

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT GENIE CIVIL



FILIERE : GENIE CIVIL
OPTION : MATERIAUX

N° :

**Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master académique**

Par : CHENOUF El-Yamine

Intitulé:

Les liants géopolymères: une synthèse bibliographique

Soutenu devant le jury composé de:

Pr. BELAGRAA Larbi	Université de M'sila	Président
Dr. CHIKOUCHE Mohamed Aziz	Université de M'sila	Examineur
Dr. SILINE Mohammed	Université de M'sila	Rapporteur
Dr. MEHSAS Boumediene	Université de M'sila	Co-Rapporteur

Année universitaire : 2021 /2022

Remerciements

Ce travail de recherche bibliographique a été effectué au sein de l'université Mohamed Boudiaf, de M'sila.

Je souhaite exprimer mes sincères remerciements à mes encadreurs, Dr. **Mohammed SILINE** et Dr. **Boumediene MEHSAS** pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail, leurs précieux conseils, leur patience et tous leurs efforts jusqu'à l'achèvement de ce travail.

Mes remerciements vont également à tous les enseignants de génie civil; qui m'ont formé, accompagné et enseigné tout au long de ces années.

Enfin, je remercie tous ceux qui ont contribué, directement ou indirectement, dans ce travail jusqu'à son achèvement.

Dédicaces

A mon cher père, que Dieu prolonge sa vie

A ma très chère mère

Aucune dédicace ne peut exprimer tout le respect et l'amour que j'ai pour toi Merci d'être toujours à mes côtés Participer avec votre amour sincère et votre soutien inconditionnel pour donner du goût et du sens à ma vie.

Merci pour votre soutien qui m'a aidé Tout au long de mon parcours universitaire,

À mes chers frères **Salah El-Din, Abdel-Razzaq et Abdel Nasser.**

Pour mes chères sœurs

Pour toute la famille

À mes chers amis

Pour tous les membres de la famille **CHENOUF** et **chatta**

A toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin, à la famille **Zakhenin, sdeeki, Jaalab et Boukhalt**

À mon professeur **Khoja Faiza** À mon professeur **Mohamed Abdel Ghani**, qui était le meilleur professeur et ami grâce à ses conseils et son conseil.

CHENOUF El Yamine.

SOMMAIRE:

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale 10

CHAPITRE 01 : Les géopolymères

Introduction 13

1. Définition.....13

2. Historique de la technologie des liants géopolymères 15

3. Processus de géopolymérisation16

4. Avantages et inconvénients des géopolymères par rapport au ciment Portland.....22

5. Les applications des géopolymères 22

6. Impact environnemental des géopolymères par rapport au ciment Portland.....25

Conclusion 27

CHAPITRE 02 : Formulation des géopolymères

Introduction 29

1. Composants de géopolymère 29

1.1. Les aluminosilicates 29

Le Métakaolin 31

Le Laitier..... 33

Les cendres volantes..... 36

La fumée de silice 38

Déchets de verre 38

Cendre de balle de riz 39

La boue rouge (Red Mud) 40

1.2. Les solutions alcalines..... 41

Hydroxyde de sodium (NaOH) 41

Silicate de sodium (Na₂SiO₃).....42

1.3. Les additions43

2. Le malaxage44

3. Modes et conditions de cure 45

4. Paramètres qui influent sur la géopolymérisation 47

4.1. Influence des ratios48

4.2. Effet du rapport Solution / Précurseur49

4.3. Effet de concentration et de molarité de l'activateur	49
4.4. Influence de la température et le temps de cure	50

CHAPITRE 03: Revue bibliographique sur les liants géopolymères

Introduction	52
1. Géopolymère à base de Métakaolin.....	53
2. Géopolymère à base de laitier	55
3. Géopolymère à base de cendres volantes	58
4. Les études sur les géopolymères en Algérie	61
Conclusion générale.....	64
Références bibliographiques	66

Liste des figures

Figure 1. Le géopolymère, une alternative au ciment Portland

Figure I.1. Terminologie des systèmes activés

Figure I.2. Le géopolymère

Figure I.3. Poutre préfabriquée à base de géopolymère

Figure I.4. Types de géopolymères

Figure I.5. Réaction de géopolymérisation

Figure I.6. Processus de géopolymérisation

Figure I.7. Etapes de géopolymérisation

Figure I.8. Premier immeuble en béton géopolymère à Lipetsk, Russie

Figure I.9. Parpaing de géopolymère.

Figure I.10. Utilisation de géopolymère dans des travaux dans un port en Australie

Figure I.11. La demande en énergie pour la production de chaque matériau utilisé dans la construction de 1 m² de plancher brut

Figure I.12. Taux d'émission en CO₂ dû à la fabrication de chaque matériau utilisé dans la construction de 1 m² de plancher brut

Figure I.13. Comparaison entre: matériau alcali-activé, zéolite et géopolymère

Figure II.1. Catégories des matériaux solides utilisés comme précurseurs pour l'élaboration des géopolymères.

Figure II.2. Catégories des matériaux solides utilisés comme précurseurs pour l'élaboration des géopolymères

Figure II.3. Diagramme ternaire de CaO, SiO₂ et Al₂O₃ des les matériaux cimentaires

Figure II.4. Exemple de cycle thermique de calcination d'un kaolin.

Figure II.5. Effets de la calcination d'un kaolin (ATG et ATD).

Figure II.6. Images MEB du métakaolin

Figure II.7. Images MEB du laitier granulé avec son EDX

Figure II.8. Schéma représentatif de l'élaboration du laitier

Figure II.9. Spectre de DRX d'un laitier : a). Cristallisé b). Granulé

Figure II.10. Quelques images des cendres volantes.

Figure II.11. Cendres de belle de riz (RHA)

Figure II.12. Quelques images de balles de riz (RHA)

Figure II.13. La boue rouge (Red mud).

Figure II.14. NaOH sous différentes formes.

Figure II.15. Silicate de sodium sous différentes formes.

Figure II.16. Ajustement du rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (RM) de la solution de silicate de sodium en ajoutant de NaOH solide.

Figure II.17. Protocole de malaxage selon la norme EN 196-1.

Figure II.18. Protocole de malaxage d'une pâte géopolymère selon la norme ASTM C1738.

Figure II.19. L'influence de la température de la cure et du temps sur la résistance à la compression d'un géopolymère à base de cendres volantes.

Figure II.20. Confection et durcissement à l'étuve des géopolymères.

Figure II.21. Paramètres qui influent sur la géopolymérisation.

Figure II.22. Effet de mode de durcissement sur la résistance mécanique des géopolymères à base de MK.

Figure III.1. Distribution des matériaux (cendres volantes, laitier et MK) utilisés comme précurseur dans des études récentes sur les géopolymère

Figure III.2. Images du MEB des pâtes géopolymères contenant différents % de MK

Figure III.3. Effet du laitier sur le temps de prise

Figure III.4. Effet du laitier sur la résistance à la compression

Figure III.5. Effet du laitier sur la maniabilité du géopolymère

Figure III.6. Effet des % de laitier (GBFS), de cendres volantes (FA), de cendres d'huile de palme (POFA) et de la solution alcaline (NH: Hydroxyde de sodium, NS: silicate de sodium, NHNS: mélange de NH et NS) sur les temps de prise des mortiers géopolymères.

Figure III.7. Effet de l'exposition pendant 9 mois à différents milieux agressifs sur les bétons géopolymères et les bétons de ciment.

Figure III.8. Effet de % de Na sur la perméabilité des géopolymères.

Figure III.9. Effet de % de laitier sur la résistance des géopolymères.

Liste des tableaux

Tableau II.1. Quelques exemples de métakaolin.

Tableau II.2. Quelques exemples de composition chimique (en %) de laitier granulé.

Tableau II.3. Quelques indices pour mesurer la réactivité du laitier

Tableau II.4. Influence du type de cure sur la résistance de quelques géopolymères.

Tableau III.1. Quelques compositions chimiques des cendres volantes.

Introduction générale

Introduction générale

Actuellement, le béton est l'un des matériaux les plus consommés par l'homme à travers le monde. Cependant, l'industrie de ce matériau est confrontée à plusieurs problématiques environnementales comme énergétiques.

Malgré que le ciment soit un produit naturel, constitué initialement de calcaire et d'argile, sa production consomme beaucoup d'énergie et génère de nombreux impacts environnementaux, notamment : la consommation importante de ressources naturelles, le rejet de poussières et de certains polluants et l'émission importante de gaz à effets de serre [SIL 16]. D'un point de vue environnemental et écologique, l'emploi du ciment traditionnel (ciment Portland) comme liant dans la formulation du béton s'avère très discutable et pose beaucoup de problèmes. Il est bien connu que la fabrication du ciment, en particulier le clinker qui présente plus de 95% en masse des ciments CEM I, génère un dégagement significatif de CO₂ dans l'atmosphère. A titre d'exemple, certaines recherches estiment que la production d'une tonne de clinker libère presque 500 kg de CO₂ suite à la décomposition du calcaire, composant majoritaire du clinker. A cela s'ajoute une quantité importante du gaz à effet de serre causée par la combustion des énergies fossiles nécessaires pour la cuisson du clinker à environ 1450 °C. L'énergie consommée à l'occasion de la cuisson du clinker plus l'énergie consommée par la fabrication du béton et sa mise en œuvre d'une manière générale reflète son inconvénient comme grand consommateur d'énergie.

Pour pallier ces problématiques, une des solutions envisageables est l'emploi d'autres liants à la place du ciment comme les **géopolymères**. Ces matériaux sont le plus souvent synthétisés par réaction d'une poudre aluminosilicate (qui contient principalement de la silice et de l'alumine) avec une solution alcaline. Les géopolymères ont été inventés pour la première fois dans les années 1970, leur développement et leur utilisation à travers le monde, varient d'un pays à l'autre. L'évolution des connaissances sur les géopolymères montre que ces matériaux peuvent présenter une alternative, très efficace et pertinente, aux ciments pour la fabrication des bétons (Figure 1). Durant ces dernières trois décennies, beaucoup de recherches ont été publiées sur les géopolymères, ce domaine de recherche semble très attirant pour les grands centres de recherches à travers la planète.

Le présent travail vise à présenter une synthèse bibliographique sur ce matériau nouveau, en particulier en Algérie. A travers cette recherche bibliographique, nous avons essayé de regrouper le maximum d'informations relatives aux géopolymères pour les présenter à nos futurs étudiants.

Le travail de ce mémoire est regroupé en trois chapitres, dont le contenu a été tiré des articles

Introduction générale

publiés dans de journaux de haute qualité et des thèses doctorales conduites dans des grandes universités. Le premier chapitre a été consacré à la présentation de ce matériau "nouveau", son invention, un peu d'histoire, sa formulation ainsi que le processus de géopolymérisation ont été explicitement discutés.

Dans le deuxième chapitre nous avons présenté en détail les différents composants d'un géopolymère. Les différents critères que doit satisfaire le précurseur et l'activateur ont été également cités. De plus les paramètres influant sur les performances d'un géopolymère tels que le mode de cure et la température de cure ont été discutés. En fin et dans le dernier chapitre, nous avons présenté les principaux résultats de quelques recherches menées sur les géopolymères à travers le monde et particulièrement en Algérie.

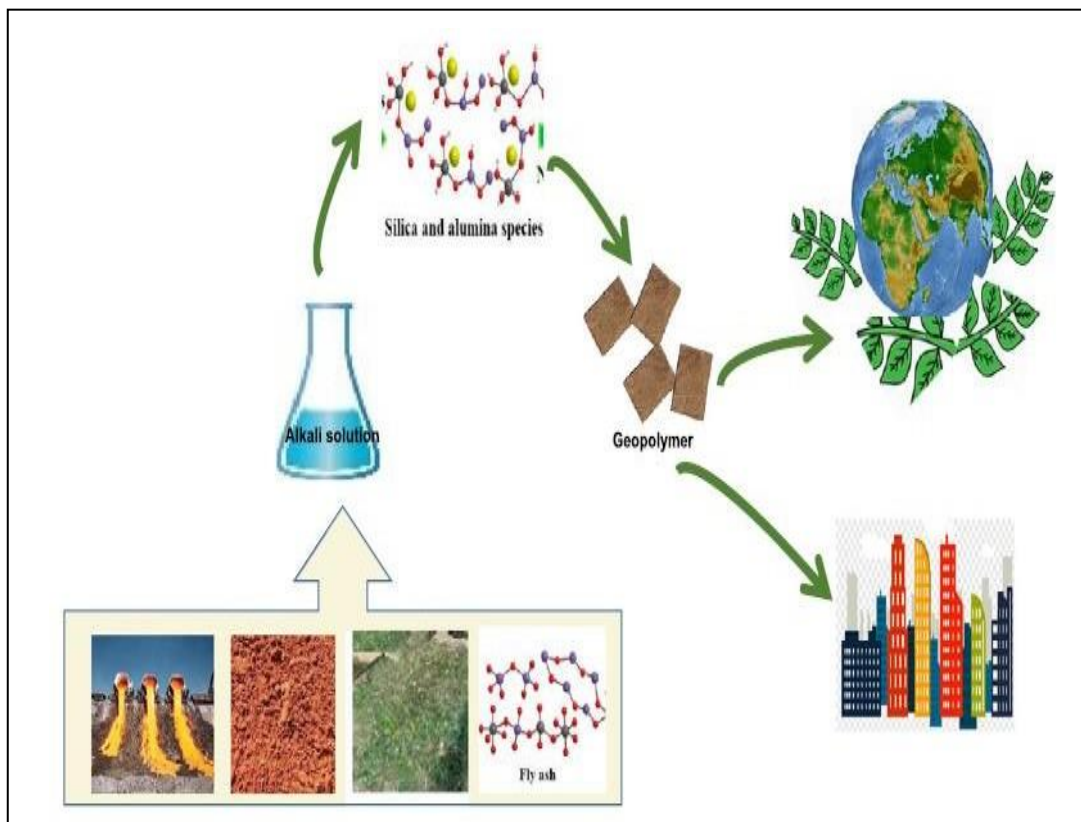


Figure I. Le géopolymère, une alternative au ciment Portland [SHE 20].

Chapitre 01: Les géopolymères

Introduction:

La forte consommation mondiale des matériaux de construction et son impact environnemental désastreux a poussé les chercheurs, les industriels et tous les acteurs de la construction, à reconsidérer certaines des pratiques adoptées pour le choix des matériaux. À ce titre, le ciment Portland est considéré comme étant responsable d'au moins 5% des émissions mondiales de dioxyde de carbone. Ce gaz est, sans doute, responsable en grande partie de la destruction de la couche d'ozone, conséquence directe du réchauffement climatique. Pour cette raison et dans le but de participer au concept du développement durable et de la protection de l'environnement, qui sont aujourd'hui un enjeu majeur et doivent être adoptés dans tous les secteurs d'activité, plusieurs alternatives s'avèrent possibles, efficaces et très répandues dans beaucoup de pays, à savoir: le recyclage des déchets, l'utilisation d'additifs en quantités plus importantes (substitution partielle du ciment) ou encore, la substitution complète du ciment [CHE 16]. Il est à souligner que l'activation alcaline des aluminosilicates, tel que le laitier [WIN 15, SIL 22], ainsi que les géopolymères, constituent des alternatives possibles de remplacement total du ciment Portland afin de répondre à ces enjeux environnementaux. Pour cette raison et depuis leur invention dans les années 40 pour les premiers et les années 70 pour les seconds, les recherches autour de ces matériaux s'accroissent de façon soutenue, conduisant ainsi à une meilleure maîtrise et connaissance de leurs performances et utilisations. On peut facilement constater, à partir de ce qui a été publié en termes de thèses, d'articles et de brevets, que ces matériaux peuvent présenter un marché prometteur pour les années à venir.

1. Définition :

L'activation alcaline a été découverte en 1940 par Purdon, suite à ses études sur l'effet de l'incorporation de l'hydroxyde de sodium (NaOH) sur une gamme de minéraux silico-alumineux comme le laitier des hauts fourneaux. Le mélange laitier-NaOH a conduit à un matériau ayant une résistance à la compression de 27 MPa à 1 jour et de 72 MPa après 5 ans. Le durcissement du laitier est régi par la dissolution de la silice et de l'alumine et par la précipitation de silicate de calcium hydraté (C-S-H) ou d'aluminates hydratés [PAS 14].

Cependant, la notion de géopolymère a été introduite pour la première fois par l'ingénieur français J. Davidovits. Ce matériau inorganique est élaboré sur la base d'une réaction chimique entre une poudre d'aluminosilicates (matériau composé majoritairement de SiO_2 et Al_2O_3) et une solution alcaline à température ambiante [MEH 22]. Contrairement aux zéolites

qui sont des aluminosilicates cristallins, on parle ici des aluminosilicates amorphes [FAR 18]. Les géopolymères ont été développés principalement comme des matériaux résistants au feu, alternatifs aux polymères thermodurcissables [KAD 19]. En fonction de la teneur en calcium et en aluminium, il est possible de faire la différence entre ces matériaux comme l'indique la Figure I.1, établie par J. S. J. Van Deventer et al, et rapportée par Pascal [PAS 14]. Par exemple, les géopolymères peuvent être considérés comme étant des matériaux alcali-activés

« Alkali activated materials » ayant une très faible teneur en calcium, comme l'indique [POU 16]. Les géopolymères ont été utilisés par la suite dans le domaine de la construction du fait qu'il a été montré, à travers plusieurs études, qu'il est possible de développer des géopolymères de haute performance par l'activation alcaline de certains déchets comme les cendres volantes, la fumée de silice et les laitiers des hauts fourneaux.

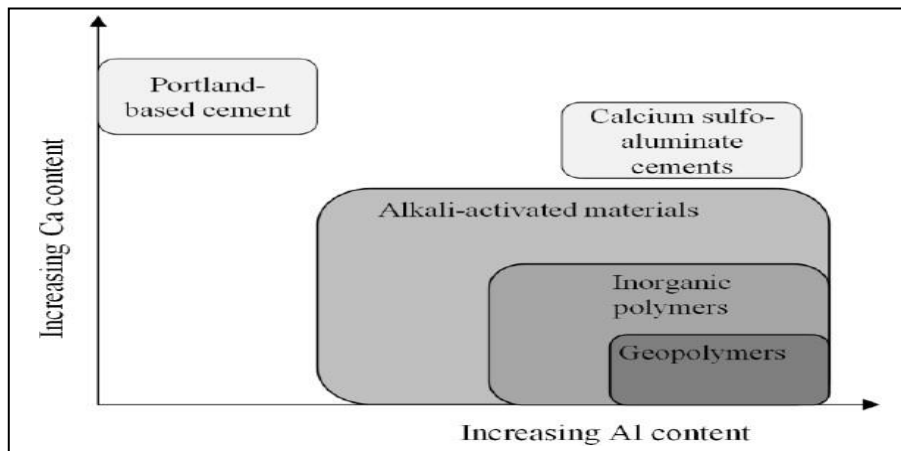


Figure I.1. Terminologie des systèmes activés [PAS 14].

Selon la définition la plus simple, un géopolymère est obtenu par l'activation d'une matière première aluminosilicate, dénommée précurseur, par une solution alcaline comme les solutions de silicate de sodium ou de potassium (Fig. I.2). Suivant le précurseur utilisé, on distingue les géopolymères dont le précurseur est constitué d'un seul matériau et ceux élaborés à partir d'un mélange de deux ou plusieurs matériaux.

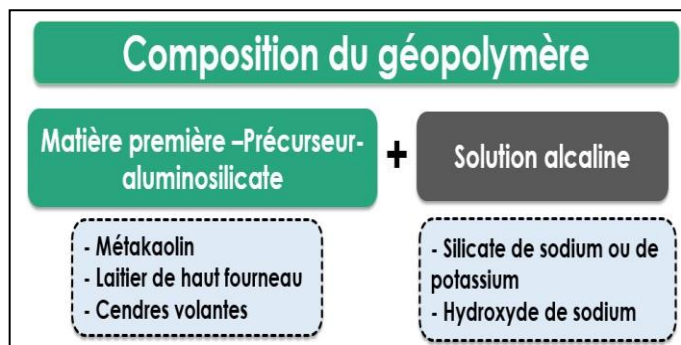


Figure I.2. Le géopolymère.

2. Historique de la technologie des liants géopolymères :

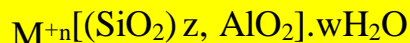
Il se peut que les géopolymères soient une technologie très ancienne qui a été de nouveau redécouverte [CHE 16]. La notion du géopolymère a été introduite pour la première fois en 1979 par le chimiste Français Joseph Davidovits, qui était responsable d'un laboratoire de recherche de textile en France. Le jeune chimiste a été confronté dans ses activités au danger d'inflammabilité lié au port des blouses et des bas en nylon ce qui a présenté une motivation pour voir s'il est possible d'installer sur le marché, des matériaux ininflammables. D'un point de vue chimique, il était connu que cela est possible grâce à l'introduction de phosphines au sein du matériau. Mais les phosphines n'étaient pas convenables du fait qu'ils étaient des produits toxiques. Pour pallier ce danger, Davidovits a décidé d'entamer des recherches portant sur l'invention d'une matière plastique qui ne brûle pas et qui ne fasse pas appel à des produits carbonés. La solution était d'utiliser des éléments minéraux, telle que la silice, mais à basse température. Davidovits a découvert qu'il existe des réactions minérales tout à fait similaires à certaines réactions connues dans le domaine des polymères [MER 20]. Les géopolymères ont constitué une alternative aux polymères organiques classiques, du fait de leur meilleure résistance au feu, ce qui a permis d'éviter les dangers associés aux incendies et aux fumées toxiques. Rappelons ici que les polymères sont la réciproque des géopolymères. La polymérisation aboutit généralement à du plastique, par contre, dans le domaine des géopolymères, on fabrique des pierres avec utilisation des matières minérales comme la silice ou l'alumine [BRA 20]. Dans le domaine du génie civil, les géopolymères ont rapidement suscité l'intérêt en tant que liants alternatifs au ciment Portland. Les travaux de Wastiels et al, ont démontré la possibilité d'obtenir des liants performants à partir de l'activation alcaline des cendres volantes, ce qui a intensifié remarquablement les avantages économiques et écologiques des géopolymères [CHE 16]. Davidovits a inventé en 1988, une nouvelle gamme de liant qu'il appelait *ciment géopolymère*. Les premiers géopolymères ont été élaborés à partir d'un mélange de kaolin, de quartz et d'hydroxyde de sodium ou de potassium sous une température de 105 °C. Les essais ont abouti à des matériaux solides ayant de bonnes résistances mécaniques, cependant cette résistance a été remarquablement améliorée quand le kaolin a été converti en métakaolin après calcination à 650-750 °C [MER 20]. Pendant une longue période, les recherches sur les géopolymères ont progressé lentement. Ce n'est qu'au début des années 90 que les premiers travaux fondateurs sur les géopolymères au métakaolin ont été publiés, ce qui a mieux éclairci la chimie des géopolymères et de leurs processus réactionnels [CHE 16]. Aujourd'hui, le nombre de publications et de thèses conduites sur les géopolymères témoigne sur la maîtrise de cette technologie (Fig. I.3).



Figure I.3. Poutre préfabriquée à base de géopolymère [RIF 20].

