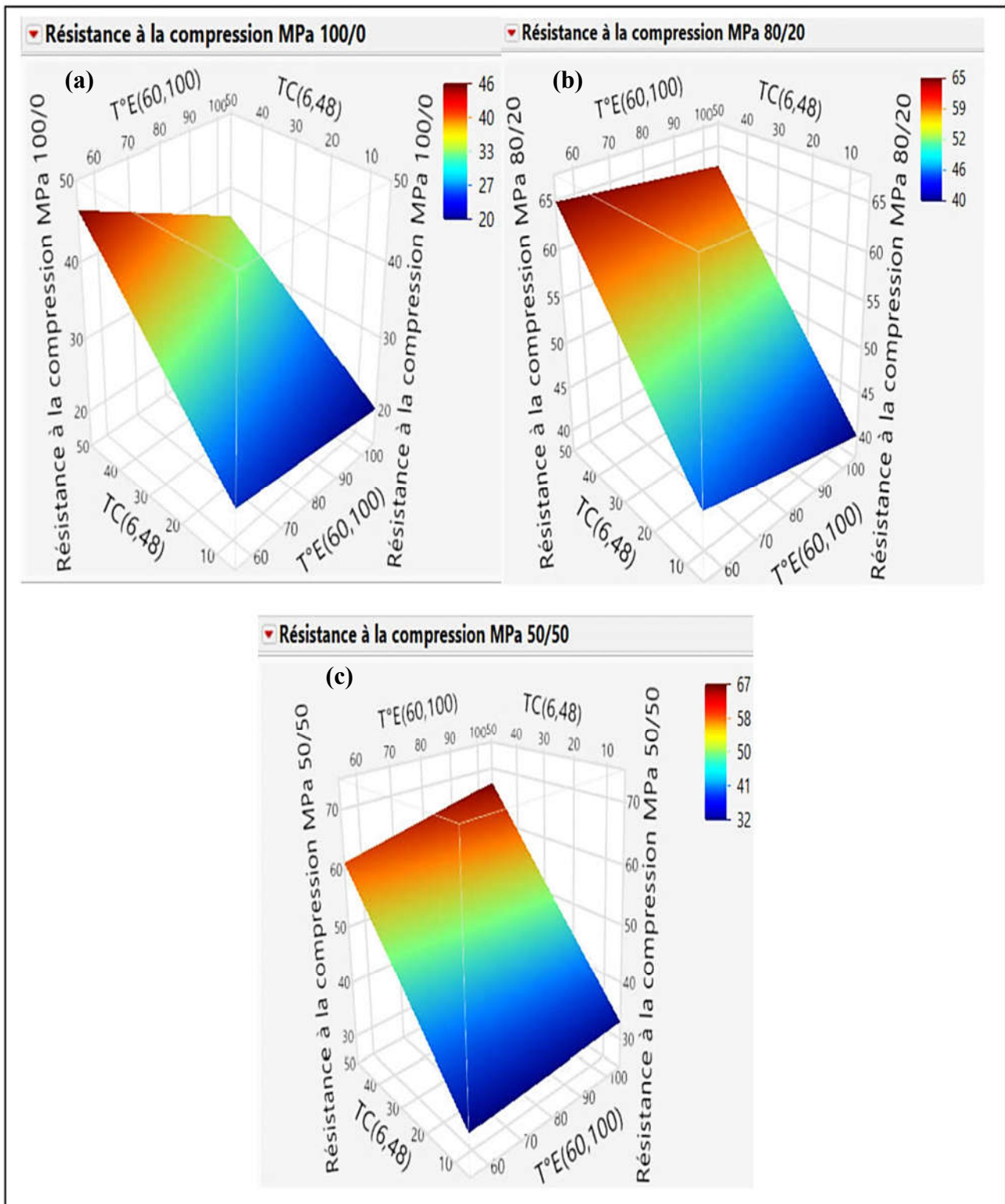


Figure V-10 : Influence de deux paramètres T°E et TC sur la Rc

V.2.5 Surface de réponse de la Rc en fonction de RM et DS

La figure V.11 (graphes a, b et c) montre l'influence des deux facteurs en même temps sur la résistance à la compression des pâtes géopolymères, globalement on constate que l'augmentation de RM influe négativement sur la Rc, par ailleurs l'augmentation de la DS augmente la Rc. D'après les trois graphes des surfaces de réponse une solution de SS : 1,5(1,4) « silicate de sodium de 1,5 RM et de DS de 1,4 g/cm³ » semble être la meilleure solution pour une meilleure résistance à la compression.

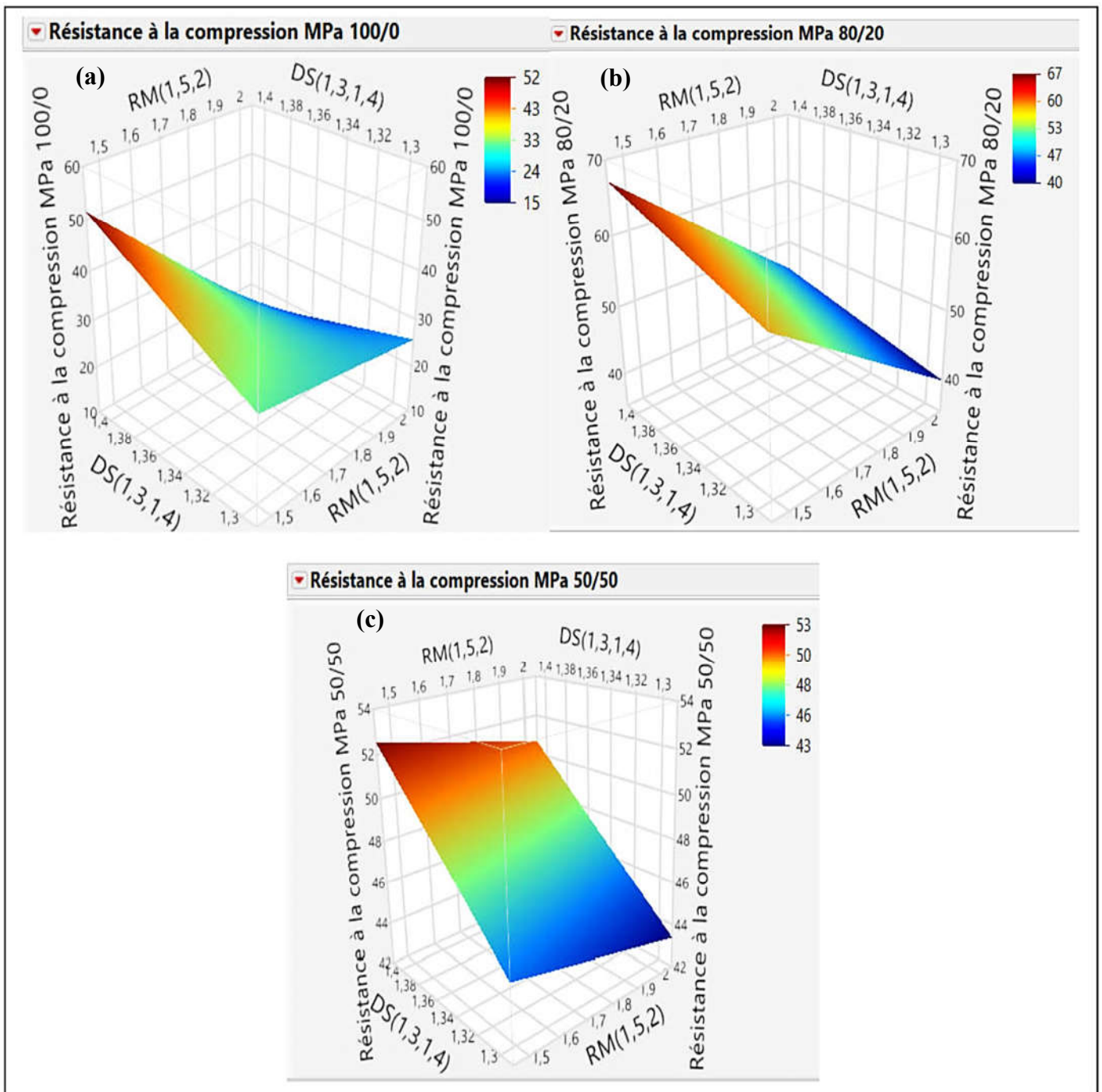


Figure V-11 : Influence de deux paramètres : RM et DS sur la Rc

V.2.6 Validation du modèle factoriel complet

La résistance à la compression prévue à l'aide du modèle généré est comparée à la valeur expérimentale pour les pâtes géopolymères à base de 80%MKT2/20%L, et les écarts en pourcentage sont présentés dans le tableau V.3. Il est noté que l'écart des résistances à la compression prédite par rapport à la valeur expérimentale se situe dans la plage acceptable de ($\pm 6\%$) pour 14/16 résultats, ce qui exprime la validation du modèle généré.

Tableau V-3 : Validation du modèle factoriel complet de 80%MKT2/20%L.

N° D'essai	T°E (° C)	TC (heures)	RM	D g / cm ³	Résistance à la compression (MPa) de 80%MKT2/20%L		Écart (%)
					Valeur expérimentale	Valeur prévue	
1	100	6	2	1,4	38,52	36,47	-5,31
2	100	6	2	1,3	27,09	27,53	1,63
3	60	6	1,5	1,3	51,89	54,95	5,89
4	100	48	1,5	1,4	82,16	79,44	-3,31
5	100	48	2	1,4	59,51	61,02	2,54
6	100	48	2	1,3	45,15	45,24	0,20
7	60	48	1,5	1,4	69,03	73,16	5,98
8	100	48	1,5	1,3	60,75	61,86	1,83
9	100	6	1,5	1,4	52,17	55,42	6,23
10	60	6	2	1,4	30,16	33,62	11,47
11	60	48	2	1,3	53,89	55,21	2,45
12	60	6	1,5	1,4	55,66	51,00	-8,37
13	60	48	1,5	1,3	72,79	70,27	-3,47
14	60	48	2	1,4	59,23	56,30	-4,94
15	60	6	2	1,3	41,22	39,37	-4,50
16	100	6	1,5	1,3	46,32	44,68	-3,55

V.3 Troisième partie : Etude des propriétés des mortiers géopolymères MKT2/L

Six mortiers géopolymères ont été confectionnés selon la norme EN 196-1 [199], avec une solution de silicate de sodium de $RM=1,5$ et de $DS= 1,4 \text{ g/cm}^3$, et deux paramètres variables : la teneur en L et le rapport : Solution/Précurseur S/Pr, ont été appliqués pour l'étude des propriétés des mortiers géopolymères MKT2/L à l'état frais et à l'état durci, soit trois mélanges des proportions MKT2/L « 100%MKT2, 80%MKT2/20%L et 50%MKT2/50%L », et deux rapports S/Pr « 2/3 et 1/2 », les mortiers ont été étuvés à 100°C pendant 48h.

V.3.1 Propriétés des mortiers géopolymères MKT2/L à l'état frais

La masse volumique à l'état frais a été mesurée pour les différents mortiers géopolymères à base de MKT2/L.

V.3.1.1 La masse volumique des mortiers

Les résultats des mesures de la masse volumique à l'état frais, $M_v F$ sont consignés dans le tableau A.2.

La figure V.12, présente ses variations pour les géopolymères MKT2%/L%, en fonction du S/Pr, avec des valeurs comprises entre (2212 et 2324 kg/m^3).

Cette figure montre que les valeurs de $M_v F$ augmentent avec l'inclusion de % de laitier, pour MG :50/50 de S/Pr=1/2, une augmentation d'ordre de 3% par rapport au MG : 100/0, cette augmentation est liée à la masse volumique du laitier $3,08 \text{ g/cm}^3$ qui dépasse la masse volumique du MKT2 de $2,70 \text{ g/cm}^3$, voir tableau IV.1 –du chapitre IV-

D'après le tableau IV.4 présenté dans chapitre IV, les formulations des mortiers géopolymères de rapport S/Pr=1/2 sont avec des proportions de Pr de (67%) supérieur aux mortiers de S/Pr=2/3 dont %Pr (60%), ce qu'il augmente les $M_v F$ des mortiers ayant un rapport S/Pr=1/2 par rapport aux mortiers dont le rapport est de 2/3, par exemple un taux d'augmentation d'ordre de 2% de la $M_v F$ pour MG : 50/50.

