

Université Mohamed Boudiaf - M'sila

FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE CIVIL



Numéro de série.....

Numéro d'inscription : D.GCM/3C/07/17

Thèse

Présentée pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Filière : Génie Civil

Spécialité : Matériaux

THEME

VALORISATION DES RESIDUS MINERAUX DANS LA FORMULATION DES MATERIAUX CIMENTAIRES

Présentée Par

OMRI Imen Yamina

Soutenue le : 06 / 02 / 2024

Devant le jury composé de :

<u>Nom & Prénom</u>	<u>Grade</u>	<u>Etablissement</u>	<u>Qualité</u>
KHEMISSA Mohamed	Professeur	Univ. de M'sila	Président
RAHMOUNI Zine El Abidine	Professeur	Univ. de M'sila	Encadreur
TEBBAL Nadia	Professeur	Univ de M'sila	Co-Encadreur
MAZA Mekki	Professeur	Univ. de M'sila	Examineur
BOUDAUD Zeineddine	Professeur	Univ. de Oum El Bouaghi	Examineur
BIBI Mekki	Professeur	Univ. de M'sila	Invité

Année Universitaire : 2023/2024

Remerciement

D'abord, je voudrais remercier « *Allah* » et « *ma famille* » pour leur soutien et leurs encouragements pour poursuivre la thèse.

Je voudrais exprimer ma gratitude au « *Pr. RAHMOUNI Zine El Abidine* » et « *Pr. TEBBAL Nadia* », mes directeurs de thèse, de me confier ce travail de recherche. Je leur suis très reconnaissant pour la qualité des nombreux conseils, leur pertinence, et bien sûr pour la connaissance et l'expérience de la recherche qu'il a sur moi, qui je suis sûr me profitera dans les années à venir.

J'mentionne mes vifs remerciements au « *Pr. KHEMISSA Mohamed* », qui m'a fait l'honneur de présider le jury de soutenance, je tiens à lui exprimer ma profonde satisfaction.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements aux membres de jury pour l'honneur qu'il me faisait en participant à ce jury et de bien vouloir juger ce travail :

« *Pr. BOUDAUD Zeineddine* » ; « *Pr. MAZZA Mekki* » ; « *Pr. BIBI Mekki* » ;

Merci à les responsables de laboratoire de recherche LDGM « *Mme. Choukur* » et « *Pr. Benchiekh* » pour les aider et les encourager.

Je tiens aussi à remercier tous les membres du laboratoire pédagogique de génie civil « *de l'université de Bordj Bou-Arredj* » et « *de l'université de Annaba* ». « *Pr. Hamidouche* » et « *Pr. Merdas* » les directeurs de l'unité de recherche matériaux émergents (URME) « *de l'université Ferhat Abbas (Sétif)* » pour leurs conseils, leur soutien et leur aide précieuse pendant la durée de mes travaux.

J'exprime ma profonde gratitude au « *Pr. João Castro Gomes* » de l'université *Beira Intérieure (Portugal)*, mes enseignants, à tous mes amis et collègues de travail pour leur encouragement et leur aide dans l'accomplissement de cette thèse.

Je tiens aussi à remercier tous les membres du laboratoire « *EP. Algérienne des eaux zone de Djelfa* » (unité de M'sila), la directrice « *Mme. Sahraoui* » d'une entreprise des produits commande en Belgique et « *Enterprise COMODA* », qui ont grandement contribué à faire de mon passage au doctorat une belle expérience.

Dédicace



À Mes Parents Khaled et Sabrina

À mes chers frères Abd Raouf et Mohamed Yacine

À ma belle-sœur Khalida

Omri Imen Yamina Merci Beaucoup



Résumé

Thème : *Valorisation des résidus minéraux dans la formulation des matériaux cimentaires*

Malgré les efforts de recyclage en « *Algérie* », la plupart des matériaux recyclés sont généralement utilisés pour les travaux routiers ou de remblai. Un des ingrédients clés intervenant dans la composition des matériaux cimentaires, à savoir le clinker, est responsable pour une large part de l'émission de CO₂ rejeté dans l'atmosphère. Aussi, l'augmentation du volume « *des résidus industriels* » comme des matériaux recyclés au cours des dernières années et le manque de la valorisation est devenue un grave « *problème environnemental* ». L'objectif de notre recherche est d'appliquer une nouvelle technique appelée « *l'activation alcaline* » à partir de l'utilisation de deux types de solutions chimiques d'hydroxyde de sodium « *NaOH* » avec une concentration de 10M et de silicates de sodium « *Na₂SiO₃* », pour exploiter « *les résidus industriels locaux* », nous avons choisi « *le verre, le laitier et la brique* » afin d'obtenir « *les pâtes et les mortiers géopolymères* » qui sont équivalents en ciment dans leurs propriétés, pour préserver « *les matières premières* » et « *de réduire la consommation d'énergie* ». Donc cette recherche basée sur trois parties importantes (I, II et III), « *la partie I* » dépend de la détermination les caractéristiques essentielles des matériaux et les solutions chimiques choisies avant et après la conservation des mélanges à 40 °C et 60 °C pendant 24h. « *La partie II* » on sélectionne un intervalle thermique entre 100 °C – 800 °C pour étudier le comportement des éprouvettes à l'état durci après 28j, et pour « *la partie III* » nous avons choisir des différents milieux agressifs afin d'étudier la durabilité des matériaux géopolymères. Plus, dans les parties précédentes on utilise les essais mécaniques « *compression, flexion* », et physiques « *absorption, porosité et densité* », aussi les essais minéralogiques « *DRX, MEB, ATG-ATD, FRX* » pour voir l'évaluation des réactions chimiques entre les particules. D'après toutes les étapes on déduit que 60 °C c'est la température optimale pendant l'activation chimique, le remplacement de 10% du verre et de laitier par la brique rouge réduire la résistance mécanique à court terme en « *7, 14 et 28j* », et amélioré la résistance mécanique à long terme après 365j, plus elle a également léger la densité des éprouvettes obtenues à partir de l'augmentation de taux d'absorption et la porosité. Lorsqu'on utilise la haute température, la porosité a été augmenté en fonction de température et du temps de cure pour les mélanges avec le verre et le laitier, et pour les autres mélanges qui contiennent 10% de la brique donnés un bon comportement mécanique, et nous avons confirmé sa par les essais minéralogiques de **DRX et ATG-ATD**. Pour le coté de durabilité, le laitier avec la brique sa donne un bon comportement mécanique après l'immersion au Na₂SO₄ par rapport le verre avec la brique, plus les mélanges restent basiques même après l'attaque chimique dans des différents milieux agressifs.

Mots clés : *résidus industriels, valorisation, activation alcaline, géopolymères, durabilité, résistance à la haute température, résistance mécanique, porosité.*



Abstract

Subject : Valorization of mineral residues in the formulation of cementitious materials

Despite recycling efforts in « *Algeria* », most recycled materials are generally used for road or backfill works. One of the key ingredients involved in the composition of cementitious materials, clinker, is responsible for a large part of the CO₂ emission released into the atmosphere. Also, the increase in the volume of « *industrial residues* » as recycled materials in recent years and the lack of recovery has become a serious « *environmental problem* ». The objective of our research is to apply a new technique called « *alkaline activation* » from the use of two types of chemical solutions like sodium hydroxide « *NaOH* » with a concentration of 10M and sodium silicates « *Na₂SiO₃* », to exploit “*local industrial waste*”, like “glass, slag and brick” were chosen to obtain “*geopolymer pastes and mortars*” that are cement equivalent in their properties, to preserve “*raw materials*” and “*reduce energy consumption*”. Thus, this research based on three important parts (I, II and III), “*Part I*” depends on the determination of the essential characteristics of the materials and the chemical solutions chosen before and after the preservation of the mixtures at 40°C and 60°C during 24H. “*Part II*” selected a thermal interval between 100°C – 800°C to study the behaviour of specimens in the hardened state after 28 days, and for “*Part III*” selected different aggressive media to study the durability of geopolymer materials. Moreover, in the previous parts, the mechanical tests « compression, bending », and physical tests « absorption, porosity and density », also the mineralogical tests « **XRD, SEM, GTA-DTA, XRF** » were used to evaluate the chemical reactions between the particles. From all the steps it was deduced that 60°C is the optimal temperature during chemical activation, the replacement of the glass and slag by 10% of the red brick reduce the short-term mechanical resistance in «7, 14 and 28 days », and improved the long-term mechanical resistance after 365j, the more it also lightweight of the samples obtained from the increased absorption rate and porosity. When using high temperature, the porosity has been increased as a function of temperature and time of cured for mixtures with glass and slag, and for others that contain 10% brick given good mechanical behavior, and confirmed its by microstructure testing by **XRD** and **GTA-DTA**. For the durability, the slag with the brick gives a good mechanical behavior after immersion in Na₂SO₄ compared to the glass with the brick, the more the mixtures remain basic even after the chemical attack in different aggressive media.

Keywords : *industrial residues, valorization, alkaline activation, geopolymers, durability, heat temperature strength, mechanical strength, porosity.*

الملخص

الموضوع: تـمـيـن المـخـلفـات المـعـدنية في تركيب مواد الإسمنتية

على الرغم من جهود إعادة التدوير في «الجزائر»، فإن معظم المواد المعاد تدويرها تستخدم بشكل عام في أعمال تهيئة الطرقات أو الردم. أحد المكونات الرئيسية في تكوين المواد الاسمنتية، الكلنكر، مسؤول عن جزء كبير من انبعاثات ثاني أكسيد الكربون المنبعثة في الغلاف الجوي. بالإضافة الى الزيادة حجم «المخلفات الصناعية» كمواد معاد تدويرها في السنوات الأخيرة وعدم استغلالها قد أصبح «مشكلة بنيوية» خطيرة. الهدف من بحثنا هو تطبيق تقنية جديدة تسمى «التنشيط الكيميائي» عن طريق استخدام نوعين من محاليل الكيمائية هيدروكسيد الصوديوم «NaOH» بتركيز 10 مول وسيليكات الصوديوم، « Na_2SiO_3 » لاستغلال «المخلفات الصناعية المحلية»، حيث تم اختيار «الزجاج، الخبث الافران والطوب» للحصول على «عجانن وعجانن منى الجيوبولميرية» التي تعادل الأسمنت في خصائصها، للحفاظ على «المواد الخام» و «تقليل استهلاك الطاقة». وبالتالي فإن هذا البحث الذي يستند إلى ثلاثة أجزاء هامة (الأول، الثاني والثالث)، فإن «الجزء الأول» يعتمد على تحديد الخصائص الأساسية للمواد والمحاليل الكيميائية المختارة قبل وبعد حفظ المخاليط عند درجة حرارة 40 و60 درجة مئوية مدة 24 ساعة. اما بالنسبة «للجزء الثاني» فقد تم تحديد مجال حرارية بين 100 - 800 درجة مئوية لدراسة سلوك العينات في الحالة الصلبة بعد 28 يوم، وبالنسبة «للجزء الثالث» فقد تم اختيار وسائط عدوانية مختلفة لدراسة ديمومة المواد الجيوبولميرية.

علاوة على ذلك، في الأجزاء السابقة، تم استخدام التجارب الميكانيكية «الضغط والانحناء» والتجارب الفيزيائية «الامتصاص، المسامية والكثافة»، وكذلك الاختبارات البنية المجهرية «MEB, ATG-ATD, DRX, FRX» لتقييم التفاعلات الكيميائية بين الحبيبات. بعد كل المراحل مطبقة تم استنتاج أن 60 درجة هي درجة الحرارة المثلى أثناء التنشيط الكيميائي، استبدال 10% من الزجاج والخبث بالطوب الأحمر يقلل من المقاومة الميكانيكية قصيرة المدى في 7، 14 و28 يوم ويحسن المقاومة الميكانيكية طويلة المدى بعد 365 يوم، كما يساهم في تخفيف من كثافة العينات التي تم الحصول عليها من خلال زيادة معدل الامتصاص والمسامية. اما عند استخدام درجة حرارة عالية، فقد أدت الى زيادة المسامية كدلالة لدرجة الحرارة والوقت محدد لمعالجة المخاليط مع الزجاج والخبث الافران، وبالنسبة للعينات الذين يحتون على 10% من الطوب فقد أعطوا سلوكا ميكانيكا جيد، وأكد ذلك عن طريق تجارب البنية المجهرية بواسطة DRX و ATG-ATD اما بالنسبة لجانب الديمومة، فإن الخبث الافران مع الطوب يعطي سلوكًا ميكانيكيًا جيدًا بعد الغمر في Na_2SO_4 مقارنة بالزجاج مع الطوب، حتى ان المخاليط ظلت ذات أساس قاعدي حتى بعد الهجوم الكيميائي في وسائط عدوانية مختلفة.