3. Processus de géopolymérisation :

D'un point de vue chimique, un géopolymère a généralement la formule moléculaire suivante [MEH 22]:



Où :

z : rapport molaire Si/Al.

M^+ : remplace l'alcalin K^+ ou Na^+ .

n : le degré de polymérisation.

w : la quantité d'eau dans le matériau.

Davidovits a établi une nomenclature pour décrire la structure amorphe des géopolymères. Selon lui; le réseau tridimensionnel "3D" du géopolymère se présente comme étant un assemblage de tétraèdres SiO_4 et MA_2O_4 alternativement liés entre eux par des atomes d'oxygène (M^+ est un cation monovalent du type Na^+ ou K^+). La nomenclature utilise trois types d'oligomères appelés *polysialates*, dont les représentations linéaires sont données par la Figure I.4 [FAV 13]. Le terme *sialate* désigne une abréviation de silico-oxo-aluminate et décrit le réseau du géopolymère. Les géopolymères sont donc un assemblage d'oligomères, la différenciation entre leurs différents types se fait selon la valeur du rapport molaire ($z = Si/Al$); la Figure I.4 présente quelques exemples de géopolymères [RIF 20, MEH 22]:

Si/Al = 1 nommé Poly (sialate) (PS)

Si/Al = 2 nommé Poly (sialate-Siloxo) (PSS) Si/Al

= 3 nommé Poly (sialate-disiloxo) (PSDS)

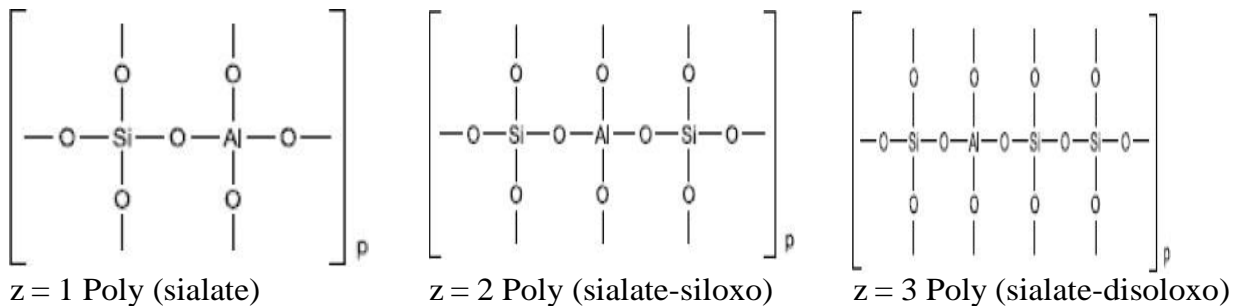
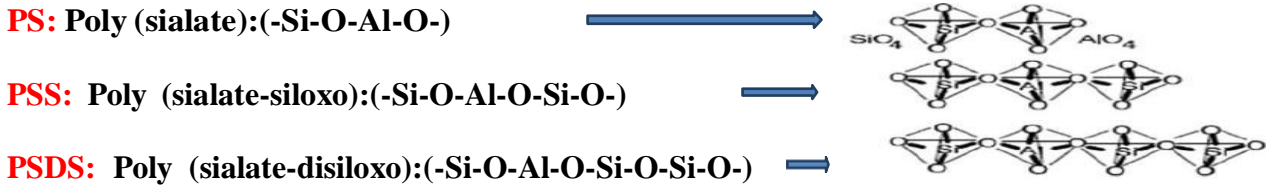


Figure I.4. Types de géopolymères [FAV 13, RIF 20]

Le processus de formation d'un géopolymère s'appelle géopolymérisation; c'est une réaction exothermique qu'on peut la représenter par les équations suivantes:

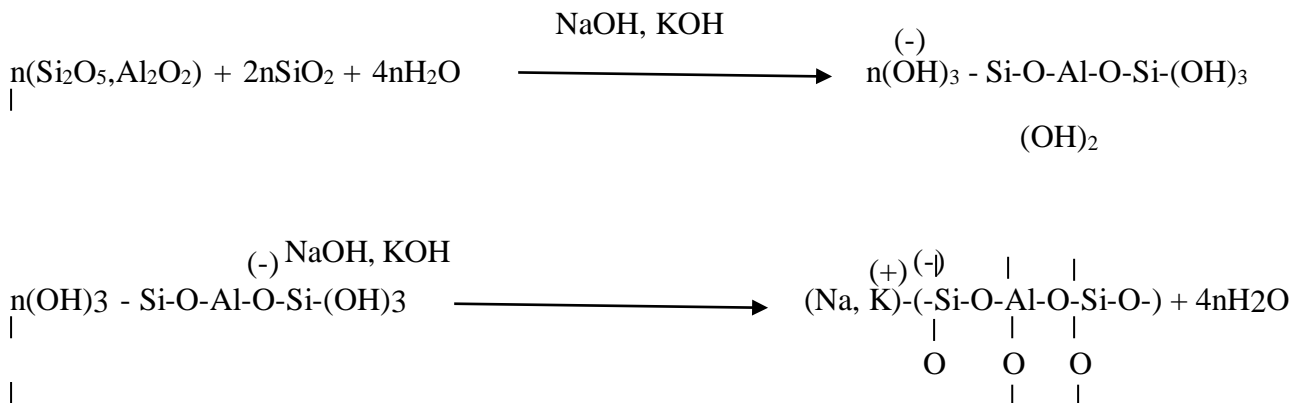


Figure I.5. Réaction de géopolymérisation [RIF 20]

Le mécanisme exacte de la géopolymérisation n'est pas tout à fait éclairci jusqu'à présent, du fait de la rapidité de la réaction ce qui a rendu difficile de la détecter parfaitement au moyen des analyses conventionnelles [MEH 22]. Les réactions de géopolymérisation passent par plusieurs étapes, comme le rapporte certains auteurs [RIF 20, MER 20, MEH 22b]. L'ajout d'une solution alcaline à la poudre d'aluminosilicate facilite la destruction des liaisons existantes entre les atomes formant la poudre d'aluminosilicate, ce qui résulte des monomères de silice et d'aluminium. Ce processus se poursuit jusqu'à l'apparition de petites molécules formées par la combinaison de plusieurs monomères et qui sont appelées oligomères

d'aluminosilicate. La précipitation des oligomères se densifie en produisant un gel, qui après durcissement se transforme en géopolymère (Fig. I.6).

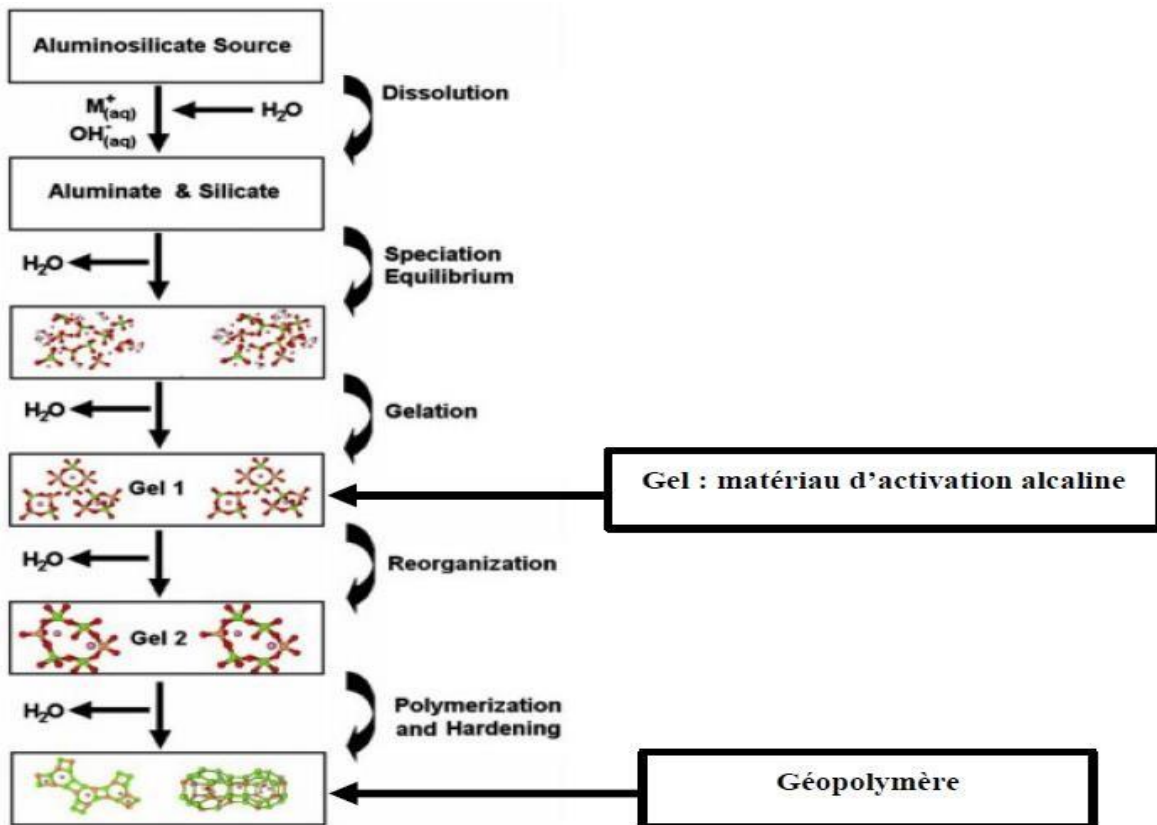
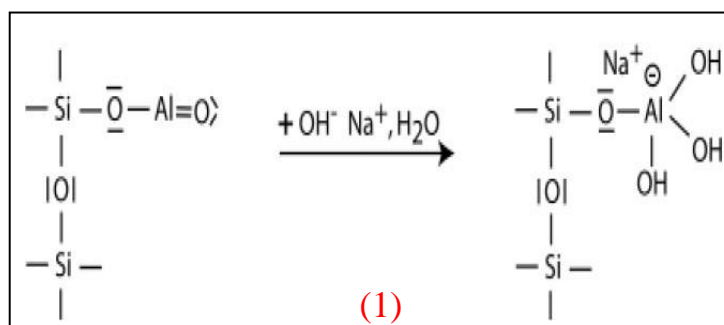


Figure I.6. Processus de géopolymérisation [RIF 20]

Une autre présentation du mécanisme chimique de géopolymérisation a été rapportée par N. Fardjaoui [FAR 18], dans laquelle l'opération se déroule en **7 étapes** distinctes:

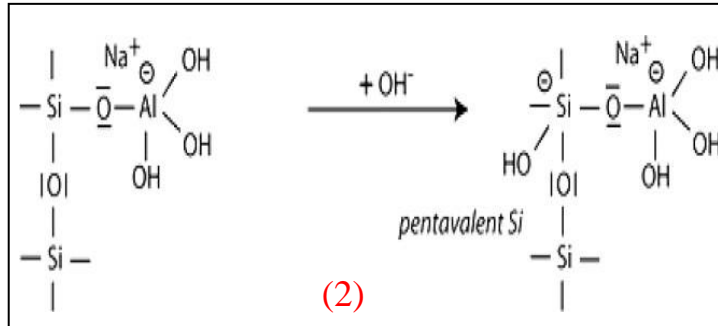
Étape 1:

Dans laquelle se fait l'alcalinisation et formation d'Al tétravalent dans le groupement sialate latéral $-Si-O-Al(OH)_3-Na^+$ comme le représente la **Figure I.7 (1)**:



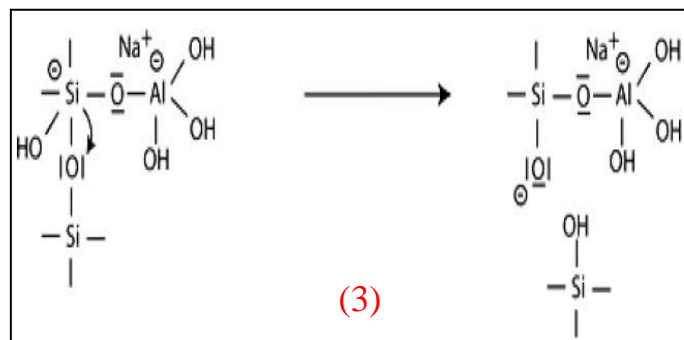
Étape 2:

Dans cette étape, la dissolution alcaline démarre avec l'ajout d'un groupement OH⁻ basique sur l'atome de silice qui est alors capable d'étendre sa sphère de valence vers un état penta covalent.



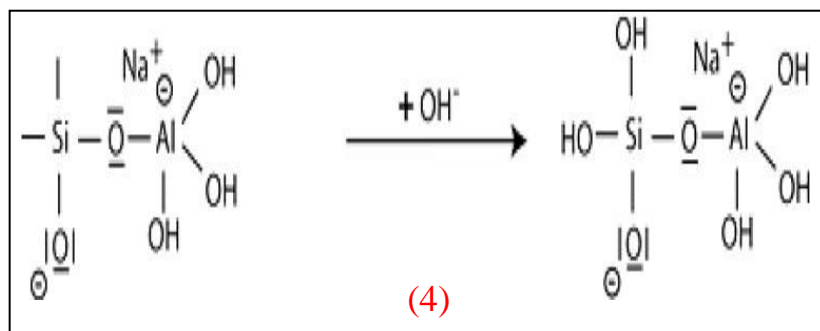
Étape 3:

Le clivage de l'oxygène appartenant au groupe siloxane Si-O-Si ainsi que le transfert d'électrons du Si à l'O, la formation d'un silanol intermédiaire Si-OH et du Si-O⁻ sont les principaux signes de l'avancement de la réaction de géopolymérisation.



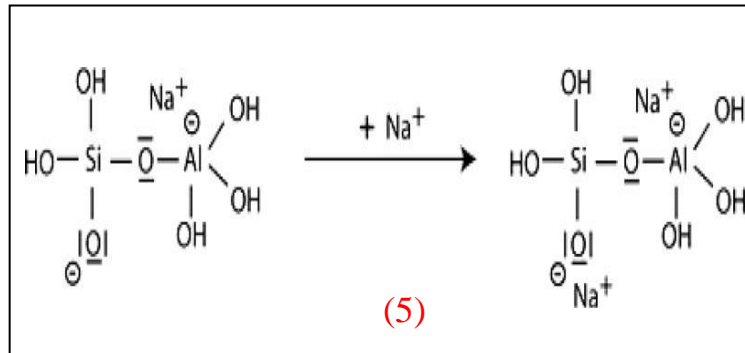
Étape 4:

L'avancement de la réaction de géopolymérisation continu avec l'isolement de la molécule d'ortho-sialate.



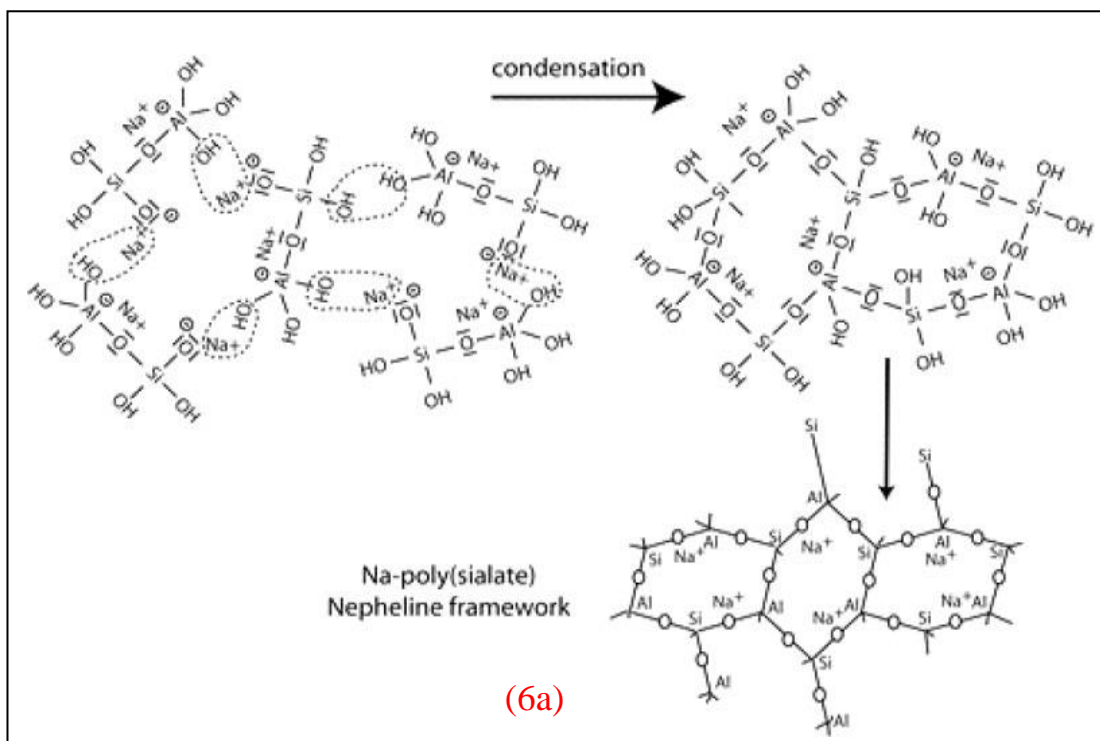
Étape 5:

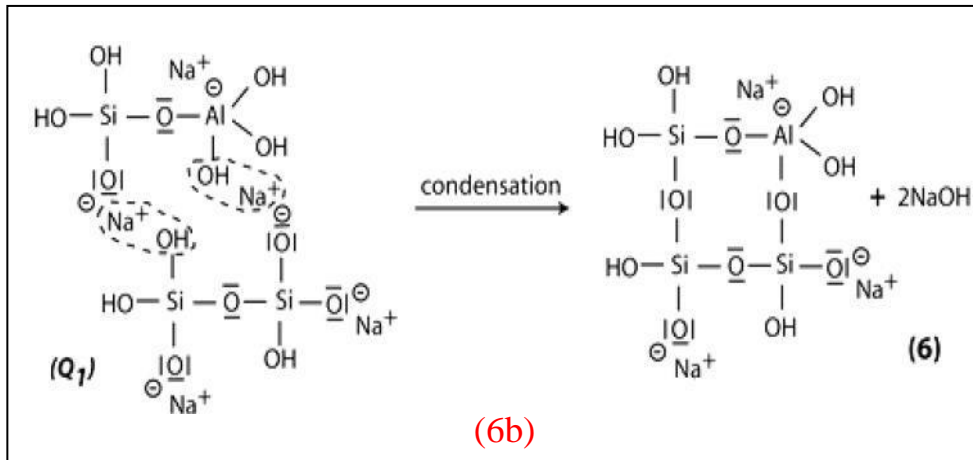
On enregistre dans cette étape la réaction du siloxo Si-O⁻ basique avec le cation sodium Na⁺ et formation de la liaison terminale Si-O-Na.



Étape 6:

Dans cette étape, composée de 2 parties selon [FAR 18], commence la condensation entre les molécules d'ortho-sialate, les groupes réactifs Si-ONa et hydroxyle d'aluminium OH-Al, avec la production de NaOH qui se libère et réagit à nouveau, la création de la structure cyclo-tri- sialate. On aura une polycondensation en réseau de type néphéline Na-poly(sialate) (6a). D'autre part et en présence de silicate, on obtient une condensation entre les molécules de di- siloxonate Q1 et d'ortho-sialate, les groupes réactifs Si-ONa, Si-OH et hydroxyle aluminium OH-Al-, création d'une structure cyclique d'ortho-sialate-disiloxo, par où l'alcali NaOH est libéré et réagit une nouvelle fois (6b).





Étape 7:

C'est la fin de la géopolymérisation, elle se caractérise par une polycondensation en réseau de type albite Na-poly(sialate-disiloxo) avec sa structure feldspath caractéristique de la chaîne macromoléculaire en forme de vilebrequin.

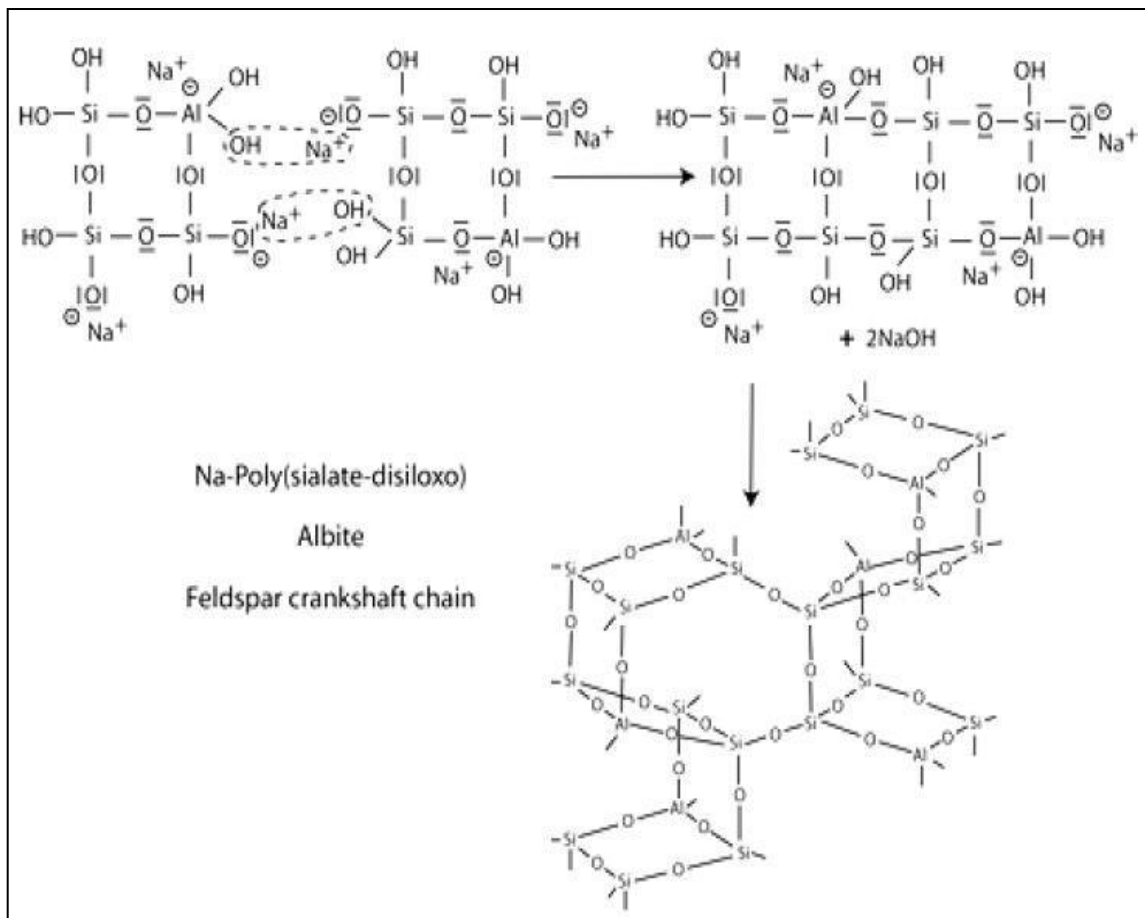


Figure I.7. Etapes de géopolymérisation [FAR 18]

4. Avantages et inconvénients des géopolymères par rapport au ciment Portland:

Vu le faible impact environnemental des précurseurs aluminosilicates, que ce soit des argiles naturelles ou traitées, des déchets ou de sous-produits, les géopolymères promettent un avantage écologique élevé par rapport au ciment Portland ordinaire. De plus, de nombreux avantages techniques ont été couramment rapportés, bien que ces avantages soient proportionnels aux géopolymères synthétisés et varient d'un auteur à l'autre. Il a été rapporté que les matériaux à base de géopolymères présentaient une plus grande maniabilité [HAD 19], une prise plus rapide et un module d'élasticité inférieur [XIE 19], une meilleure résistance à la compression, comme à la traction et à la flexion [OLI 12], une porosité à l'eau plus basse et un module d'élasticité dynamique inférieur [HAS 19], une réduction de la perméabilité aux ions de chlorure [XIA 21], une meilleure résistance au feu [JIA 20] et au gel [PIL 19], une réduction significative dans le retrait de séchage, la dilatation et l'absorption d'eau [OLI 12], en générale, meilleures propriétés de durabilité [ALB 17], une résistance plus élevée en milieu acide [BAK 03], meilleure résistance aux carbonatation [ZHI 03], des couches de gel plus denses et une perméabilité à l'eau plus faible [CHE 21], une zone de transition inter-faciale (ITZ) plus forte [SAR 13] et une conductivité thermique plus faible [LAH 19] par rapport aux mortiers et bétons de ciment.