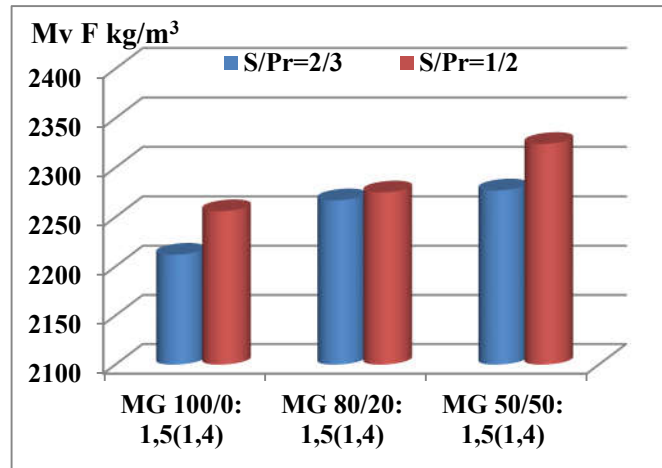


Figure V-12 : La masse volumique des mortiers géopolymères à l'état frais.

V.3.2 Propriétés des mortiers géopolymères MKT2/L à l'état durci

La masse volumique, les propriétés mécaniques « résistance à la flexion par traction et à la compression) ainsi que l'absorption par immersion et par capillarité à l'état durci ont été mesurées et étudiées pour les différents mortiers géopolymères à base de MKT2/L.

V.3.2.1 La masse volumique des mortiers géopolymères

Les résultats de la masse volumiques à l'état durcis $Mv D$ sont illustrés dans le tableau A.2 et la figure V.13, avec des valeurs comprises entre (1995 et 2164 kg/m³), ces résultats montrent une diminution de la masse volumique $Mv D$, après durcissement par exemple pour un MG: 50/50 de S/Pr=1/2, un ordre de diminution de 7,39% par rapport à sa $Mv F$, ce qui s'explique par l'évaporation de l'eau contenue dans les solutions d'activateurs alcalins, la $Mv D$ présente des augmentations avec l'inclusion du laitier.

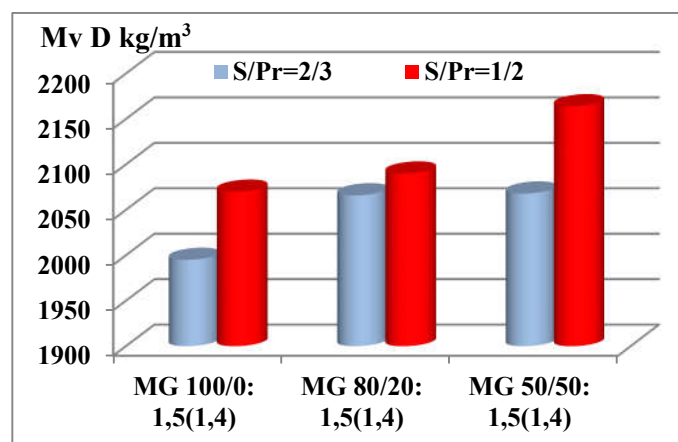


Figure V-13 : La masse volumique des mortiers géopolymères à l'état durci.

V.3.2.2 Performances mécaniques Rf et Rc des mortiers géopolymères

L'influence du rapport S/Pr et de la combinaison MKT2/L sur les résistances mécaniques, Rf et Rc selon la norme NF EN 196-1 [199] sont présentées dans le tableau A.3 et les figures V.14 et V.15. Le mortier géopolymères MG : 80/20 : 1,5(1,4) présente des meilleures performances mécaniques, une résistance à la compression Rc et à la flexion Rf de 61,07 et 10,82 MPa respectivement.

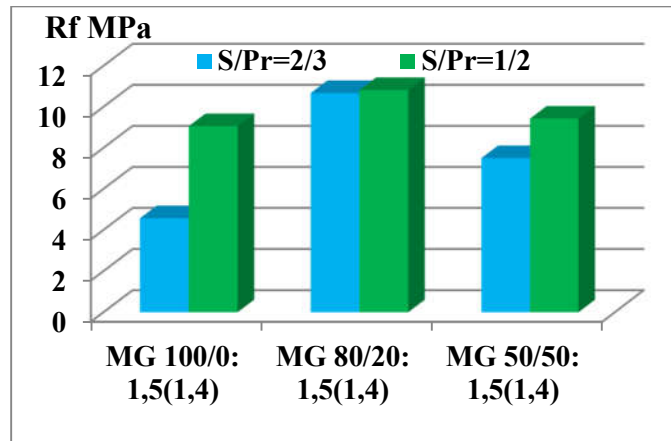


Figure V-14 : Résistances à la traction par flexion des mortiers géopolymères.

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 MG 100%MKT2. Les meilleures résistances à la compression et à la flexion ont été obtenues pour les formulations ayant un rapport S/Pr=1/2.

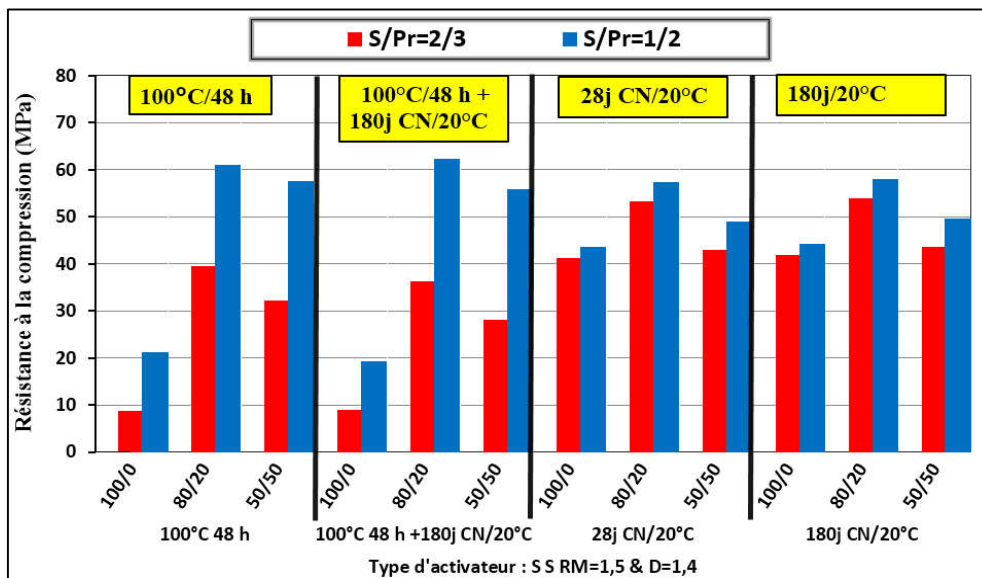


Figure V-15 : Résistances à la compression des mortiers géopolymères.

Les mortiers formulés avec la combinaison MKT2/L 50/50 possèdent de faibles caractéristiques mécaniques par rapport au MG 80/20, due au pourcentage élevé du CaO dans le laitier. Ce

pourcentage élevé a un effet négatif sur le processus de géopolymérisation d'après plusieurs études [256], [257]. 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 MG de S/Pr=2/3 et d'ordre de 5,88 % pour les MG de S/Pr=1/2 . Etant donné que le métakaolin est une bonne source d'alumine et de silicates amorphes, une augmentation de leur pourcentage permet d'améliorer la géopolymérisation et, par conséquent, les propriétés mécaniques ; une amélioration qui est d'autant plus accentuée que la finesse du métakaolin est élevée [258], [259], [260]. En revanche, il a été montré qu'un excès d'alumine peut affecter négativement les résistances mécaniques [261]. Cela peut expliquer le fait qu'au-delà de 50% du métakaolin, l'amélioration n'est pas significative. Les résistances à la compression et à la flexion sont améliorées progressivement en diminuant le rapport S/Pr de 2/3 à 1/2.

Des résistances faibles : de (8,68 et 4,57) MPa pour S/Pr=2/3 et de (21,3 et 9,06) MPa pour S/Pr=1/2 MPa, ont été enregistrées pour les MG 100% MKT2. La faible teneur de MKT2 en Ca^{2+} [240] et les rapports solution/précurseur élevés de 2/3, diminue le taux de polycondensation [241] et augmente le nombre de pores dans les mortiers géopolymères [242] ce qui conduit à des résistances plus faibles, en conséquence une résistance remarquable à 28j et 180j pour les mortiers géopolymères de 100 % MKT2 par rapport R_c des mortiers étuvées, c'est peut être liée à l'évaporation d'eau dans la solution pendant l'étuvage, les R_c des mortiers géopolymères après 180j presque sont constantes aux autres résistances « après 48h et après 28j »

V.3.2.3 L'absorption par immersion des mortiers géopolymères

Les résultats des pourcentages d'absorption d'eau par immersion des mortiers géopolymères sont présentés sur la figure V.16, et le tableau A.4.

Les valeurs du pourcentage d'absorption d'eau des géopolymères, varient de 5,50 à 8,88% pour ceux contenant de L et de 8,88 à 10,12% pour ceux de 100% MKT2. D'une manière générale, ces pourcentages d'absorption d'eau diminuent avec l'augmentation du pourcentage de teneur en L, et augmentent avec l'augmentation de rapport S/Pr. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que l'augmentation du pourcentage de L conduit à une réduction de la porosité. Cependant, les mortiers de 100%MKT2 contenant des vides laissés après étuvage et géopolymérisation ce qui contribue alors à une augmentation de la porosité et une augmentation du pourcentage d'absorption d'eau.

En effet, la masse volumique (à l'état frais et/ou à l'état durcis) et le pourcentage d'absorption d'eau des mortiers géopolymères évoluent généralement de façons inverses [255].

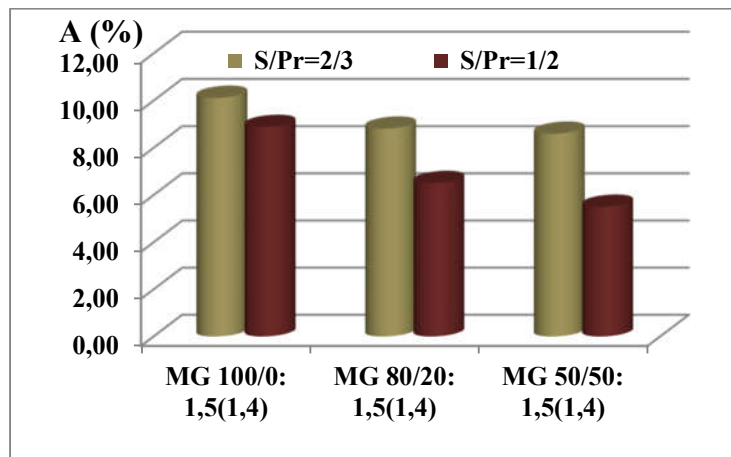


Figure V-16 : Absorption par immersion des mortiers géopolymères.

V.3.2.4 L'absorption capillaire des mortiers géopolymères

Le coefficient d'absorption d'eau par unité de surface doit être calculé à chaque incrément de temps, à partir du poids de l'eau absorbé (kg) divisé par la surface de la face de l'éprouvette (m²). Ce coefficient indique avec quelle facilité un matériau sec absorbe de l'eau. Cette grandeur est reportée en ordonnée d'un graphique qui a pour abscisse la racine carrée du temps. Les mesures ont été effectuées selon la norme NF EN 13057 [159]. L'évaluation de l'effet du laitier et de rapport S/Pr sur l'absorption capillaire des mortiers géopolymères de solution SS : 1,5(1,4) étuvés à 100 °C pendant 48h effectuée après refroidissement à l'air libre des éprouvettes est représentée à la figure V.17.

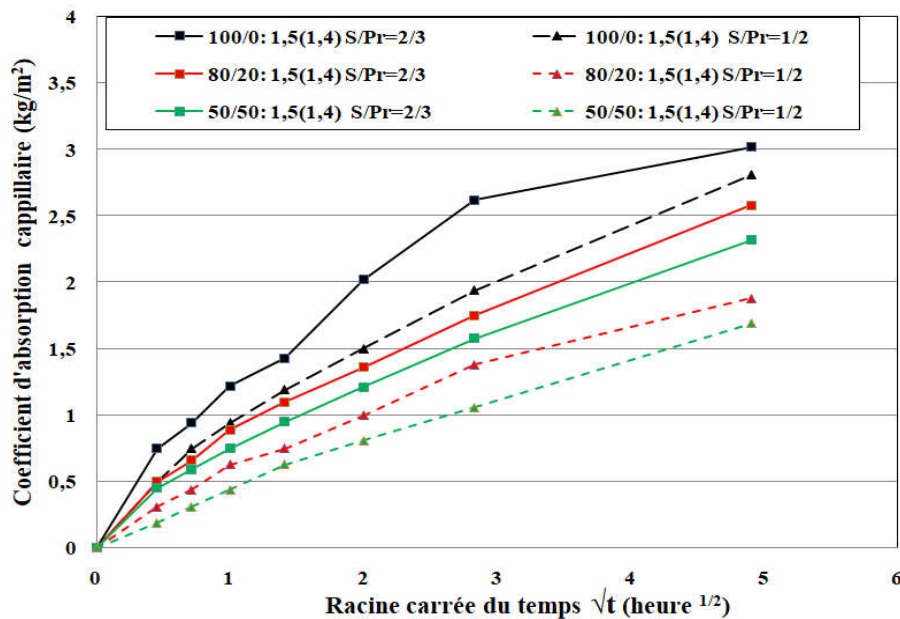


Figure V-17 : Absorption capillaire des mortiers géopolymères.