الكلمات المفتاحية: البقايا الصناعية، التـمـيـن، التنشيط الكيميائي، الجيوبولميرية، الديمومة، مقاومة الحرارة العالية، المقاومة الميكانيكية، المسامية.

Communications Et Travaux

❖ Publication dans un journal

Rahmouni, Z. E. A., Tebbal, N., & Omri, I. Y. (2020); “Effect of curing temperature in the alkali-activated brick waste and glass powder mortar and their influence of mechanical resistances”. “KnE Engineering”, 49-61.

<https://doi.org/10.18502/keg.v5i4.6794> (*RICON19 - REMINE International Conference on Valorization of mining and industrial wastes into construction materials by alkali-activation Volume 2020, Portugal*).

Omri, I.Y., Rahmouni, Z., Tebbal, N. (2022). Studying the Effect of High Temperature on the Content of Glass and Brick Waste Binders after Alkaline Activation. “*Annales de Chimie-Science des Matériaux* », 46(3): 117-125.

<https://doi.org/10.18280/acsm.460302>.

- **Titre du journal** : Annales de Chimie - Science des Matériaux ;
- **ISSN** : 0151-9107 ;
- **Principalement indexé par** : Emerging Sources Citation Index (ESCI), Scopus, Ei compendex ;
- **Page d'accueil** : <http://www.iieta.org/Journals/ACSM>.

❖ Publication à partir d'une conférence

Omri, I.Y., Rahmouni, Z & Tebbal, N. (2022); “Review about the effect of chemical activation of industrial waste which is rich by SiO₂ and CaO”. *Materials Today: Proceedings*, 49, 997-999. DOI: [10.1016/j.matpr.2021.08.111](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.08.111). (*ISyMC 2nd International Symposium on Materials Chemistry, 16-20 May 2021, Boumerdes- Algeria*).

❖ Communications Orales en Conférences Internationales

Omri Imen Yamina, in oral and technical presentation recognition and appreciation of research contributions to “*IARCASAS*” 2nd *International Architectural Sciences and Applications Symposium held on September 09-11, 2022 / Baku Engineering University Baku, Azerbaijan*, with the paper entitled “Study the effect of chemical activators on mortars based on granulated slag”.

❖ Communications Posters en Conférences Internationales

Omri Imen Yamina, Rokbi Mansour, Rahmouni Zine El Abidine; “The Effect of Chemical Treatment of Vegetables Fibres on the Mechanical Behavior of a Polymer Concrete”. 1st *International Seminar in Industrial Engineering and Applied Mathematics, University 20 Aout 1955, Skikda (Algeria), October (23-24), 2018, (ISIEAM' 2018)*.

Omri Imen Yamina, Rokbi Mansour, Rahmouni Zine El Abidine ; « Effet Du Traitement Des Fibres Naturelles Sur L’Endommagement D’un Béton Polymère », *Séminaire International De Génie Civil, (SIGC 2018), ENPO-MA (24 et 25 Novembre 2018), Oran (Algérie)*.

Allali Ibtissem, Belagraa Larbi, Omri Imen Yamina, Berra Manel ; « Caractérisation Au Moyens Des Essais Non-destructifs (NDT) D’un BAP à Base Des Granulats Recyclés Et Fumée De Silice », *1st International Congres On Advanced Geotechnical Engineering and Construction Management (ICAGECM 19), (9 – 10 Décembre 2019), University 20 Aout 1955, Skikda, Algeria*.

Omri Imen Yamina, Rahmouni Zine El Abidine, Tebbal Nadia ; « Etude Descriptive Sur La Méthodologie D’activation Alcaline à Base Des Déchets Industriels », *2nd International Symposium On Construction Management And Civil Engineering (ISCMC 2021), University 20 Aout 1955, Skikda, (10 à 11 Novembre 2021)*.

❖ Journée D’étude

Omri Imen Yamina ; « *Journées D’accompagnement Des Doctorantes* », formation sur la technique de recherche et création d’un article scientifique, (1-2 Octobre 2018), Faculté Science De Terre Et D’Architecture, Université Larbi Ben M’Hidi, Oum El Bouaghi.

Table Des Matières

Remerciements	i
Dédicace	iii
Résumé	iv
Abstract	v
Résumé (en arabe)	vi
Liste des communications et travaux	vii
Liste des figures	ix
Liste des tableaux	xv
Liste des abréviations et notations	xvi

INTRODUCTION GENERALE	1
------------------------------------	---

Chapitre I : Contexte De L'étude

I. INTRODUCTION	9
I.1. LA NATURE DES RESIDUS MINERAUX EN ALGERIE	10
I.2. LES MATERIAUX GEOPOLYMERES	11
I.3. BREF HISTORIQUE SUR LES MATERIAUX GEOPOLYMERES	12
I.4. TECHNIQUES D'ACTIVATION	13
I.4.1. Activation mécanique.....	14
I.4.2. Activation thermique.....	14
I.4.3. Activation chimique.....	15
I.4.4. Comparaison entre les différentes techniques d'activation.....	16
I.5. LES ACTIVATEURS ALCALINS	17
I.5.1. Types des activateurs alcalins	17
I.5.2. Rôle des activateurs alcalins.....	21
I.6. LES REACTIONS DES MATERIAUX GEOPOLYMERIES	21
I.7. ÉVALUATION DE L'UTILISATION DES RESIDUS MINERAUX DANS LES GEOPOLYMERES	24
I.8. DOMAINE D'APPLICATION DES GEOPOLYMERES	43
I.9. CONCLUSION	44

Chapitre II : Effet De La Haute Température Sur Les Géopolymères

II. INTRODUCTION	45
II.1. GENERALITE SUR LA HAUTE TEMPERATURE ET LES GEOPOLYMERES	46
II.1.1. La nature des résidus minéraux sélectionnés à haute température.....	46
II.1.2. Les activateurs alcalins sélectionnés pendant la haute température.....	49
II.1.3. Les périodes thermiques choisies pour la cure des géopolymères.....	52
II.1.4. Les avantages et les inconvénients de la haute température sur les géopolymères.....	57

II.2. FACTURES AFFECTANT SUR LES GEOPOLYMERES A LA HAUTE TEMPERATURE.....	58
II.2.1. Type des activateurs.....	58
II.2.2. La concentration et les rapports des activateurs chimiques.....	59
II.2.3. L'effet de condition du cure et traitement thermique.....	60
II.3. ROLE DE LA HAUTE TEMPERATURE SUR L'ETAT DES GEOPOLYMERES.....	61
II.3.1. Sur l'état frais des géopolymères.....	61
II.3.2. Sur le comportement mécanique des géopolymères.....	61
II.3.3. Sur le comportement physico-chimique des géopolymères.....	62
II.4. CONCLUSION.....	63

Chapitre III : Effet Des Milieux Agressifs Sur Les Géopolymères

INTRODUCTION.....	64
III.1. REACTION CHIMIQUE SELON LES TYPES DES RESIDUS MINERAUX.....	65
III.1.1. Système à forte teneur en calcium.....	65
III.1.2. Système à faible teneur en calcium.....	65
III.1.3. Système à teneur en calcium mixte et intermédiaire.....	66
III.2. PARAMETRES INFLUENTS DANS LE SYSTEME DE CURE.....	66
III.2.1. Les liants.....	66
III.2.2. Les activateurs alcalins.....	67
III.2.3. Les agrégats.....	67
III.3. DURABILITE DES LIANTS DE GEOPOLYMERES.....	68
III.3.1. Retrait.....	68
III.3.2. Carbonatation.....	69
III.3.3. Efflorescence.....	70
III.3.4. Résistance au gel-dégel.....	71
III.3.5. Résistance dans les milieux acides.....	72
III.4. CONCLUSION.....	73

Chapitre IV : Technique De Préparation Et Méthodes Expérimentales

IV. INTRODUCTION.....	75
IV.1. LES MATIERES PREMIERES UTILISEES.....	75
IV.1.1. Préparation des matières premières.....	78
IV.1.2. Caractéristiques fondamentales des matières premières.....	81
IV.2. LES ACTIVEURS ALCALINS UTILISES.....	86
IV.2.1. Hydroxyde de sodium « NaOH ».....	87
IV.2.2. Silicate de sodium « Na ₂ SiO ₃ ».....	87
IV.2.3. Sulfate de sodium « Na ₂ SO ₄ ».....	88
IV.3. PREPARATION DE SOLUTION D'ACTIVATION.....	89
IV.4. PREPARATION DES MELANGES UTILISES.....	90
IV.4.1. Préparation des pâtes de géopolymères.....	90
IV.4.2. Préparation des mortiers de géopolymères.....	92
IV.5. L'ESSAI DE L'ETAT FRAIS SUR LES PATES DE GEOPOLYMERES.....	94

IV.5.1. Essai le temps de prise.....	94
IV.6. LES ESSAIS A L'ETAT DURCI SUR LES PATES ET LES MORTIERS.....	95
IV.6.1. Les essais physiques.....	95
IV.6.2. Les essais mécaniques.....	98
IV.6.3. Les essais minéralogiques.....	100
IV.6.4. Analyse microstructural.....	102
IV.6.5. Analyse thermique.....	106
IV.6.6. Les essais de durabilité.....	107
IV.7. CONCLUSION.....	111

Chapitre V : Résultats Et Discussions

V. INTRODUCTION.....	112
V.1. L'ETAT FRAIS DES PATES DE GEOPOLYMERES.....	112
V.1.1. Temps de prise des pâtes (PV / PVB) à 40 °C et 60 °C.....	112
V.1.2. Temps de prise des pâtes (PL / PLB) à 40 °C et 60 °C.....	114
V.2. L'ETAT DURCI DES PATES ET DES MORTIERS DE GEOPOLYMERES.....	116
V.2.1. Le comportement physique des pâtes et mortiers étuvés à 40 °C et 60 °C.....	116
V.2.2. Le comportement mécanique des pâtes et mortiers étuvés à 40 °C et 60 °C.....	133
V.3. COMPORTEMENT MINERALOGIQUE ET MICROSTRUCTURE DES PATES DE GEOPOLYMERES.....	145
V.3.1. L'analyse de FRX sur les pâtes du verre et de la brique (PV / PVB) à 40 °C.....	145
V.3.2. L'analyse de FRX sur les pâtes du verre et de la brique (PV / PVB) à 60 °C.....	146
V.3.3. L'analyse de FRX sur les pâtes de laitier et de la brique (PL / PLB) à 40 °C.....	147
V.3.4. L'analyse de FRX sur les pâtes de laitier et de la brique (PL / PLB) à 60 °C.....	148
V.3.5. L'analyse de diffraction en rayon (X) sur les pâtes de géopolymères à (40 ° / 60 °C).....	149
V.3.6. L'essai de microélectronique à balayage (MEB) sur les pâtes de géopolymères à (40 ° / 60 °C).....	155
V.4. COMPORTEMENT MECANIQUE DES PATES ET DES MORTIERS GEOPOLYMERES A LA HAUTE TEMPERATURE.....	160
V.4.1. Résistance à la compression des pâtes de géopolymères (PV et PVB).....	160
V.4.2. Résistance à la compression des pâtes de géopolymères (PL et PLB).....	161
V.4.3. Résistance à la compression des mortiers de géopolymères (MV et MVB).....	162
V.4.4. Résistance à la compression des mortiers géopolymères (ML et MLB).....	163
V.4.5. Résistance à la flexion des mortiers de géopolymères (MV et MVB).....	164
V.4.6. Résistance à la flexion des mortiers de géopolymères (ML et MLB).....	165
V.5. COMPORTEMENT PHYSIQUE DES PATES ET MORTIERS DE GEOPOLYMERES A LA HAUTE TEMPERATURE.....	166
V.5.1. La porosité des pâtes à base du verre et de la brique.....	166
V.5.2. La porosité des pâtes à base de laitier et de la brique.....	167
V.5.3. La porosité des mortiers à base du verre et de la brique.....	168
V.5.4. La porosité des mortiers à base de laitier et de la brique.....	169
V.5.5. La variation du volume des différents mortiers de géopolymères.....	170
V.5.6. La perte de la masse des mortiers à base du verre et de la brique.....	171
V.5.7. La perte de la masse des mortiers à base de laitier et de la brique.....	172