Il est à noter que malgré ces atouts, l'utilisation des géopolymères dans le domaine du génie civil n'a pas eu l'essor industriel qu'elle mérite, probablement à cause de certains inconvénients qui sont :

- Le principal inconvénient technique des géopolymères réside dans la difficulté de mettre en place une méthode de formulation qui peut satisfaire tous les besoins techniques et être applicable quelques soient les composants du géopolymère [MEH 22b].
- A cela s'ajoute, les méthodes de test et de contrôle qui ne sont pas normalisées jusqu'aujourd'hui, où l'utilisation des normes relatives aux matériaux cimentaires demeure l'unique solution [MEH 22].
- Aussi, le géopolymère exhibe souvent un retrait qui est remarquablement supérieur à celui qu'on peut enregistrer pour les mortiers et les bétons à base de ciment Portland. Cette situation est beaucoup plus grave lorsque le géopolymère est formulé à base du laitier, comme l'avait constaté [MAS 18].

5. Les applications des géopolymères :

Du fait des propriétés physiques, chimiques et mécaniques des géopolymères, des progrès technologiques importants ont été réalisés dans le but de développer leurs domaines

d'application tels que: automobile, aérospatiale, métallurgie, arts et décoration, médecine, fonderie non-ferreuse, plastiques, gestion des déchets, restauration des monuments, etc., [FAR 18]. Dans le domaine du génie civil, Le béton géopolymère est une technologie innovante qui se présente comme une alternative potentielle aux bétons traditionnels. Ces matériaux sont déjà connus depuis pas mal de temps, mais leur utilisation n'est pas toute à fait généralisée. Ceci est probablement à cause de la grande variété des matériaux qui peuvent être utilisés pour la formulation des géopolymères ce qui n'a pas permis d'unifier une composition pour tous les géopolymères. De plus, malgré que les matériaux géopolymères (pâtes, mortiers et bétons) ressemblent aux matériaux cimentaires classiques, les méthodes de caractérisation de résistance, de durabilité, de comportement thermique, etc., ne sont pas toujours applicables; car les techniques existantes sont conçues exclusivement pour le ciment Portland, ce qui met en cause les résultats obtenus pour les géopolymères. Toutefois, les experts dans le domaine des matériaux de construction dans plusieurs pays développés travaillent actuellement sur la normalisation et l'encouragement de l'utilisation des géopolymères à une plus grande échelle [PAS 14]. Malgré cela, on peut constater aujourd'hui que les géopolymères sont utilisés dans plusieurs travaux de construction (Figs. I.8 et I.9); ce qui est certainement dû aux avantages environnementaux et performances techniques que peut garantir ces matériaux par rapport au ciment Portland. L'utilisation des géopolymères est plus avancée dans les éléments préfabriqués à cause de la facilité de manipulation des matériaux exploités et la nécessité de prévoir un durcissement contrôlé à température relativement élevée. L'Australie est un pays leader dans l'utilisation de géopolymères.

L'utilisation des géopolymères se manifeste sous trois formes selon le type de l'application. Pour chaque forme, il existe une ou plusieurs applications concrètes à travers le monde :

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

Exemple: En 2010, deux poutres précontraintes d'un béton géopolymère de 50 MPa ont été préfabriquées dans l'usine de Wagners à Brisbane en Australie [MEH 22].



Figure I.8. Premier immeuble en béton géopolymère à Lipetsk, Russie [FAR 18]

- ❖ La production des éléments de maçonnerie (bloc, pavés, corps creux...).

Exemple: En 2015, une équipe de recherche à l'université de Toulouse a réalisé des parpaings en géopolymère pouvant remplacer les parpaings traditionnels de ciment Portland [MEH 22].



Figure I.9. Parpaing de géopolymère.

- ❖ La réalisation des routes et des canalisations en travaux publics.

Exemple: Figure I.10.



Figure I.10. Utilisation de géopolymère dans des travaux dans un port en Australie [PAS 14]

6. Impact environnemental des géopolymères par rapport au ciment Portland :

Avant de présenter les avantages écologiques et environnementaux qu'offre l'utilisation des géopolymères au lieu des ciments Portlands, il sera très judicieux de faire une petite comparaison entre les deux liants.

Avant tout et en terme de matières premières, les géopolymères s'obtiennent à partir des aluminosilicates qui sont surtout amorphes et ayant une grande (et rapide) capacité de dissolution dans les milieux alcalins (basiques), comme le Métakaolin, les cendres volantes, les pouzzolanes naturelles, etc. Alors que la fabrication du ciment est basée principalement sur la présence de la calcite (CaO) qui est l'oxyde principal qui entre dans la formation de tous les minéraux du ciment: C_2S , C_3S , C_3A et C_4AF [MER 20].

D'un point de vue énergétique, l'élaboration des géopolymères peut se faire parfois sans aucun traitement (durcissement à température ambiante). C'est plutôt la préparation de quelques matières premières qui entrent dans la fabrication d'un géopolymère, comme les argiles calcinées, qui consomme de l'énergie suite au traitement thermique (calcination à des températures entre 600 et 900 °C) nécessaire pour transformer ces argiles d'un état cristallin à l'état amorphe indispensable pour le processus de géopolymérisation. Néanmoins, cette consommation reste beaucoup plus basse que celle connue pour la clinkerisation dans l'industrie cimentaire, où la température de cuisson atteint les 1450 °C. La production d'une tonne de ciment Portland consomme environ 4700 MJ, alors que 1 tonne de géopolymère ne nécessite que 2715 MJ dans le cas de calcination d'argiles et 1965MJ si le géopolymère est à base de laitier de haut fourneau [MEH 22].

D'une façon générale, la production d'une tonne de ciment est directement responsable de l'émission d'une importante quantité de CO₂ [SIL 14]. Il est bien connu que c'est la clinkerisation qui est l'étape la plus polluante. Des études récentes ont montré que l'industrie cimentaire classée en 3^{ème} position en termes de demande d'énergie (Figure I.11), tandis qu'elle occupe le 1^{er} rang en termes de pollution et émission de CO₂ (Figure I.12) [RIF 20]. D'autre part, le ciment géopolymère est dénommé *ciment vert* selon certains auteurs [MEH 22].

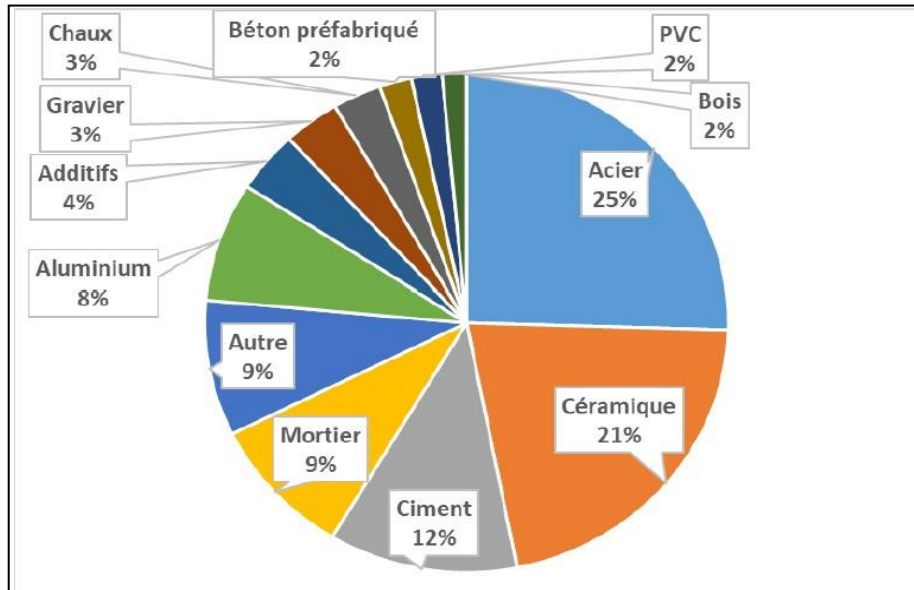


Figure I.11. La demande en énergie pour la production de chaque matériau utilisé dans la construction de 1 m² de plancher brut [RIF 20].

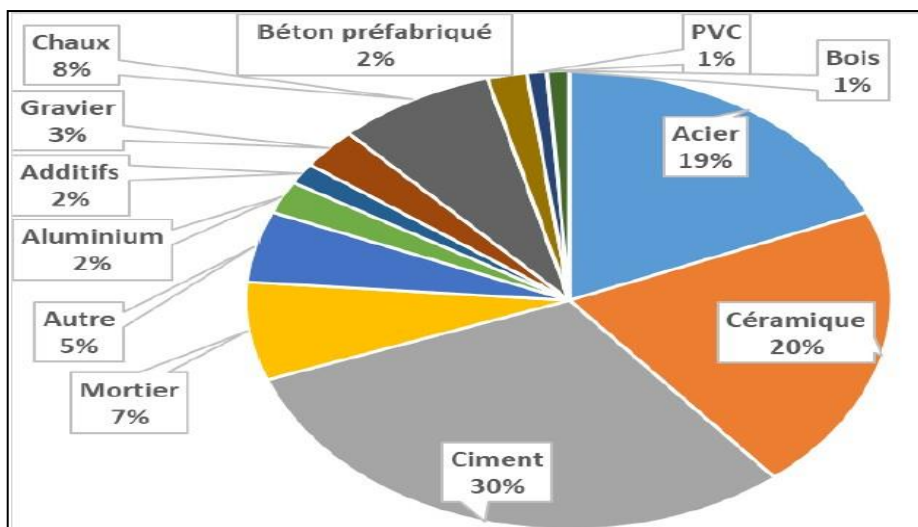


Figure I.12. Taux d'émission en CO₂ dû à la fabrication de chaque matériau utilisé dans la construction de 1 m² de plancher brut [RIF 20].

Conclusion:

Des matériaux innovants comme les géopolymères et les matériaux alcali-activés, (Fig. I.13), peuvent remplacer les ciments portland, ce qui renferme plusieurs avantages. Bien que ces matériaux soient pratiquement très peu industrialisés et commercialisés, ils suscitent l'intérêt de beaucoup de chercheurs à travers le monde. La différence entre un géopolymère et un matériau alcali-activé est principalement basée sur le taux de calcium dans le mélange et le rôle qu'il joue ce calcium. On parle souvent d'un matériau alcali-activé lorsque le rapport $Ca/(Si+Al) \geq 1$. Une autre différence chimique permet de distinguer les géopolymères des matériaux alcali-activés comme ceux à base de laitier. Les laitiers alcali-activés sont principalement composés d'un gel de silicate de calcium hydraté (C-S-H) avec des atomes Si en chaîne **1D** avec des substitutions des Si par des Al et une intégration du Mg avec le Ca. Cependant, un géopolymère, qui a le caractère d'un gel amorphe, est un réseau **3D** d'aluminosilicate alcalin [CHE 16].

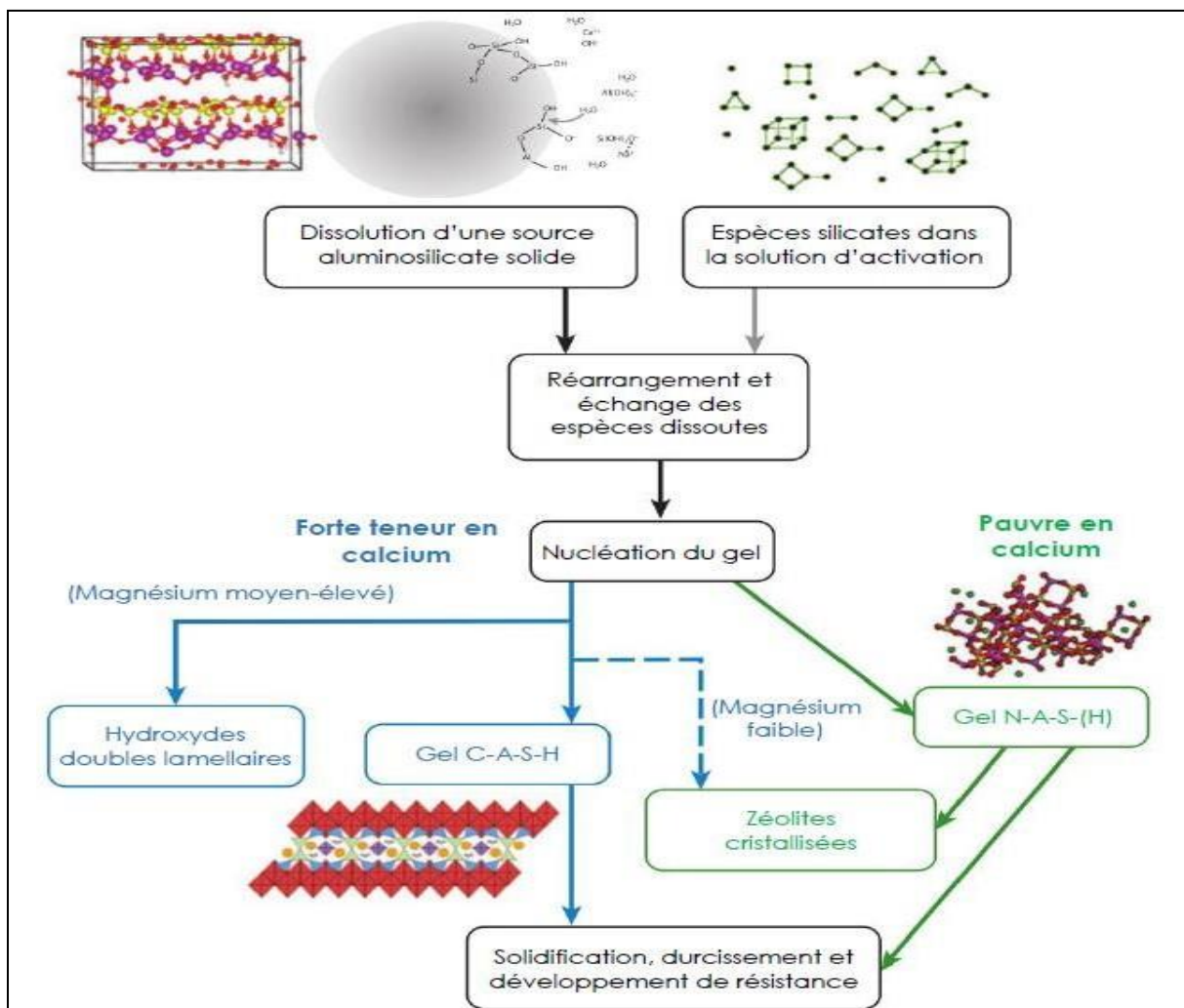


Figure I.13. Comparaison entre: matériau alcali-activé, zéolite et géopolymère [CHE 16].

Chapitre 02 : Formulation des géopolymères

Introduction :

Les géopolymères appartiennent à la famille des matériaux alcali activés, qui contrairement au ciment nécessitent un alcali pour pouvoir réagir et se durcir. La synthèse d'un géopolymère nécessite l'utilisation de deux constituants fondamentaux, à savoir le précurseur (source d'aluminosilicate) et la solution alcaline d'activation. La qualité du géopolymère et ses performances dépendent fortement sur sa formulation et la méthode de sa préparation. Les précurseurs peuvent être de plusieurs types (argiles calcinées comme le métakaolin, cendre volante, laitier des hauts fourneaux, fumée de silice, etc.). De même pour les activateurs (NaOH, KOH, etc.). La formulation désigne la détermination des quantités de ces composants, qui sont malheureusement très variables et ne sont pas normalisées pour l'instant. De plus, la préparation du géopolymère peut se faire selon plusieurs protocoles qui se différencient en termes de méthode, température et durée de durcissement, méthode et durée de malaxage, etc. Dans ce chapitre nous présentons les différents paramètres et techniques qui gouvernent la formulation des géopolymères. Nous citons également les composants les plus utilisés et les principaux facteurs qu'il faut connaître pour assurer une bonne formulation et garantir les meilleures performances du géopolymère.

1. Composants de géopolymère:

1.1. Les aluminosilicates:

Raphaëlle Pouhet [POU 16] a rapporté que n'importe quel matériau qui contient de la silice et de l'alumine ayant le pouvoir de dissolution dans une solution alcaline, peuvent être utilisés comme précurseur pour la formulation d'un géopolymère. En effet, c'est un avantage pour les géopolymères le fait qu'ils peuvent être synthétisés à partir d'une large gamme de matières premières. La littérature affirme que ces liants ont été couramment élaborés à base de métakaolin, de cendres volantes, de laitier, ...etc., (Figures II.1 et II.2). Cependant, des auteurs comme [POU 16, HAS 19, MEH 22] affirment que, contrairement aux autres matériaux, le laitier renferme un quantité non négligeable de CaO (comme le montre la figure II.3) ce qui convient pour la famille des matériaux alcali activés mieux que les géopolymères.

Les matières premières aluminosilicate qui constituent le précurseur dans la matrice de géopolymère, doivent satisfaire certaines exigences et répondre à quelques critères pour pouvoir assurer le processus de géopolymérisation. Des facteurs comme la nature du précurseur, ses compositions chimique et minéralogique, sa structure interne (amorphe/cristalline, ordonnée/désordonnée), sa morphologie, sa finesse et sa granulométrie sont souvent rapportés comme étant des facteurs déterminants pour la formulation des

CHAPITRE 02 : Formulation des géopolymères

géopolymères. Le terme aluminosilicates désigne un matériau composé majoritairement des oxydes d'alumine (Al_2O_3) et de silice (SiO_2). Dans ce qui suit nous présentons quelques types d'aluminosilicates.



Figure II.1. Catégories des matériaux solides utilisés comme précurseurs pour l'élaboration des géopolymères, selon Ren et al, [REN 21].

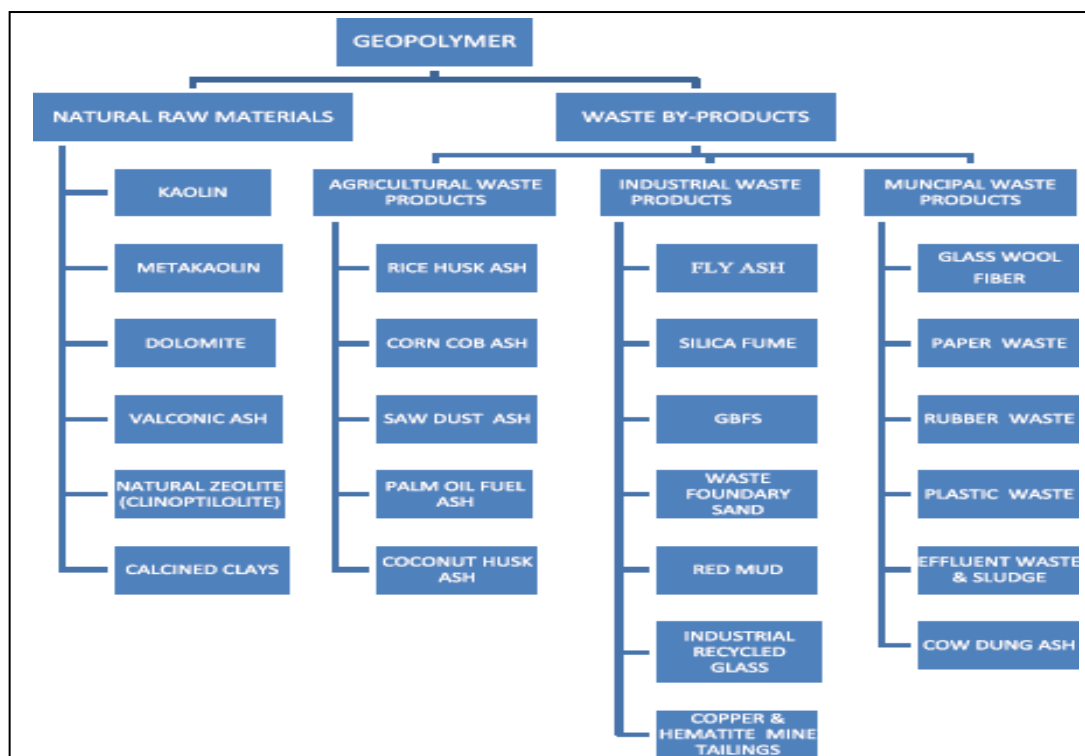


Figure II.2. Catégories des matériaux solides utilisés comme précurseurs pour l'élaboration des géopolymères, selon Farhan et al., [FAR 20].

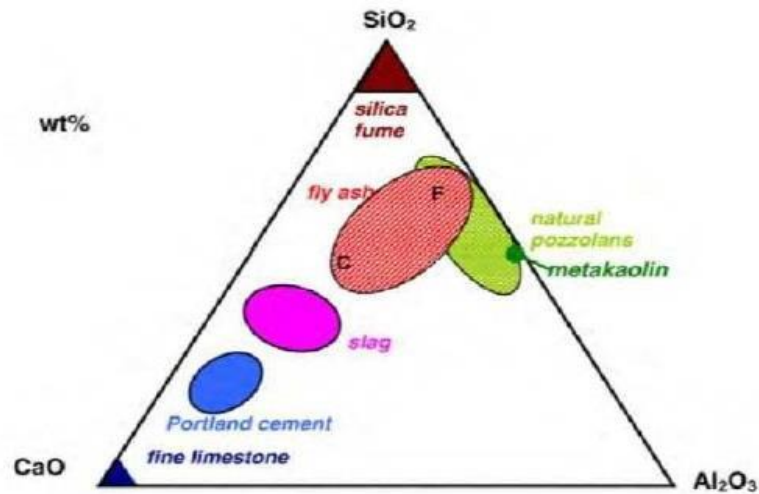


Figure II.3. Diagramme ternaire de CaO, SiO₂ et Al₂O₃ des matériaux cimentaires [POU 16].