Nous constatons que le mortier de 100%MKT2 de S/Pr=2/3 absorbe l'eau plus que les autres mortiers, pendant une première phase (de 0 à 2 h) après laquelle il présente presque un même taux d'absorption pour tous les mortiers après cette durée l'absorption augmente, est devient significative.

L'incorporation du laitier en substitution de 20 et 50% massique de MKT2 contribue à la réduction de l'absorption capillaire des mortiers géopolymères pour les deux rapports S/Pr, cela peut s'expliquer par la réaction pouzzolanique qui en créant de nouveaux produits rend le réseau capillaire plus complexe et donc la pénétration d'eau plus lente et difficile.

V.4 Conclusion

Cette partie d'étude nous a permis de mettre en évidence l'influence des paramètres de composition des géopolymères et les conditions de cure sur le comportement physique et mécanique des pâtes , l'utilisation d'un plan factoriel complet a fait apparaitre les facteurs les plus influents sur la résistance des pâtes géopolymères et a servi par suite à l'optimisation de ces derniers pour la confection des mortiers .

L'étude des mortiers géopolymères a montré que :

- D'après les résultats obtenus l'élaboration des matériaux géopolymères à base de MKT2 de Tamazert et L d'El-Hadjar, est possible. Ainsi leur emploi comme alternative aux liants conventionnels polluants contribuent à la réduction ou l'élimination complète des émissions de CO₂ et d'autres gaz toxiques résultant de la fabrication, ce qui constitue une piste de lutte contre la pollution atmosphérique et la détérioration de l'environnement. En revanche, ces résultats sont largement acceptables.
- L'incorporation de laitier d'El-Hadjar dans la formulation des mortiers géopolymères à base MKT2 de Tamazert, améliore les performances mécaniques et favorise la formation des quantités croissantes de phase amorphe dans la matrice du géopolymère. En particulier, pour le cas des mélanges de 20%L.
- Les mortiers de rapport S/Pr = 1/2 présentent des augmentations de la résistance à la compression pour tous les mélanges, et la meilleure résistance à la compression a été enregistrée pour les mélanges de 20%L avec un ordre d'augmentation qui dépasse 54% par rapport aux mortiers de rapport S/Pr=2/3.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale

Cette étude a fait l'objet de l'élaboration des matériaux géopolymères étuvés à faible impact environnemental en utilisant deux matériaux distincts d'aluminosilicates, le métakaolin élaboré après calcination du kaolin de la région de Tamazert/Elmilia wilaya de Jijel et le Laitier granulé de haut fourneau d'El-Hadjar/Annaba. Ce travail de recherche est effectué selon trois étapes :

Dans une première étape, l'objectif était de déterminer le traitement thermique optimal, permettant de développer un Métakaolin actif afin de formuler un géopolymère binaire en combinaison avec le laitier du haut fourneau d'El-Hadjar.

Les kaolins ont subi plusieurs cycles de traitement thermique, l'activité pouzzolanique a été évaluée à l'aide de divers tests : mécaniques, chimiques et physiques. Les principales conclusions tirées de cette partie sont :

- L'activité pouzzolanique des deux kaolins a été significativement influencée par les paramètres de calcination tels que la température de calcination et le temps de maintien de la température.
- L'élaboration d'un MKT avec des mêmes conditions de traitement thermique, dépend principalement de la teneur en kaolinite, de pourcentage en silice et d'alumine, de la pureté et de la matière première.
- Les résultats des tests chimiques évaluant l'activité pouzzolanique varient d'un test à l'autre, cette variation est due aux conditions dans lesquelles il a été réalisé. En revanche le test mécanique semble être le plus réaliste pour l'utilisation de MKT comme ajout cimentaire et/ou comme précurseur géopolymère.
- Bien que les tests chimiques soient réalisés avec des rapports CH/MK et des conditions (temps et température) différents, ils ont la particularité d'évaluer exactement la quantité de chaux que peut consommer un MKT.
- Au vu de tous les résultats, on peut conclure que les kaolins KT1 et KT2 méritent d'être utilisés comme matière première pour la formulation d'un géopolymère.
- L'élaboration de MKT hautement réactif est possible après calcination des kaolins à 800 °C pendant 5h. Le MKT dérivé de KT2 est légèrement plus réactif que celui obtenu à partir de KT1, en raison de sa forte teneur en kaolinite.

Dans la deuxième étape, les matières premières utilisées sont caractérisées et le liant géopolymère a été optimisé à l'échelle de la pâte géopolymère en faisant varier plusieurs paramètres de formulation, soit le précurseur MKT2/L « 100%MKT2, 80%MKT2/20%L et 50%MKT2/50%L », la solution alcaline : une solution d'hydroxyde de sodium NaOH pur de 14 mol, et quatre autres solutions alcalines de silicate de sodium SS ayant deux rapports molaires RM (2 et 1,5) et deux densités DS (1,4 et 1,3) g / cm³, les pâtes obtenues ont été étuvées à 60, 80 et 100°C, pendant 6, 24 et 48h, ainsi un mode de cure normale à 20°C pendant 180j a été appliqué.

L'influence des paramètres cités auparavant a été évaluée à travers les essais : physiques (temps début et fin de prise, la stabilité à l'expansion) , mécaniques (la résistance à la compression) et l'étude de la microstructure des pâtes géopolymère par MEB/EDX. Sur la base des résultats obtenus, les constatations suivantes sont tirées :

- Les deux précurseurs : MKT2 et L sont constitués principalement de la Silice et d'Alumine, en plus de l'Oxyde de Calcium qui marque une grande présence dans le laitier ce qui augmente le rapport Si/Al et participe dans l'amélioration des performances des matériaux géopolymères.
- D'après l'analyse minéralogique par DRX, le MKT2 est composé essentiellement par deux éléments : le quartz et le mica, ce qui prouve que le traitement thermique a réussi de convertir le kaolin brut en métakaolin. Le diagramme DRX de L présente une forte teneur en verre d'environ 97%, cependant, la calcite est l'unique minéral cristallisé détecté.
- Les analyses granulométriques par la technique Laser et de la surface spécifique de Blaine des deux matériaux MKT2 et L, ont montré que les poudres sont assez fines pour assurer un bon processus réactionnel de polycondensation.
- Le géopolymère entièrement basé sur MKT2 enregistre les temps de prise les plus longs et les résistances à la compression les plus faibles. Ce résultat est dû à la faible réactivité du MKT2, à la faible teneur en CaO et au rapport Si/Al et à la forte teneur en eau de ces mélanges.
- L'inclusion de L en tant que substitution partielle de MKT2 a diminué les temps de prise de la pâte géopolymère quels que soit le rapport molaire et la densité de la solution, cependant, les propriétés de la solution alcaline n'a aucune influence sur les temps de prise.
- Les résistances à la compression des pâtes géopolymères ont été améliorées avec l'inclusion de L, indépendamment des propriétés de l'activateur et des conditions de durcissement, les améliorations les plus élevées sont enregistrées pour la teneur en L de 20%.
- La résistance à la compression des pâtes géopolymères a augmenté avec l'augmentation de la durée et le temps de durcissement, dans la plupart des cas, les résistances les plus élevées ont

été obtenues pour un durcissement à 100 °C, bien que la meilleure résistance (82,16 MPa) ait été obtenue pour la pâte durcie à 100 °C.

- Le métakaolin de Tamazert MKT2 et le laitier d'El-Hadjar L, peuvent être utilisés dans la synthèse de liant géopolymère. Dans l'ensemble, le temps de prise et la résistance à la compression de la pâte de géopolymère synthétisé ont été positivement influencés par la diminution de RM et de la DS et l'augmentation de la durée et de la température de durcissement. Les meilleures performances des pâtes géopolymère à base de MKT2 /L ont été obtenues lorsque la densité de la solution DS=1,4 g/cm³ de RM=1,5 avec une teneur en L de 20%, étuvée à 100 °C pendant 48h.
- Les observations microscopiques aux MEB/EDX des pâtes de 80%MKT2/20%L en comparaison avec les autres mélanges, qu'ont montré une texture compacte et une matrice géopolymère dense avec quelques micropores et particules non dissoutes.
- Une conception d'un plan factoriel complet de 2⁴ a été effectuée sur les résultats des Rc des pâtes géopolymères, en utilisant le logiciel statistique JMP Trial 16. Le principal avantage du plan factoriel est l'estimation précise des effets principaux de chaque facteur, ce plan factoriel a été validé par le modèle généré est comparé à la valeur expérimentale des résistances pour les pâtes géopolymères à base de 80%MKT2/20%L.

La troisième étape du travail a pour objectif d'étudier les mortiers géopolymères étuvés, la formulation optimale obtenue dans la deuxième étape a été utilisée pour la confection de six mortiers géopolymères avec un rapport Solution/Précurseur S/Pr variable (2/3 et 1/2 les résultats obtenus sont :

- Les mortiers à base du rapport S/Pr = 1/2, présentent des augmentations de la résistance à la compression pour tous les mélanges par rapport à ceux de rapport=2/3.
- La meilleure résistance à la compression a été enregistrée pour les mélanges de 20%L avec un ordre d'augmentation dépassant 54% par rapport aux mortiers de rapport S/Pr=2/3.
- L'incorporation du laitier d'El-Hadjar dans la formulation des mortiers géopolymères à base MKT2 de Tamazert, améliore les performances mécaniques notamment la résistance à la compression, l'absorption par immersion et l'absorption par capillarité et favorise la formation des quantités croissantes de la phase amorphe dans la matrice du géopolymère. En particulier, pour le cas des mélanges de 20%L.
- Le mode de cure par étuvage des mortiers géopolymères présente une méthode efficace pour aboutir à des résistances significatives à court terme.

Ces performances mécaniques permettent de classer les matériaux géopolymères à base de MKT2 de Tamazert et L d'El-Hadjar comme produits performants et écologiques, qui doivent être appliqués dans le domaine de génie civil. L'élaboration de ces matériaux géopolymères et leur emploi comme alternative aux liants conventionnels est possible, ainsi ils contribuent à la réduction des émissions de gaz à effet de serre résultant de la fabrication de ciment portland.

L'élaboration des liants géopolymères à partir d'une matière naturelle Kaolin de bas prix et du Laitier provenant de haut fourneau comme sous-produit industriel, est une autre valeur ajoutée à l'aspect écologique et économique du matériau géopolymère.

Perspectives

En perspective, des analyses chimiques plus approfondies sur la matrice géopolymère sont nécessaires afin de mieux comprendre les mécanismes chimiques impliqués dans la géopolymérisation. Ce projet de thèse peut également être complété par :

- Etude de la durabilité des matériaux géopolymères à base de MKT2/L.
- Etude des bétons géopolymères à base de gravier recyclé et de précurseur MKT2/L.
- Etude de l'impact économique et environnemental des géopolymères élaborés.
- Valorisation des déchets à base des matériaux d'aluminosilicates dans l'élaboration des liants géopolymères.