V.6. COMPORTEMENT MINERALOGIQUES DES PATES GEOPOLYMERES A LA HAUTE TEMPERATURE.....	173
V.6.1. Analyse de DRX sur les pâtes à base du verre et de la brique.....	173
V.6.2. Analyse de DRX sur les pâtes à base de laitier et de la brique.....	174
V.6.3. Analyse de ATG-ATD sur les pâtes à base du verre et de la brique	176
V.6.4. Analyse de ATG-ATD sur les pâtes à base de laitier et de la brique.....	178
V.7. COMPORTEMENT MECANIQUE DES PATES ET MORTIERS DE GEOPOLYMERES AUX MILIEUX AGRESSIFS.....	181
V.7.1. La résistance à la compression des pâtes (PV et PVB).....	181
V.7.2. La résistance à la compression des pâtes (PL et PLB).....	182
V.7.3. La résistance à la compression des mortiers (MV et MVB).....	182
V.7.4. La résistance à la compression des mortiers (ML et MLB).....	183
V.7.5. PH mètre des pâtes de géopolymères après l’essai d’efflorescence.....	184
V.7.6. PH mètre des mortiers de géopolymères après l’essai d’efflorescence.....	185
V.8. COMPORTEMENT PHYSIQUE DES PATES ET MORTIERS DE GEOPOLYMERES AUX MILIEUX AGRESSIFS	186
V.8.1. La perte de la masse des pâtes de géopolymères après la cure aux milieux agressifs .	186
V.8.2. La perte de la masse des mortiers de géopolymères après la cure aux milieux agressifs	188
V.8.3. PH mètre des pâtes de géopolymères après l’essai d’efflorescence	191
V.8.4. PH mètre des mortiers de géopolymères après l’essai d’efflorescence	192
V.9. COMPORTEMENT MINERALOGIQUE ET MICROSTRUCTURALE DES PATES DE GEOPOLYMERES AUX MILIEUX AGRESSIFS.....	193
V.9.1. L’analyse de DRX sur les pâtes (verre +brique) au milieu agressif (Na ₂ SO ₄).....	193
V.9.2. L’analyse de DRX sur les pâtes (laitier +brique) au milieu agressif (Na ₂ SO ₄).....	194
V.9.3. Essai de MEB sur les pâtes de géopolymères après l’essai d’efflorescence	195
V.9.4. Essai de MEB sur les pâtes de géopolymères après l’immersion au (Na ₂ SO ₄).....	197
CONCLUSION GERNERALE.....	199
Perspectives.....	204
Références bibliographiques.....	205
Annexes.....	222

Liste Des Figures

Chapitre I	Contexte De L'étude	Page
Fig I.1	Synoptique de la gestion des déchets industriels en Algérie [1]	11
Fig I.2	Les différentes méthodes d'activation selon Shi [28].	14
Fig I.3	a) Les pellets d'hydroxyde de sodium, b) la structure moléculaire en 3D de « NaOH » [44].	18
Fig I.4	a) La poudre de carbonate de sodium, b) la structure moléculaire de « Na ₂ CO ₃ » en 3D [44].	19
Fig I.5	Étapes du cycle de vie considérées pour la production de Na ₂ O _n SiO ₂ [45].	19
Fig I.6	a) Le produit de silicate de sodium, b) la structure moléculaire en 3D de « Na ₂ SiO ₃ » [44]	20
Fig I.7	a) Le sulfate de sodium format solide, b) la structure moléculaire en 3D de « Na ₂ SO ₄ » [46].	21
Fig I.8	Assemblage par l'activation alcaline dans les géopolymères [47]	22
Fig I.9	Présenter un modèle conceptuel pour le processus de géopolymérisation [48].	22
Fig I.10	Classification des liants selon <i>Perera et al</i> [52].	23
Fig I.11	Terminologie des géopolymères proposée par « <i>J. Davidovits</i> » [54].	23
Fig I.12	Structure schématique pour le polymère Na-polysialé proposée par <i>Barbosa et al</i> [55].	24
Fig I.13	Morphologie des particules de verre (MEB) à un grossissement de (a) 500X et (b) 1000X [37].	26
Fig I.14	La distribution granulométrique de verre par laser [72]	27
Fig I.15	Microstructure « MEB » par de déchets de verre type « bouteille » activés alcalins [37].	28
Fig I.16	Représente les types de briques : a) brique en terre crue, b) brique en terre cuite [72].	29
Fig I.17	Montre la procédure de fabrique le brique rouge [71].	29
Fig I.18	Test de DRX des déchets (poudre de brique et poudre de verre) [61].	31
Fig I.19	La distribution granulométrique par laser de brique rouge [61].	31
Fig I.20	La microstructure des particules de la brique par MEB [75].	32
Fig I.21	MEB des pâtes activées par alcali ; a) 100 % déchets de briques « NaOH + Na ₂ SiO ₃ », b) 10 % ciment « NaOH » et c) 10 % ciment « NaOH + Na ₂ SiO ₃ » [79].	33
Fig I.22	La courbe de diffraction en rayon-X de laitier de haut fourneau [82].	35
Fig I.23	La distribution granulométrique de laitier granulé [32].	36
Chapitre II	Effet De La Haute Température Sur Les Géopolymères	Page
Fig II.1	Résidus miniers après séchage provenant (a) la mine de phosphate, (b) la mine de kaolinite et (c) la mine de lithium [123].	47
Fig II.2	Schéma de fonctionnement d'un haut-fourneau [132]	48

Fig II.3	Micrographie électronique de particules de laitier de haut-fourneau broyés [133]	48
Fig II.4	Résidus industriels après la production (a) briques en rouge et creux, (b) bouteilles en verre clair et coloré, (c) laitier granulé du haut-fourneau.	48
Fig II.5	Schéma de traitement pour la production de mousses vitrocéramiques « verre-cendre volante » [134].	50
Fig II.6	(a) ciment Portland ordinaire, (b) ciment alcalin hybride : chargé parallèlement à la surface de rupture [145].	52
Fig II.7	Aspect visuel des mortiers acquis en balayant la surface des échantillons après l'exposition aux températures élevées [147].	54
Fig II.8	Images MEB de mortiers avant et après une exposition à haute température [148].	55
Fig II.9	Effet de la concentration de Na ₂ O et du traitement de durcissement sur la force de compression à 28 jours « 100 % DRBR » « activateur : NaOH » [79].	56
Fig II.10	Micrographes MEB de ciments : a) 100% verre, b) verre avec 5% (CaO), c) verre avec 20% (CaO) [149].	56
Fig II.11	Micrographies MEB de ciment « verre et 40% de CaO » : (a) bélite entouré de matrice cimentaire, (b) phases anhydres et produits de réaction (gels) détectés dans la matrice [149].	57
Fig II.12	Photos MEB sur des mortiers géopolymères par (verre/ laitier) après traitement thermique (900 / 60 °C) [57].	63
Chapitre III	Effet Des Milieux Agressives Sur Les Géopolymères	Page
Fig III.1	Mécanisme d'efflorescence d'une partie des matériaux de géopolymères [178].	71
Fig III.2	Aspect physique des spécimens immergés dans des solutions d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique [206].	73
Chapitre IV	Techniques De Préparation Et Méthodes Expérimentales	Page
Fig IV.1	Type du verre utilisé : a) verre de bouteilles, b) les résidus de bouteilles concassées.	76
Fig IV.2	Les déchets de la brique rouge utilisée de Boussaâda.	77
Fig IV.3	Le laitier de haut fourneau (granulaire) de l'usine (El-Hadjar).	77
Fig IV.4	La courbe de l'analyse granulométrique du sable normalisé.	78
Fig IV.5	a) Le concasseur fractionner de l'université de M'sila, b) le concasseur à marteaux « l'entreprise de COMODA (groupe Ghafsi) ».	79
Fig IV.6	Broyeur à boulets utilisé à l'université de Badji Mokhtar/ Annaba pour l'obtention des poudres minéraux.	80
Fig IV.7	La forme des résidus minéraux utilisés avant et après le broyage : (a) verre et (b) brique rouge (résidus inertes), (c) des résidus active de laitier granulé.	81
Fig IV.8	L'appareil de Blaine de l'université de BBA (Bordj Bou Arreridj).	82

Fig IV.9	Distribution granulométrique par laser de poudres minérales utilisées.	86
Fig IV.10	Les activateurs alcalins utilisés : Na_2SiO_3 , Na_2SO_4 , NaOH respectivement.	87
Fig IV.11	Les solutions alcalines préparées et l'équipement utilisés.	90
Fig IV.12	Le protocole de préparation et confectionne des pâtes de géopolymères.	92
Fig IV.13	Le protocole de préparation des mortiers de géopolymères normalisés dans une étuve à 40°C et 60°C pendant 24 heures.	93
Fig IV.14	Essai de temps de prise sur les pâtes de géopolymères par Vicat à 40°C / 60°C .	94
Fig IV.15	Les dimensions mesurées « <i>a</i> , <i>h</i> et <i>l</i> » par pied à coulisse de chaque éprouvette.	95
Fig IV.16	Essai de retrait : a) éprouvette par 10% de brique, b) éprouvette sans brique.	96
Fig IV.17	Protocole de l'essai d'absorption et la porosité accessible à l'eau des pâtes et des mortiers de géopolymères.	97
Fig IV.18	La machine de compression et de flexion au niveau du laboratoire (LDGM) université de M'sila.	98
Fig IV.19	L'essai de compression sur les pâtes de géopolymères à 60°C .	99
Fig IV.20	L'essai de compression sur les pâtes de géopolymères à 40°C .	99
Fig IV.21	Essai de la flexion sur les mortiers de géopolymères à 40°C et 60°C .	100
Fig IV.22	L'appareil de DRX type Panalytical X'Pert Pro au niveau de l'université de M'sila.	101
Fig IV.23	L'appareil de FRX au niveau de l'université de Sétif.	102
Fig IV.24	L'équipement utilisé pour le MEB au niveau de laboratoire d'analyse en chimie organique, minérale et matériaux de (Belgique).	103
Fig IV.25	Le protocole de deuxième partie (II) pour l'utilisation de la haute température sur les pâtes et les mortiers.	104
Fig IV. 26	le four à haute température, b) et c) les éprouvettes de pâtes et de mortiers dans le four pour le traitement thermique.	104
Fig IV.27	Les pâtes de géopolymères après le positionnement à la haute température.	105
Fig IV.28	Les mortiers de géopolymères après le positionnement à la haute température.	105
Fig IV.29	L'appareil ATG-ATD qui disponible dans l'unité de recherche de Sétif.	106
Fig IV. 30	Essai d'efflorescence sur les pâtes et les mortiers de géopolymères après 28j.	108
Fig IV.31	Les éprouvettes de pâtes et de mortiers immergés totalement dans la solution sulfate du sodium (Na_2SO_4).	109
Fig IV.32	Technique de mesure le PH mètre sur les poudres en l'eau distillées et sur les éprouvettes au milieu agressif du sulfate de sodium (Na_2SO_4).	110

Chapitre V	Résultats et discussions	Page
Fig V.1	Le temps de prise des pâtes PV et PVB dans l'étuve à (40 °C et 60 °C).	114
Fig V.2	Le temps de prise des pâtes de PL et PLB dans l'étuve à (40 °C et 60 °C).	116
Fig V.3	La densité volumique des pâtes PV et PVB après l'étuve à 40 °C et 60 °C.	117
Fig V.4	La densité volumique des pâtes PL et PLB après l'étuve à 40 °C et 60 °C.	118
Fig V.5	La densité volumique des mortiers MV et MVB étuvés à 40 °C et 60 °C.	119
Fig V.6	La densité volumique des mortiers ML et MLB après l'étuvage à 40 et 60 °C	120
Fig V.7	Le retrait à l'air libre des mortiers de MV et MVB étuvés à 40 et 60 °C.	122
Fig V.8	Le retrait à l'air libre des mortiers de ML et MLB étuvés à 40 °C et 60 °C.	124
Fig V.9	Le coefficient d'absorption et la porosité des pâtes du verre avec la brique à (40 °C et 60 °C) après 28j.	126
Fig V.10	Le coefficient d'absorption et la porosité des pâtes de laitier avec la brique à (40 °C et 60 °C) après 28j.	128
Fig V.11	Le coefficient d'absorption et la porosité des mortiers du verre avec la brique à (40 °C et 60 °C) après 28j.	130
Fig V.12	Le coefficient d'absorption d'eau et la porosité des mortiers de laitier et de brique à (40 °C et 60 °C) après 28j.	132
Fig V.13	Résistance à la compression des pâtes PV et PVB étuvés à 40 et 60 °C	134
Fig V.14	Résistance à la compression des pâtes de PL et PLB étuvés à 40 et 60 °C	136
Fig V.15	Résistance à la flexion des mortiers de MV et MVB étuvés à 40 et 60 °C.	138
Fig V.16	La résistance à la compression des mortiers MV et MVB étuvés à 40 et 60° C.	140
Fig V.17	La résistance à la flexion des mortiers ML et MLB étuvés à 40 et 60 °C.	141
Fig V.18	La résistance à la compression des mortiers de ML et MLB étuvés à 40 et 60 °C.	143
Fig V.19	Présenter le DRX des pâtes PV et PVB à 40 °C et 60 °C après 28j.	150
Fig V.20	Présenter le DRX de pâtes de PBR à 40° C et 60 °C après 28j.	151
Fig V.21	Présenter le DRX de pâtes PL et PLB à 40 °C et 60 °C après 28j.	153
Fig V.22	Photo de MEB sur les pâtes PV/PVB étuvée à 40 °C après 28j.	154
Fig V.23	Photo de MEB sur les pâtes PV/PVB étuvée à 60 °C après 28j	155
Fig V.24	Photo de MEB sur la pâte PBR étuvée à 60 °C et 40 °C après 28j.	156
Fig V.25	Photo de MEB sur les pâtes PL et PLB étuvées à 40 °C après 28j.	157
Fig V.26	Photo de MEB sur les pâtes PL/PLB étuvées à 60 °C après 28j	157
Fig V.27	La résistance à la compression des pâtes du verre et de la brique après l'exposition à la haute température.	160
Fig V.28	La résistance à la compression des pâtes de laitier et de la brique après	161