Le Métakaolin:

Le métakaolin est le produit du traitement thermique, entre 500 et 900 °C, d'une argile kaolinitique [MEH 21]. Cette variation de température de traitement est tolérée du fait que le matériau varie d'un gisement à l'autre. La calcination de kaolin se fait d'une manière rapide appelée calcination flash, ou d'une manière lente dans un four rotatif d'usine ou un four de laboratoire dont le cycle thermique de calcination prend l'allure présentée sur la Figure II.4.

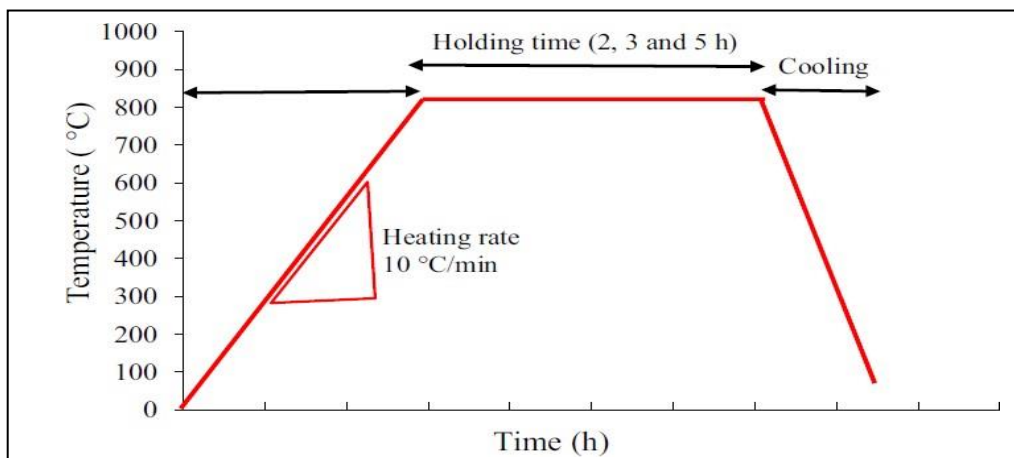


Figure II.4. Exemple de cycle thermique de calcination d'un kaolin [MEH 21].

La calcination du kaolin provoque des modifications sur sa structure interne et conduit à une destruction de sa structure cristalline. Avec l'augmentation de la température, le kaolin libère tout d'abord l'eau physiquement liée qu'il l'entoure (eau absorbée) jusqu'à 105 °C. Dès que la température atteint 450 à 500 °C l'eau chimiquement liée commence à s'échapper sous forme de hydroxydes (OH). Ce phénomène s'appelle déshydroxylation, il signifie une

destruction partielle ou complète de la structure cristalline du kaolin et donc son amorphisation et sa conversion en métakaolin. Cette phase persiste jusqu'à une température aux alentours de 900 °C, puis à partir de 1000 °C le matériau commence à se réorganiser pour donner naissance à la mullite (Fig. II.5).

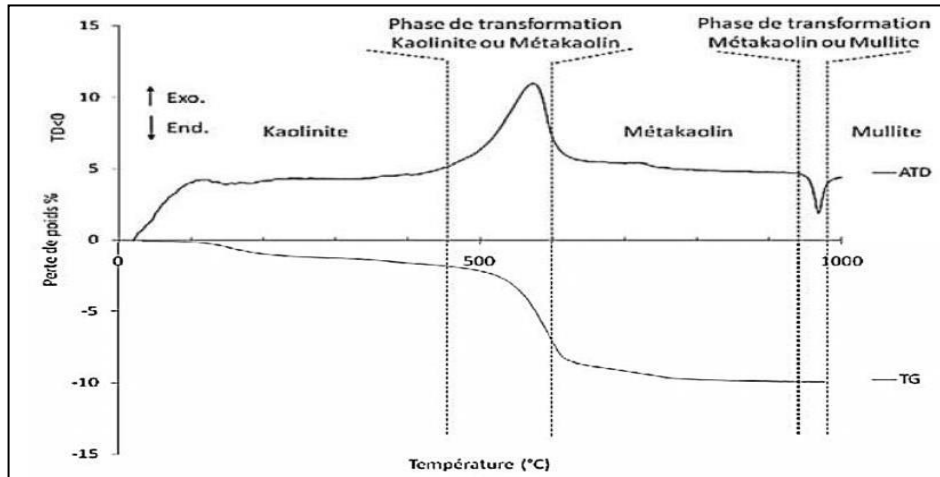


Figure II.5. Effets de la calcination d'un kaolin (ATG et ATD) [MEH 22].

Le kaolin; de formule $(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O)$ peut être extrait directement des gisements naturels, ou obtenu en tant que composant de résidus miniers ou de déchets de l'industrie du papier. La morphologie du métakaolin est composée d'un empilement de couches (Fig. II.6) 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.

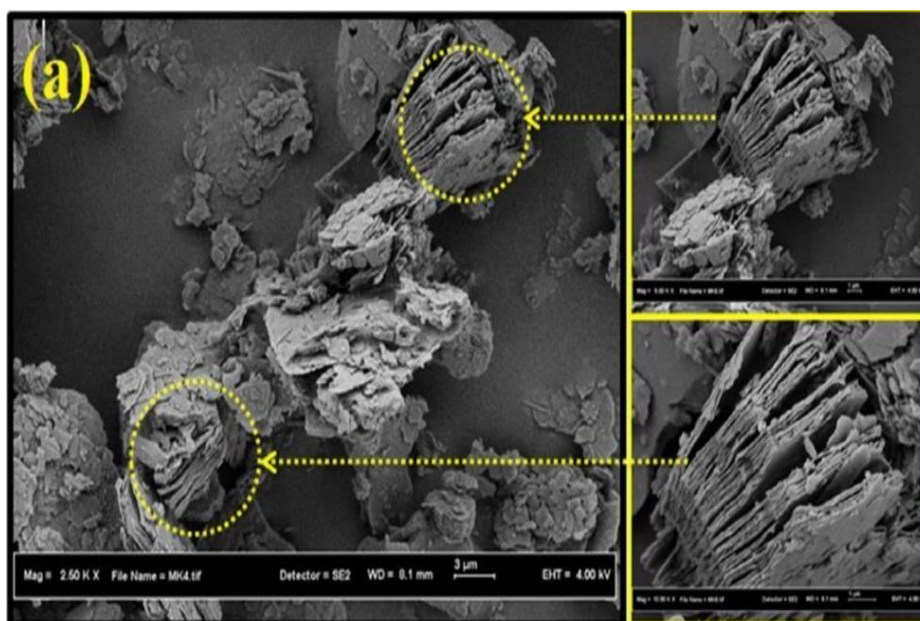


Figure II.6. Images MEB du métakaolin [HUS 18].

Le métakaolin est utilisé dans le domaine du génie civil comme addition au ciment Portland. Il est considéré comme étant un matériau hautement réactif du fait qu'il est capable de consommer une grande partie de la Portlandite libérée lors de l'hydratation du ciment, du fait de sa réactivité pouzzolanique. La réactivité du métakaolin caractérise son pouvoir de réagir avec la chaux dans ce milieu basique de la matrice cimentaire, mais aussi son pouvoir de réagir avec d'autres alcalins dans un autre milieu basique comme celui de la matrice géopolymère. En effet, l'utilisation du métakaolin comme précurseur dans l'élaboration des géopolymères a suscité beaucoup d'intérêt ces dernières années, les travaux publiés dans ce contexte ne sont pas facile à compter. Le **tableau II.1** donne une idée sur la variation de quelques propriétés des Métakaolins.

Tableau II.1. Quelques exemples de métakaolin.

Référence	Composition chimique (éléments majeurs)			Teneur en kaolin (%)	Calcination	Finesse	Réactivité
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃				
[MEH 22]	53,3	36,5	3,95	58	800 °C/5h	SSB*: 7000	SAI** : 1,06
[LIU 17]	52,38	42,23	0,89	///	800 °C/2h	SSB*: 6380	SAI** : 1,19
[SAN 17]	50	32,47	1,61	44	680 °C/2h	BET*** : 6,74	SAI** : 0,97
[TIR 13]	51,4	31,03	1,28	65	700 °C/5mn	SSB* : 22870	SAI** : 1,28
[AVE 16]	44,9	32,3	15,4	50,8	800 °C/1h	BET*** : 45,7	SAI** : 1,2

SSB* : Surface spécifique de Blaine en (cm²/g)

SAI** : Strength Activity Index: indice de résistance = la résistance du MK par rapport à celle du témoin (en %). BET*** : Surface spécifique en (m²/g).

Le Laitier:

Le laitier est un sous produit qui désigne les scories qui se résultent lors du processus utilisé pour la fabrication de la fonte par voie liquide. La faible densité de ce matériau lui permet de flotter au-dessus du métal en fusion. En sidérurgie, le laitier sert à contrôler la composition de la fonte et l'équilibrer par la fourniture des oxydes nécessaires, notamment les alcalins. Cette gangue stérile du minerai de fer à laquelle s'ajoutent les cendres du coke, est constituée principalement de silicate, d'alumine et de calcium, ce qui lui permet d'être largement employé dans les domaines de ciment et de géopolymères [SIL 22].

Les particules du laitier sont caractérisées par une forme angulaire comme le montre la **figure II.7**. La taille et la granulométrie de ces particules dépendent essentiellement du broyage. La structure interne du laitier n'est pas toujours la même, le matériau sortant du haut fourneau et selon le traitement de refroidissement adopté, peut se présenter sous deux formes structurales

différentes conduisant à deux types de laitier, à savoir: le laitier granulé et le laitier cristallisé (Fig. II.8). Le laitier granulé (vitrifié) est le produit d'un refroidissement brutal par projection d'eau sous pression dans le laitier en fusion dès sa sortie du haut fourneau. L'objectif de cette opération est d'empêcher la recristallisation du matériau qui a eudéjà une structure désordonnée et plus ou moins amorphe sous l'effet de fusion. Le laitier vitrifié renferme une structure vitreuse, ce qui lui confère une hydraulicité latente [DJA 21]. Tandis que, le laitier cristallisé est issu d'une procédure lente de refroidissement ce qui permet au matériau de se recristalliser. Le processus d'obtention de ce type de laitier ne nécessite que de faibles quantités d'eau; son inconvénient majeure est qu'il présente une certaine hétérogénéité. Contrairement au laitier granulé, le laitier cristallisé a une forme minéralogiquement stable et son pouvoir hydraulique est très faible [BEH 05].

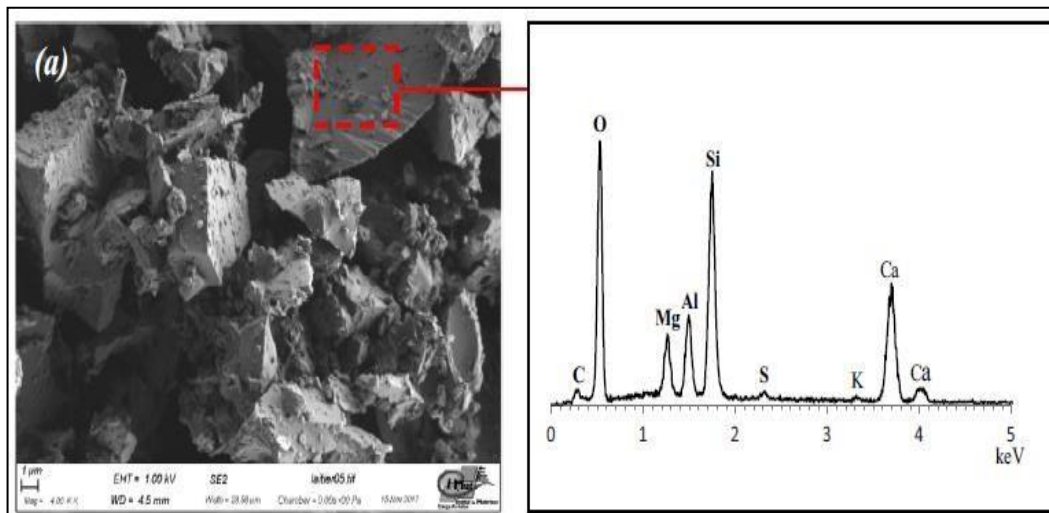


Figure II.7. Images MEB du laitier granulé avec son EDX [HAS 19].

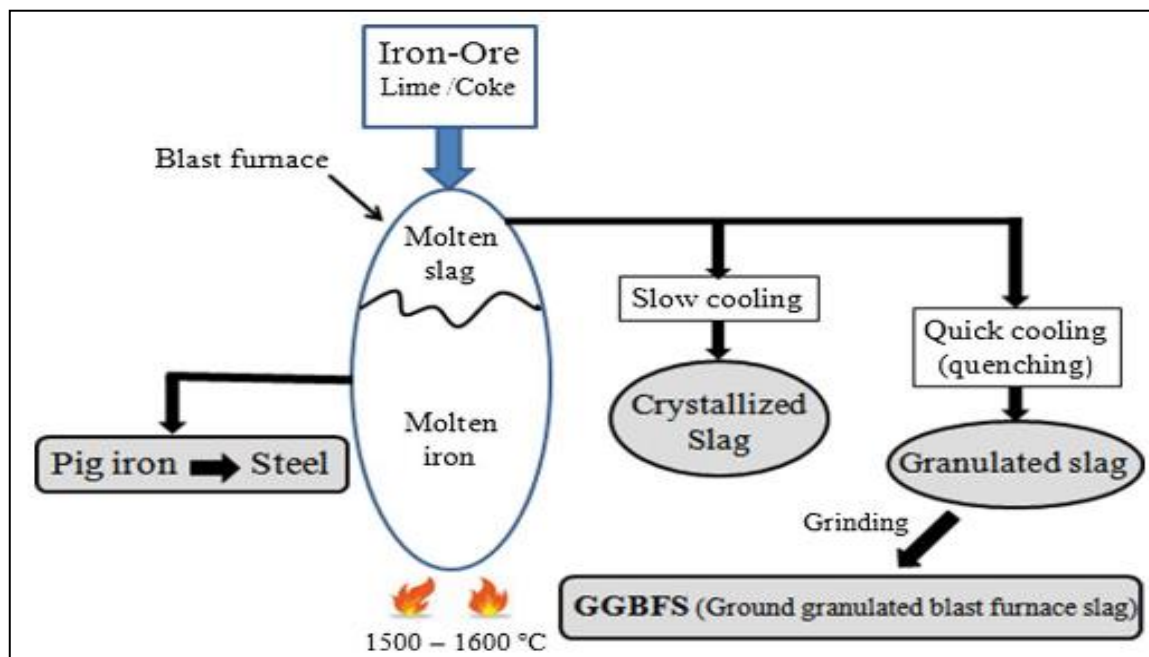


Figure II.8. Schéma représentatif de l'élaboration du laitier [SIL 22].

La production mondiale du laitier est relative à celle d'acier et elle varie d'un pays à l'autre. Par exemple, en Algérie certains auteurs rapportent que la production annuelle en termes de laitier granulé et cristallisé est de l'ordre de 700 000 tonnes, dont plus de 70% est un laitier granulé [BOU 10]. La valorisation du laitier dans le domaine de la construction est très ancienne, elle offre une très bonne solution environnementale, économique et technique. Le laitier cristallisé est utilisé, dans les mortiers et les bétons, comme granulats en substitution du sable ou du gravier. Le laitier granulé est mieux valorisé, son utilisation dans la fabrication du ciment est très répandue partout dans le monde et son utilisation dans l'élaboration des géopolymères a fait l'objet de plusieurs publications [HAS 19, CHE 21, MEH 22b].

L'efficacité du laitier dans une matrice dépend de plusieurs paramètres, tels que la composition chimique, le degré d'amorphisation (teneur en verre), finesse, etc. Ces propriétés varient d'un pays à l'autre et dans la même usine d'un jour à l'autre. L'inconvénient majeur de l'utilisation du laitier dans les géopolymères est la prise rapide [HAS 19].

Tableau II.2. Quelques exemples de composition chimique (en %) de laitier granulé.

Source de laitier/ Référence	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	PAF
Angleterre [RAS 15]	40,89	34,94	11,69	7,42	3,32	1,19	0,34	0,16	0,93
Malysie [PAY 13]	49,76	29,35	11,27	4,2	0,52	2,09	0,46	0	0
Australie [UDD 11]	43,1	33,5	14,5	5,5	0,49	0,12	0,4	0,22	0
Turquie [ERD 13]	34,2	38,4	10,64	6,94	0,79	1,48	0,84	0,16	3,09
France [HAS 19]	42,3	35,9	11,2	8,0	0,3	/	0,5	0,2	0
Algérie [BOU 10]	42,2	42,2	5,85	4,72	1,9	1,54	0,43	0,12	0,8

La composition minéralogique du laitier granulé désigne l'ensemble des minéraux qui entrent dans sa composition, et qui sont détectables par la diffraction des rayons X (DRX). Comme, la DRX est utilisée principalement pour identifier les phases cristallines, les minéraux de cristallinité perturbée, de structure désordonnée ou amorphe ne sont identifiables par la DRX qu'à travers une large bosse (Figure II.9). Il est à noter que la phase la plus importante dans le laitier granulé, est celle détectable entre 2 Thêta égale 20 et 40 °, dont la forme d'arc indique l'état vitreux du matériau [DJA 21]. Les phases les plus trouvées sont généralement: la gehlénite (C₂AS), l'hématite (Fe₂O₃), l'akermanite (C₂MS₂), la rankinite (C₃S₂), la chaux libre, la calcite, le gypse, etc.

Pour vérifier la qualité du laitier granulé en tant que précurseur dans une matrice de géopolymère, on doit estimer son hydraulicité qui désigne sa réactivité chimique. Cette propriété du laitier granulé est fonction de ses teneurs en SiO₂, Al₂O₃, CaO et MgO). Le **Tableau II.3** donne quelques indices décrivant la réactivité ou l'hydraulicité du laitier granulé. Ces indices servent à prédire la réactivité du laitier, mais leur pertinence est parfois à discuter [BEH 05, DJA 21].

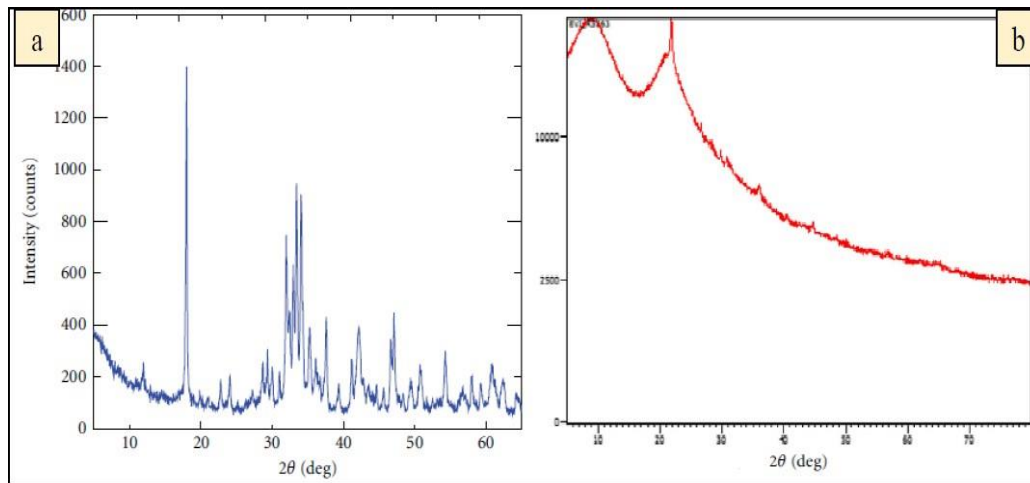


Figure II.9. Spectre de DRX d'un laitier : a). Cristallisé [Yill 11], b). Granulé [APR 16].

Tableau II.3. Quelques indices pour mesurer la réactivité du laitier [BEH 05, DJA 21].

$I1 = (CaO) / (SiO_2)$	Pour $I1 > 1$, le laitier est basique et convient à l'alkali activation
$I2 = (Al_2O_3) / (SiO_2)$	Module d'activité, pour $I2$ entre 0,1 et 0,6 le laitier convient à l'alkali activation
$I3 = (CaO) / (Al_2O_3)$	/
$I4 = (CaO+MgO) / (SiO_2)$	$I4 > 1$ est la valeur exigée par la norme NF 197-1
$I5 = (CaO+MgO) / (SiO_2+Al_2O_3)$	$I5 > 1$ pour un laitier de bonne qualité
$I6 = (CaO+MgO+ 1/3 Al_2O_3) / (SiO_2+ 2/3 Al_2O_3)$	$I6 > 1$ pour un laitier de bonne qualité
$I7 = (CaO+ Al_2O_3 - 10) / (SiO_2+10)$	/
$I8 = (CaO+MgO+Al_2O_3) / (SiO_2)$	$I8 < 1,5$ faible réactivité. $1,5 \leq I8 \leq 1,9$ bonne réactivité. $I8 > 1,9$ très bonne réactivité

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. Les propriétés minéralogiques, physiques et chimiques de ce sous produit sont étroitement liées au type et composition du charbon, au type de four et conditions du traitement thermique ainsi qu'au processus de formation. Les cendres volantes 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%) [FER 03]. D'un point de vue chimique, les cendres volantes sont majoritairement composées de SiO_2 , Al_2O_3 et CaO et leur réactivité est principalement déterminée à partir de leur teneur en verre (taux d'amorphisation) [REN 21]. Les particules des cendres volantes peuvent être arrondies, irrégulières ou angulaires, mais elles sont généralement sphériques. Certaines des particules sont solides mais la plupart d'entre elles sont creuses et peuvent contenir de plus petites particules (Fig. II.10).

Les cendres volantes sont largement utilisées dans le domaine du génie civil, notamment dans les matériaux de construction, tels que les ciments. La norme NF 197-1 relative à la normalisation de l'industrie cimentaire traite les différentes exigences que doivent satisfaire ce déchet pour être utilisé comme addition au ciment Portland. En fonction de leur teneur en calcium, la norme ASTM C618 les classe en cendres volantes à haute teneur en calcium, dites classe C, et cendres volantes à faible teneur en calcium, notées classe F. Une autre classification donnée par la norme NF 197-1 estime que ces matériaux sont de deux types: cendres volantes siliceuses (V) et cendres volantes calciques (W). Les cendres volantes siliceuses sont une poudre fine constituée de particules principalement sphériques ayant des propriétés pouzzolaniques. Leur teneur en CaO réactif doit être inférieure à 10 % en masse, alors que la teneur en SiO_2 ne doit pas être inférieure à 25 % en masse. Quand aux cendres volantes de type W, il s'agit d'une poudre fine ayant des propriétés hydrauliques et/ou pouzzolaniques. Leur teneur en CaO réactif doit être supérieure ou égale à 10 % en masse.

Les cendres volantes sont également utilisées dans le domaine des géopolymères. La plupart des travaux menés sur les géopolymères à base de cendres volantes utilisent celles de classe F, du fait que la faible teneur en calcium, améliore la résistance du géopolymère aux attaques sulfatiques et acidiqes et abouti à un faible fluage et retrait du géopolymère. Cependant, les cendres volantes de classe C engendrent une résistance à la compression plus élevée, une porosité plus fine et une microstructure plus dense, par rapport à celles de classe F. La forte teneur en calcium de ce type (Classe C) favorise la dissolution du matériau dans la solution alcaline et facilite la formation du gel de C-A-S-H. Il est à noter qu'un pourcentage relativement élevé en phases cristallines diminue fortement la réactivité des cendres volantes lorsqu'elles sont utilisées pour la formulation d'une matrice géopolymère, ce qui nécessite souvent un traitement thermique pour améliorer la géopolymérisation et assurer des propriétés convenables [ALI 16, PAV 16, PRI 17].