References bibliographiques

- [1] <https://www.planetoscope.com/matieres-premieres/1708-production-mondiale-de-ciment.html>
- [2] <https://unfccc.int/fr/news/l-association-mondiale-du-ciment-appelle-le-secteur-a-agir-d-urgence-en-faveur-du-climat>.
- [3] <http://www.aps.dz/economie/101999-ciment-forte-hausse-des-exportations-en-2019>
- [4] N.Essaidi. Formulation de liant aluminosilicaté de type géopolymère à base de différentes argiles Tunisiennes. Thèse de doctorat, l'université de Limoges, 2013.
- [5] E. Prud'homme. Rôle du cation alcalin et des renforts minéraux et végétaux sur les mécanismes de formation de géopolymères poreux ou denses. Thèse de doctorat, l'université de Limoges, 2011.
- [6] Cyrile Guerandel : « Etude de la qualité du piégeage des matières organiques par la matrice cimentaire vis-à-vis de lixiviation », Thèse de doctorat, à l'Université Paul Verlaine- METZ, 2009.
- [7] Norme NF EN-197-1 Norme européenne EN 196-1 : 2006, "Composition, spécification et critères de conformité des ciments courants".2007.
- [8] NF P 18-513 : Métakaolin, addition pouzzolanique pour béton : Définitions, spécifications et critères de conformité. AFNOR, 2012. [9] H. Mikulcic, M. Vujanovic, N. Duic. «Reducing the CO₂ Emissions in Croatian cement industry». Applied Energy. V 110, P 41-48, 2013.
- [10] A. Teklay, C. Yin, L. Rosendahl. «Flash Calcinations of Kaolinite Rich Clay and Impact of process Conditions on The Quality of The Calcines: A Way to Reduce Co₂ Footprint From Cement Industry». Applied Energy, V 162,. P 1218–1224, 2016.
- [11] Camille Magniont. « Contribution A La Formulation Et a La Caractérisation D'un Eco Matériau De Construction A Base D'agro Ressources ». Thèse De Doctorat. Université De Toulouse III, 2010.
- [12] A. Bourlon, « Physico-Chimie Et Rhéologie De Géopolymères Frais Pour La Cimentation Des Puits Pétroliers ». Thèse De Doctorat De L'université De Pierre Et Marie Curie, 2011.
- [13] J.Delatte, G.Facy, Des Bétons Uniques Aux Géopolymères. Arts Et Métiers magazine, 180, 8-16, 1993.
- [14] J.Davidovits, « Geopolymer chemistry And Applications ». 3ème Édition, Institut géopolymère, France, P 3-32, 2011.
- [15] J. Davidovits, « Geopolymer Conference: 30 Years of Successes and Failures Institut geopolymer Applications. Market Trends and Potential Breakthroughs». October 28-29, Melbourne (Australia), 16 P,2002.
- [16] J. Davidovits, « Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials ». Journal of Thermal Analysis, 37, 1633-1656, 1991.

- [17] L.Tchadjie Noubissie, « Comportement Thermiques Des Géopolymères Obtenus A partir D'une Argile Kaolinite ». Mémoire De Master En Chimie De L'université De Yaoundé I, 2012.
- [18] H.Xu, J.S.J.Van Deventer, Microstructural Characterization of Geopolymers synthesized From Kaolinite/Stilbite Mixtures Using XRD, MAS-NMR, SEM/EDX, TEM/EDX, And HREM. *Ceme-Concr-Res.*, 32, 1705-1716, 2002.
- [19] Z. Yunsheng, S. Wei, L. Zonglin, « Composition Design and Microstructural Characterization of Calcined Kaolin-Based Geopolymer Cement». *Appl-CI-Sci*, 47,271 275, 2010.
- [20] P. Rovnanik, « Effect of Curing Temperature on The Development of Hard structure of Metakaolin-Based Geopolymer». *Constr. Build. Mater.*, 24, 1176-1183, 2010.
- [21] J. Davidovits, "Geopolymer Cement," *A Rev. Geopolymer Institute, Tech. Pap.*, Vol. 21, Pp. 1–11, 2013.
- [22] J. Davidovits, *Geopolymer Chemistry and Applications*. Geopolymer Institute, 2008.
- [23] J. L. Provis And S. A. Bernal, "Geopolymers And Related Alkali-Activated Materials," *Annu. Rev.Mater. Res.*, Vol. 44, Pp. 299–327, 2014.
- [24] A. Gharzouniet Al., "Monitoring the Structural Evolution During Geopolymer Formation By ^{27}Al NMR," *Dev. Strateg. Ceram. Mater. Ceram. Eng. Sci. Proceedings*, Vol. 36, No. 8, P. 37, 2015.
- [25] P. Duxon , J.L. Provis, G.C. Lukey, S.J.Jannie Van Deventer, «The Role of Inorganic Polymer Technology in the Development of 'Green Concrete'». *Ceme-Concr-Res.* 37 1590–1597, 2007.
- [26] M. R. North and T. W. Swaddle, "Kinetics of silicate exchange in alkaline aluminosilicate solutions," *Inorg. Chem.*, vol. 39, no. 12, pp. 2661–2665, 2000.
- [27] H.Xu, J.S.J Van Deventer, « The Geopolymerisation of Alumino Silicate Minerals». *International Journal of Mineral Processing*, 59, 247-266, 2000.
- [28] X. Yao, Z. Zhang, H. Zhua, Y. 2009 Chena, Geopolymerization Process of Alkali–Metakaolinite Characterized By Isothermal Calorimetry. *Thermo chimica Acta*, Vol. 493, No 1-2, P. 49-54, 2009.
- [29] T.W.Cheng, J. Chiu, « Fire-Resistant Geopolymer Produced By Granulated blast Furnace Slag». *Minerals Engineering*, 16, 205-210, 2003.
- [30] K.J.D.Mackenzie, D.R.M.Brew, R.A.Fletcher, C. L. Nicholson, R.Vagana, M.Chmucker. Towards an Understanding of Synthesis Mechanisms of geopolymer Materials. *Proceeding of the 4th International Conference on Geopolymers*. St. Quentin, P 41-44, 2005.
- [31] A. Buchwald, M. Hohmann, K. Posern, E. Brendler, « The Suitability of thermally Activated Illite/Smectite Clay As Raw Material For Geopolymer Binders ». *Appl-CI-Sci*, , Vol. 46, P. 300-304, 2009.

- [32] F. Pacheco-Torgal, J. Castro-Gomes, And S. Jalali, “Alkali-Activated Binders: A Review. Part 2.About Materials And Binders Manufacture,” *Constr. Build. Mater.*, Vol. 22, No. 7, Pp. 1315–1322, 2008.
- [33] C.-K. Ma, A. Z. Awang, And W. Omar, “Structural And Material Performance Of Geopolymer concrete: A Review,” *Constr. Build. Mater.*, Vol. 186, Pp. 90–102, 2018.
- [34] H.Xu, J.S.Jvan Deventer, « The Geopolymerisation of Alumino-Silicate minerals». *International Journal of Mineral processing*, 59, 247-266, 2000.
- [35] J.Henon, « Elaboration Des Matériaux Poreux Géopolymères A Porosité Multi-Echelle Et contrôlée ».Thèse De Doctorat De L’université De Limoges, 2012.
- [36] J.G.S.Van Jaarsveld, J.S.J.Van Deventer, G.C.Lukey, « The Effect of Composition And Temperature On The Properties of Fly Ash And Kaolinite-Based geopolymers». *Chemical Engineering Journal*, 89, 63-73, 2002.
- [37] N.P.Lemougna, D.J.K.Mackenzie, C.U.F.Melo, «Synthesis And Thermalproperties of Inorganic Polymers (Geopolymer) For Structural And Refractory Applications From volcanicash». *Ceramics International*, 37, 3011-3018, 2011
- [38] C. Ng, U. J. Alengaram, L. S. Wong, K. H. Mo, M. Z. Jumaat, And S. Ramesh, “A Review Onmicrostructural Study And Compressive Strength of Geopolymer Mortar, Paste And Concrete,”*Constr. Build. Mater.*, Vol. 186, Pp. 550–576, 2018.
- [39] M. L. Granizo, M. T. Blanco-Varela, And A. Palomo, “Influence of The Starting Kaolin On alkali-Activated Materials Based On Metakaolin. Study of The Reaction Parameters By Isothermal conduction Calorimetry,” *J. Mater. Sci.*, Vol. 35, No. 24, Pp. 6309–6315, 2000.
- [40] Z. Zhang, X. Yao, H. Zhu, S. Hua, And Y. Chen, “Activating Process of Geopolymer Source material: Kaolinite,” *J. Wuhan Univ. Technol. Sci. Ed.*, Vol. 24, No. 1, Pp. 132–136, 2009.
- [41] G. Sposito, *The Chemistry of Soils*. Oxford University Press, 2008.
- [42] B. R. Ilić, A. A. Mitrović, And L. R. Miličić, “Thermal Treatment of Kaolin Clay To Obtain metakaolin,” *Hem. Ind.*, Vol. 64, No. 4, Pp. 351–356, 2010.
- [43] C. Li, H. Sun, And L. Li, “A Review: The Comparison Between Alkali-Activated Slag (Si+ Ca)And Metakaolin (Si+ Al) Cements,” *Cem. Concr. Res.*, Vol. 40, No. 9, Pp. 1341–1349, 2010.
- [44] G. F. Huseien, J. Mirza, M. Ismail, S. K. Ghoshal, And M. A. M. Ariffin, “Effect of Metakaolin replaced Granulated Blast Furnace Slag On Fresh And Early Strength Properties of Geopolymer mortar,” *Ain Shams Eng. J.*, 2016.
- [45] R. Siddique And P. Cachim, *Waste and Supplementary Cementitious Materials In Concrete: Characterisation, Properties And Applications*. Woodhead Publishing, 2018.

- [46] K.-H. Schmidt And I. Romey, *Kohle-Erdöl-Erdgas: Chemie Und Technik*. Vogel, 1981.
- [47] P. Priyadharshini, K. Ramamurthy, And R. G. Robinson, “Excavated Soil Waste As Fineaggregate In Fly Ash Based Geopolymer Mortar,” *Appl. Clay Sci.*, Vol. 146, Pp. 81–91, 2017.
- [48] F. Pacheco-Torgal, D. Moura, Y. Ding, And S. Jalali, “Composition, Strength And Workability of Alkali-Activated Metakaolin Based Mortars,” *Constr. Build. Mater.*, Vol. 25, No. 9, Pp. 3732–3745, 2011.
- [49] P. H. R. Borges, N. Banthia, H. A. Alcamand, W. L. Vasconcelos, And E. H. M. Nunes, “Performance of Blended Metakaolin/Blast furnace Slag Alkali-Activated Mortars,” *Cem. Concr. Compos.*, Vol. 71, Pp. 42–52, 2016.
- [50] P. Kamhangrittirong, P. Suwanvitaya, And P. Chindaprasirt, “Synthesis and Properties of High calcium Fly Ash Based Geopolymer For Concrete Applications,” In *36th Conference On Ourworld In Concrete & Structures*, 2011, P. 9.
- [51] A. Fernández-Jiménez And A. Palomo, “Characterisation of Fly Ashes. Potential Reactivity Asalkaline Cements☆,” *Fuel*, Vol. 82, No. 18, Pp. 2259–2265, 2003.
- [52] ASTM, “618 Standard Specifications 2005.
- [53] C. Shi, D. Roy, And P. Krivenko, *Alkali-Activated Cements and Concretes*. CRC Press, 2003.
- [54] J. G. Vail, *Soluble Silicates In Industry*. Chemical Catalog Company, Inc.; New York, 1928.
- [55] H. Wang, H. Li, And F. Yan, “Synthesis And Mechanical Properties of metakaolinite-Based Geopolymer,” *Colloids Surfaces A physicochem. Eng. Asp.*, Vol. 268, No. 1–3, Pp. 1–6, 2005.
- [56] M. Rowles And B. O’Connor, “Chemical Optimisation of The Compressive strength of Aluminosilicate Geopolymers Synthesised By Sodium Silicate Activation of metakaolinite,” *J. Mater. Chem.*, Vol. 13, No. 5, Pp. 1161–1165, 2003.
- [57] Z. Zuhua, Y. Xiao, Z. Huajun, And C. Yue, “Role of Water In The Synthesis of calcined Kaolin-Based Geopolymer,” *Appl. Clay Sci.*, Vol. 43, No. 2, Pp. 218–223, 2009.
- [58] J. He, Y. Jie, J. Zhang, Y. Yu, And G. Zhang, “Synthesis and Characterization of red Mud And Rice Husk Ash-Based Geopolymer Composites,” *Cem. Concr. Compos.*, Vol. 37, No. 1, Pp. 108–118, 2013.
- [59] S. Alonso And A. Palomo, “Alkaline Activation of Metakaolin And Calcium hydroxide Mixtures: Influence of Temperature, Activator Concentration and Solids ratio,” *Mater. Lett.*, Vol. 47, No. 1–2, Pp. 55–62, 2001.
- [60] V. F. F. Barbosa, K. J. D. Mackenzie, And C. Thaumaturgo, “Synthesis And characterisation of Materials Based on Inorganic Polymers of Alumina And Silica: Sodium Polysialate Polymers,” *Int. J. Inorg. Mater.*, Vol. 2, No. 4, Pp. 309–317, 2000.