	l'exposition à la haute température.	
Fig V.29	La résistance à la compression des mortiers du verre et de la brique après l'exposition à la haute température.	162
Fig V.30	La résistance à la compression des mortiers de laitier et de la brique après l'exposition à la haute température.	162
Fig V.31	La résistance à la flexion des mortiers du verre et de la brique après l'exposition à la haute température.	163
Fig V.32	La résistance à la flexion des mortiers de laitier et de la brique après l'exposition à la haute température.	164
Fig V.33	La porosité des pâtes du verre et de la brique après l'exposition à la haute température.	166
Fig V.34	La porosité des pâtes de laitier et de la brique après l'exposition à la haute température.	167
Fig V.35	La porosité des mortiers du verre et de la brique après l'exposition à la haute température.	168
Fig V.36	La porosité des mortiers de laitier et de la brique après l'exposition à la haute température.	169
Fig V.37	L'expansion et le retrait des différents mortiers de géopolymères à la haute température.	170
Fig V.38	La perte de la masse des mortiers du verre et de la brique à la haute température.	171
Fig V.39	La perte de la masse des mortiers de laitier et de la brique à la haute température.	171
Fig V.40	Analyse de DRX des pâtes (PV, PVB) à 100 °C et (PBR) à 600 °C.	173
Fig V.41	Analyse de DRX des pâtes (PL et PLB) à (400° C).	174
Fig V.42	Analyse ATG-ATD sur les pâtes de géopolymères (PV, PBR et PVB).	177
Fig V.43	Analyse ATG-ATD sur les pâtes de géopolymères (PL et PLB).	178
Fig V.44	La résistance à la compression des pâtes (verre +brique) aux milieux agressifs.	180
Fig V.45	La résistance à la compression des pâtes (laitier + brique) aux milieux agressifs.	181
Fig V.46	La résistance à la compression des mortiers (verre +brique) aux milieux agressifs.	182
Fig V.47	La résistance à la flexion des mortiers (verre +brique) aux milieux agressifs.	183
Fig V.48	La résistance à la compression des mortiers (laitier + brique) aux milieux agressifs.	184
Fig V.49	La résistance à la flexion des mortiers (laitier +brique) aux milieux agressifs.	185
Fig V.50	La perte de la masse des pâtes géopolymères aux milieux agressifs.	186
Fig V.51	La perte de la masse des mortiers géopolymères aux milieux agressifs.	188
Fig V.52	Les éprouvettes des pâtes et des mortiers géopolymères après la cure au sulfate de sodium (Na ₂ SO ₄).	188
Fig V.53	Les éprouvettes des pâtes et des mortiers de géopolymères après l'essai d'efflorescence.	189
Fig V.54	Analyse de DRX sur des pâtes du verre et de la brique au milieu chimique	193

	(Na ₂ SO ₄).	
Fig V.55	Analyse de DRX sur des pâtes de laitier et de la brique au milieu chimique (Na ₂ SO ₄).	194
Fig V.56	Photo de MEB sur des pâtes du verre et de la brique (essai efflorescence).	195
Fig V.57	Photo de MEB sur la pâte de la brique (essai efflorescence).	195
Fig V.58	Photo de MEB sur les pâtes de laitier et de la brique (essai efflorescence).	196
Fig V.59	Photo de MEB sur les pâtes du verre et de la brique (milieu agressif Na ₂ SO ₄).	196
Fig V.60	Photo de MEB sur les pâtes de laitier et de la brique (milieu agressif Na ₂ SO ₄).	197

Liste Des Tableaux

Chapitre I	Contexte De L'étude	Page
Tab I.1	La composition chimique par FRX de (VB (verre de bouteille), VVP (verre à vitre plat), VL (verre de lampe)) [37]	26
Tab I.2	La composition chimique de brique rouge par FRX [58 - 75].	30
Tab I.3	La composition chimique en oxydes des différents types de laitiers granulés (en poids (%)) [32].	34
Tab I.4	Les différents domaines d'application pour les géopolymères [115].	43
Chapitre IV	Technique De préparation Et Méthodes Expérimentales	Page
Tab IV.1	Caractéristiques essentiels des poudres minérales utilisées.	83
Tab IV.2	La composition chimique par FRX des poudres minérales utilisées.	84
Tab IV.3	Les diamètres (D ₁₀ , D ₉₀ et moyen) de chaque matière première utilisée.	86
Tab IV.4	Les caractéristiques principales à 20 °C selon le certificat de NaOH.	87
Tab IV.5	Les caractéristiques principales à 20 °C selon le certificat de la boîte de Na ₂ SO ₄ .	88
Tab IV.6	La composition de chaque mélange des pâtes de géopolymères par (g).	90
Tab IV.7	La composition de chaque mélange des pâtes de géopolymères en (%).	91
Tab IV.8	La composition de chaque mélange des mortiers normalisés de géopolymères par (g).	93
Chapitre V	Résultats et discussions	Page
Tab V.1	La composition chimique des pâtes (verre + brique) par FRX après l'activation alcaline à 40 °C.	144
Tab V.2	La composition chimique des pâtes (verre + brique) par FRX après l'activation alcaline à 60 °C.	145
Tab V.3	La composition chimique des pâtes (laitier + brique) par FRX après l'activation alcaline à 40 °C.	147
Tab V.4	La composition chimique des pâtes (laitier + brique) par FRX après l'activation alcaline à 60 °C.	148
Tab V.5	PH mètre des poudres et des pâtes de géopolymères avant et après l'essai d'efflorescence.	191
Tab V.6	PH mètre des poudres et des mortiers de géopolymères avant et après l'essai d'efflorescence.	192

Liste Des Abréviations

CET	Centre d'enfouissement technique
MPR	Matière première recyclée
CPA	Ciment Portland Aluminates
BTP	Bâtiments et travaux publics
CPO	Ciment Portland ordinaire
3D	Trois dimensions
MEB	Microscopie électronique à balayage
VB	Verre de bouteille
FRX	Fluorescence en rayons X
DRX	Diffractomètre en rayons X
CPJ	Ciment composé
pH	PH mètre
SSB	Surface spécifique du Blaine
MAA	Matériaux alcalins activés
VVP	Verre à vitre plat
VL	Verre de lampe
DBR	Déchets de brique rouge
AMC	Additions minérales cimentaires
Ms	Module de silice
HR	Humidité relative
URME	Unité de recherche matériaux émergents
D₅₀	Diamètre de 50 µm
D₁₀	Diamètre de 10 µm
D₉₀	Diamètre de 90 µm
PV	Pâte à base du verre
PBR	Pâte à base de la brique rouge
PVB	Pâte à base de 90% verre + 10% brique
VT	Verre transparente
BR	Brique rouge
MCA	Matériau cimentaire d'appoint
ATG	Analyse thermique gravimétrique
XVI	

MBR	Mortier normalisé à base de la brique rouge
MVB	Mortier normalisé à base (90% verre + 10% brique)
ATD	Analyse thermique différentielle
MV	Mortier normalisé à base du verre
LG	Laitier granulé
PL	Pâte à base de laitier
PLB	Pâte à base de 90% laitier + 10% brique
ML	Mortier normalisé à base de laitier
MLB	Mortier normalisé à base (90% laitier + 10% brique)
Rt	Résistance témoin
Ef	Efflorescence (essai)
Rmc/mc	Résistance dans un milieu chimique /milieu chimique
Ref	Résistance d'efflorescence

Liste Des symboles

NaOH	Hydroxyde de sodium
KOH	Hydroxyde de potassium
Na₂SiO₃	Silicate de sodium
Na₂CO₃	Carbonate de sodium
Na₂SO₄	Sulfate de sodium
K₂CO₃	Carbonate de potassium
C (%)	Compacité en pourcentage
P (%)	Porosité en pourcentage
µm	Micromètre
V	Volume
ρ(ap)	La densité apparente
ρ(abs)	La densité absolue
E	Indice des vides
V_v	Volume du vide
V_s	Volume de solide
h	L'heure de cure
T	Le degré de température
[C]	La concentration des solutions alcalines
D	La distance (essai de Vicat)
a, h et l	Les dimensions de l'éprouvette (largeur, hauteur et longueur)
A (%)	L'absorption d'eau en pourcentage
Δ (%)	La différence entre les masses (la perte de la masse)

Introduction générale

Cette partie s'intéresse au problème fondamental de la valorisation « *des résidus minéraux comme des déchets industriels dans la confection des matériaux de construction en Algérie* », avec une explication des solutions les plus importantes proposées pour cette recherche et son objectif. Plus, une certaine définition sur le contenu de chaque chapitre dans cette thèse.

- INTRODUCTION GENERALE.....1
- PROBLEMATIQUE DE LA RECHERCHE ÉTUDIÉE.....1
- LES SOLUTIONS MOTIVÉES POUR LE THÈME DE LA RECHERCHE.....2
- OBJECTIF DE LA RECHERCHE ÉTUDIÉE.....3
- CONTENUS DE LA THÈSE.....5

L'Algérie connaît actuellement une augmentation significative « *des résidus minéraux* », qui sont devenus « *de déchets industriels* », en raison de l'expansion de la consommation d'énergie lors du processus de fabrication, dans le cadre de la préservation « *du développement durable* » des matériaux de consommation, notamment « *les matériaux de construction* » qui en résultent les travaux de maçonneries tels que ; « *céramique, brique rouge, des résidus de démolition.....etc.* », et d'autres matériaux issus des industries qui exigent une haute qualité dans leur production comme le ; « *verre, marbre, laitier de différents typesetc.* », car ces derniers ont permis une augmentation du taux « *de déchets industriels* ». Ce qui a conduit à la pollution de l'environnement d'une part et à l'émergence du réchauffement climatique d'autre part en raison du fort pourcentage de gaz carbonique « *CO₂* » rejeté à l'air.

✚ PROBLEMATIQUE DE LA RECHERCHE ETUDIEE

À travers de la réalisation « *d'études statistiques* » sur la classification de ces « *résidus industriels* » en « *Algérie* », il a été constaté qu'ils contiennent le type de ménagers comme « *le verre et ses variétés* », inertes tels que « *marbre, brique, tuiles...* » et ses forme actives comme « *laitiers granulés, scories, cendre volante...etc.* » ce qui pose un problème de traitement et d'élimination, d'autant plus qu'il est considéré comme le premier obstacle à la protection de l'environnement.

Par conséquent, il a été statiquement constaté que le verre présent **1,36%** en **2010**, **1,16%** en **2014** et **1,04%** en **2018** la majorité est « *des bouteilles, des plaques, des cadres...* » de la quantité totale des déchets ménagers, d'après l'agence nationale des déchets en « *Algérie* » [1]. De plus, les « *briques, tuiles...* » sont d'origine céramique et représentent environ **30%** du total des déchets inertes [2]. Quant au monde en **2015**, par exemple, **73%** de la quantité totale d'emballages en verre dans « *l'Europe* » a été recyclée [3].

L'approche est favorable à l'économie d'énergie et de matières premières mais elle ne peut être étendue davantage en raison de la baisse de la qualité du verre urbain causée par le mélange de couleurs [4], et la quantité excessive de substances non vitreuses et organiques qui rendent le tri étape difficile et coûteuse [5].

Pour « *les résidus des briques rouges* », il a été recensé des proportions très proches dans le monde, entre **30%** et **70%** sans recyclage dans les années passées. Ces dernières années, les résidus du verre a connu une augmentation de sa consommation grâce à son recyclage et sa réutilisation dans d'autres secteurs, où il a atteint environ **41724 tonnes/année** en **2019** [1]. D'autre part, les résidus de briques rouges étaient considérés comme un concurrent sérieux dans la fabrication des matériaux de construction sur la base de son procédé de recyclage, et leur proportion dans les terrains sous forme « *de résidus inertes* » atteignait **10%** à **15%** ces dernières

années [6]. Aussi « *le laitier de haut fourneau* » est également classé dans la liste mondiale « *des résidus minérales et industriels* » est considéré comme « *des sous-produits* », que plus de **500 000** tonnes de laitier granulé issu de la sidérurgie sont produites chaque année en « *Algérie* ». Les résidus sous forme de déchets sont souvent envoyés dans des décharges à ciel ouvert, ce qui cause de graves obstacles écologiques.