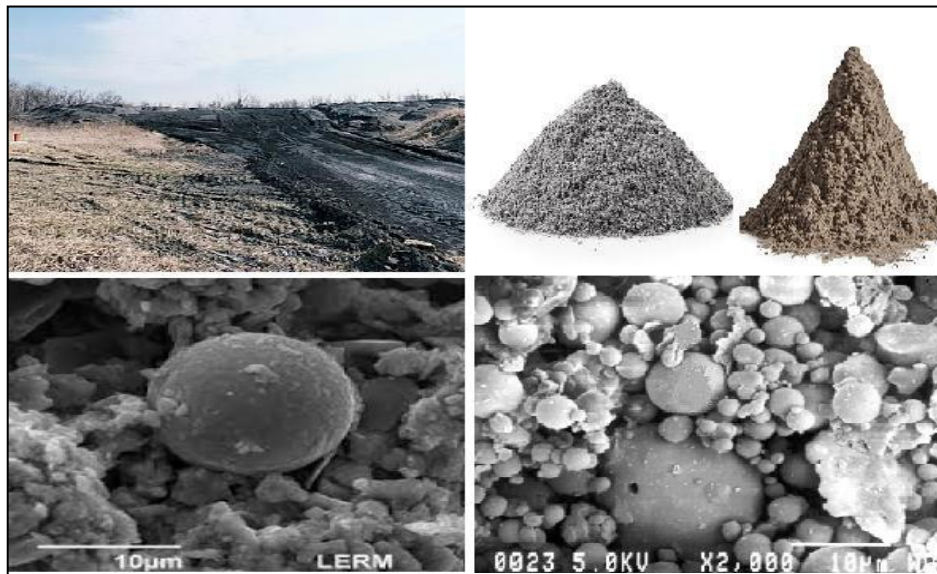


Figure II.10. Quelques images des cendres volantes.

La fumée de silice :

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 ferrosilicium; elle est formée de particules sphériques contenant au moins 85 % en masse en silice amorphe. La fumée de silice a une granulométrie fine, grande surface spécifique et forte activité pouzzolanique. Ce matériau est utilisé comme ajout au ciment ou comme filler. La fumée de silice est valorisée aussi dans la formulation des géopolymères, elle participe à la réduction de la porosité du géopolymère, l'amélioration de sa microstructure et sa densité. Généralement, les performances du géopolymère peuvent être améliorées en ajoutant de la fumée de silice pour ajuster le rapport molaire Si/Al du géopolymère, mais la valeur inappropriée pourra endommager sa résistance [REN 21].

Déchets de verre [RIF 20]:

Les déchets urbains de verre constituent un mélange de récipients en verre usagés, des ampoules en verre, des plaques de verre, des tubes à rayons cathodiques, etc. Les déchets de verre ne peuvent généralement pas être réutilisés, par voie de recyclage, en raison du mélange de couleurs et des impuretés. Leur valorisation se fait principalement comme agrégats (grossiers et fins), dans l'élaboration des géopolymères, ce qui présente un moyen efficace pour se débarrasser de ce déchet. Chimiquement, les déchets de verres sont composés majoritairement de SiO_2 (>60%), ils sont solubles dans un milieu alcalin. Les déchets de verre sont des matériaux inertes, mais leur utilisation dans les géopolymères peut améliorer certaines performances notamment celles qui dépendent de la finesse.

Cendre de balle de riz :

La cendre de balle de riz (Rice husk ash "RHA"), un sous-produit industriel produit pendant la combustion de la balle de riz, principalement utilisée comme combustible pour la génération d'électricité. Le RHA est très riche en silice (>90% en masse), existant principalement en phase amorphe et en partie en phase cristalline qui est en outre influencé par la température et la durée de brûlant. Les phases de la silice dépendent principalement de la température de combustion et à la méthode de production de ces cendres.

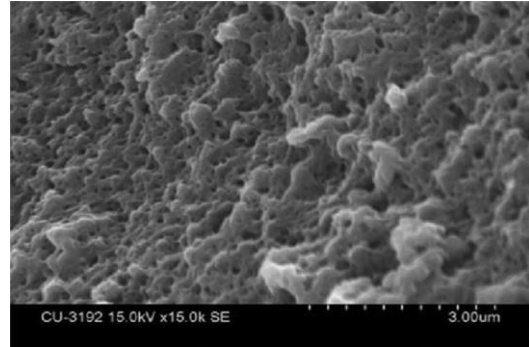


Figure II.11. Cendres de belle de riz(RHA) [JIN 19]

En effet, les balles de riz sont l'enrobage (enveloppe externe) des graines de riz. L'enveloppe, ou la coque, protège la graine pendant la saison de croissance et est formée de matériaux durs, notamment de la silice opaline et de la lignine. La coque est difficile à manger ou à avaler et la plupart du temps indigeste pour les humains en raison de ses composants en fibres enrichis. Le vannage, utilisé pour séparer le riz de son enveloppe, consiste à mettre le riz entier dans une casserole et à le jeter en l'air pendant que le vent souffle. Les coques légères sont emportées tandis que le riz lourd retombe dans la casserole. Plus tard, des pilons et une machine simple appelée pilon à riz ont été développés pour retirer les coques. En 1885, la décortiqueuse de riz moderne a été inventée au Brésil. Au cours des processus de mouture, les coques sont retirées du grain brut pour révéler le riz brun entier, qui est ensuite généralement moulu davantage pour éliminer la couche de son, ce qui donne du riz blanc. La combustion des balles de riz donne des cendres de balle de riz (RHA). Cette cendre est une source potentielle de silice réactive amorphe, qui a une variété d'applications en science des matériaux. La plupart des cendres sont utilisées dans la production de ciment Portland. De plus, un certain nombre d'utilisations possibles du RHA comprennent des absorbants pour les huiles et les produits chimiques, des agents d'amélioration du sol, une source de silicium, de la poudre isolante dans les aciéries, en tant que répulsifs sous forme d'agent de démoulage "vinaigre-goudron" dans l'industrie de la céramique, en tant que matériau d'isolation et, encore, en tant que support de catalyseur. En raison de la teneur élevée en silice amorphe, le RHA peut aussi être utilisé comme précurseur pour la formulation des géopolymères [JIN 19, REN 21].



Figure II.12. Quelques images de balles de riz (RHA)

La boue rouge (Red Mud) :

La boue rouge (Red mud ou RM en anglais) est le nom communément donné au principal déchet produit lors la fabrication d'alumine et d'aluminium par le procédé Bayer. Ce procédé très efficace mais dont les processus chimiques de base sont encore mal compris, est très consommateur en eau et énergie et produit une grande quantité de déchets sous forme de boues rouges. Il est utilisé depuis plusieurs décennies par presque toute l'industrie aluminière. Ce procédé permet de traiter la bauxite pour en extraire une part significative de l'alumine qu'elle contient. Ces boues sont ou non prétraitées (en général à l'acide, pour les rendre moins basiques), puis généralement stockées dans de vastes bassins (d'une superficie de plusieurs dizaines à plusieurs centaines d'hectares), où elles perdent leur eau par évaporation ⁽¹⁾.

Les risques potentiels liés à l'élimination de la RM conduisent à une utilisation efficace de ce déchet dans les matériaux de construction et les applications de génie civil. Ses applications incluent la production de clinker, le remplacement partiel du ciment, les ciments spéciaux, la fabrication des briques, des pavés, des carreaux de céramique, comme granulats légers ou encore comme charges dans les composites polymères. La nature fortement alcaline de la RM lui a permis de trouver son application efficace dans la technologie des géopolymères en raison de la présence de silice et d'alumine, ainsi que de Na_2O . La RM se compose d'aluminosilicates, mais la matière première telle que reçue n'est pas réactive et ne participe pas à la réaction de géopolymérisation en raison de son faible rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (moins de 2). Donc, pour l'utiliser comme précurseur dans l'élaboration d'un géopolymère, la RM nécessite un broyage fin et une pré-activation thermique ou calcination à des températures atteignant jusqu'à 800-900 °C [MUR 21].

(1) : https://fr.wikipedia.org/wiki/Boue_rouge



Figure II.13. La boue rouge (Red mud).

1.2. Les solutions alcalines :

Les solutions alcalines, ou les activateurs, sont le deuxième composant essentiel pour la synthèse des liants géopolymères. De manière générale, les solutions utilisées pour activer un précurseur aluminosilicate sont des hydroxydes alcalins (NaOH ou KOH), des silicates alcalins (Na_2SiO_3 , K_2SiO_3) ou des mélanges entre les deux types pour contrôler le niveau d'alcalinité. Une solution est représentée souvent par sa molarité (rapport molaire) et sa densité. Glukhovskiy [GLU 80] a classé les activateurs en six groupes :

- Les alcalis caustiques : MOH (M est un alcalin tels que Na (sodium) ou K (potassium)).
- Les sels non-siliceux légèrement acides : M_2CO_3 , M_2SO_3 , M_3PO_4 , etc.
- Les silicates : $\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$.
- Les aluminates : $\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$.
- Les aluminosilicates : $\text{M}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2-6)\text{SiO}_2$.
- Les sels non-siliceux fortement acides : M_2SO_4 .

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

Hydroxyde de sodium (NaOH) :

Il est obtenu par 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, sous forme de pastilles (Figure II.14), 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 sa 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.



Figure II.14. NaOH sous différentes formes.

Silicate de sodium (Na_2SiO_3):

Il a été découvert pour la première fois en 1640 par Van Helmonten combinant de la silice avec un excès d'alcali pour obtenir une solution. Johann Nepomuk von Fuchs l'a redécouverte en 1818 au cours de ses expériences [SHI 03]. Il a dissous de la silice dans de la soude caustique et il a nommé la solution obtenue « Waterglass » suite à l'observation des propriétés vitreuses de cette dernière [VAI 28].

Le silicate de sodium est obtenu en faisant fondre le sable primaire et le carbonate de sodium à une température comprise entre 1 350 et 1 450 °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 dépend de plusieurs facteurs tels que la température, le rapport eau / solide, 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 $SiO_2 \cdot nNa_2O$ où " n " représente le rapport molaire SiO_2/Na_2O . Les solutions de silicates de sodium commercialisées ont souvent un rapport molaire qui varie entre 1,60 et 3,85 [SHI 03] (Fig. II.15). La composition des solutions de silicate de sodium peut être exprimée par deux paramètres : le rapport molaire SiO_2/Na_2O et la teneur en SiO_2 ou Na_2O (ou la somme de $SiO_2 + Na_2O$). La somme de $SiO_2 + Na_2O$ peut être déterminée en séchant la solution et en calculant simplement le résidu. La teneur en Na_2O est mesurée par titrage tandis que le dosage

en silicate peut se mesurer via une méthode gravimétrique ou photo-calorimétrique par une réaction avec un acide molybdique. Le rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ adopté pour une formulation du liant géopolymère dépend grandement de la matière première activée. Pour cette raison, l'ajustement de ce rapport pour une solution de silicate de sodium commerciale est souvent effectué en ajoutant du NaOH. La courbe de la **Figure II.16** indique comment obtenir un rapport molaire désiré à partir de silicates solubles commercialisés, par addition de NaOH [DAV 13].



Figure II.15. Silicate de sodium sous différentes formes.

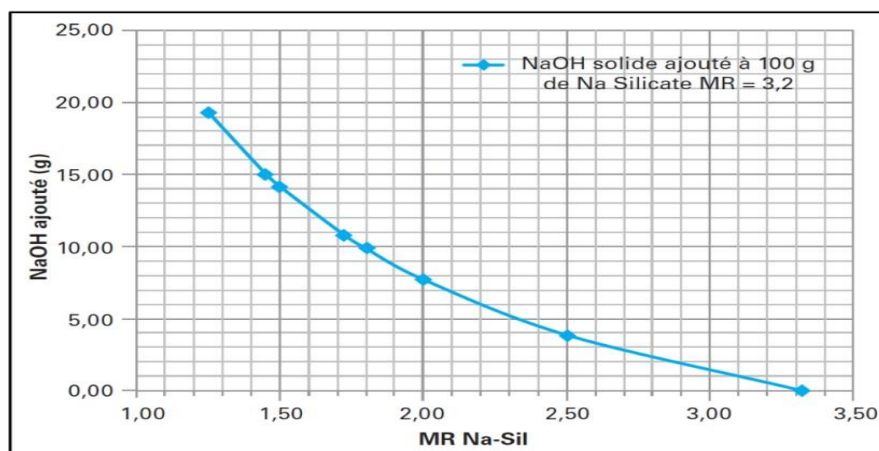


Figure II.16. Ajustement du rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (RM) de la solution de silicate desodium en ajoutant de NaOH solide [DAV 13].

1.3. Les additions:

Le précurseur d'un géopolymère peut être un ou une combinaison de plusieurs matériaux silicates. Cependant, certaines performances du géopolymère formulé ne peuvent être satisfaites que par l'utilisation d'un autre composant, noté dans ce qui suit addition. Il est à souligner qu'une addition, dans le processus d'élaboration de géopolymère, désigne tout composant autre que le précurseur, l'activateur, le sable, les différents types de granulats, les plastifiants et les superplastifiants (ou autre adjuvants) et l'eau. L'incorporation des additions, souvent riches en alumine et en silice, peut compenser le déficit du précurseur en ces oxydes primordiaux pour la géopolymérisation et le développement du géopolymère.

En effet, le rôle des additions est d'améliorer la compacité et la réponse mécanique de la matrice géopolymère. Selon Merabtene [MER 20], on peut classer ces additions en deux grandes familles:

- **Organiques** : polyester, polyamide, fibres végétales, fibres animales, carbone, etc.
- **Inorganiques** : verre, silice, céramique, alumine amorphe, etc.

John et al. [JOH 21] ont discuté la nature et l'effet de ces additions. Ils ont rapporté que ces matériaux améliorent parfaitement les propriétés physico-chimiques des géopolymères. Des matériaux comme la micro silice, la poudre de quartz, l'alcofine, les époxydes, les bio- additifs et les nanomatériaux sont couramment utilisés.

2. Le malaxage :

A notre connaissance, il n'existe pas pour le moment une norme ou une méthode universelle relative au malaxage des composants d'un géopolymère lors de son élaboration. La plus part des recherches publiées s'appuient sur les méthodes de malaxage des pâtes et des mortiers de ciment, décrites par les normes NF 196-3 et NF 196-1, respectivement, pour la préparation de leurs matériaux géopolymères [HAS 19, MEH 22]. La figure II.17 résume les différentes étapes de malaxage, selon NF 196-1, pour la préparation d'un mortier géopolymère, dans laquelle le ciment Portland est remplacé par le précurseur (source d'aluminosilicate) et l'eau par l'activateur (solution alcaline). La méthode de formulation des bétons géopolymères est très variable d'un auteur à l'autre.

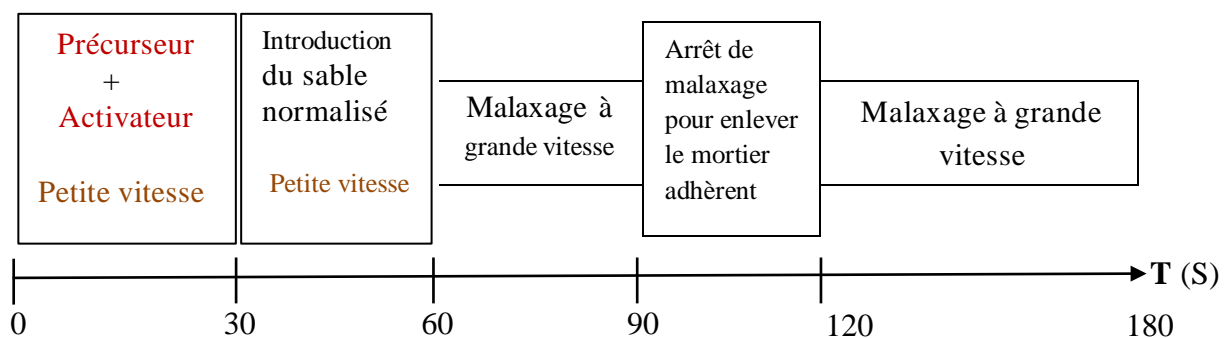


Figure II.17. Protocole de malaxage selon la norme EN 196-1.

Un autre protocole de malaxage des composants de liant géopolymère est proposé par la norme ASTM C1738 [RIF 20] qui est présenté dans la Figure II.18.

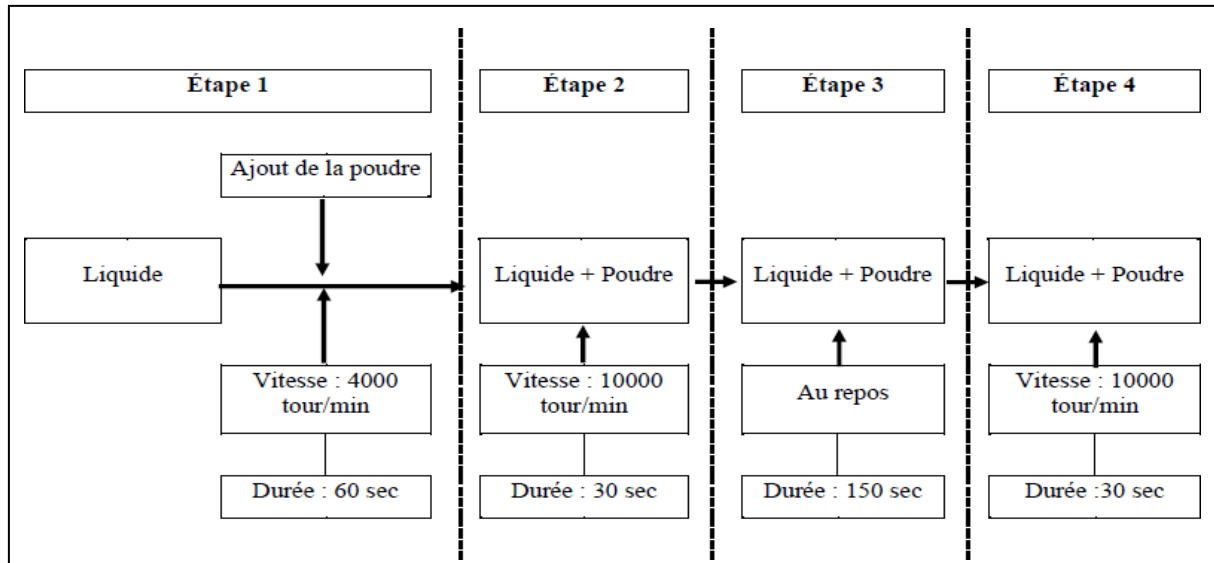


Figure II.18. Protocole de malaxage d'une pâte géopolymère selon la norme ASTM C1738 [RIF 20].

3. Modes et conditions de cure :

Les matériaux géopolymères durcissent généralement sous une température ambiante, c'est le mode de cure le plus simple. Cependant, le recours à un mode sous une température relativement élevée est nécessaire pour certains géopolymères. Les conditions de cure dans ce cas, désignent principalement la température et la durée d'exposition. [RIF 20] a rapporté que le recours à ce mode de cure a pour objectif d'accélérer la réaction de la géopolymérisation et obtenir de bonnes performances mécaniques et de durabilité. Khale et Chaudhary [KHA 07] ont rapporté que la température de cure est un facteur important dans la prise du géopolymère. Cette température varie entre 40 et 100 °C selon les matières premières utilisées dans la formulation du géopolymère, comme le montre la figure II.19 et le tableau II.4.

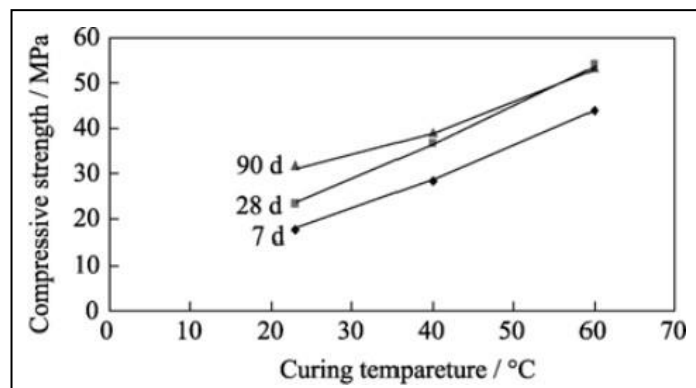


Figure II.19. L'influence de la température de la cure et du temps sur la résistance à la compression d'un géopolymère à base de cendres volantes [RIF 20].

Tableau II.4. Influence du type de cure sur la résistance de quelques géopolymères [KEN 15].

Type de géopolymère	Régime de cure	Résistance à la compression	Constatations principales
Cendres volantes	10-12h de cure à température ambiante après échantillonnage, suivi d'eau salée, eau normale et conditions de cure scellées	49 – 91 MPa	Condition optimale de cure: conditions de cure scellées, puis eau salée et eau normale
	24h de pré-cure après échantillonnage suivi de 36h de cure dans le four à une température 50 – 90°C	49 – 60 MPa	Condition optimale : 80°C
	Après une heure d'échantillonnage, cure à une température de 25°C, 40°C et 60°C durant 24h	22 – 53 MPa	Condition optimale : 60°C (valable aussi pour 7 jours et 28 jours)
	24h de cure à une température de 65°C ; 5 min dans le micro-onde + 3/6/12h de cure à 65°C ; cure à température ambiante	20 – 42,5 MPa	Condition optimale : 5 min dans le micro-onde + 6h de cure à 65°C
Laitier	-Cure à vapeur (5h dans une armoire d'humidité suivi d'une cure à vapeur à 100°C pendant 8h). - Cure autoclavée (24h dans une armoire d'humidité suivi d'une cure autoclavée 2MPa à une température 210 °C pendant 8h)	15 – 90 MPa	La cure à vapeur a présenté des résistances supérieures à la cure autoclavée

Pascal [PAS 14] a rapporté que la température accélère l'activation alcaline et la géopolymérisation d'un géopolymère à base de métakaolin et d'hydroxyde de sodium, en entraînant une formation plus rapide du produit final. L'auteur a rapporté également que la cinétique de la réaction est d'autant plus rapide que la température est élevée. Cependant, une température trop élevée peut fragiliser la structure et diminuer les caractéristiques mécaniques du géopolymère, ce qui est principalement attribué à la perte d'une partie de l'eau de cohésion, ce qui suggère la nécessité de maintenir de petites quantités d'eau structurelle pour réduire l'apparition de fissures et maintenir l'intégrité structurelle du matériau. Le même auteur a souligné que le développement de la résistance à la compression, des géopolymères formulés à base de cendres volantes et durcis à température ambiante, est semblable à celle d'un ciment Portland. L'effet de la température sur le processus de polymérisation d'une matrice à base de poudre de verre, pendant une période de durcissement prolongée, est limité selon Pascal [PAS 14], où l'augmentation de la résistance pour des périodes de durcissement de plus de 7 jours n'a pas été significative. Pour des pâtes et des mortiers géopolymères à base de métakaolin et laitier,

Mehsas [MEH 22] a montré qu'une température de durcissement entre 60 °C et à 80 °C pendant 24 et 48h, peut conduire à des résistances mécaniques à la compression remarquablement supérieures à celles développés par les mêmes matrices sous des conditions normales de cure (température ambiante) pendant 28 et 180 jours. Néanmoins, le durcissement à haute température présente des mauvaises conséquences sur les propriétés finales des matériaux géopolymères (Fig. II.20). La température de durcissement élevé engendre la vaporisation rapide de l'eau de mélange (liquide) ce qui empêche la maturation du processus de géopolymérisation et donc, le développement des performances recherchées. L'élévation excessive de température de durcissement conduit souvent à l'amplification de la tendance de fissuration des géopolymères. L'effet de la température et des modes de cure sur le développement d'une matrice géopolymère a été largement discuté dans la littérature [JIN 19, FAR 20, RAN 20, MEH 22b].