- [61] K. Komnitsas And D. Zaharaki, “Geopolymerisation: A Review and Prospects Forthe Minerals Industry,” *Miner. Eng.*, Vol. 20, No. 14, Pp. 1261–1277, 2007.
- [62] J. Davidovits, “Mineral Polymers And Methods of Making Them,” In United states., 1982.
- [63] D. Khale And R. Chaudhary, « Mechanism of Geopolymerization And Factors influencing Its Development: A Review [J] ». *Journal of Materials Science*, Vol. 42, P.729-746, 2007.
- [64] A. M. Rashad, “Alkali-Activated Metakaolin: A Short Guide For Civil Engineer-An overview,” *Constr. Build. Mater.*, Vol. 41, Pp. 751–765, 2013.
- [65] H. Rahier, J. Wastiels, M. Biesemans, R. Willlem, G. Van Assche, And B. Vanmele, “Reaction Mechanism, Kinetics and High Temperature Transformations of geopolymers,” *J. Mater. Sci.*, Vol. 42, No. 9, Pp. 2982–2996, 2007.
- [66] M. M. Tashima, L. Soriano, M. V. Borrachero, J. Monzó, And J. Payá, “Effect of curing Time On microstructure And Mechanical Strength Development of Alkali activated Binders Based On Vitreous Calcium Aluminosilicate (VCAS),” *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 36, No. 2, Pp. 245–249, 2013.
- [67] E. N. Kani And A. Allahverdi, “Effects of Curing Time And Temperature On strength Development of Inorganic Polymeric Binder Based On Natural Pozzolan,” *J. Mater. Sci.*, Vol. 44, No. 12, Pp. 3088–3097, 2009.
- [68] A. M. Rashad, “Metakaolin As Cementitious Material: History, Scours, Production and Composition-A Comprehensive Overview,” *Constr. Build. Mater.*, Vol. 41, Pp.303–318, 2013.
- [69] A. Kamaloo, Y. Ganjkhanelou, S. H. Aboutalebi, And H. Noranian, “Modeling of Compressive strength of Metakaolin Based Geopolymers By the Use of Artificial Neural Network Research note,” *Int. J. Eng. A Basics*, Vol. 23, No. 2, Pp. 145–152, 2010.
- [70] B. V. Rangan, “Geopolymer Concrete for Environmental Protection,” *Indian Concr. J.*, Vol. 88, No. 4, Pp. 41–59, 2014.
- [71] H. Y. Leong, D. E. L. Ong, J. G. Sanjayan, And A. Nazari, “The Effect of Different Na_2O And k_2o Ratios of Alkali Activator On Compressive Strength of Fly Ash Based-Geopolymer,” *Constr. Build. Mater.*, Vol. 106, Pp. 500–511, 2016.
- [72] A. Islam, U. J. Alengaram, M. Z. Jumaat, N. B. Ghazali, And S. Yusof f, “Influence of Steel Fibers On The Mechanical Properties And Impact Resistance Of Lightweight Geopolymer Concrete,” *Constr. Build. Mater.*, Vol. 152, Pp. 964–977, 2017
- [73] A. Mehta And R. Siddique, “Properties of Low-Calcium Fly Ash Based Geopolymer Concrete Incorporating OPC As Partial Replacement of Fly Ash,” *Constr. Build. Mater.*, Vol. 150, Pp. 792–807, 2017.

- [74] D. Hardjito And B. V. Rangan, “Development and Properties of Low-Calcium Fly Ash-Based Geopolymer Concrete,” 2005.
- [75] W. Abbas, W. Khalil, And I. Nasser, “Production of Lightweight Geopolymer Concrete Using Artificial Local Lightweight Aggregate,” In MATEC Web of Conferences, Vol. 162, P 2024, 2018.
- [76] F. Aslani And Z. Asif, “Properties of Ambient-Cured Normal And Heavy weight Geopolymer Concrete Exposed To High Temperatures,” Materials (Basel)., Vol. 12, No. 5, P. 740, 2019.
- [77] J. L. Provis And J. S. J. Van Deventer, Alkali Activated Materials: State of The Art Report, RILEM TC 224-AAM, Vol. 13. Springer Science & Business Media, 2013.
- [78] K. Ramujee And M. Potharaju, “Permeability and Abrasion Resistance of Geopolymer Concrete,” Indian Concr. J., Vol. 88, No. 12, 2014.
- [79] A. Fernández-Jiménez, J. G. Palomo, And F. Puertas, “Alkali-Activated Slag Mortars: Mechanical Strength Behaviour,” Cem. Concr. Res., Vol. 29, No. 8, Pp. 1313–1321, 1999.
- [80] P. Nath And P. K. Sarker, “Flexural Strength And Elastic Modulus of Ambient-Cured Blended low-Calcium Fly Ash Geopolymer Concrete,” Constr. Build. Mater., Vol. 130, Pp. 22–31, 2017.
- [81] K.-H. Yang And J.-K. Song, “Empirical Equations For Mechanical Properties of Ca (OH)₂ Based Alkali-Activated Slag Concrete.” ACI Mater. J., Vol. 109, No. 4, 2012.
- [82] C. Euro-International Du Béton, CEB-FIP Model Code 1990 : Design Code, No. 213–214. Telford, 1993.
- [83] A.C.Derrien, « Synthèse Et Caractérisation Physico-Chimique De Géopolymères. Application : Cinétique De Minéralisation De Géopolymères Et Du Biomatériau Caco₃synthétiques ». Thèse De Doctorat De L’université De Rennes 1, 2004.
- [84] Y.M.Liew, H.Kamarudin, A.M.Mustafa Al Bakri, M.Luqman, I.Khairul Nizar, C.Y.Heah, « Investigating The Possibility of Utilization of kaolin And The Potential of Metakaolin To Produce Green Cement For Construction Purposes». Australian Journal of Basic And Applied Sciences, 5, 441-449, 2011.
- [85] E.Hermann, C.Kunze, R.Gatzweiler, G.Kiebig, J.Davidovits, «Solidification De Différents Résidus Radioactifs Avec Le Géopolymère Pour Une Stabilité A Long terme». Géopolymère '99 Proceedings, 1-15, 1999.
- [86] Institut Des Geopolymeres. Articles Sur Les Géopolymères (Consulté Le 10.01.2012) [En Ligne]. [Http: //Www.Geolpolymer.Org/Fr/](http://Www.Geolpolymer.Org/Fr/) Article Sur Les Géopolymères. 2012.
- [87] P. V Krivenko, “Alkaline Cements: From Research to Application,” Geopolymers, 2002.
- [88] J. DEJA, “Carbonation aspects of alkali activated slag mortars and concretes,” *Silic. Ind.*, no. 3–4, pp. 37–42, 2002.

- [89] J. Davidovits, Geopolymer, Green Chemistry and Sustainable Development Solutions: Proceedings of The World Congress Geopolymer 2005. Geopolymer Institute, 2005.
- [90] T. Glasby, J. Day, M. Kemp, And J. Aldred, “Geopolymer Concrete for Durable linings. [Online] Available At: [Http://Www. Tunneltalk. Com,](http://www.tunneltalk.com)” Tunneltechjan2014 [Accessed22 January 2015], 2014.
- [91] R. Pouhet, “Formulation and Durability of Metakaolin-Based Geopolymers.” Université de toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2015.
- [92] J. L. Provis And S. A. Bernal, “Binder Chemistry–Blended Systems And Intermediate Ca content,” In Alkali Activated Materials, Springer, , Pp. 125–144, 2014.
- [93] O. S. Ohunakin, O. R. Leramo, O. A. Abidakun, M. K. Odunfa, And O. B. Bafuwa, “Energy And Cost Analysis of Cement Production Using The Wet And Dry Processes In Nigeria,” Energy Power Eng., 2003.
- [94] “Davidovits. J. Geopolymer Cement. A Review.... - Google Scholar.” 2013.
- [95] M. Mastali, P. Kinnunen, A. Dalvand, R. M. Firouz, And M. Illikainen, “Drying Shrinkage In Alkali-Activated Binders–A Critical Review,” Constr. Build. Mater., Vol. 190, Pp. 533–550, 2018.
- [96] G. Samson, M. Cyr, And X. X. Gao, “Formulation And Characterization of Blended Alkali-Activated Materials Based On Flash-Calcined Metakaolin, Fly Ash And GGBS,” Constr. Build. Mater., Vol. 144, Pp. 50–64, 2017.
- [97] A. Nazari And J. G. Sanjayan, Handbook of Low Carbon Concrete. Butterworth-Heinemann, 2016.
- [98] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J. L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo, And J. S. J. Van Deventer, “Geopolymer Technology: The Current State of The Art,” J. Mater. Sci., Vol. 42, No. 9, Pp. 2917–2933, 2007.
- [99] Z.Belamri, « élaboration et caractérisation des matériaux polycristallins à base dekaolin DD et KT2 ». Mémoire de magister, université Mentouri de Constantine, 2008.
- [100] J.A.Neyroud, « formation de produits zéolitiques à partir de l’argile kaolinite ». Thèse pour l’obtention du grade de docteur à l’école polytechnique fédérale, Zurich, 1972.
- [101] M.Harrat, « contribution à l’amélioration du procédé de fabrication de la céramique étude sur site : unité Maghreb céramique de Touggourt ». Mémoire magister de l’université de Kasdi Merbah de Ouargla, 2007.
- [102]C.Barral, « Etude des transferts d’eau et de gaz dans les géomatériaux argileux utilisés dans les couvertures des installations de stockage des déchets non dangereux(ISDND) ».Thèse de doctorat de l’institut national des sciences appliquées de Lyon, 2008.

- [103] H.Gaboriau, « Propriétés des bentonites ». Géo-Bento, Etanchéité par Géosynthétiques Bentonitiques: état de l'art, Paris, 2-3, P 2-43, 1997.
- [104] F. Madsen, R. Nuesch, R. Koerner, E. Gartung, H. Zanzinger, A. Abalkema, Rotterdam, Brookfield, «Characteristics and sealing effect of bentonites». Geosynthetic Clay Liners, P 73-98, 1994.
- [105] S.R. Meer, C.H.Benson, «In service hydraulic conductivity of GCLS used in landfill cover. Laboratory and field studies». Geo Engineering Report No. 04-17, Geo Engineering Program, Dept. of Civil and Environmental Engineering, University of Wisconsin-Madison, Madison, USA, 2004, 107 p, 2004.
- [106] E.R.Grim, « Clay Mineralogy ». 2nd edition, New York: McGraw-Hill Book Compagny, 1968.
- [107] T. Cherifi, K. Harbi, « Analyses physico-chimiques des sous-produits du kaolin GW1et GW2 du complexe d'El Milia ». Mémoire de fin d'étude de l'université de Bejaïa, 2006.
- [108] L.Bouna, « fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO₂ en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux ».Mémoire de doctorat de l'université de Toulouse, 2012.
- [109] F.Z.Azzouz, « Contribution à l'étude de la stabilisation chimique de quelques argiles gonflantes de la région de Tlemcen». Mémoire de magister de l'université de Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, 2006.
- [110] N.S.Soro « Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la kaolinite ».Thèse de doctorat de l'université de Limoges, 2003.
- [111] H. H.Murray, C.Harvey, J.M.Smith, « Mineralogy and geology of the Maungaparerua halloysite deposit in New Zealand ». Clays & Clay Minerals, Vol. 25, N° 1, pp.1-5, 1977.
- [112] I.R.Wilson, 2004, « Kaolin and halloysite deposits of China ». Clay Minerals (2004) Vol.39, pp 1-15.
- [113] I.R.Wilson, H.De Souza Santos, P.De Souza Santos, « Kaolin and halloysite deposits of Brazil». Clay Minerals, Vol. 41, N°3, pp 697-716, 2006.
- [114] C.O. Choo, S.J.Kim, « Dickite and other kaolin polymorphs from an Al-richkaolin deposit formed in volcanic tuff, southeastern Korea ». Clays & Clay Minerals, December 2004, Vol. 52, N° 6, pp. 749- 759, 2004.
- [115] R.F.Hanson, R.Zamora, W.D.Keller, « Nacrite, Dickite, and Kaolinite inOne Deposit in Nayarit, Mexico ». Clays & Clay Minerals, Vol. 29, N° 6 December, p. 451-453.
- [116]Christelle Bich, 2005 «Contribution à l'étude de l'activation thermique du kaolin: évolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique». Thèse de doctorat, INSA Lyon, 1981.