Dans la littérature, la quantité de laitier de haut fourneau en général en « *Algérie* » est limitée à **25%** car il forme des activateurs hydrauliques utilisés dans l'industrie cimentière, en particulier, du type CPJ [7]. De plus, l'impact négatif des matériaux de construction sur l'environnement doit être réduit tout au long de leur cycle de vie. Les principaux critères sont, pendant la phase de fabrication, « *l'énergie grise, les polluants et l'émission de gaz à effet de serre* ». Pendant la phase d'utilisation, c'est le risque d'une émission de polluants qui est déterminant, car elle touche directement les utilisateurs.

D'autre part, « *la production de ciment* » c'est le facteur essentiel pour garder l'argent des investisseurs que « *le ciment Portland* » c'est le produit le plus célèbre dans le domaine de la construction. Ce matériau omniprésent est fabriqué en chauffant des matières premières à des températures aussi jusqu'à **1300-1500 °C** [8]. Ce processus nécessite de grandes quantités de combustibles tels que le charbon et gaz naturel à brûler pour atteindre les températures requises, avec des **CO₂** chimique libéré dans le cadre du processus de calcination [9]. Le résultat est que « *la production d'une tonne de ciment Portland produit environ une tonne de CO₂* », sans tenir compte du **CO₂** supplémentaire associé aux transports [10].

Tous les points mentionnés précédemment sont considérés comme « *des indicateurs globaux* » en tant que catalyseurs de l'existence « *de problèmes environnementaux* », ce qui peut contribuer à créer d'autres problèmes « *de nature économique* », par exemple, le grand nombre « *de résidus industriels* » nécessite des mécanismes plus importants pour leur purification et leur traitement, ainsi que l'importance de production « *de ciment Portland* » qui provoquait des poussières condensées, ce qui entraînait le dérèglement des fours et des filtres donc causés une augmentation du coût des réparations.

LES SOLUTIONS MOTIVEES POUR LE THEME DE LA RECHERCHE

À la fin du cycle de vie, le principal critère est « *le potentiel de réutilisation des matériaux* ». S'il n'est pas possible de recycler ces derniers, il faut s'assurer qu'ils ne libèrent aucune substance nocive pendant leur incinération ou qu'ils puissent être mis en décharge sans risque environnemental. La réduction de l'impact environnemental au cours des projets repose sur le choix des matériaux « *matérialisation* ». En raison de leur pourcentage en masse relativement important, les matériaux de construction du gros œuvre pèsent un poids particulièrement important

dans le bilan écologique [9]. Aussi, l'augmentation des quantités de sous-produits comme « *laitier de hautes fourneaux, scories...etc.* » Et de résidus industriels, ainsi que le manque d'espace de décharge. Gérer les sous-produits et les matériaux des déchets solides en les valorisant est donc devenu « *une forme alternative* » intéressante d'élimination [10].

Dès lors, de nouvelles solutions ont été trouvées sous formes techniques innovantes pour recycler ce type de déchets « *verre, briques rouges, laitier, tuiles...etc* » et les faire classer dans la liste « *des résidus ou des additifs minéraux* » permettant de réduire l'utilisation du ciment et le besoin d'énergie pour préserver « *les ressources naturelles* » de « *la matière première* ».

La majorité des chercheurs dans le domaine de la construction et de l'aménagement ont constaté que l'utilisation « *de la méthode d'activation alcaline* » avec « *des résidus minéraux* » donne un liant caractérisé par des propriétés élevées qui lui donnent la possibilité de compter « *le ciment Portland* » de manière significative, sont appelées par « *des géopolymères* ». Cela dépend des types de matériaux utilisés, sont obtenus à partir des solutions chimiques aqueuses comme **NaOH** « *hydroxyde de sodium* », **KOH** « *hydroxyde de potassium* », **Na₂SiO₃** « *silicates de sodium* », **Na₂CO₃** « *carbonates de sodium* » et **Na₂SO₄** « *sulfates de sodium* » pour faciliter la solubilité des minéraux, plus le facteur thermique c'est la température ou le mode cure entre ambiant 20 °C et élevée plus de 25 °C pour renforcer la matrice et la microstructure des matériaux obtenus. Les géopolymères ont été reconnus pour réduire le dioxyde du carbone (CO₂) émissions de béton jusqu'à 50% à 80%, par rapport au béton à base du ciment ordinaire [11]. Que la plupart des recherches sont considéré le matériau géopolymère comme « *un liant alternatif vert* » prometteur pour remplacer « *le ciment Portland* » dans la construction au futur [12-13].

✚ OBJECTIF DE LA RECHERCHE ETUDIE

La valorisation des résidus est examinée comme un paramètre essentiel pour « *le développement durable* » pour « *des raisons environnementales* » et « *économiques* ».

Donc le but de cette recherche scientifique, est de voir les dernières statistiques prévues sur ce type de déchets pour sélectionner le maximum des différents types de résidus, on choisit « *le verre* », « *brique rouge (de Boussaâda)* » et « *laitier granulé (de El-Hadjar)* », sont appelés « *des résidus industriels locaux* » qui sont disponibles en « *Algérie* » pour leur valorisation avec des nouvelles techniques d'activation « *chimique et thermique* », chimique « *à partir d'utiliser deux solutions alcalines c'est l'hydroxyde de sodium et le silicate de sodium (NaOH, Na₂SiO₃)* » et thermique « *en utilisant des différentes températures dans l'étuve à « 40 °C et 60 °C » pendant 24 heures, « le mode cure c'est à l'air libre (20 °C ± 5) ».*

Après avoir obtenu l'ensemble des pâtes et mortiers dans de telles conditions de laboratoire, cette recherche comprend trois axes appliqués pour étudier l'effet des matériaux obtenus par l'activation et ensuite exposés dans des milieux externes « à *haute température et agressive* » afin d'appliquer des essais différents pour étudier les comportements fondamentaux.

❖ *Première partie :*

Cette partie est très importante car elle est considérée comme un point d'entrée pour commencer le travail de recherche et comprend les étapes suivantes :

- ✓ Identification « *des résidus minéraux* » du type ménager « *verre* », de type construction inerte « *brique rouge* » et de type industriel active « *laitier granulé* » comme « *des matières premières* » qui sont préparées à partir d'un broyage finement obtenu « moins de **80 µm** » ;
- ✓ Déterminer les caractéristiques des poudres obtenues et les activateurs alcalins sélectionnés « *NaOH/Na₂SiO₃* », après avoir fixé la concentration d'hydroxyde de sodium « *NaOH* » de 10M et le rapport molaire de silicate de sodium « *Na₂SiO₃* » est de 2,5 ensuite fixer le taux « *de la brique rouge* » c'est 10% dans la formulation comme un matériau additionnel pour élaborer des géopolymères binaire à base : « *verre transparent / brique* » et « *laitier / brique* » ;
- ✓ Étudier les matériaux géopolymères ; les pâtes à l'état frais et durci, les mortiers uniquement à l'état durci selon « *les normes Européennes* » ;
- ✓ L'optimisation des paramètres d'étuvage « *température et durée d'étuvage* » ;
- ✓ Faire des essais mécaniques et physiques selon les normes, en plus des essais minéralogiques et microstructures tel que « *DRX, FRX et MEB* » afin de renforcer notre sélection et d'améliorer la structure des géopolymères.

Pour élaborer des géopolymères « *légers de bonne qualité et performance* » soit « *mécanique, physique ou microstructurale* » pour produire des pâtes et des mortiers écologiques qui peuvent être faire une compétitive au « *ciment Portland* », dans une période de 28 jours.

❖ *Deuxième partie :*

Cette partie représente l'étude « *du milieu thermique* » dans des degrés limités entre « **100 °C** jusqu'à « **800 °C** » à des durées différentes des éprouvettes de pâtes et mortiers activés chimiquement après l'âge de **28** jours « *l'état solide* » de conservation en milieu tempéré « *T = 20 °C ± 5* » avec une humidité ambiante maximum « *H (%) = 50 ± 5* », pour connaître l'effet des hautes températures sur « *la structure interne* » des matériaux géopolymères par les alcalins et améliorer leurs performances en matière « *de résistance au feu* » et « *isolation phonique et*

acoustiques », et effectuer le contrôle de la qualité des pâtes obtenues par des essais physiques et minéralogiques (*ATG-ATD*, *DRX*) afin d'évaluer la perte de masse, étudier les nouveaux composants formulés dans les hautes températures idéales.

❖ **Troisième Partie :**

Cette partie représente l'étude de « *l'effet des milieux agressifs* » après **28** jours de conservation à l'air libre puis introduit dans un milieu contenant l'eau normale (l'eau de robinet), et dans un milieu chimique pendant « **30j** » contenant une solution « *du sulfate de sodium (Na_2SO_4)* » avec une concentration constante de **5%** afin de contrôler le comportement physique, mécanique et microstructure à partir des essais de *DRX* et *MEB* pour voir « *la durabilité* » de ce type des matériaux géopolymères et déterminer la meilleure formulation.

✚ **CONTENUS DE LA THESE**

- **Introduction générale ;**

Présentations « *des études statistiques* », qui définissent le type « *de résidus industriels* » en « *Algérie* » et montrent les proportions de sa présence au niveau des espaces verts et du secteur de construction. On a soulevé le problème principal qui nous a poussés à mener cette recherche scientifique, et on a clarifié les objectifs à atteindre afin d'introduire et d'élargir l'idée d'utiliser « *les techniques d'activation* » tels que « *chimique, thermique et mécanique* » dans le domaine de la production des matériaux de construction alternatifs tels que des « *pâtes, mortiers, bétons...etc* », pour essayer de réduire les méthodes traditionnelles de fabrication qui consomment beaucoup d'énergie et causent des problèmes environnementaux.

- **Chapitre I : contexte de l'étude ;**

Ce chapitre, explique les concepts de base « *des méthodes d'activation* », « *des résidus industriels* » et « *les solutions alcalines* » les plus importantes utilisées à cet effet. Aussi il explique également la nature « *des géopolymères* » pour créer de « *matériaux alternatifs* », qui viendront concurrencer le ciment à l'avenir dans tous les comportements soient « *mécaniques, physico-chimique, durabilité...etc.* ».

- **Chapitre II : effet de la haute température sur les Géopolymères ;**

Ce chapitre est basé sur « *l'aspect thermique* », expliquant l'impact des hautes et basses températures sur le système structural « *des résidus industriels* » après l'exposition à l'activation alcaline, pour produire « *des liants alternatifs* » et étudier les durées les plus importantes utilisées pendant la cure, ainsi que les facteurs les plus influents pour formuler un matériau léger pour une isolation « *phonique, acoustique et thermique* » ou dureté pour « *le cas d'incinération* ».

- **Chapitre III : effet des milieux agressifs sur les Géopolymères ;**

Ce chapitre, met en évidence les notions générales sur les effets externes qui affectent « les géopolymères » après les avoir immergés dans « un milieu agressif », qu'il s'agisse d'eau de robinet, l'eau avec des solutions chimiques de différentes concentrations. Et l'étude des réactions physico-chimiques résultant de l'utilisation de résidus minéraux soit « active ou inerte » comme matières premières dans les géopolymères pour limiter l'utilisation du « ciment Portland ».

- **Chapitre IV : techniques de préparation et méthodes expérimentales ;**

Ce chapitre contient « le plan expérimental » selon l'objectif global de la recherche, qui est proposé à partir des études précédentes en Europe et des statistiques sur « les résidus industriels en Algérie ». Pour introduire le principe « de la technique d'activation », plus le développement de la construction. Donc ce chapitre divisé en trois étapes (A, B et C) qui traite les pointes suivantes :

- ❖ **Première étape (A) : caractéristiques des matières et des activateurs utilisés**

- ✓ Caractérisation des poudres « matières premières » utilisées ;
- ✓ Type « des solutions alcalines » utilisées ;
- ✓ Le mode de conservation « la température et le temps choisi » ;
- ✓ Présentation des facteurs utilisés dans l'étude de la recherche.

- ❖ **Deuxième étape (B) : formulations des pâtes et des mortiers de géopolymères**

- ✓ Détermination de la formulation « des pâtes et mortiers » et les proportions des activateurs « $\text{NaOH} / \text{Na}_2\text{SiO}_3$ » proposé par la méthode « d'activation alcaline et thermique » ;
- ✓ Confection des géopolymères « pâtes et mortiers » : (**laitier**) et (**laitier / brique**) », (**verre**) et (**verre / brique**) » selon les conditions du plan de travail ;

- ❖ **Troisième étape (C) : les essais expérimentaux dans chaque partie (I, II et III)**

- ✓ Définir les essais expérimentaux utilisés à « l'état frais et durci » pour étudier les comportements proposés « mécanique, physique, thermique, durabilité et microstructure » sur les pâtes et les mortiers obtenus.