Figure II.20. Confection et durcissement à l'étuve des géopolymères [MEH 22].

4. Paramètres qui influent sur la géopolymérisation:

La synthèse des géopolymères de caractéristiques bien déterminées, nécessite la bonne maîtrise de cette synthèse. Pour cela, une connaissance approfondie de tous les paramètres qui peuvent influencer sur le résultat final est fortement requise. Ces paramètres concernent, d'une manière générale:

- ✓ Les caractéristiques de la matière première utilisée comme précurseur (sa nature et son type, sa composition chimique et minéralogique, sa finesse et sa distribution granulométrique, sa réactivité et donc l'état de sa microstructure: cristallin/amorphe, ordonnée/désordonnée, etc.)
- ✓ Les caractéristiques de la solution alcaline: type (NaOH, KOH, etc.), sa composition exprimée par sa molarité, sa concentration, etc.
- ✓ Le mélange: précurseur / activateur : rapport massique, quelques rapports molaires Si/Al,
- ✓ La méthode et la durée de malaxage.

- ✓ Le mode et les conditions de durcissement (température ambiante ou température élevée, mode de chauffage et méthode d'exposition, temps de cure, humidité relative RH, etc.

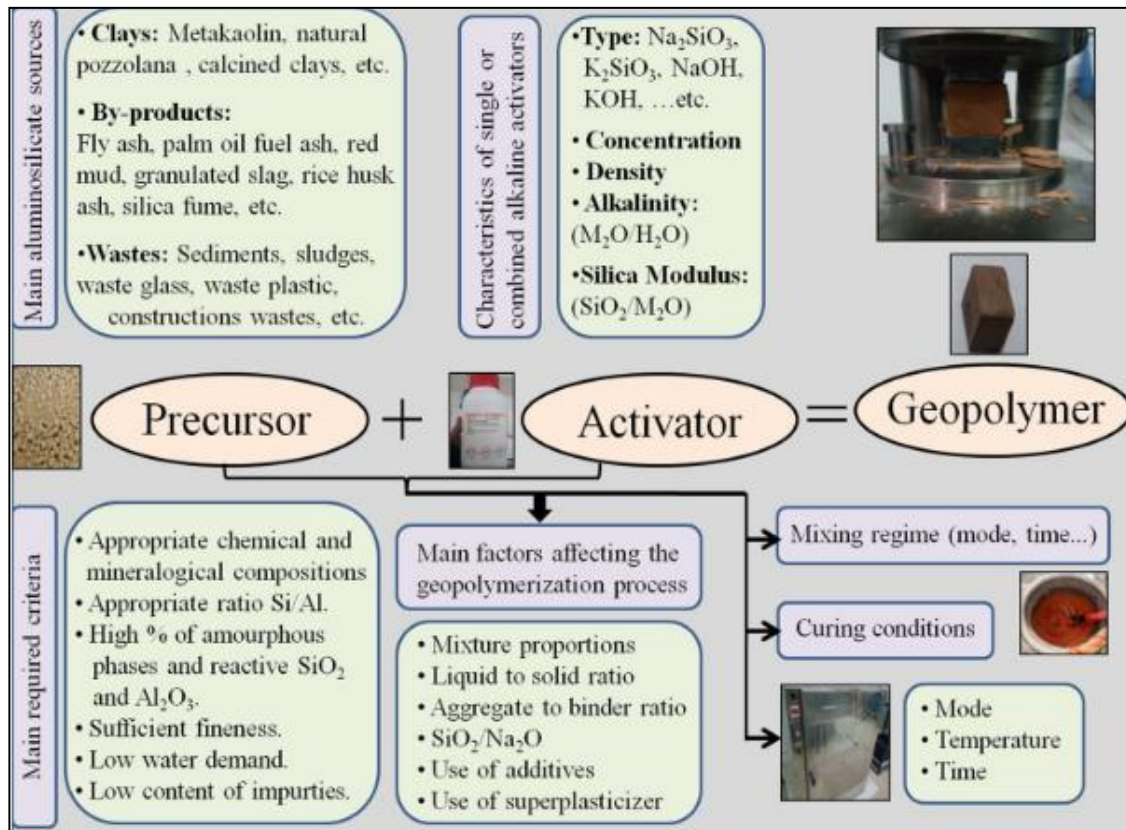


Figure II.21. Paramètres qui influent sur la géopolymérisation [MEH 22b].

4.1. Influence des ratios:

Kaddami [KAD 19] a noté que les propriétés de géopolymère dépendent de sa teneur en éléments réactifs (notamment SiO_2 et Al_2O_3), de leur nature chimique et de quelques ratios relatif à la composition du géopolymère à savoir: Si/Al, $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$, ...etc.

Le rapport Si/Al désigne le rapport des masses molaires des SiO_2 et Al_2O_3 calculée à partir de leurs pourcentages dans le précurseur. Plusieurs valeurs ont été rapportées pour ce rapport. Par exemple, Mehsas et al. [MEH 22b] ont trouvé des rapports Si/Al dont la valeur a été 2,48; 2,75 et 3,42 lorsque les proportions de Métakaolin et de laitier dans le précurseur ont été 100/0; 80/20 et 50/50 respectivement; sachant que les teneurs de Métakaolin en SiO_2 et Al_2O_3 ont été 53,3% et 36,5% contre 35,34% et 7,52% dans le cas du laitier. Mehsas [MEH 22] a rapporté que, de préférence, le rapport massique (SiO_2) / (Al_2O_3) dans le précurseur doit être entre 2 et 3,5 pour que la rapport molaire Si/Al compris entre 1,7 à 3,03 ce qui permettra d'obtenir un géopolymère de meilleure qualité. Pour son étude, l'auteur a noté que la formulation optimale qui a abouti aux meilleurs résultats a été pour un rapport molaire Si/Al de l'ordre de 2,75. Selon Kaddami [KAD

19], les géopolymères ayant un rapport Si/Al supérieur à 1,65 sont plus denses et plus homogènes, et leurs pores sont plus fins. La résistance à la compression atteint sa valeur optimale lorsque ce rapport a atteint la valeur de 1,9. Une valeur optimale de 2,42 a été rapportée par Perez-Cortes et al. [PER 20] contre 2,4 rapportée par Huyen Vu et al. [HUY 20].

De même, le rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}_3$ connu sous le nom de Module de Silice (Silica Modulus) selon [LYU 13, KHA 20, MEH 22b] joue un rôle très important dans la détermination des caractéristiques du géopolymère. Khalil et al. [KHA 20] ont étudié la variation de ce rapport entre 1,1 et 1,7 où sa valeur a été déterminée à partir des teneurs de SiO_2 et de Na_2O_3 dans la solution alcaline. Les meilleurs résultats en termes de résistance ont été obtenus lorsque ce rapport a été 1,1. A leur tour, Lyu et al. [LYU 13] ont étudié l'effet de variation de ce rapport entre 1,27 et 1,91. Les auteurs ont rapporté que les performances mécaniques des géopolymères ont été remarquablement diminuées, lorsque la valeur du rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}_3$ a augmenté. Un plus de détail sur l'effet de ce ratio a été donné par Singh et al. [SIN 15].

Kaddami [KAD 19] a noté que le rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ mérite également d'être étudié, il donne une idée sur la quantité d'eau présente dans le système du fait que l'eau est un milieu essentiel pour les réactions de géopolymérisation. Cette eau est également liée à la porosité finale du matériau, cependant, quand elle est trop élevée, elle ralentit la réaction de géopolymérisation, et peut réduire la résistance mécanique du matériau final.

4.2. Effet du rapport Solution / Précurseur :

Le rapport solide/liquide [HAS 19, MEH 22b] ou inversement liquide / solide [MER 20] est un facteur de grande importance dans la détermination de la qualité finale du géopolymère formulé. Mehsas [MEH 22] a étudié des mortiers géopolymère à base Métakaolin et laitier ayant deux rapports solide/liquide: 2/3 et 1/2. L'auteur a constaté que comme dans le cas des bétons conventionnels, l'augmentation de ce ratio (équivalent au rapport E/C) provoque une diminution des performances mécaniques des géopolymères. L'auteur a attribué cette baisse de résistance à l'augmentation de la porosité causée par l'ajout d'eau. Quand à elle, Merabtène [MER 20] a rapporté que la résistance à la compression du géopolymère décroît lorsque le rapport massique solide/ liquide du mélange augmente. Ce rapport est analogue au rapport Eau/Ciment lors de la confection des pâtes, mortiers et bétons à partir de ciments Portland.

4.3. Effet de concentration et de molarité de l'activateur:

Il est bien connu que la concentration alcaline détermine le nombre d'ions nécessaires pour le processus de dissolution. C'est pour ça que la concentration de la solution alcaline présente un

facteur déterminant lors de la synthèse des liants géopolymères. Plusieurs chercheurs ont montré que le milieu hautement basique (la forte alcalinité) n'est pas favorable pour les propriétés mécaniques des matériaux géopolymères. En effet, la résistance mécanique des géopolymères augmente avec l'augmentation de la concentration de NaOH puis elle diminue après une concentration optimale. Par exemple, Zuhua et al. [ZUH 09] 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. Mehsas et al. [MEH 22b] ont trouvé qu'une solution alcaline de molarité de 1,5 abouti à des résultats meilleurs que dans le cas d'une molarité de 2. De même, la concentration de la solution alcaline qui désigne le % de l'eau dans la solution, influe sur les performances du géopolymère. [MEH 22b] ont constaté qu'une solution alcaline de concentration de 1,4 donne des résultats meilleurs que dans le cas d'une concentration de 1,3.

4.4. Influence de la température et le temps de cure

Le développement de la résistance mécanique d'un géopolymère est influencé par la température et la période de cure. Le durcissement sous une température relativement élevée (40 à 100 °C) est une méthode efficace pour accélérer le processus de géopolymérisation. Il est totalement accepté que l'augmentation de la température et du temps de cure participe considérablement à l'augmentation de la réponse mécanique du géopolymère [NUR 18]. Plusieurs auteurs ont étudié l'influence de la température, et de la période de cure, sur les propriétés de géopolymère. La figure II.22 illustre cette influence et témoigne sur l'effet du mode de cure (notamment celui sous une haute température) sur les liants géopolymères.

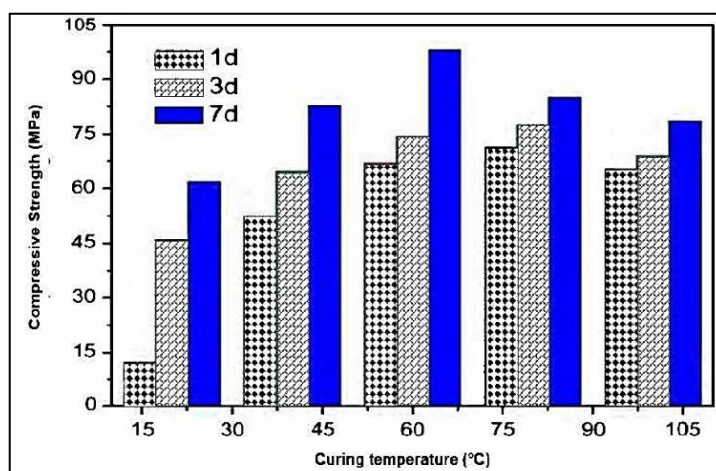


Figure II.22. Effet de mode de durcissement sur la résistance mécanique des géopolymères à base de MK [BIN 14].

**Chapitre 03: Revue bibliographique
sur les liants géopolymères**

Introduction :

Les matériaux à base de géopolymère (pâte, mortier ou béton) possèdent de bonnes performances techniques et mécaniques, ils résistent remarquablement aux attaques chimiques comme ils présentent souvent une très bonne résistance aux hautes températures. Ces propriétés confèrent aux liants géopolymères d'être préférées et utilisés pour certaines applications, notamment en cas de restauration des monuments et dans le cas où une résistance importante est requise à très jeune âge.

Dans la littérature, plusieurs formulations de géopolymères ont été proposées, les cendres volantes, le laitier granulé des hauts fourneaux, le métakaolin sont les principaux précurseurs utilisés, individuellement ou combinés. Par exemple, dans les articles publiés par [MEH 16, RED 16, KHU 18, NG 18], Hasnaoui et al. [HAS 19] ont noté que plus de 125 formulations de géopolymère ont été proposées. Malgré ce chiffre, il n'existe ni une méthode standard de formulation ni une base de données pour la meilleure formulation. Les auteurs ont noté également que les matières premières utilisées comme précurseurs ont été réparties comme indiqué sur la figure III.1. Il est bien connue que les géopolymères à base de cendre volante sont connus de leur durcissement très lent ce qui nécessite le recours au traitement thermique pour le durcissement [HAS 19]. Quand aux géopolymères à base de laitier, il ont un temps de prise très rapide ce qui, est généralement défavorable [TEN 16]. Les géopolymères à base de métakaolin présentent des performances très variables du fait que les kaolins, leurs caractéristiques, leurs calcinations et leurs réactivités varient d'une étude à l'autre. Dans ce chapitre nous allons présenter quelques résultats publiés sur ce sujet de géopolymère.

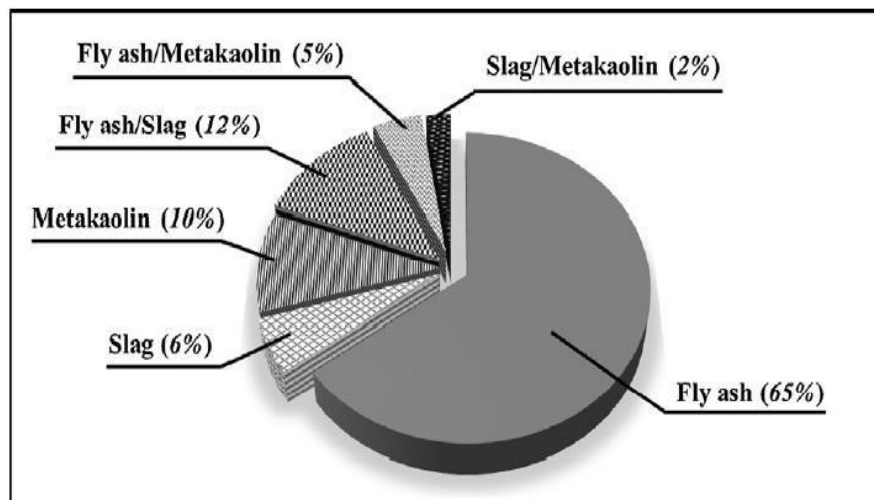


Figure III.1. Distribution des matériaux (cendres volantes, laitier et MK) utilisés comme précurseur dans des études récentes sur les géopolymère [HAS 19].

1. Géopolymère à base de Métakaolin:

Mehsas et al. [MEH 22b] ont élaboré un géopolymère à base de Métakaolin, dont l'étude a fait l'objet d'une publication internationale. Le métakaolin a été obtenu à partir de la calcination à 800 °C pendant 5h, du kaolin originaire de Tamazert, au nord-est algérien. La finesse du métakaolin a été de l'ordre de 7000 cm²/g et sa teneur en éléments réactifs de SiO₂ et Al₂O₃ a été acceptable. Les auteurs ont utilisé comme activateur la solution de silicate de sodium (Na₂SiO₃) composée de SiO₂ (29,8%), Na₂O (14,43%) et H₂O (55,77%). La molarité de la solution (MR = SiO₂/Na₂O) a été 2,06 et sa densité à 20°C a été de l'ordre de 1.53 g/cm³. Pour réduire la molarité de cette solution, les auteurs ont utilisé le NaOH. L'ajout du NaOH a permis d'obtenir des molarités de la solution de silicate de sodium de l'ordre de 2 et 1,5. De plus, les auteurs ont ajouté de l'eau distillée pour abaisser la densité de la solution ce qui a permis d'obtenir des valeurs de densité de l'ordre de 1,4 et 1,3. Le rapport Si/Al pour ce géopolymère a été 2,48 tandis que le rapport liquide / solide a été variable entre 0,54 et 0,59 selon la molarité et la densité de la solution alcaline.

Sur des pâtes géopolymères formulées à partir de 500 g de précurseur (Métakaolin) et une quantité d'activateur qui varie entre 270 et 295 g, les auteurs ont estimé le temps de prise. Les résultats de début de prise ont été entre 160 et 170 minute ce qui a été beaucoup plus grand que les valeurs de prise obtenues pour d'autres variantes contenant 20% et 50% du laitier en substitution du métakaolin. Les auteurs ont attribué ce retard de prise au déficit de la matrice formulée à partir de 100% de métakaolin en Ca²⁺. Ce composant est connu par sa forte combinaison avec la silice et l'alumine réactive dans un milieu alcalin pour former rapidement des gels de C-S-H et C-A-S-H et donc accélère le durcissement de la matrice. Cet avantage a été plus évident dans le cas de l'utilisation de laitier connu de sa forte teneur en CaO par rapport au Métakaolin. Le faible rapport Si/Al (seulement 2,48 dans le cas d'un précurseur 100% de métakaolin) et la forte finesse du métakaolin et sa forte demande en eau (en solution alcaline dans ce cas) ont été également jugés, par les auteurs, comme causes de ce retard de prise. Les mêmes remarques ont été constatées pour la fin de prise.

Concernant la résistance mécanique à la compression, les auteurs ont testé la réponse mécanique de ces pâtes géopolymères formulées à base de 100% de métakaolin et durcies sous l'effet de différentes températures à savoir 60, 80 et 100 °C pendant des durées de 6, 24 et 48 h, en comparaison avec des variantes contenant du laitier ou durcies sans l'effet de température pendant 180 jours. Malgré que les pâtes formulées à partir de métakaolin seul ont abouti aux plus faibles résultats, par rapport aux autres variantes ce qui a été attribué essentiellement à la faible réactivité

de ce métakaolin selon une étude antérieure des mêmes auteurs [MEH 21], les résistances de ce géopolymère ont été très encourageantes. Il a été trouvé que ce métakaolin peut aboutir à une résistance de l'ordre de 65 MPa lorsqu'il est utilisé dans une matrice de géopolymère avec un activateur de molarité de 1,5 et de densité de 1,4 et lorsque la pâte est chauffée sous 60 °C pendant 48h seulement, ce qui reste largement meilleur que le ciment Portland.

Jindal [JIN 19] a discuté l'effet de la présence du Métakaolin sur la matrice géopolymère. L'auteur a noté qu'à l'état frais, les particules de métakaolin, et en raison de leur forme et leur finesse plus élevée que celle d'autre précurseur comme les cendres volantes par exemple, consomment plus d'eau pour obtenir la même maniabilité que d'autres géopolymères, ce qui diminue la maniabilité du mélange et rend difficile son compactage. Cela a permis de conclure que les géopolymères à base de métakaolin se caractérisent généralement par un petit rapport solide/liquide, comparé à d'autres types de précurseurs. L'auteur ajoute que l'augmentation du pourcentage du métakaolin dans le précurseur améliore le taux de géopolymérisation ce qui accélère la prise initiale et finale par rapport à certains d'autres précurseurs comme les cendres volantes ou les cendres de balle de riz, du fait que le métakaolin est souvent plus réactif que ces matériaux. En termes de résistance mécanique à la compression, l'auteur a souligné qu'en général, la résistance dépend de teneur en métakaolin, la température et la durée de cure. L'inclusion de métakaolin affecte significativement le taux de géopolymérisation et améliore la résistance à la compression. Ceci est justifié par le fait que l'inclusion du métakaolin densifie la microstructure de la matrice du géopolymère comme le montre la **figure III.2**. La granulométrie fine du métakaolin joue le rôle des micro-agrégats ce qui assure le remplissage des pores et réduit ainsi la porosité et densifie la microstructure. Ces effets améliorent certainement la durabilité du géopolymère selon le même auteur.

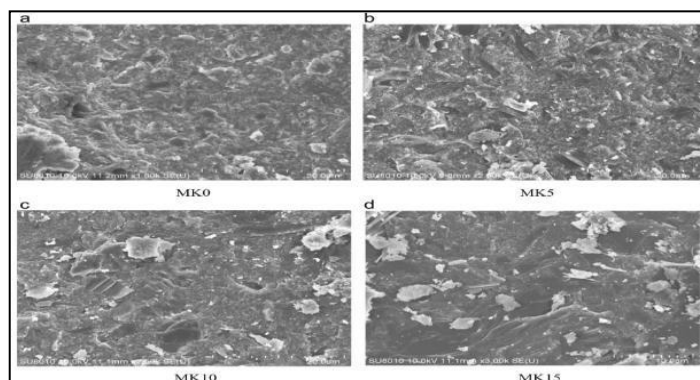


Figure III.2. Images du MEB des pâtes géopolymères contenant différents % de MK [JIN 19].

D'autres travaux, publiés récemment, ont étudié différentes propriétés des géopolymères synthétisés soit à partir du Métakaolin seul soit à partir des mélanges entre le Métakaolin et d'autres matériaux [ROV 10, BUR 13, LYU 13, KUE 14, ZHU 19, BAT 21, Qin 21, SAR 21].

2. Géopolymère à base de laitier:

L'utilisation du laitier de haut fourneau, généralement noté GGBFS (Ground Granulated Blast Furnace Slag) pour le développement d'un liant qui appartient beaucoup plus à la famille des matériaux alcali-activés, que les géopolymères, est connue depuis 1940 selon Pascual [PAS 40]. Hasnaoui et al., [HAS 19] ont rapporté qu'un précurseur composé totalement de laitier (100%) cause la prise rapide du géopolymère formulé, ce qui n'est toujours techniquement acceptable. C'est pour ça, il est très difficile de trouver des publications qui portent sur l'utilisation du laitier comme précurseur unique pour le développement d'un géopolymère (et non un matériau alcali activé). Par contre, l'incorporation progressive du laitier dans une matrice de géopolymère, en tant que précurseur secondaire, présente souvent beaucoup d'avantages comme la diminution du temps de prise qu'on peut le constater à partir de la figure III.3.