- [117] Brindley .G.W., Lemmatize.J Chemistry of Clays & Clay Minerals. Newman. England: Longman scientific and technical, p319, 1987.
- [118] Meinhold.R.H., Atakul.H., Davies.T.W., Slade.R.T.C, Flash calcinations of kaolinite: kinetics of isothermal dehydroxylation of partially dehydroxylated: flash calcines and flash calcinations it self. Journal of materials chemistry, vol. 2, p913-921, 1992.
- [119] Meinhold R.H., Salvador S., Davies T.W., Slade R.T.C, A comparaisou of thekinetics of flash calcinations of kaolinite in different calciners. Chemical Engineering research and design, vol. 72, p105-113, 1994.
- [120] G.B. Mitra, S. Bhattacharjee, «X-ray diffraction studies on the transformation of kaolinite into metakaolin: I. Variability of interlayer spacings». American Mineral, ,54, 1409-1418, 1969.
- [121] Y. Mleza, M. Hajjaji«Micro structural characterization and physical properties of cured thermally activated clay–lime blends». Constr. Build. Mater., 26, 226-232, 2012.
- [122] E. Badogiannis, S. Tsivilis«Exploitation of poor Greek kaolins: Durability of metakaolin concrete». Cement and Concrete Composites, 31, 128-133, 2009.
- [123] A. Chakchouk, B. Samet, T. Mnif, «Study on the potential use of Tunisian clays as pozzolanic material». Appl-CI-Sci, 33, 79–88, 2006.
- [124] M. Arikan, K. Sobolev, T. Ertün, A. Yeginobali, P. Turker, «Properties of blended cements with thermal activated kaolin». Constr. Build. Mater., 23, 62-70, 2009.
- [125] A. Alujas, R. Fernández, R. Quintana, K.L. Scrivener F. Martirena, «Pozzolanic reactivity of low grade kaolinitic clays: Influence of calcination temperature and impact of calcination products on OPC hydration». Appl-CI-Sci, 108, 94-101, 2015.
- [126] M.S. Morsy, S.S. Shebl, «Effect of silica fume and metakaolin pozzolana on the performance of blended cement pastes against fire». Ceramics-Silikáty, 51(1), 40-44, 2007.
- [127] E. Guñeyisi, , Æ.K. Mermerdas, (Comparative study on strength, sorptivity, and chloride ingress characteristics of air cured and water-cured concretes modified with metakaolin), 2007,
- [128] Gniewek J., Réactivité des montmorillonites calcinées. Utilisation dans le génie civil, Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Génie Civil, 184p, 1987
- [129] Brindley G.W., Nakahira M., The kaolinite-mullite reaction series: I survey of outstanding problems. II metakaolin. III the high temperature phase. Journal of American Ceramic Society, vol. 42, p311-324, 1959
- [130] Brindley G.W., Sharp J.H., Nakahira M., Patterson J.H., Kinetics and mechanism of dehydroxylation processes, American mineralogy, vol. 52, p201-211, 1967.

- [131] Horvath I., Kranz G, A thermo analytical study of high temperature dehydroxylation of kaolinites with various structural arrangement, *Silikaty*, vol.24, p149-156, 1980.
- [132] Samet B. and al, Use of a kaolinitic clay as a pozzolanic material for cements Formulation of blended cement, *Cement and Concrete composite*, Vol.29, 207, p741-749, 2007.
- [133] Cassagnabère F., *Produit préfabriqués en béton filé ; vers l'amélioration des performances du matériau pour mieux gérerle procédé de production*, Thèse de l'Université de Toulouse III, génie civil, , 280p, 2007.
- [134] Rackel San Nicolas, «Approche performantielle des bétons avec Métakaolins obtenus par calcination flash». Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2011.
- [135] Papeli C., Um W., Russell C.E. and Chapman J.B., Measuring the specific surface area of natural and manmade glasses: effects of formation process, morphology, and particle size, *Colloids and Surfaces A, Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 215, 1-3, 221-239, 2003.
- [136] J.R. Martínez, S. Palomares-Sánchez, G. Ortega-Zarzosa, Facundo Ruiz and Yurii Chumakov, Rietveld refinement of amorphous SiO₂ prepared via sol-gel method, *Material letter*, vol.50, 29-30, p3526-3529, 2006.
- [137] Cyr M, Husson B. et Carles-Girbergues A, X-ray diffraction analysis of the amorphous-phase content of certain mineral materials, *Journal de physique*, Vol. VI 8, p23-30, 2000.
- [138] Amboise J., Maximilien S., Pera J. Properties of metakaolin blended cements. *Advanced Cement Based Materials*, vol. 1, p161-168, 1994.
- [139] F.R. Andriolo, B.C. Sgarboza, , *Proceedings of the 7th International Conference of AAR*, Ed. Grattan-Bellow, p66-70. 1985.
- [140] W.Sha, G.B Pereira, Differential scanning calorimetry study of ordinary Portland cement paste containing metakaolins and theoretical approach of metakaolins activity, *Cement and Concrete Research*, Vol. 23, p 455-461, 2001.
- [141] Malek A, « Caractéristiques physico - chimiques du laitier de haut fourneau ». Séminaire sur la valorisation des laitiers et des coproduits sidérurgiques – Annaba, p17 - 25, 1998.
- [142] Document technique de la direction de la recherche appliquée (DRA) du complexe sidérurgique d'EL HADJAR, 1989.
- [143] Document technique, statistiques de production de COPROSID, Janvier 2003.
- [144] Alexandre L. et Sebileau J L « Le laitier de haut fourneau », édité par le centre technique et de promotion des laitiers, 340 p, 1988.
- [145] Komar A., « Matériaux et éléments de construction », 3ème édition Mir, 380 p, 1978.
- [146] Alexandre. J, Sebileau. J.L, *Le laitier de haut fourneau*, Livre C.T.P.L, 1998.

- [147] Bellmann. F, Stark. J, Activation of Blast Furnace Slag by a new method, *Cement and Concrete Research*, n°39, p.644-650, 2009.
- [148] Regourd. M, Thomassin. J.H, Baillif. P, Touray. J.C, Blast furnace slag hydration, surface analysis, *Ceme-Concr-Res.*, n°13, p. 549-556, 1983.
- [149] NF P 98-107., *Assises de chaussées, Activation du laitier vitrifié*, Norme, 2009.
- [150] NF EN 15167-1., *Laitier granulé de haut fourneau moulu pour utilisation dans le béton, mortier et coulis – partie 1 : définition, exigences et critères de conformité*, Norme, 2006.
- [151] Regourd M., « Les laitiers de haut fourneau », rapport principal du 8ème Congrès International de la Chimie du Ciment, Rio, volume 1, thème 3, p 200 - 229, 1986
- [152] Demoulian E., Gourdin P., Hawthorn F. Et Vernet C. « Influence de la composition chimique et de la texture des laitiers sur leur hydraulité » , 7ème Congrès International de la Chimie du Ciment, Paris, volume 2, thème 3, p 89 – 94, 1980.
- [153] Smolczyk H. G., Duisburg, Rheinhausen, « L'influence de la chimie du laitier sur les résistances des ciments de haut fourneau », *Zement, Kalk Gips* n°6, 1978.
- [154] Naceri, A. et Messaoudene, I., Effet de l'activation mécanique du laitier de haut fourneau sur le comportement mécanique du mortier. *Lebanese Science Journal*, volume 7, numéro 2 ,2006.
- [155] Zeghichi, L., Mezghiche, B. et Merzougui A., L'influence de l'activation du laitier sur le comportement mécanique des bétons. *Lebanese Science Journal*, volume 8, numéro 2, 2007.
- [156] Murgier, S., Zanni, H. et Gouvenot, D., Blast furnace slag cement: A ²⁹Si and ²⁷Al NMR study. *Comptes Rendus Chimie*, volume 7, numéro 3-4, p. 389-394, 2004.
- [157] Lecomte, I., Henrist, C., Liégeois, M., Maseri, F., Rulmont, A. et Cloots, R.. (Micro)-structural comparison between geopolymers, alkali-activated slag cement and Portland cement. *Journal of the European Ceramic Society*, volume 26, numéro 16, p. 3789-3797, 2006.
- [158] Escalante-García, J. I., Fuentes, A. F., Gorokhovskiy, A., Fraire-Luna, P. E. et Mendoza-Suarez, G, Hydration products and reactivity of blast-furnace slag activated by various alkalis. *Journal of the American Ceramic Society*, volume 86, numéro 12, p. 2148-2153, 2003.
- [159] C. K. Yip and J. S. J. Van Deventer, "Microanalysis of calcium silicate hydrate gel formed within a geopolymeric binder," *J. Mater. Sci.*, vol. 38, no. 18, pp. 3851–3860, 2003.
- [160] C. K. Yip, G. C. Lukey, J. L. Provis, and J. S. J. van Deventer, "Effect of calcium silicate sources on geopolymerisation," *Cem. Concr. Res.*, vol. 38, no. 4, pp. 554–564, 2008.
- [161] A. Buchwald, H. Hilbig, and C. Kaps, "Alkali-activated metakaolin-slag blends—performance and structure in dependence of their composition," *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 9, pp. 3024–3032, 2007.

- [162] S. A. Bernal, R. M. de Gutiérrez, and J. L. Provis, “Engineering and durability properties of concretes based on alkali-activated granulated blast furnace slag/metakaolin blends,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 33, pp. 99–108, 2012.
- [163] S. A. Bernal, J. L. Provis, V. Rose, and R. M. De Gutierrez, “Evolution of binder structure in sodium silicate-activated slag-metakaolin blends,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 33, no. 1, pp. 46–54, 2011.
- [164] Z. Yunsheng, S. Wei, C. Qianli, and C. Lin, “Synthesis and heavy metal immobilization behaviors of slag based geopolymer,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 143, no. 1–2, pp. 206–213, 2007.
- [165] O. Burciaga-Díaz, J. I. Escalante-García, R. Arellano-Aguilar, and A. Gorokhovskiy, “Statistical analysis of strength development as a function of various parameters on activated metakaolin/slag cements,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 93, no. 2, pp. 541–547, 2010.
- [166] A. Hasnaoui, E. Ghorbel, and G. Wardeh, “Optimization approach of granulated blast furnace slag and metakaolin based geopolymer mortars,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 198, 2019.
- [167] A. Sharmin et al., Influence of source materials and the role of oxide composition on the performance of ternary blended sustainable geopolymer mortar, *Constr. Build. Mater.* 144 608–623, 2017.
- [168] B. Yan, P. Duan, D. Ren, Mechanical strength, surface abrasion resistance and microstructure of fly ash-metakaolin-sepiolite geopolymer composites, *Ceram. Int.* 43 (1, Part B) 1052–1060, 2017.
- [169] T. Kovářík et al., Thermomechanical properties of particle-reinforced geopolymer composite with various aggregate gradation of fine ceramic filler, *Constr. Build. Mater.* 143 599–606, 2017.
- [170] S.M.A. Kabir et al., Performance evaluation and some durability characteristics of environmental friendly palm oil clinker based geopolymer concrete, *J. Cleaner Prod.* 161 477–492, 2017.
- [171] M.S.H. Khan et al., Utilisation of steel furnace slag coarse aggregate in a low calcium fly ash geopolymer concrete, *Cem. Concr. Res.* 89. 220–229, 2016.
- [172] J. Ye, W. Zhang, D. Shi, Properties of an aged geopolymer synthesized from calcined ore-dressing tailing of bauxite and slag, *Cem. Concr. Res.* 100 (Suppl.C) 23–31, 2017.
- [173] S. Pilehvar et al., Physical and mechanical properties of fly ash and slag geopolymer concrete containing different types of micro-encapsulated phase change materials, *Constr. Build. Mater.* 173 (28–39), 2018.
- [174] A. Elimbi, H.K. Tchakoute, D. Njopwouo Effects of Calcination Temperature of Kaolinite Clays On The Properties of Geopolymer Cements, *Constr. Build. Mater.* 25. 2805–2812. 2011.