- **Chapitre V : résultats et discussions (Partie I, Partie II et Partie III) ;**

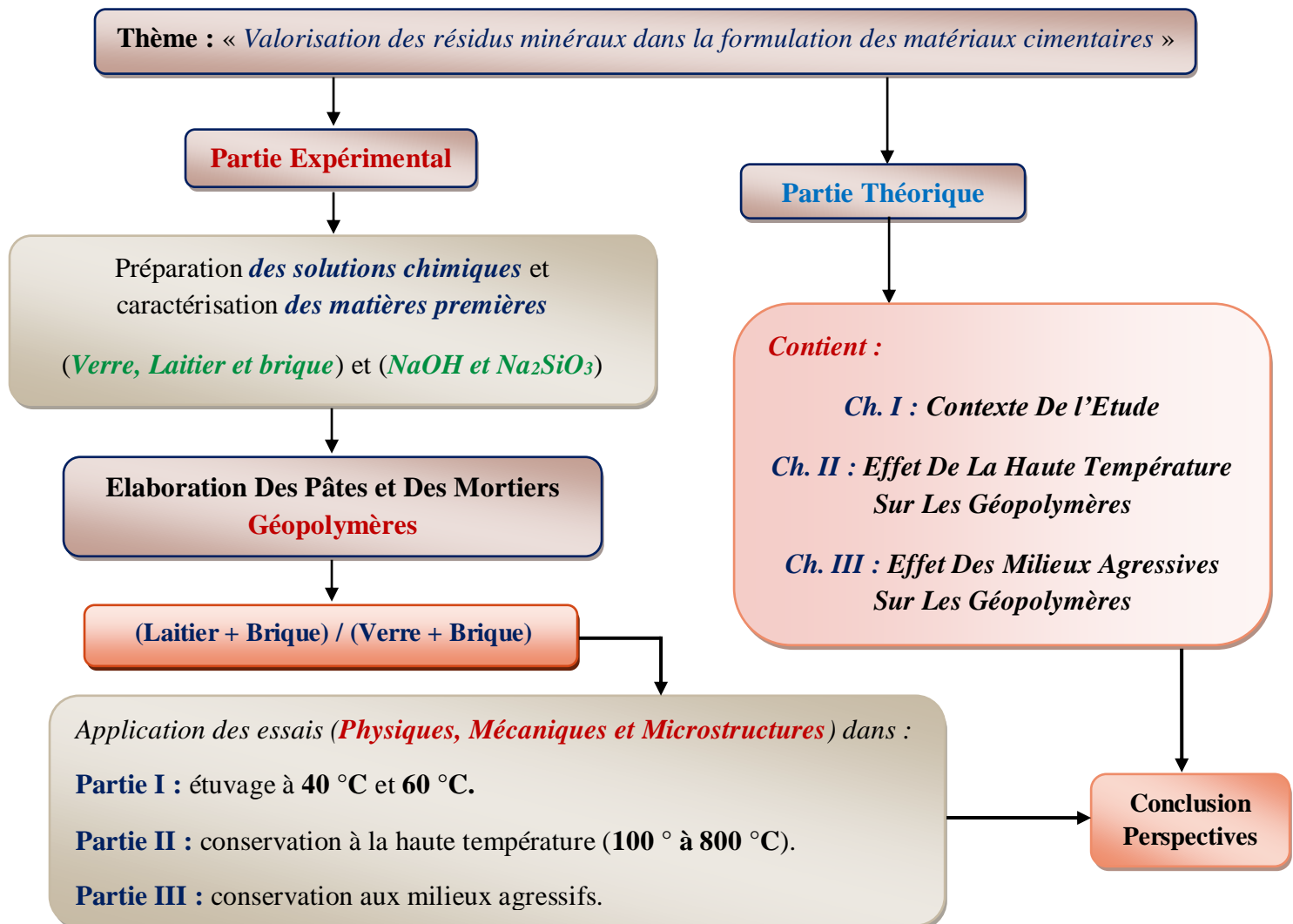
Ce chapitre, contient les résultats expérimentaux obtenus à partir des liants alternatifs selon « la partie I », qui est basé sur l'élaboration des mélanges des pâtes et des mortiers « géopolymères », pour déterminer la meilleure température d'activation à « 40 °C et 60 °C » et étudier les différents côtés physiques, mécaniques et minéralogiques qui sont basés sur la microstructure pour interpréter les résultats et voir les propriétés obtenus dans chaque mélange.

Les deux parties (II et III), rassemblant les résultats expérimentaux et les interprétations concernant l'étude des propriétés dans les deux comportements proposés aux chapitres théoriques

(II et III) c'est le comportement à la haute température et la durabilité aux milieux agressifs sur les mélanges des pâtes et des mortiers « géopolymères » à base du verre, de laitier et de la brique qui contiennent un rapport molaire et une concentration d'activateur constant.

- **Conclusion générale ;**

La thèse s'achève par une conclusion générale résumant les principaux résultats obtenus dans les trois parties sélectionnées (I, II et III) (le comportement à l'état frais et durci dans un mode étuvé, le comportement à la haute température et le comportement aux milieux agressifs), respectivement, après l'utilisation des différents essais « mécanique, physique, physico-chimique et microstructure...etc » sur « les géopolymères », avec quelques perspectives envisagées pour développer le travail avec d'autres facteurs et continuer avec d'autres « déchets » qui peuvent être classer entre « les résidus minéraux » pour améliorer la matrice et la microstructure « des matériaux alternatifs comparable aux matériaux cimentaires ».



Chapitre I

Contexte de l'étude

Ce chapitre comprend des points principaux qui ont une grande pertinence pour le thème de recherche, montrant les méthodes d'exploitation « *des résidus industriels* » avec « *des solutions chimiques* », « *les géopolymères* » les plus importantes qui en résultent et leur distinction par rapport aux « *matériaux cimentaires* » en les comparant entre eux, ainsi que la vision de leur domaine d'utilisation actuel.

Le contenu du chapitre :

I. INTRODUCTION.....	9
I.1. LA NATURE DES RESIDUS MINERAUX EN ALGERIE.....	10
I.2. LES MATERIAUX GEOPOLYMERES.....	11
I.3. BREF HISTORIQUE SUR LES MATERIAUX GEOPOLYMERES.....	12
I.4. TECHNIQUES D'ACTIVATION.....	13
I.5. LES ACTIVATEURS ALCALINS.....	17
I.6. LA REACTION DES MATERIAUX GEOPOLYMERES.....	22
I.7. ÉVALUATION DE L'UTILISATION DES RESIDUS MINERAUX DANS LES GEOPOLYMERES.....	25
I.8. DOMAINE D'APPLICATION DES GEOPOLYMERES.....	43
I.9. CONCLUSION.....	44

I. INTRODUCTION

Les matériaux cimentaires sont des matériaux utilisés dans la construction et d'autres applications pour leur résistance, leur durabilité et leur capacité à durcir et à prendre une forme solide lorsqu'ils sont mélangés avec de l'eau.

Le matériau cimentaire le plus couramment utilisé est « *le ciment Portland* », qui est fabriqué à partir de calcaire, d'argile et d'autres minéraux. Il est largement utilisé dans la construction pour la fabrication de béton, de mortier et d'autres produits de construction.

Les matériaux cimentaires sont appréciés pour leur capacité à former des liaisons solides avec d'autres matériaux, tels que les agrégats (sable, gravier) et les armatures métalliques, ce qui leur confère une grande résistance à la compression. Ils sont également durables, résistants au feu et aux intempéries, et peuvent être mélangés avec d'autres additifs pour améliorer leurs propriétés spécifiques.

Pour réduire les émissions de CO₂ et la consommation d'énergie, « *la technique d'activation alcaline* » a été largement étudiée au cours des dernières décennies comme « *une nouvelle méthode* » pour créer « *des liants alternatifs* » au « *ciment Portland* » [8]. Ces liants sont caractérisés par des propriétés physiques, mécaniques similaires et meilleures pour les liants cimentaires, avec de bons avantages environnementaux. Cette technique a permis la formation « *des matériaux géopolymères* », d'après les chercheurs, à partir de l'utilisation des activateurs chimiques comme « *l'hydroxyde de sodium (NaOH) et l'hydroxyde de potassium (KOH)...etc.* », pour activer les précurseurs « *des matériaux riches en silicates d'alumine* » à des différentes températures [14].

Pour « *les géopolymères* » appartenant au groupe des matériaux alcalins actifs (MAA), et représentant une partie d'entre eux. Ces matériaux se composent principalement de matériaux d'origine naturelle comme « *l'argile, métakaolin, kaolinite, pouzzolane et des autres...* », ou à partir des déchets industriels et minés, caractérisés par une faible teneur de calcium qui permettent de donner des liants actifs notamment ceux issus « *des différents types de scories, les fumés de silice, cendres volantes, verre, brique rouge et autres* ». Donc, l'activation alcaline des résidus est un processus chimique qui transforme les structures vitreuses « *partiellement ou amorphes ou métastables* » en composites très compacts [15]. Les industries du secteur de la construction bénéficieront de l'utilisation des déchets comme ressource pour développer des produits à valeur ajoutée en raison de l'augmentation des coûts et de la pénurie « *de matières premières* ».

La réutilisation « *des sous-produits industriels* » pour générer des produits à valeur ajoutée est l'une des voies prometteuses moyens d'atteindre « *un développement durable* ».

Dans ce chapitre une étude littérature représente les points principaux liés au projet de recherche scientifique et voir les solutions proposées d'après les résultats obtenus, reliant au reste des travaux antérieurs qui seront présentés afin d'ouvrir un champ de comparaison dans tous les aspects.

I.1. LA NATURE DES RESIDUS MINERAUX EN ALGERIE

Le terme « *résidus* » désigne dans ce cas « *les déchets* » qui contribuent à améliorer leur valorisation, dans le cadre du maintien du cycle de recyclage. Depuis le début des années 2000, « *l'Algérie* » s'est parfaitement engagée dans l'amélioration « *de la qualité de l'environnement* » et « *la promotion du cadre de vie du citoyen* ». Beaucoup d'efforts ont ainsi, été consacrés pour une gestion incorporé et efficiente des déchets. Cependant, les insuffisances observées sur le terrain démontrent que les moyens mis en œuvre doivent être renforcés si le payé veut poursuivre sa transition écologique vers une économie circulaire qui devra être une manette importante de la réactivation de la progression économique.

Parmi les types de déchets dont souffre l'Algérie, on trouve « *les déchets inertes* » qui sont classés dans la deuxième catégorie « *classe II* » (Fig. I.1) avec les déchets ménagers et sont définis comme tous déchets résultant spécifiquement de l'exploitation « *des carrières, des mines, des travaux de démolition de construction ou de rénovation* ». Ces déchets n'endurent aucune modification « *physique, chimique ou biologique* » lors de leur mis en décharge, et qui ne sont pas souillés par des contenus dangereux ou autres éléments générateurs de nuisances capables de nuire à la santé et à l'environnement. De plus, la production annuelle des déchets inertes originaires majoritairement du secteur du BTP « *déchets de construction et de démolition* » est évaluée à presque 11 millions de tonnes en 2016. Aussi les entreprises de bâtiment et de travaux publics (BTP) sont des grands générateur de ce type de déchets tels que « *béton, briques, tuiles, plâtres, verre, céramique, matériaux d'isolation...etc.* ». Selon les dernières statistiques, la production de déchet pour l'année 2020 est d'environ plus de 13 millions de tonnes [1].

Ces types de déchets ne sont pas donc de simples déchets mis au rebut, mais sont devenus « *des résidus minéraux* » (Fig. I.1) qui est utilisés comme « *des additions minérales* » dans la formulation des matériaux cimentaires tel que le béton comme « *scories, verre, brique et céramique...* ». Pour produire des matériaux de bonne qualité à base de matériaux locaux. Au fil du temps, l'utilisation de ces « *résidus minéraux* » s'est développée dans la création de nouveaux matériaux écologiques à partir de solutions chimique et des différentes conditions de cure après avoir été mélangé avec des activateurs alcalins à base de sodium, potassium « *Na⁺ et K⁺* » et silicates, carbonates « *Na₂SiO₃, Na₂CO₃, K₂SiO₃....etc.* » qui améliorent ses performances en fonction du domaine d'utilisation. Ils

sont appelés « *matériaux alternatifs* » basés sur l'exploitation des résidus industriels pour renforcer « *la matrice cimentaire* » car il est similaire au ciment dans sa composition.