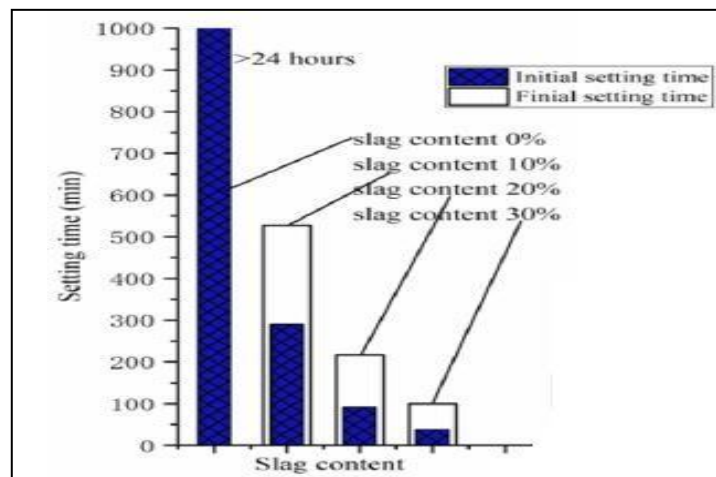


Figure III.3. Effet du laitier sur le temps de prise [ZHA 20].

Mehsas et al. [MEH 22b] ont procédé au remplacement partiel du Métakaolin par le laitier à des taux de 20% et 50%. Les géopolymères ainsi développés ont subi des tests d'évaluation de temps de prise et de résistance mécanique à la compression à différentes périodes. Les auteurs ont rapporté que l'inclusion du laitier affecte considérablement le temps de début de prise où une réduction entre 40 et 56,25% a été enregistrée après une substitution de 20% de

Métakaolin par le laitier, contre 84,37% de réduction dans le cas d'une 50% de substitution. Les mêmes tendances ont été constatées concernant le temps de fin de prise.

Les auteurs ont attribué cette diminution dans le temps de prise, suite à l'incorporation du laitier dans le géopolymère, à la forte teneur du laitier en CaO ce qui a abouti à plus de combinaison entre les cation Ca^{2+} avec la silice réactive et l'alumine dans ce milieu alcalin. Le laitier a donc favorisé avantagement la formation rapide des C-S-H et C-A-S-H permettant d'accélérer le processus de géopolymérisation et donc le processus de prise, ce qui a permis de réduire le temps de prise. A cela s'ajoute l'effet du rapport Si/Al qui, selon les auteurs, augmente avec l'augmentation de la teneur du géopolymère en laitier ce qui a diminué le temps de prise.

L'effet de l'incorporation du laitier a suscité également l'intérêt des auteurs dans cette étude. Ils ont constaté que l'incorporation du laitier a significativement amélioré la résistance mécanique à la compression des pâtes géopolymères, par rapport à la variante élaboré à 100% de Métakaolin, quelles que soient les propriétés de l'activateur et les conditions de cure (température et durée) (Figure III.4).

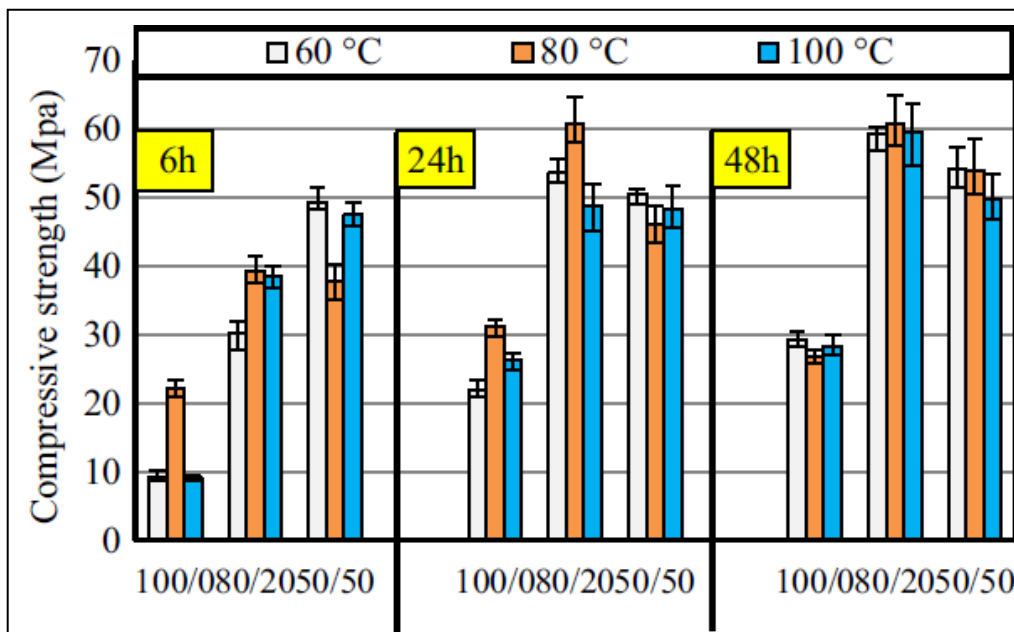


Figure III.4. Effet du laitier sur la résistance à la compression [MEH 22b].

Les auteurs ont attribué ce gain de résistance à plusieurs facteurs notamment la faible réactivité du Métakaolin et sa faible teneur en Ca^{2+} , le rapport liquide/liant qui est plus élevé dans le cas de Métakaolin seul car l'excès de liquide gêne la diffusion des espèces dissoutes, ralentit la polycondensation et augmente le nombre de pores dans le durci ce qui affaiblit les

résistances. Cependant une amélioration de l'ordre de 436,26% a été obtenu par la substitution de 50% du Métakaolin par le laitier, ce qui a été attribué à la modification du rapport Si/Al et la formation excessive des hydrates C-S-H, C-A-S-H et N-A-S-H.

Dans le même contexte, Hasnaoui et al., [HAS 19] ont publié un article dans lequel ils ont constaté que l'inclusion du laitier diminue la maniabilité (mesurée par l'essai d'étalement) du géopolymère (Fig. III.5), ce qui a été attribué principalement à la différence de finesse entre le laitier et le Métakaolin (plus fin).

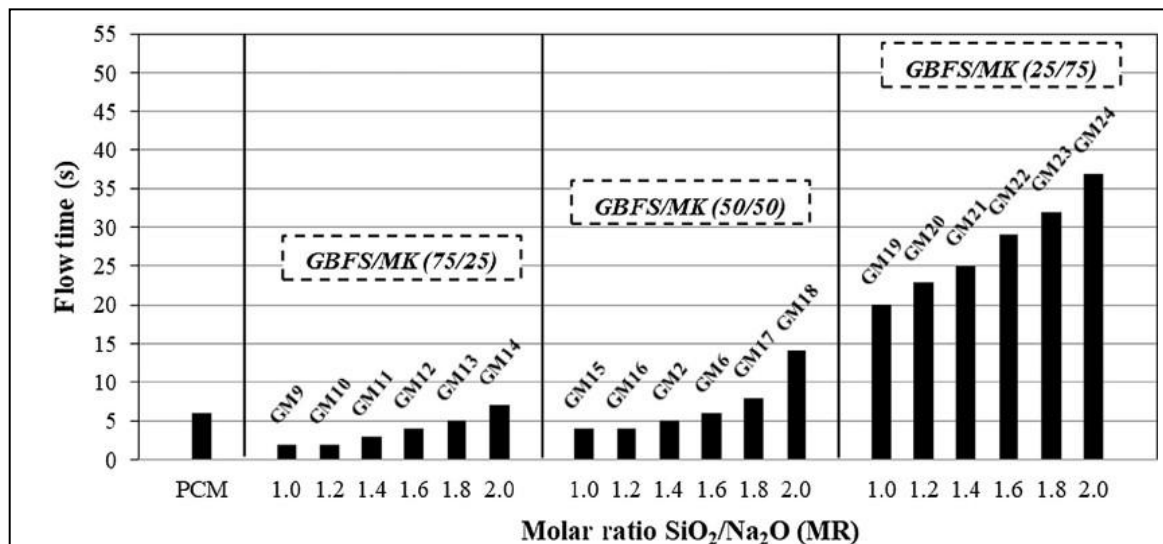


Figure III.5. Effet du laitier sur la maniabilité du géopolymère [HAS 19].

Dans une autre étude, Khalil et al., [KHA 20] ont étudié l'influence de la variation du module silicique MS sur les propriétés des géopolymères élaborés à partir du laitier, silicate de sodium et NaOH. Les résultats de la résistance à la compression des mortiers géopolymère durcis dans des conditions normales à 28 jours ont été 64,8; 60,8; 37,4 et 33,4 lorsque le MS avait les valeurs de 1,1; 1,3; 1,5 et 1,7 respectivement. Balcikanli et Ozbay [BAL 16] ont publié un article sur l'effet du laitier sur quelques paramètres de durabilité des géopolymères.

Pour les besoins de restauration et des réparations, Laskar et Talukdar [LAS 15] ont développé un géopolymère ultra fin à base de laitier (SSB de l'ordre de 30000 cm²/g). Les bétons géopolymères préparés ont été testés à leur état frais (maniabilité) et celui durci (résistance). Les auteurs ont constaté que le béton a atteint au bout des premières 24h, 60% de sa résistance maximale enregistrée à 28 jours, ce qui explique la vitesse de durcissement et de maturation du géopolymère à base de laitier. L'étude a montré également que l'ajout d'une quantité appropriée de cendres volantes ou de superplastifiant peut contribuer à l'amélioration

de la maniabilité, de l'adhérence et de la résistance du béton géopolymère. L'effet de changement de température de cure (27, 60 et 90 °C) et des types d'activateur alcalin (Hydroxyde de sodium (NH), silicate de sodium (NS) et un mélange des 2 (NHNS)) sur les propriétés des mortiers géopolymères préparés à base de laitier (GBFS) mélangé avec des cendres volantes (FA) et des cendres de combustible d'huile de palme (POFA) a été examiné par Kubba et al., [KUB 18]. Les auteurs ont constaté que la réponse mécanique des mortiers géopolymères a été très sensible à la variation dans la formulation du géopolymère, au type de l'activateur alcalin et aux températures de cure. La figure III.6 résume un de ces résultats. Le comportement et les performances des géopolymères à base de laitier ont fait l'objet d'autres études [BOR 16, XIA 19, KUR 21].

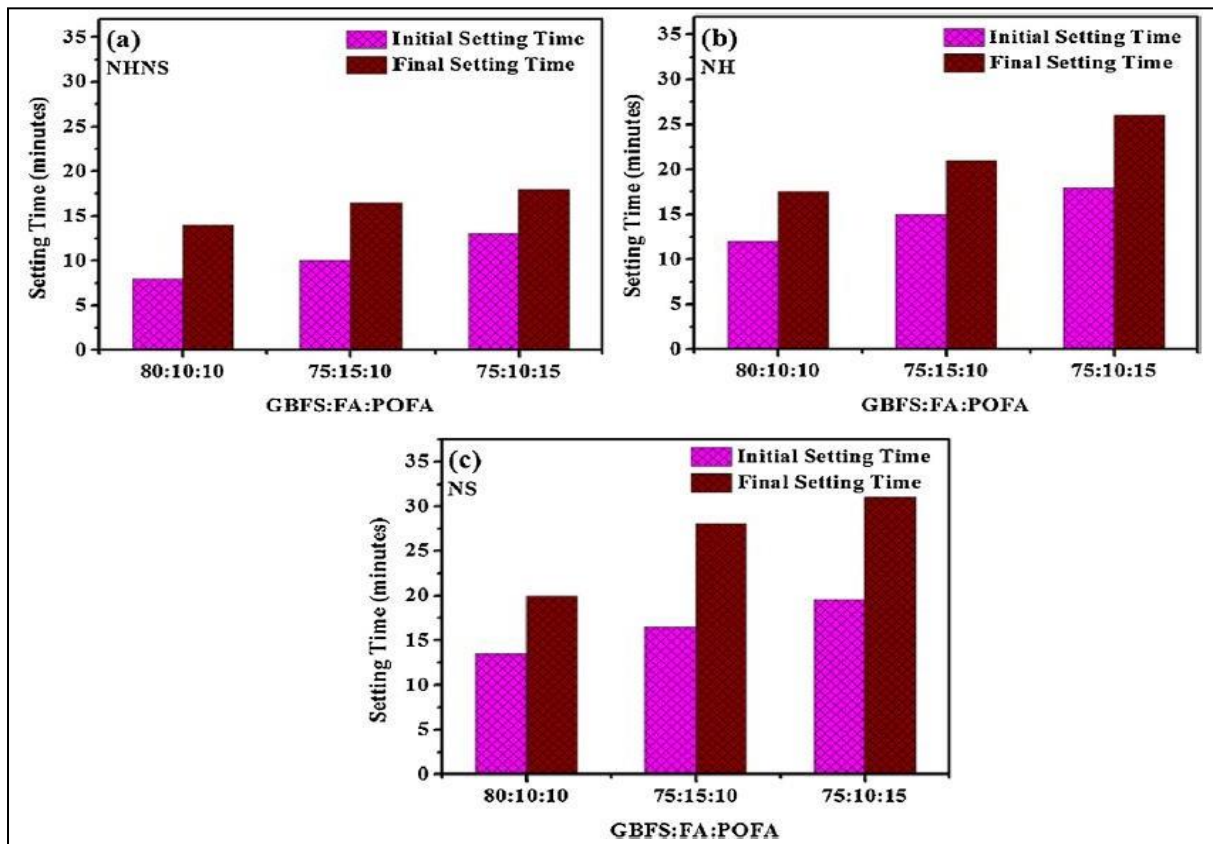


Figure III.6. Effet des % de laitier (GBFS), de cendres volantes (FA), de cendres d'huile de palme (POFA) et de la solution alcaline (NH: Hydroxyde de sodium, NS: silicate de sodium, NHNS: mélange de NH et NS) sur les temps de prise des mortiers géopolymères [KUB 18].

3. Géopolymère à base de cendres volantes:

Les géopolymères à base de cendres volantes sont les géopolymères les plus étudiés et les plus publiés à travers le monde. Le Tableau III.1 donne quelques compositions chimiques des

cendres volantes. Le poids spécifique, de cet aluminosilicate utilisé comme précurseur unique ou en association avec d'autres matériaux, varie entre 2,1 et 2,3. Les cendres volantes sont généralement utilisées avec une très grande finesse, où les passants au tamis de 45 µm dépassent souvent 75%.

Tableau III.1. Quelques compositions chimiques des cendres volantes.

Référence	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	PAF
Classe F [ALB 17]	49	31	2,8	5,4	2,5	0,3	/	0,3
Classe F [ATA 20]	60,51	21,69	7,85	1,52	1,65	0,53	0,92	2,42
	54,68	25,94	6,81	3,13	1,55	0,34	0,39	3,3
Classe C [JIA 20]	42,04	32,13	6,71	11,92	3,53	/	0,63	1,32
Classe F [HAD 19]	62,2	27,5	3,92	2,27	1,05	/	0,52	/
Classe F [SAR 13]	50,5	26,57	13,77	2,13	1,54	0,41	0,45	0,6

Albitar et al., [ALB 17] ont étudié les caractéristiques de durabilité des bétons géopolymères formulés à partir de cendre volante (Class F Fly Ash) et les comparer aux bétons traditionnels de ciment. Les éprouvettes de béton ont été immergés en continu jusqu'à neuf mois dans quatre solutions chimiques différentes : 5% de chlorure de sodium; 5% de sulfate de sodium; 5% de sulfate de sodium + 5% de sulfate de magnésium et 3% d'acide sulfurique. Dans ce travail et durant toute la période d'exposition, le changement de masse, de résistance à la compression, de résistance à la traction par fendage, de résistance à la flexion, l'absorption d'eau, la sorptivité et la porosité accessible à l'eau ont été évalués. L'influence des cycles de mouillage-séchage et de chauffage-refroidissement sur la masse et la résistance à la compression des bétons géopolymères a également été étudiée. Les auteurs ont rapporté que d'une manière générale, les performances de durabilité des bétons géopolymères est supérieure à celle du béton de ciment dans la plage d'exposition considérée. La **figure III.7** illustre un exemple de ces résultats.



Figure III.7. Effet de l'exposition pendant 9 mois à différents milieux agressifs sur les bétons géopolymères et les bétons de ciment [ALB 17].

Atabey et al., [ATA 20] ont étudié l'effet du type de l'activateur et de sa teneur en sodium (Na) sur les propriétés de transport des mortiers géopolymères élaborés à partir de deux types de cendres volantes (SG et CA). Pour la cure des mortiers, des régimes de thermo durcissement ont été imposés aux éprouvettes à une température de 100 °C pendant 24h, avant de procéder aux tests d'absorption d'eau, de perméabilité, de sorptivité, de mesure de profondeur de pénétration de l'eau sous pression, de pénétration des ions chlorure et corrosion accélérée. Les chercheurs ont constaté que les propriétés de transport des échantillons de géopolymères ont été améliorées avec l'augmentation du % de Na dans la solution alcaline de 6% à 15% comme le montre la **figure III.8**. L'effet de l'exposition aux hautes températures ainsi que celui de la température de cure ont été examinés par [JIA 20] et[SAR 13] respectivement.

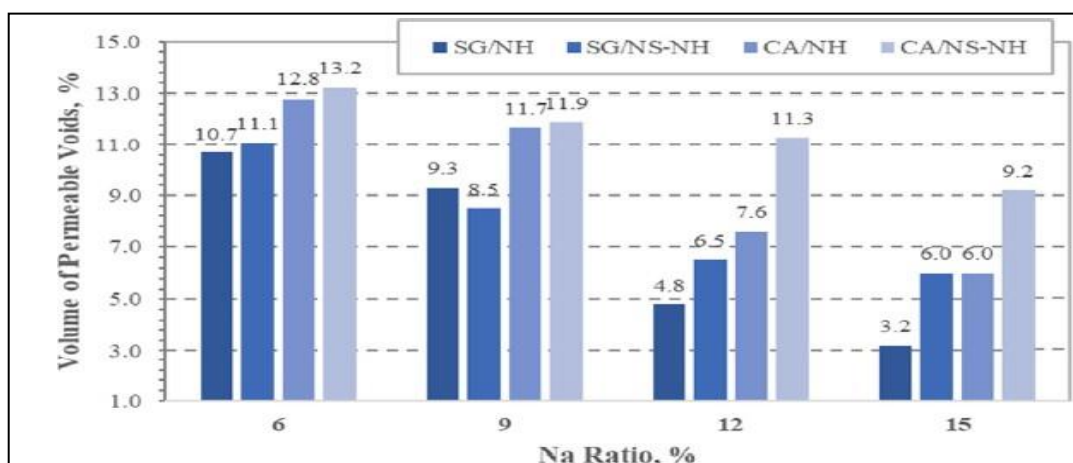


Figure III.8. Effet de % de Na sur la perméabilité des géopolymères [ATA 20].

En termes de résistance mécanique à la compression, Hadi et al., [HAD 19] ont rapporté que les pâtes géopolymères élaborées totalement à partir des cendres volantes ont présenté de faibles résistances par rapport à celles contenant des teneurs variables de laitiers comme le montre la figure III.9.

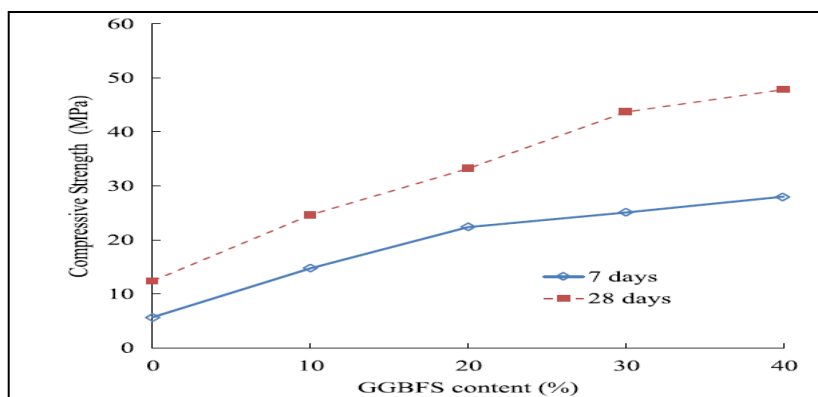


Figure III.9. Effet de % de laitier sur la résistance des géopolymères [HAD 19].

4. Les études sur les géopolymères en Algérie:

Les sujets de recherches relatifs aux liants géopolymères ne sont pas beaucoup en Algérie. Très peu de chercheurs qui ont publié des articles sur ce sujet. Quelques thèses de Doctorat ont été soutenues, ces dernières années à travers les universités algériennes, dont une seule à notre université de M'sila. Il s'agit bien de la thèse de Monsieur Mehsas Boumedienne, qui a été soutenue en Janvier 2022, dont le titre a été: Étude des propriétés des matériaux géopolymères étuvés [MEH 22].

Le Métakaolin est l'aluminosilicate le plus utilisé comme précurseur (unique ou en association avec d'autres matériaux) pour l'élaboration des liants géopolymères [ZIB 09, BOU 17, BOU 17b, BOU 18, FAR 18, MER 19, MEH 22b, OUA 22]. L'Algérie possède trois grands gisements de kaolin à savoir: Tamazert à Jijel, Debbag à Guelma et Tebelbala à Bechar. La matière première pour ces trois gisements n'est riche en kaolinite, les impuretés ont été toujours constatées. Les chercheurs ont développé des Métakaolins à partir de ces kaolins après des traitements thermiques de calcination entre 700 et 800 °C pour des durées allant jusqu'à 5h. La réactivité des Métakaolins ainsi développés a fait l'objet de plusieurs tests, généralement les chercheurs rapportent que le Métakaolin algérien possède une réactivité moyenne.

Un autre matériau local a été exploité comme matière première ou secondaire dans la préparation des précurseurs des liants géopolymères; il s'agit bien du laitier du haut fourneau d'El Hadjar. Ce déchet industriel a fait l'objet de plusieurs recherches [BEH 05, BEH 11, DJA

22, SIL 22]. L'utilisation de cet aluminosilicate, connu par sa faible hydraulicité et sa réactivité modérée, a permis d'obtenir des liants de performances acceptables [BOU 09] et d'améliorer certaines performances, notamment la prise et la résistance mécanique, de certains géopolymères élaborés à partir d'autres matériaux comme le Métakaolin [MEH 22, MEH 22b]. Une étude publiée par Slimanou et al., [SLI 19] dans laquelle les auteurs ont utilisé, en association avec le Métakaolin, les sédiments du port de Béjaïa comme précurseur d'un géopolymère. Les résultats ont montré qu'on peut valoriser ce déchet comme précurseur pour l'élaboration des géopolymères. La thèse doctorale de Monsieur Brahim Abdelghani [BRA 20] a étudié la possibilité d'utiliser le sable de dune, très disponible en Algérie, comme précurseur pour l'élaboration d'un géopolymère. Les résultats ont été très encourageants ce qui ouvre les portes pour des futures études. Reste à signaler que cet axe de recherche mérite d'être mieux abordé par les chercheurs algériens vu les avantages qu'il peut offrir.