- [175] L. Weng, K. Sagoe-Crentsil, And T. Brown, “Speciation and Hydrolysis Kinetics of Aluminates in Inorganic Polymer Systems,” In International Conference Proceedings of Geopolymer. Melbourne, Australia, 2002.
- [176] Weng, L. and K. Sagoe-Crentsil, Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part I - Low Si/Al ratio systems. *Journal of Materials Science*,. 42(9): p. 2997-3006. 2007.
- [177] M. S. Muñoz-Villarreal Et Al., “The Effect of Temperature on The Geopolymerization Process of A Metakaolin-Based Geopolymer,” *Mater. Lett.*, Vol. 65, No. 6, Pp. 995–998, 2011.
- [178] P. De Silva And K. Sagoe-Crenstil, “The Effect of Al₂O₃ And SiO₂ On Setting And Hardening of Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O Geopolymer Systems,” *J. Aust. Ceram. Soc*, Vol. 44, No. 1, Pp. 39–46, 2008.
- [179] F. Pacheco-Torgal, J. Labrincha, C. Leonelli, A. Palomo, And P. Chindaprasit, *Handbook of Alkali - Activated Cements, Mortars and Concretes*. Elsevier, 2014.
- [180] N. K. Lee and H. K. Lee, “Setting and mechanical properties of alkali-activated fly ash/slag concrete manufactured at room temperature,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 47, pp. 1201–1209, 2013.
- [181] S. A. Bernal, “Effect of the activator dose on the compressive strength and accelerated carbonation resistance of alkali silicate-activated slag/metakaolin blended materials,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 98, pp. 217–226, 2015.
- [182] N. K. Lee, E. M. Kim, and H. K. Lee, “Mechanical properties and setting characteristics of geopolymer mortar using styrene-butadiene (SB) latex,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 113, pp. 264–272, 2016.
- [183] T. Bakharev, J. G. Sanjayan, and Y.-B. Cheng, “Effect of elevated temperature curing on properties of alkali-activated slag concrete,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, no. 10, pp. 1619–1625, 1999.
- [184] R. J. Thomas, D. Lezama, and S. Peethampan, “On drying shrinkage in alkali-activated concrete: Improving dimensional stability by aging or heat-curing,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 91, pp. 13–23, 2017.
- [185] H. Ye and A. Radlińska, “Shrinkage mechanisms of alkali-activated slag,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 88, pp. 126–135, 2016.
- [186] P. Duan et al., An investigation of the microstructure and durability of a fluidized bed fly ash–metakaolin geopolymer after heat and acid exposure. *Materials and Design*. 74, 125–137, 2015.
- [187] Mohamed G. Khalil, Fareed Elgabbas, Mohamed S. El-Feky, Hany El-Shafie. Performance of geopolymer mortar cured under ambient temperature *Constr. Build. Mater.* 242 118090, 2020.

- [188] Z. Zhang, X. Yao, and H. Zhu, "Potential application of geopolymers as protection coatings for marine concrete: I. Basic properties," *Appl. Clay Sci.*, vol. 49, no. 1–2, pp. 1–6, 2010.
- [189] M. Mastali, P. Kinnunen, A. Dalvand, R. M. Firouz, and M. Illikainen, "Drying shrinkage in alkali-activated binders—A critical review," *Constr. Build. Mater.*, vol. 190, pp. 533–550, 2018.
- [190] M. F. Nurrudin, S. Haruna, B. S. Mohammed, and I. G. Sha'aban, "Methods of curing geopolymer concrete: A review," *Int. J. Adv. Appl. Sci.*, vol. 5, no. 1, pp. 31–36, 2018.
- [191] B. Singh, G. Ishwarya, M. Gupta, and S. K. Bhattacharyya, "Geopolymer concrete: A review of some recent developments," *Constr. Build. Mater.*, vol. 85, pp. 78–90, 2015.
- [192] Mo, B.-h., Zhu, H., Cui, X.-m., He, Y., & Gong, S.-y. Effect of curing temperature on geopolymerization of metakaolin-based geopolymers. *Appl-Cl-Sci*, 99, 144-148, 2014.
- [193] Hardjito, D., Wallah, S.E., Sumajouw, D. M., & Rangan, B. V. On the development of: flyash-based geopolymer concrete. *AC! Materials Journal-American Concrete Institute*, 101(6), 467-472, 2004.
- [194] Merabet D, Bekacemi H, Caractérisation minéralogique et chimique du kaolin de Tamazert (Algérie). *Annales de Chimie - Science des Matériaux* 28 : 61-83, 2003.
- [195] Brahmi D, Merabet D, Bekacemi H, Mostefaoui TA, Ait Ouakli N, Preparation of amorphous silica gel from Algerian siliceous by-product of kaolin and its physicochemical properties. *Ceramics International* 40: 10499-10503, 2014.
- [196] Sahnoune F, Redaoui D, Fatmi M, Kinetic parameters of Al–Si spinel crystallization from Algerian Tamazart kaolin. *High Temperatures-High Pressures* 46: 497-508, 2017.
- [197] H.Baouche, S.Benmamr, 2005, « Essais de flottation du kaolin de Tamazert, dans le but de l'élimination des impuretés oxydes Fe₂O₃, MnO et Cr₂O₃ ». Mémoire de fin d'étude de l'université de Béjaia.
- [198] K.L. Kouassi, A. V.I. Wognin, T. Gnagne, Y. A. N'go, J.R Courivaud, P.Kassy, M. Deme & K. Aka, « Caractérisation des sables et morphologie du fond du lac du barrage hydroélectrique de Taabo », *Sciences & Nature*, vol. 4, 93-103, 2007.
- [199] Norme NF EN-196-1. Norme européenne EN 196-1 : 2006, "Méthodes d'essais des ciments - Partie 1: Détermination des résistances mécaniques," 2006
- [200] Hirono T, Tanikawa W. Implications of the thermal properties and kinetic parameters of dehydroxylation of mica minerals for fault weakening, frictional heating, and earthquake energetic. *Earth Planet Sci Lett* 307:161–172, 2011.

- [201] Siline M, Ghorbel E, Bibi M. Valorization of pozzolanicity of Algerian clay: optimization of the heat treatment and mechanical characteristics of the involved cement mortars. *Appl-CI-Sci* 132-133: 711-721, 2016.
- [202] Gridi-Bennadji F. Thèse doctorat. Matériaux de mullite à microstructure organisée composés d'assemblages muscovite – kaolinite Université de Limoges, 2007.
- [203] Rafat Siddique et Juvas Klaus. Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: A review- *Appl-CI-Sci* 43- 392–400, 2008.
- [204] SILINE Mohammed. Thèse doctorat. Étude de l'endurance des matériaux composites sous l'effet de changement des températures dans les conditions extrêmes. (Cas : Performances des matériaux pouzzolaniques) Université de M'sila, 2016.
- [205] Changling H. Bjarne O. Emil M. Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: activation, reactivity assessments and technological effects, *Ceme-Concr-Res.*, 25 : 1691-1702, 1995.
- [206] Donatello S, Tyrer M, Cheeseman CR. Comparison of test methods to assess pozzolanic activity. *Cem Concr Comp* 32:121–127, 2010.
- [207] Hamidi.M, Larbi. K, Martin .C. Evaluation and improvement of pozzolanic activity of andesite for its use in eco-efficient cement -*Constr. Build. Mater.* 47-1268-1277.
- [208] Norme NF EN-196-5 Essai de pouzzolanicité des ciments pouzzolanique, 2013.
- [209] L. Rodier et Al. Study of pozzolanic activity of bamboo stem ashes for use as partial replacement of cement journal *Materials and Structures*, 50:87, 2017.
- [210] Mansour MS, Kadri E, Kenai S, Ghrici M, Bennaceur R. Influence of calcined kaolin on mortar properties. *Constr. Build. Mater.* 25: 2275-22822011.
- [211] Bich C, Ambroise J, Pera J. Influence du degré de déshydroxylation sur l'activité pouzzolanique du métakaolin. *Appl-CI-Sci* 44: 194-200, 2009.
- [212] Torres J et L. «Effect of kaolin treatment temperature on mortar chloride permeability», *Materiales de Construcción*, 57 , pp-35–43, 2007.
- [213] Djohar Geryville G, Larbi K, Martin C, Pierre C .Amélioration et étude de l'activité pouzzolanique de certains matériaux d'aluminosilicates naturels, XXIXe Rencontres Universitaires de Génie Civil. Tlemcen, 29 au 31 Mai 2011.
- [214] Fitos M, Badogiannis EG, Tsivilis SG, Perraki M. Activité pouzzolanique des kaolins traités thermiquement et mécaniquement d'origine hydrothermale. *Appl-CI-Sci* 116-117: 182-192, 2015.
- [215]. Avet F, Snellings R, Diaz AA, Ben Haha M, Scrivener K. Development of a new rapid, relevant and reliable (R3) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays. *Cem Concr Res* 85:1–11, 2016.

- [216] Sanou I, Seynou M, Zerbo L, Millogo Y, Ouedraogo R, Sana A. Evaluation de l'activité pouzzolanique des matières premières illitiques et latéritiques du Burkina Faso. *Chemical Science International Journal* 18 (1): 1-13, 2017.
- [217] Liu Y, Lei S, Lin M, Li Y, Ye Z, Fan Y. Assessment of pozzolanic activity of calcined coal-series kaolin. *Appl Clay Sci* 143:159–167, 2017.
- [218] Tironi A, Trezza MA, Scian AN, Irassar EF. Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays. *Cem Concr Comp* 37:319–327, 2013.
- [219] Ramezani pour AA, Bahrami Jovein H. Influence of metakaolin as supplementary cementing material on strength and durability of concretes. *Constr Build Mater* 30:470–479, 2012.
- [220] Hongjian D, Sze Dai P. High-performance concrete incorporating calcined kaolin clay and limestone as cement substitute. *Constr Build Mater* 264:120152, 2020.
- [221] Marfo KK, Dodoo-Arhin D, Agyei-Tuffou B, Nyankson E, Obada DO, Damoah LNW, Annan E, Yaya A, Onwona-Agyemana B, Bediako M. The physico-mechanical influence of dehydroxylized activated local kaolin: a supplementary cementitious material for construction applications. *Case Stud Constr Mater* 12: e00306, 2020.
- [222] Zhao Zhao D, Khoshnazar R. Microstructure of cement paste incorporating high volume of low-grade metakaolin. *Cem Concr Comp* 106:103453, 2020.
- [223] P. Duxson. “The Structure and thermal evaluation of métakaolin geopolymers,” PhD thesis, University of Melbourne, Australia, pp.355, 2006.
- [224] J. Aldred, J. Day. Is geopolymer concrete a suitable alternative to traditional concrete, 37 th conference on our world in concrete and structures. Singapore, 29-31, 2012.
- [225] M. Albitar, M.S.M. Ali ; P. Visintin, M. Drechler. Durability evaluation of geopolymer and conventional concrete. *Constr. Build. Mater* 136, 374 -385, 2017.
- [226] W.G.V, Saavedra, B.M, de Gutierrez. Performance of geopolymer concrete composed of fly ash after exposure to elevated temperature. *Constr. Build. Mater* 154, 229-235, 2017.
- [227] P.H.R. Borges, N. Banthia, H.A. Alcamand, W.L. Vasconcelos, E.H.M. Nunes, Performance of blended metakaolin/ blastfurnace slag alkali-activated mortars, *Cem. Concr. Compos.* 71. 42–52, 2016.
- [228] B. Ren, Y. Zhao, H. Bai, S. Kang, T. Zhang, S. Song. Eco-friendly geopolymer prepared from solid wastes: A critical review, *Chemosphere* 267, 128900, 2021.
- [229] B. Mehsas, M. Siline, & L. Zeghichi, Development of supplementary cementitious materials from Algerian kaolin: elaboration of metakaolin and assessment of pozzolanicity. *Innov. Infrastruct. Solut.* 6, 50 <https://doi.org/10.1007/s41062-020-00444-2>, 2021.

- [230] N. Ranjbar, C. Kuenzel, J. Spangenberg, M. Mehrali. Hardening evolution of geopolymers from setting to equilibrium: A review, *Cement and Concrete Composites* 114, 103729, 2020.
- [231] M. Behim, M. Cyr, P. Clastres, Physical and chemical effects of El Hadjar slag used as an additive in cement-based materials, *European Journal of Environmental and Civil Engineering* 15, 1413-1432. 2011.
- [232] F. Winnefeld, M. Ben Haha, G. Le Saout, I. M. Costoya, S.C. Ko, B. Lothenbach, Influence of slag composition on the hydration of alkali-activated slags, *Journal of Sustainable Cement-Based Materials* 4 ; 85-100. 2015.
- [233] Norme NF EN 196-3. Norme européenne EN 196-3 : 2006, "Méthodes d'essais des ciments - Partie 3: Détermination du temps de prise et de la stabilité", 2006.
- [234] C. Ladang and C. Xhonneux. *Technologie du béton*. Bruxelles: Groupement belge du béton, 2006.
- [235] Norme européenne EN 13057, " Produits et systèmes pour la protection et la réparation des structures en béton - Méthodes d'essai - Détermination de l'absorption capillaire", 2002.
- [236] M.N.S. Hadi, H. Zhang, S. Parkinson, Optimum mix 1 design of geopolymer pastes and concretes cured in ambient condition based on compressive strength, setting time and workability, *Journal of Building Engineering* 23, 301-313, 2019.
- [237] B.B. Jindal, Investigations on the properties of geopolymer mortar and concrete with mineral admixtures: A review, *Constr. Build. Mater.* 227, 116644, 2019.
- [238] J. Xiang, L. Liu, Y. He, N. Zhang, X. Cui, Early mechanical properties and microstructural evolution of slag/metakaolin-based geopolymers exposed to karst water, *Cement and Concrete Composites* 99, 140-150, 2019.
- [239] J.C. Kuri, M.N.N. Khan, P.K. Sarker, Fresh and hardened properties of geopolymer binder using ground high magnesium ferronickel slag with fly ash, *Constr. Build. Mater.* 272, 121877, 2021.
- [240] J. Xie, J. Wang, R. Rao, C. Wanga, C. Fang, Effects of combined usage of GGBS and fly ash on workability and mechanical properties of alkali activated geopolymer concrete with recycled aggregate, *Composites Part B* 164, 179-190, 2019.
- [241] A.S. Bature, M. Khorami, E. Ganjian, M. Tyrer, Influence of alkali activator type and proportion on strength performance of calcined clay geopolymer mortar, *Constr. Build. Mater.* 267, 120446, 2021.
- [242] H. Peng, C. Cui, C.S. Cai, Y. Liu, Z. Liu, Microstructure and microhardness property of the interface between a metakaolin/GGBFS-based geopolymer paste and granite aggregate, *Constr. Build. Mater.* 221, 263-273, 2019.