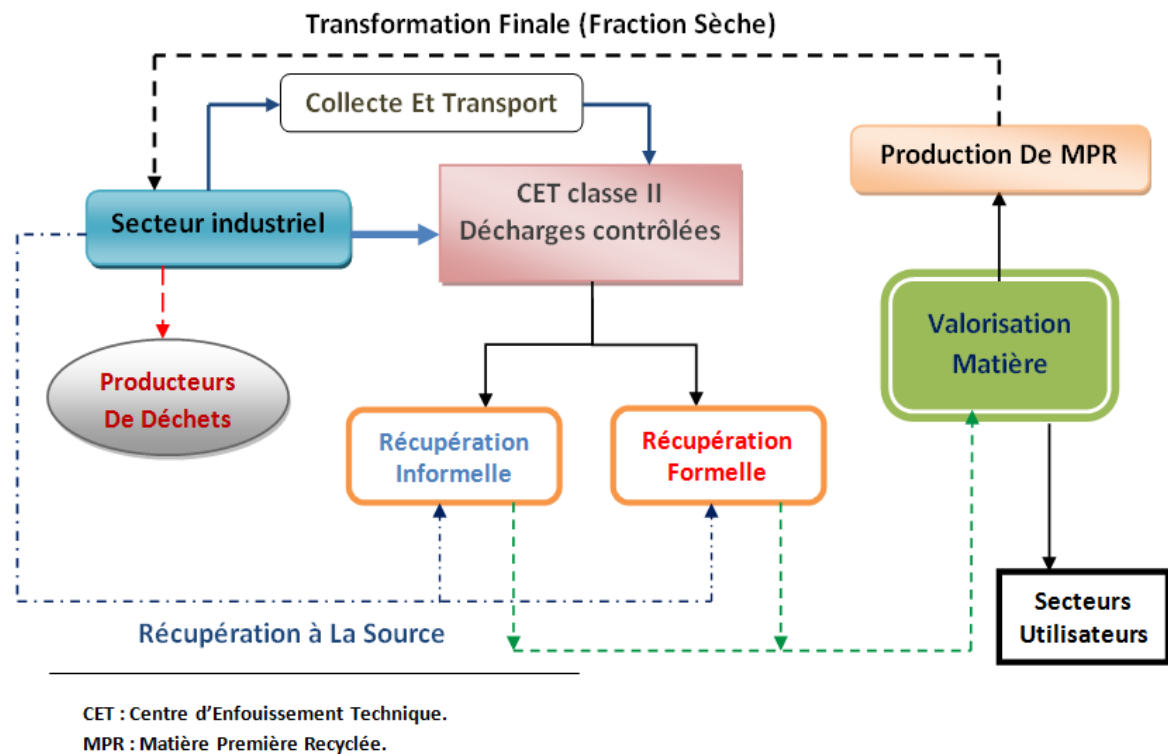


Fig I.1 : Synoptique de la gestion des déchets industriels en Algérie [1].

I.2. LES MATERIAUX GEOPOLYMERES

« *Les géopolymères* » sont des types « *de polymères inorganiques* » basés sur « *des matériaux d'aluminosilicate* » fabriqués couramment à des températures inférieures à 100° C [16]. En outre, ils se sont manifestés sous forme de matériaux poreux aux propriétés favorables, à la stabilité thermiques et chimiques, ainsi qu'une large utilisation [17]. Les matériaux sources potentiels pour la synthèse sont les minéraux naturels « *Al-Si* » et différents déchets. Contrairement aux polymères organiques conventionnels, au verre, à la céramique ou au ciment, « *les géopolymères* » se forment à basse température et sont résistants aux chaleurs, ininflammables et résistants aux acides [18].

« *Les géopolymères* » sont devenus un domaine de recherche de plus en plus populaire ces dernières années en raison de leurs bonnes propriétés mécaniques, une excellente résistance à la corrosion et une bonne durabilité, qui sont particulièrement importantes pour l'application sous des températures élevées. En outre, une grande source de matières premières [16, 17, 19] et une faible consommation d'énergie font « *des géopolymères* » un matériau peu coûteux qui pourrait être un substitut potentiel au « *ciment Portland* ». Afin de faire des « *géopolymères* » une alternative au ciment Portland, il serait essentiel d'utiliser des déchets pouzzolanique à forte teneur en alumine et

en dioxyde de silicium comme matières premières pour obtenir « *des géopolymères* » [19]. Ces matériaux sont largement utilisés pour l'absorption de déchets chimiques organiques ou inorganiques toxiques ainsi que pour la fabrication de béton léger et de mousse [20].

I.3. BREF HISTORIQUE SUR LES MATERIAUX GEOPOLYMERES

Ont vu une croissance exponentielle de la recherche, dans les années 1970, suite à une série d'incendies fréquents en France, les scientifiques ont dû développer un matériau capable de résister à de telle attaque, dans cette quête, il remarque une similarité dans les conditions de synthèse de certains matériaux plastiques organiques d'une part, et de minéraux feldspathoïdes et zéolites résistant au feu d'autre part. Ces deux types de synthèse s'évoluent en milieu alcalin concentré, à la pression atmosphérique et à une température moindre à 150° C [21]. Enfin, la revue de la littérature montre qu'à ce moment, l'établissement de la géochimie de ces minéraux pour l'élaboration de liants et des polymères minéraux n'est pas encore assez exploré [22]. « *Joseph Davidovits* » a développé une classe de matériaux solides similaires au système liant alcalin, utilisant des produits de frittage de « *kaolinite et du calcaire ou de la dolomie* » comme constituants aluminosilicate en 1979 [23].

En 1991, « *Davidovits* » a adapté le terme « *Géopolymère* » pour divers systèmes de liant alcali-aluminosilicate et est maintenant largement reconnu comme un terme générique pour les systèmes de liants alcalins activés « *MAA* ». Les « *géopolymères* » ont également générés certaines marques sur le marché de commerce, mais les liants alcalins activés ont commencé à acquérir une réelle importance technologique dans les âges ultérieurs. Là où le chercheur « *Davidovits* » a affirmé, à travers la mesure qu'il a appliquée sur ce type de matériau ; que le « *géopolymère* » apparaît entre inorganique et les polymères organiques, et a conclu qu'il pouvait avoir une bonne résistance à la chaleur et au feu, ainsi qu'à la compression et à la flexion [24]. En raison de la baisse du CO₂ émissions pendant le processus de production, ils sont également considérés comme matériaux respectueux de l'environnement par rapport aux systèmes ordinaires de ciment Portland [25]. En plus d'être respectueux de l'environnement, les « *géopolymères* » se caractérisent également par des propriétés extraordinaires tels qu'une excellente résistance aux environnements agressifs « *sels, sulfates, chlorures* » et une capacité à résister aux conditions climatiques extrêmes et attaque de corrosion [26]. Maintenant ces matériaux sont considérés comme des liants alternatifs aux matériaux traditionnels « *plastiques, céramiques, ciment Portland* », de plus, les recherches se poursuivent et s'intensifient afin de fournir de bonne qualité et performances partout dans le monde [27].

En 1999 Palomo et al [15], a publié le premier article sous le titre ; « *Alkali-activated fly ashes : A cement for the future* », étudiant la possibilité de produire du nouveau ciment à l'aide de cendres

volantes, les déchets générés par « *les centrales électriques au charbon* ». Depuis 2000, des chercheurs clés comme « *Palomo, Van Van Deventer, Roy et Provis* » ont réalisé des études fondamentales et systématiques, fournissent une base scientifique plus fondamentale à cette technologie. « *C. Shi* » en collaboration avec « *P. Krivenko et D. Roy* » en 2006 a publié le premier livre qui a passé en revue et résumé les avancées de la recherche mondiale dans le ciment et le béton activés par alcali. Par conséquent, en 2014, « *J. Provis et J. Van Deventer* » ont présenté un rapport de pointe sur « *les MAA* ». Le rapport avait été préparé par le comité technique de RILEM sur les matériaux activés par des alcalis. Maintenant, la technique d'activation alcaline est bien acceptée par la science, mais pas encore largement acceptée dans l'industrie [8].

I.4. TECHNIQUES D'ACTIVATION

Les matériaux de construction se distinguent les uns des autres sur plusieurs points, notamment comment obtenir les caractéristiques des matières premières utilisées lors de leur élaboration, selon les conditions proposées, qu'elles soient « *climatiques, thermiques, ou d'autres* », afin de donner des matériaux résistants et rigides.

Sur la base de ce principe, d'autres matériaux concurrents sont apparus appelés « *géopolymères* », il a été classé dans le domaine de la construction comme « *un matériau alternatif* » qui contribue principalement à la restauration de l'environnement. Ces matériaux se caractérisent par la stimulation du recyclage « *des déchets industriels* » de composition équivalant au « *ciment Portland* », pouvant le remplacer à plus de 50% ou plus lors du processus de préparation.

Donc l'obtention de ces matériaux dépend dans leur fabrication par trois méthodes fondamentales « *mécanique, thermique et chimique* » qui sont considérées comme « *des techniques d'activation* » (Fig I.2), selon la nature « *des résidus ou des ajouts minéraux* » utilisés et l'étude proposée.

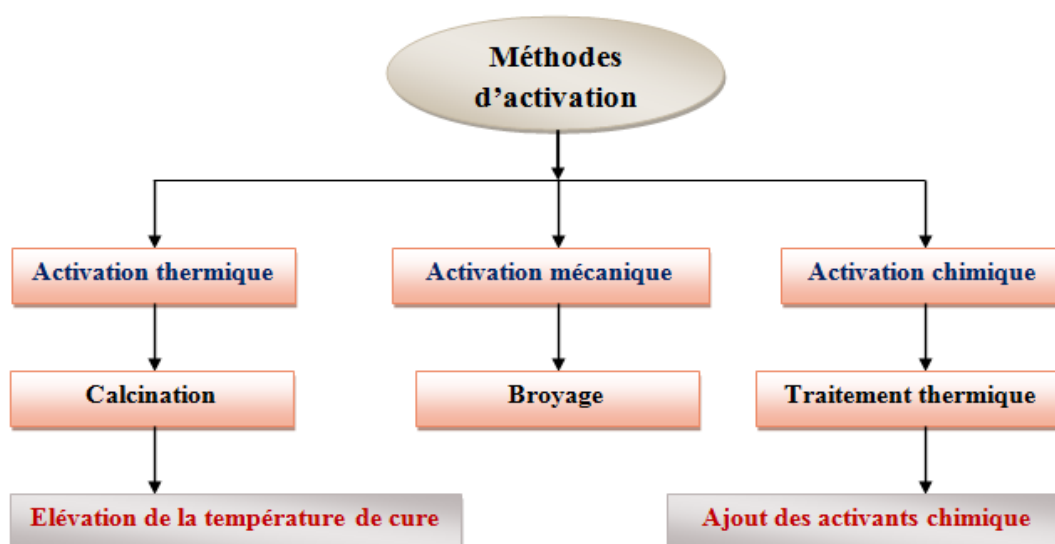


Fig I.2 : Les différentes méthodes d'activation selon Shi [28].

I.4.1. Activation mécanique :

Le traitement mécanique consiste à accroître « *la surface spécifique* » d'un matériau par rectification avancée. Le but de broyage est de réduire les éléments en poudre assez pour rendre le matériau plus réactif ; « *plus la surface spécifique est grande, plus la réactivité chimique est importante* ». Aussi le traitement mécanique réduit la cristallisation par l'augmentation de la finesse, ce qui améliore la réactivité chimique de ses minéraux [29]. Parmi les recherches précédentes il y a *Tognovi et al*, elle a changé le degré de la finesse du déchet du verre entre « $4350 \text{ cm}^2/\text{g} - 4370 \text{ cm}^2/\text{g}$ » pour remplacer 20% de ciment dans le mortier, afin d'étudier le vieillissement de la surface spécifique de la poudre de verre [30]. *Pascual et al*, utilisent deux types des poudres minérales le premier industriel et le deuxième naturel, c'est le verre entre (100% - 95%) et le métakaolin entre (0% - 5%) de différentes finesses entre $4400 \text{ cm}^2/\text{g}$ et $21400 \text{ cm}^2/\text{g}$ respectivement, sans ciment pour produire « *des mortiers géopolymères* » qui donnent des résultats montrant une augmentation progressive des propriétés mécaniques du mortier avec plus de cohésion entre la pâte et les agrégats de sable lorsque le métakaolin ajouté [31]. *Robayo et al*, ils ont préparé des mélanges mixtes entre ciment (0-20%) et brique rouge (80-100%) avec une surface spécifique convergence n'excédant pas $3500 \text{ cm}^2/\text{g}$, selon l'analyse granulométrique par laser pour créer des liants alcalins actifs à base de brique et alternative au ciment [32].