Conclusion générale

Conclusion générale :

La présente étude nous a permis de prendre une idée sur les liants géopolymères. Ces matériaux innovants peuvent remplacer les ciments traditionnels en donnant plus d'avantages économiques, techniques et écologiques. Les conclusions suivantes peuvent être tirées à la fin de cette recherche bibliographique:

- Le géopolymère est un liant. Dans cette famille il faut faire la différence entre polymères, zéolites et matériaux alcali activés.
- Un géopolymère s'obtient à partir de la combinaison entre un matériau (ou plusieurs matériaux) aluminosilicate riche en silice et en alumine réactifs, appelé précurseur et une solution alcaline (KOH, NaOH, silicate de sodium, ...etc.).
- Une grande famille de matériaux peuvent être utilisés comme précurseurs dans l'élaboration des géopolymères: les argiles calcinées (en particulier le Métakaolin), le laitier de haut fourneau, les déchets de verre, les sédiments, les pouzzolanes naturelles, les cendres volantes, la fumée de silice, les cendres de balle de riz, la boue rouge de fabrication d'aluminium, etc.
- Le processus de formation d'un géopolymère s'appelle la géopolymérisation. Il s'agit d'un ensemble de réactions chimiques qui commence par la dissolution, la précipitation, la polycondensation puis la géopolymérisation.
- Les performances du géopolymères sont fonction de plusieurs paramètres, notons: le type et la nature du précurseur, sa réactivité et sa finesse, le type de l'activateur, sa molarité et sa concentration, le rapport Si/Al, le rapport solide / liquide, le malaxage, les conditions de cure (température et durée), ...etc.
- Les recherches sur les géopolymères en Algérie ne sont pas beaucoup. Ce liant mérite d'être mieux étudié et exploité du fait de ses avantages et car le pays possède d'énormes ressources naturelles et des déchets qui peuvent être exploités et valorisés en tant que précurseur pour l'élaboration des géopolymères.

Notre espoir est que cette contribution puisse aider les futurs étudiants en génie civil dans la préparation de leurs PFE relatifs aux géopolymères.

Références bibliographiques

Références bibliographiques :

- [ALB 17] M. Albitar, M.S. Mohamed Ali, P. Visintin, M. Drechsler. Durability evaluation of geopolymer and conventional concretes. *Construction and Building Materials* 136 (2017) 374-385.
- [ALI 16] A.A. Aliabdo, A.E.M.A. Elmoaty, H.A. Salem. Effect of cement addition, solution resting time and curing characteristics on fly ash based geopolymer concrete performance. *Construction and Building Materials* 123 (2016) 581-593.
- [APR 16] E. Aprianti, P. Shafigh, R. Zawawi, Z.F. Abu Hassan. Introducing an effective curing method for mortar containing high volume cementitious materials. *Construction and Building Materials*, 107 (2016) 365-377.
- [ATA 20] I.I. Atabey, O. Karahan, C. Bilim, C.D. Atis. The influence of activator type and quantity on the transport properties of class F fly ash geopolymer. *Construction and Building Materials* 264 (2020) 120268.
- [AVE 16] F. Avet, R. Snellings, A.A. Diaz, M. Ben Haha, K. Scrivener. Development of a new rapid, relevant and reliable (R3) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays. *Cement and Concrete Research* 85: (2016) 1–11.
- [BAK 03] T. Bakharev, G. Sanjayan, Y.B. Cheng, Resistance of alkali-activated slag concrete to acid attack, *Cement and Concrete Research* 33 (2003) 1607-1611.
- [BAL 16] M. Balcikanli, E. Ozbay. Optimum Design of Alkali Activated Slag Concretes for the Low Oxygen/Chloride Ion Permeability and Thermal Conductivity. *Composites, Part B: Engineering*, 91 (2016) 243-256.
- [BAT 21] A.S. Bature, M. Khorami, E. Ganjian, M. Tyrer. Influence of alkali activator type and proportion on strength performance of calcined clay geopolymer mortar. *Construction and Building Materials* 267:(2021) 120446
- [BEH 05] M. Behim. Sous produits industriels et développement durable : réactivité, rôle et durabilité des laitiers d'El Hadjar dans les matériaux à matrice cimentaire. Thèse de Doctorat, Université d'Annaba, 2005.
- [BEH 11] 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 Environment and Civil Engineering*, 15:(2011) 1413–1432.
- [BIN 14] M.Bing-hui, H.Zhu, C.Xue-min, H.Yan, G. Si-yu. Effect of curing temperature on geopolymerization of metakaolin-based geopolymers. *Applied Clay Science*, 99(2014) 144-148.

Références bibliographiques

- [BOR 16] 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. *Cement and Concrete Composites*, 71 (2016) 42-52.
- [BOU 09] A. Bougara, C. Lynsdale, K. Ezziane. Activation of Algerian slag in mortars. *Construction and Building Materials*, 23: (2009) 542–547.
- [BOU 10] A. Bougara, E. Kadri, K. Ezziane. Efficiency of granulated blast furnace slag replacement of cement according to the equivalent binder concept. *Cement and Concrete Composites*, 32 (2010), 226-231.
- [BOU 17] K. Bouguermouh, N. Bouzidi, L. Mahtout, S. Rossignol. Synthesis, spectroscopic and mechanical properties of K and (K, Na)- geopolymers based on Algerian clays. *Journal of Materials and Environmental Sciences*, 8 (6) (2017) 2203-2212.
- [BOU 17b] K. Bouguermouh, N. Bouzidi, L. Mahtout, L. Pérez-Villarejo, M.L. Martinez-Cartas. Effect of acid attack on microstructure and composition of metakaolin-based geopolymers: The role of alkaline activator. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 463 (2017) 128-137
- [BOU 18] K. Bouguermouh, N. Bouzidi, L. Mahtout, T. Hassam, S. Mouhoub, L. Pérez-Villarejo. Stabilization of flotation wastes resulting from the treatment of Pb/Zn ore based on geopolymers. *Materials Letters*, 227 (2018) 221-224.
- [BRA 20] A. Brahimi. Synthèse et caractérisation des géopolymères utilisés dans le domaine de génie civil. Thèse doctorale, Université de Sidi Bel Abbès, 2020.
- [BUR 13] O. Burciaga-Diaz, R.X. Magallanes-Rivera, J.I. Escalante-Garcia. Alkali-activated slag-metakaolin pastes: strength, structural, and microstructural characterization. *Journal of Sustainable Cement-Based Materials* 2(2): (2013) 111-127.
- [CHE 16] A. Cherki El Idrissi. Géopolymérisation et activation alcaline des coulis d'injection: structuration, micromécanique et résistance aux sollicitations physico-chimiques. Thèse doctorale, Université de Nantes, France, 2016.
- [CHE 21] K. Chen, D. Wu, L. Xia, Q. Cai, Z. Zhang, Geopolymer concrete durability subjected to aggressive environments – A review of influence factors and comparison with ordinary Portland cement, *Construction and Building Materials* 279 (2021) 122496.
- [DAV 13] J. Davidovits. Geopolymer cement: A Review. Geopolymer Institute, Tech. Pap. 21 (2013) 1-11.
- [DJA 21] S. Djaidja. Valorisation du laitier granulé algérien dans les matériaux de construction : Recherche bibliographique. Mémoire de master, Université de M'sila, 2021.

Références bibliographiques

- [ERD 13] Özbay Erdogan, Karahan Okan, Lachemi Mo, Hamed, Hossain Khandaker, Atis Cengiz Duran. Dual effectiveness of freezing-thawing and sulfate attack on high-volume slag-incorporated ECC. *Compos. B* 45 (2013) 1384–1390.
- [FAR 18] N. Fardjaoui. Synthèse des aluminosilicates de type géopolymères et zéolite LTA à partir des kaolins. Application à l'adsorption des métaux lourds (Cu(II), Cr(VI) et des colorants textiles (jaune bezanyl, vert nylomine). Thèse doctorale, Université de Guelma, 2018.
- [FAR 20] K.Z. Farhan, M.A.M. Johari, R. Demirboga. Assessment of important parameters involved in the synthesis of geopolymer composites: a review. *Construction and Building Materials*, 264 (2020):120276
- [FAV 13] A. Favier. Mécanisme de prise et rhéologie de liants géopolymères modèles. Thèse doctorale, Université de Paris - Est, France, 2013.
- [FER 03] A. Fernández-Jiménez and A. Palomo, “Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements,” *Fuel*, vol. 82, no. 18, pp. 2259–2265, 2003.
- [JIA 20] X. Jiang, R. Xiao, M. Zhang, W. Hu, Y. Bai, B. Huang, A laboratory investigation of steel to fly ash-based geopolymer paste bonding behavior after exposure to elevated temperatures, *Construction and Building Materials* 254 (2020) 119267.
- [JIN 19] B.B. Jindal. Investigations on the properties of geopolymer mortar and concrete with mineral admixtures: a review. *Construction and Building Materials* 227 (2019):116644.
- [JOH 21] S.K. John, Y. Nadir, K. Girija. Effect of source materials, additives on the mechanical properties and durability of fly ash and fly ash-slag geopolymer mortar: a review. *Construction and Building Materials* 280 :(2021)122443.
- [HAD 19] M.N.S. Hadi, H. Zhang, S. Parkinson, Optimum mix design of geopolymer pastes and concretes cured in ambient condition based on compressive strength, setting time and workability, *Journal of Building Engineering* 23 (2019) 301-313.
- [HAS 19] A. Hasnaoui, E. Ghorbel, G. Wardeh, Optimization approach of granulated blast furnace slag and metakaolin based geopolymer mortars, *Construction and Building Materials* 198 (2019) 10-26.
- [HUS 18] G.F. Huseien, J.Mirza, M. Ismail, S.K. Ghoshal, 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.* 9(4) (2018):1557–1566.
- [HUY 20] T. Huyen Vu, N. Gowripalan, P.D. Silva, A. Paradowska, U. Garbe, P. Kidd, V. Sirivivatnanon. Assessing carbonation in one-part fly ash/slag geopolymer mortar: Change in

Références bibliographiques

- pore characteristics using the state-of-the-art technique neutron tomography. *Cement and Concrete Composites*, 114: (2020) 103759.
- [GLU 80] V.D. Glukhovsky, G.S. Rostovskaja, G.V. Rumyna. High strength slag-alkaline cements. 7th International Congress on the Chemistry of Cement, 3 (1980): 164-168.
- [KAD 19] A. Kaddami. Élaboration et étude des propriétés fonctionnelles de géopolymères moussés. Thèse doctorale, Université Paris-Est, France, 2019.
- [KEN 15] P.W. Ken, M. Ramli, C.C. Ban. An overview on the influence of various factors on the properties of geopolymer concrete derived from industrial by-products. *Construction and Building Materials*, 77 (2015) 370–395.
- [KHA 07] D. Khale, R. Chaudhary. Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: A review. *Journal of Materials Science*. 42: (2007) 729-746.
- [KHA 20] M.G. Khalil, F. Elgabbas, M.S. El-Feky, H. El-Shafie. Performance of geopolymer mortar cured under ambient temperature. *Construction and Building Materials*, 242 (2020) 118090.
- [KHU 18] C. Khu-Ma, A.Z. Awang, W. Omar. Structural and material performance of geopolymer concrete: A review. *Construction and Building Materials*, 186 (2018) 90-102.
- [KUB 18] Z. Kubba, G.F. Huseien, A.R.M. Sam, K.W. Shah, M.A. Asaad, M. Ismail, M.M.D. Tahir, J. Mirza. Impact of curing temperatures and alkaline activators on compressive strength and porosity of ternary blended geopolymer mortars. *Case Study Construction and Materials* 9: (2018) e00205.
- [KUE 14] C. Kuenzel, L. Li, L. Vandeperre, A.R. Boccaccini, C.R. Cheeseman. Influence of sand on the mechanical properties of metakaolin geopolymers. *Construction and Building Materials* 66 (2014) 442-446.
- [KUR 21] 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. *Construction and Building Materials* 272: (2021)121877
- [LAH 19] M. Lahoti, K.H. Tan, E. Yang, A critical review of geopolymer properties for structural fire-resistance applications, *Construction and Building Materials* 221 (2019) 514-526.
- [LAS 15] S.M. Laskar, S. Talukdar. Preparation and tests for workability, compressive and bond strength of ultra-fine slag based geopolymer as concrete repairing agent. *Construction and Building Materials* 154 (2017) 176–190

Références bibliographiques

- [LIU 17] Y. Liu, S. Lei, M. Lin, Y. Li, Z. Ye, Y. Fan. Assessment of pozzolanic activity of calcined coal-series kaolin. *Applied Clay Science*, 143: (2017) 159-167.
- [LYU 13] S.J. Lyu, Y.H. Hsiao, T.T. Wang, T.W. Cheng, T.H. Ueng. Microstructure of geopolymer accounting for associated mechanical characteristics under various stress states. *Cement and Concrete Research* 54 (2013) 199–207.
- [MAS 18] M. Mastali, P. Kinnunen, A. Dalvand, R. M. Firouz, and M. Illikainen. Drying shrinkage in alkali-activated binders—A critical review. *Construction and Building Materials*, 190 (2018) 533-550.
- [MEH 16] A. Mehta, R. Siddique. An overview of geopolymers derived from industrial byproducts. *Construction and Building Materials*, 127 (2016) 183-198.
- [MEH 21] B. Mehsas, M. Siline, L. Zeghichi. Development of supplementary cementitious materials from Algerian kaolin: elaboration of metakaolin and assessment of pozzolanicity. *Innovative Infrastructure Solutions*, 6:50 (2021).
- [MEH 22] B. Mehsas. Étude des propriétés des matériaux géopolymères étuvés. Thèse doctorale, Université de M'sila, 2022.
- [MEH 22b] B. Mehsas, M. Siline, L. Zeghichi. The effect of using low reactive metakaolin on performances of geopolymer binder. *Innovative Infrastructure Solutions*, 7:233 (2022).
- [MER 19] M. Merabtene, L. Kacimi, P. Clastres. Elaboration of geopolymer binders from poor kaolin and dam sludge waste. *Heliyon* 5 (2019) e01938.
- [MER 20] M. Merabtene. Elaboration de liants géopolymères à partir d'aluminosilicates et déchets naturels. Thèse doctorale, Université d'Oran, 2020.
- [MUR 21] M. Muraleedharan, Y. Nadir. Factors affecting the mechanical properties and microstructure of geopolymers from red mud and granite waste powder: a review. *Ceramics International*, 47 (2021):13257–13279
- [NG 18] C. Ng, U.J. Alengaram, L.S. Wong, K.H. Mo, M.Z. Jumaat, S. Ramesh. A review on microstructural study and compressive strength of geopolymer mortar, paste and concrete. *Construction and Building Materials*, 186 (2018) 550-576.
- [NUR 18] M.F. Nurrudin, S. Haruna, B.S. Mohammed, I.G. Shaaban. Methods of curing geopolymer concrete: A review. *Int. J. Adv. Appl. Sci.*, 5 (1) (2018) 31-36.
- [OLI 12] M. Olivia, H. Nikraz, Properties of fly ash geopolymer concrete designed by Taguchi method, *Materials and Design* 36 (2012) 191-198.

Références bibliographiques

- [OUA 22] M. Oualit, A. Irekti. Mechanical performance of metakaolin-based geopolymer mortar blended with multi-walled carbon nanotubes. *Ceramics International*, 48 (11) (2022) 16188-16195
- [PAS 14] A.B. Pascual. Elaboration de nouveaux liants minéraux pour la formulation de bétons écologiques et durables. Thèse doctorale, Université de Sherbrooke, Canada, 2014.
- [PAV 16] P. Pavithra, M.S. Reddy, P. Dinakar, B.H. Rao, B.K. Satpathy, A.N. Mohanty. A mix design procedure for geopolymer concrete with fly ash. *Journal of Cleaner Production*, 133 (2016) 117-125.
- [PAY 13] Sfafigh Payam, Mohd Zamin Jumaat, Bim Mahmud Hilimi, U. Johnson Alengaram. Oil palm shell lightweight concrete containing high volume ground granulated blast furnace slag. *Construction and Building Materials*, 40 (2013) 231– 238.
- [PER 20] P. Perez-Cortes, J.I. Escalante-Garcia. Gel composition and molecular structure of alkali-activated metakaolinlimestone cements. *Cement and Concrete Research*, 137: (2020) 106211.
- [PIL 19] S. Pilehvar, A.M. Szczotok, J.F. Rodríguez, L. Valentini, M. Lanzón, R. Pamies, A. Kjøniksen. Effect of freeze-thaw cycles on the mechanical behavior of geopolymer concrete and Portland cement concrete containing micro-encapsulated phase change materials. *Construction and Building Materials* 200 (2019) 94-103.
- [POU 16] R. Pouhet. Formulation and durability of Metakaolin based geopolymers. Thèse doctorale, Université de Toulouse, France, 2016.
- [PRI 17] P. Priyadharshini, K. Ramamurthy, R.G. Robinson. Excavated soil waste as fine aggregate in fly ash based geopolymer mortar. *Applied Clay Science*, 146 (2017) 81-91.
- [QIN 21] Y. Qin, X. Chen, B. Li, Y. Guo, Z. Niu, T. Xia, W. Meng, M. Zhou. Study on the mechanical properties and microstructure of chitosan reinforced metakaolin-based geopolymer. *Construction and Building Materials* 271 (2021) 121522.
- [RAN 20] N. Ranjbar, C. Kuenzel, J. Spangenberg, M. Mehrli. Hardening evolution of geopolymers from setting to equilibrium: a review. *Cement and Concrete Composites* 114: (2020)103729.
- [RAS 15] Alaa M. Rashad, Influence of different additives on the properties of sodium sulfate activated slag. *Construction and Building Materials*, 79 (2015) 379–389.
- [RED 16] M.S. Reddy, P. Dinakar, B.H. Rao. A review of the influence of source material's oxide composition on the compressive strength of geopolymer concrete. *Microporous Mesoporous Materials* 234 (2016) 12-23.

Références bibliographiques

- [REN 21] B. Ren, Y. Zhao, H. Bai, S. Kang, T. Zhang, S. Song. Ecofriendly geopolymers prepared from solid wastes: a critical review. *Chemosphere* 267 (2021):128900
- [RIF 20] Y. Rifaai. Rhéologie des matrices hybrides composées de ciment et d'ajouts cimentaires activés. Thèse doctorale, Université de Sherbrooke, Canada, 2020.
- [ROV 10] P. Rovnanik. Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer. *Construction and Building Materials* 24:(2010) 1176-1183.
- [SAN 17] I. Sanou, M. Seynou, L. Zerbo, Y. Millogo, R. Ouedraogo, A. Sana. Evaluation of Pozzolanic activity of illitic and lateritic raw materials from Burkina Faso. *Chem Sci Int J* 18(1) (2017) :1–13
- [SAR 13] P.K. Sarker, R. Haque, K.V. Ramgolam. Fracture behaviour of heat cured fly ash based geopolymer concrete. *Materials and Design* 44 (2013) 580-586.
- [SAR 21] M. Sarkar, K. Dana. Partial replacement of metakaolin with red ceramic waste in geopolymer. *Ceramics International* 47 (2021) 3473-3483.
- [SHE 20] N. Shehata, E.T. Sayed, M.A. Abdelkareem. Recent progress in environmentally friendly geopolymers: A review. *Science of the Total Environment* 762 (2021) 143166.
- [SHI 03] C. Shi, D. Roy, P. Krivenko. Alkali-activated cements and concretes. CRC press, 2003.
- [SIL 14] M. Siline, E. Ghorbel, M. Bibi. Evaluation du degré d'activation d'une argile traitée thermiquement utilisée comme addition pour la fabrication d'un éco-ciment. *Annales du bâtiment et des travaux publics*, Décembre (2014) 25-32.
- [SIL 16] M. Siline. Étude de l'endurance des matériaux composites sous l'effet des hautes températures dans les conditions extrêmes: cas performance des matériaux pouzzolaniques. Thèse doctorale, Université de M'sila, 2016.
- [SIL 22] M. Siline. Efficiency of incorporating Algerian ground granulated blast furnace slag as a supplementary cementitious material: a review. *Innovative Infrastructure Solutions*, 7:121 (2022).
- [SIN 15] B. Singh, G. Ishwarya, M. Gupta, S.K. Bhattacharyya. Geopolymer concrete: A review of some recent developments. *Construction and Building Materials* 85 (2015) 78-90.
- [SLI 19] H. Slimanou, K. Bouguermouh, N. Bouzidi. Synthesis of geopolymers based on dredged sediment in calcined and uncalcined states. *Materials Letters* 251 (2019) 188–191.
- [TEN 16] C. Tennakoon, R. San Nicolas, J.G. Sanjayan, A. Shayan. Thermal effects of activators on the setting time and rate of workability loss of geopolymers. *Ceramics International* 42 (16) (2016) 19257–19268.

Références bibliographiques

- [TIR 13] A. Tironi, M.A. Trezza, A.N. Scian, E.F. Irassar. Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays. *Cement and Concrete Composites* 37: (2013) 319-327.
- [UDD 11] Ahmed Shaikh Faiz Uddin. Mechanical and durability properties of mortars modified with combined polymer and supplementary cementitious materials. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 23 (9) (2011) 1311-1319.
- [VAI 28] J. G. Vail, Soluble silicates in industry. Chemical Catalog Company, Inc.; New York, 1928.
- [WIN 15] F. Winnefeld, M. Ben Haha, G. Le Saout, M. Costoya, K.O. SC, B. Lothenbach. Influence of slag composition on the hydration of alkali-activated slags. *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*, 4 : (2015) 85-100.
- [XIA 19] J. Xiang, L. Liu, Y. He, N. Zhang, X. Cui. Early mechanical properties and microstructural evolution of slag/metakaolinbased geopolymers exposed to karst water. *Cement and Concrete Composites* 99: (2019)140–150.
- [XIA 21] L. Xiangzhou, J. Yongsheng, Experimental study on durability of red mud-blast furnace slag geopolymer mortar, *Construction and Building Materials* 267 (2021) 120942.
- [XIE 19] J. Xie, J. Wang, R. Rao, C. Wang, 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 (2019) 179-190.
- [YIL 11] I.Z. Yildirim, M. Prezzi. Chemical, Mineralogical, and Morphological Properties of Steel Slag. *Advances in Civil Engineering*, (2011), 1-13.
- [ZHA 20] P. Zhang, Z. Gao, J. Wang, J. Guo, S. Hu, Y. Ling. Properties of fresh and hardened fly ash/slag based geopolymer concrete: A review. *Journal of Cleaner Production* 270 (2020) 122389.
- [ZHI 03] P. Zhihua, L. Dongxu, Y. Jian, Y. Nanru, Properties and microstructure of the hardened alkali-activated red mud-slag cementitious material, *Cement and Concrete Research* 33 (2003) 1437-1441.
- [ZHU 19] H. Zhu, G. Liang, Z. Zhang, Q. Wu, J. Du. Partial replacement of metakaolin with thermally treated rice husk ash in metakaolin-based geopolymer. *Construction and Building Materials* 221 (2019) 527–538
- [ZIB 09] F. Zibouche, H. Kerdjoudj, J.B.E. de Lacaillerie, H. Van Damme. Geopolymers from Algerian metakaolin. Influence of secondary minerals. *Applied Clay Science* 43 (2009) 453–458.

Références bibliographiques

[ZUH 09] Z. Zuhua, Y. Xiao, Z. Huajun, C. Yue. Role of water in the synthesis of calcined kaolin-based geopolymer. *Applied Clay Science*, 43 (2) (2009) 218-223.