- [243] Q. Wan, F. Rao, S. Song, R.E. García, R.M. Estrella, C.L. Patiño, Y. Zhang, Geopolymerization reaction, microstructure and simulation of metakaolin-based geopolymers at extended Si/Al ratios, *Cement and Concrete Composites* 79, 45-52, 2017.
- [244] K.Z. Farhan, M.A.M. Johari, R. Demirboga, Assessment of important parameters involved in the synthesis of geopolymer composites: A review, *Constr. Build. Mater.*, 264, 120276, 2020.
- [245] M. Merabtene, L. Kacimi, P. Clastres, Elaboration of geopolymer binders from poor kaolin and dam sludge waste, *Heliyon* 5, e01938, 2019.
- [246] Z. Kubba, G.F. Huseien, A.R.M Sam, K.W. Shah, M.A. Asaad, M. Ismail, M.Md. Tahir, J. Mirza, Impact of curing temperatures and alkaline activators on compressive strength and porosity of ternary blended geopolymer mortars, *Case Studies in Construction Materials* 9, e00205, 2018.
- [247] O. Mahmoodi, H. Siad, M. Lachemi, M. Sahmaran, Synthesis and optimization of binary systems of brick and concrete wastes geopolymers at ambient environment, *Constr. Build. Mater.* 276, 122217, 2021.
- [248] He J, Zhang J, Yu Y, Zhang G. The strength and microstructure of two geopolymers derived from metakaolin and red mud-fly ash admixture: A comparative study. *Constr. Build. Mater.* 30, 80–91, 2012.
- [249] Maragkos I., Giannopoulou I.P., Pnias D., Synthesis of ferronickel slag-based geopolymers. *J. Nucl. Mater.* 211 (2), 141–148, 2009.
- [250] O. Burciaga-Díaz, R.X. Magallanes-Rivera, J.I. Escalante-García. Alkali-activated slag-metakaolin pastes: strength, structural, and microstructural characterization. *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*. DOI:10.1080/21650373.2013.801799, 2013.
- [251] Yip CK, Lukey GC, van Deventer JSJ. The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at early stage of alkaline activation. *Cement and Concrete Research*.;35:1688–1697, 2005.
- [252] Puertas F, Palacios M, Manzano H, Dolado JS, Rico A, Rodriguez J. A model for C-A-S-H gel formed in alkali-activated slag cements. *Journal of the European Ceramic Society*.;31:2043–2056, 2011.
- [253] Burciaga-Diaz O, Escalante-Garcia JI. Strength, mechanisms of reaction and structure of alkali-activated blast-furnace slag pastes. *Journal of the American Ceramic Society*. 2013 [.https://doi.org/10.1111/jace.12620](https://doi.org/10.1111/jace.12620)
- [254] Ana Balaguer Pascual. Élaboration de nouveaux liants minéraux pour la formulation de bétons écologiques et durables. Mémoire de maîtrise, université de Sherbrooke. Canada. 2014.
- [255] Junge, K - Additive in the brick and tile industry, *Ziegel industrie International*, Vol 53, pp 25-39, 2000.

- [256] F. Winnefeld, A. Leemann, M. Lucuk, P. Svoboda, and M. Neuroth, “Assessment of phase formation in alkali activated low and high calcium fly ashes in building materials,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 24, no. 6, pp. 1086–1093, 2010.
- [257] A. Hawa, D. Tonnayopas, and W. Prachasaree, “Performance Evaluation of Metakaolin Based Geopolymer Containing Parawood Ash and Oil Palm Ash Blends,” *Mater. Sci.*, vol. 20, no. 3, pp. 339–344, 2014.
- [258] R. A. Robayo-Salazar, R. M. de Gutiérrez, and F. Puertas, “Effect of metakaolin on natural volcanic pozzolan-based geopolymer cement,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 132, pp. 491–497, 2016.
- [259] G. F. Huseien, J. Mirza, M. Ismail, and M. W. Hussin, “Influence of different curing temperatures and alkali activators on properties of GBFS geopolymer mortars containing fly ash and palm-oil fuel ash,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 125, pp. 1229–1240, 2016.
- [260] J. G. S. Van Jaarsveld, J. S. J. Van Deventer, and G. C. Lukey, “The characterisation of source materials in fly ash-based geopolymers,” *Mater. Lett.*, vol. 57, no. 7, pp. 1272–1280, 2003.
- [261] H. T. Kouamo, A. Elimbi, J. A. Mbey, C. J. N. Sabouang, and D. Njopwouo, “The effect of adding alumina-oxide to metakaolin and volcanic ash on geopolymer products: A comparative study,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 35, pp. 960–969, 2012.

Annexes

Figure A-1 : Bulletin d'analyse pour solution Silicate de Sodium.

	SARL GHARBI DETERGENTS Fabrication des Produits Chimiques ZONE INDUSTRIELLE N°66 SIDI AISA W MSILA	Bulletin d'analyse	Version 1.1 Date : 17-02-2018
		Sild2.0/40	

Matière : Silicate de sodium Liquide.
Date : 08-12-2019
N° d'Analyse :

Client : Bulletin d'analyse
Date de fabrication : pour l'échantillon
Date de péremption : 5L.

Caractéristiques Physico-Chimiques :

Composants Chimiques	Résultats d'Analyse
SiO ₂ %	29,8
Na ₂ O %	14,43
PH	13,01
Densité à 20°C (en g/cm ³)	1,53
Concentration en %	45
R= (SiO ₂)/ Na ₂ O	2,06
Degré Baumé	50,2
Aspect physique	/
Couleur	/



Capital social: 100 000,00 DA	RC n° : 16/00- 12/B/1005489	I.F : 001216100548998	Article : 16340107226
NIS : 0012 1634 00776 44	N° SS Employeur 09354676 45	E-mail: galaxychimie7@gmail.com	Tel-Fax : 035 50 78 02

Tableau A.1 : Temps de prise et Rc des pâtes géopolymères.

Type pâte géopolymère %MKT2/%L:Activateur	Temps de prise en minutes		Résistance à la compression en Mpa									
			60 °C			80 °C			100 °C			20°C
	Début	Fin	6h	24h	48h	6h	24h	48h	6h	24h	48h	180j
PG 50/50:N (14)	160	300	16,30	18,90	23,02	20,11	30,88	27,52	18,40	21,78	28,68	38,83
PG 80/20:N (14)	180	315	14,56	26,19	40,03	16,14	28,48	40,57	25,60	35,17	60,87	56,42
PG 100/0:N (14)	195	335	13,73	21,81	25,78	9,47	31,61	27,98	20,40	30,88	45,29	35,41
PG 50/50:SS 2(1.4)	25	75	49,39	50,58	54,13	37,71	46,08	53,95	47,49	48,39	49,73	78,37
PG 80/20:SS 2(1.4)	70	150	30,16	53,62	59,23	39,28	60,68	60,79	38,52	48,78	59,51	67,22
PG 100/0:SS 2(1.4)	160	280	9,21	21,88	29,27	22,08	31,10	26,70	9,09	26,25	28,24	48,36
PG 50/50:SS 2(1.3)	30	90	20,64	36,05	66,22	39,25	57,75	59,91	17,90	31,54	71,85	64,27
PG 80/20:SS 2(1.3)	80	165	41,22	47,59	53,89	37,38	41,00	36,63	27,09	44,64	45,15	56,27
PG 100/0:SS 2(1.3)	170	295	27,73	29,73	28,97	11,59	15,19	20,70	19,51	19,83	25,78	25,00
PG 50/50:SS 1,5(1.4)	30	65	30,77	63,47	66,01	55,21	47,35	65,05	39,46	53,70	70,87	74,61
PG 80/20:SS 1,5(1.4)	85	190	55,66	69,26	69,03	44,81	70,19	71,54	52,17	75,60	82,16	79,75
PG 100/0:SS 1,5(1.4)	170	295	38,37	54,80	65,26	30,86	34,05	39,46	33,66	69,13	51,27	65,93
PG 50/50:SS 1,5(1.3)	25	60	30,17	50,28	55,28	34,16	39,05	50,12	29,79	53,67	68,10	60,98
PG 80/20:SS 1,5(1.3)	95	195	51,89	70,24	72,79	20,63	42,50	54,56	46,32	60,40	60,75	60,38
PG 100/0:SS 1,5(1.3)	160	290	17,39	43,83	53,95	18,60	30,55	40,53	20,72	34,57	39,58	20,62

Tableau A.2 : M V des mortiers géopolymères à l'état frais et à l'état durcis.

Type de mortier géopolymère MKT2/L	Mv F (kg/m ³)		Mv D (kg/m ³)	
	S/Pr=2/3	S/Pr=1/2	S/Pr=2/3	S/Pr=1/2
MG : 100/0: SS 1,5(1,4)	2212	2256	1995	2070
MG : 80/20: SS 1,5(1,4)	2267	2275	2066	2090
MG : 50/50: SS 1,5(1,4)	2277	2324	2068	2164

Tableau A.3 : Résultats des Rf des mortiers géopolymères étuvé à 100 °C, pendant 48h.

Type de mortier géopolymère MKT2/L	Rf (MPa)	
	S/Pr=2/3	S/Pr=1/2
MG : 100/0 : SS 1,5(1,4)	4,57	9,06
MG : 80/20: SS 1,5(1,4)	10,67	10,82
MG : 50/50: SS 1,5(1,4)	7,50	9,43

Tableau A.4 : Résultats des Rc des mortiers géopolymères étuvé à 100 °C, pendant 48h et après 180j à T° Ambiante de laboratoire 20°C des mortiers étuvés.

Type de mortier géopolymère MKT2/L	Rc (MPa) après 48h dans l'étuve à 100 °C		Rc (MPa) après 48h dans l'étuve à 100 °C + 180j à T° Ambiante de laboratoire 20°C	
	S/Pr=2/3	S/Pr=1/2	S/Pr=2/3	S/Pr=1/2
MG : 100/0 : SS 1,5(1,4)	8,68	21,33	8.98	19.37
MG : 80/20: SS 1,5(1,4)	39,57	61,07	36.35	62.41
MG : 50/50: SS 1,5(1,4)	32,23	57,68	28.12	55.87

Tableau A.5 : Résultats des Rc des mortiers géopolymères de cure normale T° Ambiante de laboratoire 20°C à 28j et après 180j.

Type de mortier géopolymère MKT2/L	Rc (MPa) à 28j cure normale T° Ambiante de laboratoire 20°C		Rc (MPa) à 108j cure normale T° Ambiante de laboratoire 20°C	
	S/Pr=2/3	S/Pr=1/2	S/Pr=2/3	S/Pr=1/2
MG : 100/0 : SS 1,5(1,4)	41,22	43.56	41.79	44.36
MG : 80/20: SS 1,5(1,4)	53.23	57.39	53.94	58,07
MG : 50/50: SS 1,5(1,4)	42.94	48.92	43.52	49,68

Tableau A.6 : Résultats d'essais d'absorption par immersion des mortiers géopolymères.

Type de mortier géopolymère MKT2/L	Coefficient d'absorption A (%)	
	S/Pr=2/3	S/Pr=1/2
MG : 100/0: SS 1,5(1,4)	10,12	8,88
MG : 80/20: SS 1,5(1,4)	8,81	6,51
MG : 50/50: SS 1,5(1,4)	8,60	5,50