I.4.2. Activation thermique :

Le traitement thermique est une façon efficace d'accélérer la cinétique d'hydratation des matériaux cimentaires. C'est une technique couramment utilisée dans la préfabrication des produits à

démoulage différé pour des raisons de productivité. Aussi les réactions d'hydratation de matériaux cimentaires sont des réactions thermoactives, ce qui signifie que leur cinétique augmente en fonction de la température. Le matériau cimentaire est d'autant plus sensible à la température qu'il possède une énergie d'activation élevée [33].

« *Les matériaux alternatifs* » se distinguent également par leur capacité à résister à la température, que ce soit en cours de fabrication ou après la fabrication, selon leurs composants, notamment « *les matériaux géopolymères* » car ils utilisent beaucoup d'argile dans leur composition, comme le métakaolin par exemple. *Perumal et al*, calcine le kaolin entre « 750 °C - 900 °C » pour obtenir le métakaolin est puis faire la géopolymérisation des mono-composants par des résidus miniers selon l'effet du traitement thermique [34]. Aussi, *Samson et al*, utilise le métakaolin après la calcination à 700 °C avec les cendres volantes et conservées à 20° C et 40° C pendant 24h et 3h, respectivement pour formuler des mousses géo-polymérique puis contrôlés les performances thermomécaniques [35]. Selon les travaux de recherche, il y a ceux qui ont utilisé cette technique sur le matériau primaire pour l'activer avant qu'il ait été introduit dans les matériaux géopolymères, cimentaires et d'autres types. Il y a ceux qui l'ont utilisé après le mélange et la formation des matériaux ensemble, où ils ont utilisé différentes températures thermiques entre modérées 20° C à élever jusqu'à 80° C ou 90° C et cela est en fonction des matériaux sélectionnés par exemple. *Robayo et al*, ils ont suggéré des températures (25° C – 70° C) à l'état frais à différents temps de conservation entre (24H à 48H) pour le durcissement des pâtes à base de brique rouge et ciment Portland, ils ont déduit que l'augmentation dans le temps et la température du durcissement hydrothermique provoque une augmentation de la résistance à la compression confirmant l'effet positif du durcissement [32].

D'autre coté, il y a des chercheurs qui mettent ce type de substance dans des hautes températures après qu'il soit séché et aussi pendant l'activation, c.-à-d. dans l'état collant comme *Duran-Suarez et al*, ils ont utilisé différents types de verre, ils les ont traités dans une étuve à 40° C pendant une journée, puis après le raidissement et l'activation, ils ont passé et chauffé dans un four à 700° C pour étudier l'étendue de l'expansion de la substance et la nouvelle technique de coulage du verre [36].

I.4.3. Activation chimique :

Le principe de ce procédé d'activation est énoncé dans la littérature, rapports sur les travaux traitant de l'activation chimique des ajouts minéraux « *laitier de haut fourneau, cendre volante, métakaolin, brique, verre notamment...* ». Ils indiquent que la réactivité accrue de ces substances comporte trois étapes :

- La dissolution des espèces solubles dans la phase alcaline ;

- La réorganisation et la dissémination des ions dissous grâce à la formation de petites structures coagulées ;
- La croissance et la condensation de ces structures en vue de créer des produits hydratés.

L'intégration d'alcalins collaboré à augmenter le « *pH* » de la solution interstitielle. D'après l'étape (1), il est donc accessible qu'une activation alcaline puisse intensifier la dissolution des phases siliceuses dans le laitier « *système Si- Ca* », siliceuses et alumineuses dans les cendres volantes et les métakaolins « *système Si-Al* » puisque cette dissolution est sensiblement accentuée avec l'accroissement du « *pH* » [30].

D'autre part, l'utilisation d'activateurs alcalins peut augmenter notablement la résistance à jeune âge des matériaux cimentaires. Cette élévation dépend bien sûr de la nature et du dosage en activateur, le silicate de sodium « Na_2SiO_3 » est l'activateur le plus utile et le sulfate de sodium « Na_2SO_4 » est le moins efficace. Cependant, d'autres études montrent que « *le sulfate de sodium* » peut renforcer de façon significative la cinétique de durcissement [33].

Parmi les travaux qui ont appliqué cette technique, on trouve « *Louvel, S* » fait l'optimisation d'un matériau au moyen de l'activation alcaline par silicate de sodium « *water glass* » (Na_2SiO_3) avec squelette granulaire argileux [37]. *Mahmoodi et al*, choisir les résidus de brique, céramique et de démolition du béton mélangé avec hydroxyde de sodium « $NaOH$ » et silicate de sodium « Na_2SiO_3 » pour une application optimisée des déchets dans les géopolymères durables à haute résistance [38]. *Adesina et al*, utilisent les résidus du verre pour faire aperçut des propriétés à l'état frais et durci pour étudier le comportement mécanique des matériaux activés par les alcalis [39]. Aussi *Hasnaoui et al*, réalise un travail par l'activation alcaline sur l'approche d'optimisation des laitiers granulés de haut-fourneau et des mortiers géopolymères à base de métakaolin [40].

I.4.4. Comparaison entre les différentes techniques d'activation :

L'utilisation commune de ces trois techniques d'activation a ouvert la voie d'une comparaison entre elles, car il a été constaté que « *l'activation chimique* » a des avantages, notamment un faible coût et consommation d'énergie. En effet, des études précédentes montrent qu'à partir d'un activant on peut accroître « *la réactivité pouzzolanique* » en tant que mécanisme simple des matériaux cimentaires en général et dans d'autres types alternatifs en particulier, par rapport aux « *activations mécaniques* » et « *thermiques* » qui exigent des équipements supplémentaires, absorbent beaucoup d'énergie et augmentent ainsi les coûts.

Pour « *les activateurs chimiques* » si utilisés sous forme solide, ou ajoutés pendant le malaxage dans le cas utilisés comme un liquide avec l'eau de gâchage ou mélangés directement sous forme de

solution alcaline avec le liant. Ainsi, « l'activation chimique » n'a pas besoin de modification significatif sur la ligne de production, et elle peut être aisément acceptée par l'industrie du ciment, du béton et des autres liants minéraux [28].

I.5. LES ACTIVATEURS ALCALINS

La présence d'activateurs profondément alcalins est indispensable. La fonction des activateurs alcalins est d'accélérer la dissolution de la source aluminosilicate, favorisant la formation d'hydrates stables peu solubles et la formation d'une structure compacte avec ces hydrates. Les caractéristiques physicochimiques des activateurs occupent une place importante dans le comportement de la matière activée. Les activateurs habituellement utilisés sont des hydroxydes ou des sels alcalins, parmi lesquels les plus utilisés, économiquement avantageux sont le « $NaOH$, Na_2CO_3 , $Na_2O \cdot nSiO_2$ et Na_2SO_4 ». Certains composants du potassium, ont été utilisés dans quelques études en laboratoire. Toutefois, leur application industrielle est très limitée à cause de la disponibilité et du coût [41]. Ce groupe contient les mêmes activateurs chimiques, ne différant que de ceux mentionnés précédemment par sa possession de potassium « K^+ » au lieu de sodium « Na^+ », y compris « KOH , K_2SiO_3 et $K_2CO_3...etc$ », et c'est ce qui le distingue des autres en ce qu'il est plus conducteur et efficace, selon ce que les chercheurs ont trouvé dans ce domaine.

Le processus d'activation alcaline nécessite des activateurs alcalins chimiques, au moins un, pour initier la réaction. En général, des silicates alcalins et des hydroxydes à des valeurs de PH et concentrations élevées sont nécessaires pour démarrer la phase de dissolution [8].

I.5.1. Types des activateurs alcalins :

a) Hydroxyde de sodium ($NaOH$)

Ou soude caustique (Fig I.3), est l'un des composés les plus utilisés dans l'industrie chimique avec l'acide sulfurique et la soude commerciale. Il y a difficilement un composé chimique simple qui ne nécessite pas un ou plusieurs de ces trois composés chimiques pour sa production [42]. La soude caustique est produite par l'électrolyse d'une saumure « eau saturée en sel ». Ce procédé est responsable du dégagement de la majeure partie de l'énergie « 95% » nécessaire pour la production de la soude. Cette base forte est communément utilisée pour activer les matériaux qui permettent de former « les géopolymères ».

Du point de vue environnemental, la production de « $NaOH$ » contribue aussi au réchauffement climatique. Ils estiment à « 1,9 t » la quantité de CO_2 émis par une tonne de « $NaOH$ » produite [43]. Cependant, en raison de la très faible quantité de « $NaOH$ » nécessaire pour activer les matériaux,

son impact environnemental est négligeable par rapport à la quantité de ciment nécessaire pour élaborer des bétons à base de « *ciment Portland ordinaire* ».

L'hydroxyde de sodium anhydre a une densité de $2,13 \text{ g/cm}^3$ à 20°C et un point de fusion de 318°C . Il est très soluble dans l'eau avec une solubilité de 1090 g/l à 20°C . La dissolution de « *NaOH* » dégage une grande quantité de chaleur avec une augmentation de la température jusqu'à atteindre une température proche de celle du point d'ébullition de l'eau, soit 100°C , risquant ainsi de provoquer des éclaboussures dangereuses.

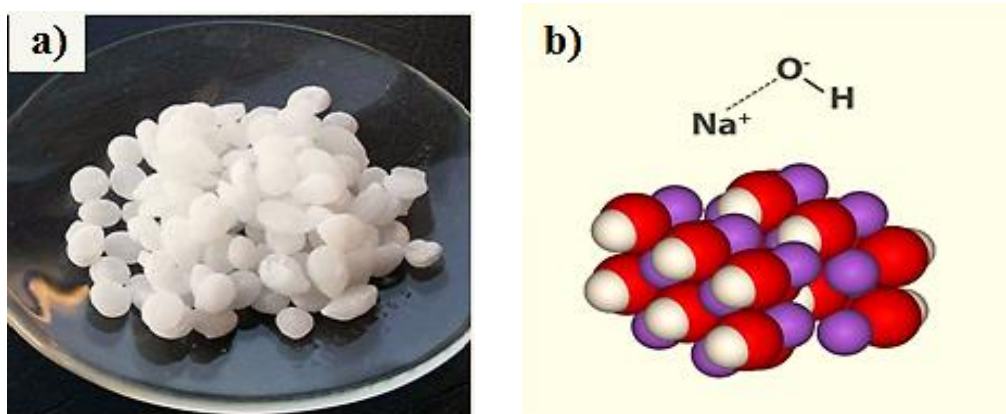


Fig I.3 : a) Les pellets d'hydroxyde de sodium, b) la structure moléculaire en 3D de « *NaOH* » [44].

b) *Carbonate de sodium « Na₂CO₃ »*

Le carbonate de sodium est un composé chimique (Fig I.4), il s'agit d'un sel de sodium de l'acide carbonique. Il peut être sous forme de poudre blanche anhydride avec environ 99% de carbonate de sodium « *Na₂CO₃* ». Le carbonate de sodium peut être obtenu à partir de sources naturelles ou selon le procédé industriel Solvay « *pour environ 74 % de la production mondiale* » à partir de chlorure de sodium et de craie « *calcaire* ». Il peut, en effet, être obtenu à partir de gisements de natron ou dans les cendres d'algues ou de plantes et peut également être synthétisé en chauffant du bicarbonate de sodium à une température de 100°C .

Il a une densité de $2,5 \text{ g/cm}^3$ et sa solubilité dans l'eau est de 300 g/l à 20°C .

Le carbonate de sodium peut aussi être sous forme hydratée ;

(1) le carbonate de sodium monohydrate « *Na₂CO₃·H₂O* »,

(2) le carbonate de sodium heptahydrate « *Na₂CO₃·10H₂O* ».

La formation de chaque hydrate dépend de la concentration de la solution du carbonate de sodium et de la température. La solubilité augmente lorsque la température augmente jusqu'à $35,4^\circ \text{C}$, puis diminue graduellement.



Fig I.4 : a) La poudre de carbonate de sodium, b) la structure moléculaire de « Na_2CO_3 » en 3D [44].

Le carbonate de sodium est utilisé dans plusieurs domaines d'application, notamment dans la fabrication du verre, d'émail pour la céramique, pour la fabrication de détergents... En raison de ses propriétés basiques, il est aussi utilisé pour l'activation alcaline des laitiers [42]. Cependant, son utilisation comme activatrices de cendres volantes est moins efficace.

c) *Silicate de sodium* « Na_2SiO_3 »

Se présente sous forme solide ou liquide, la forme la plus utilisée pour l'activation alcaline est la forme liquide. Elle est obtenue par dissolution sous pression à des températures de « $140\text{ }^\circ\text{C}$ - $160\text{ }^\circ\text{C}$ » de silicates de sodium cristallins fabriqués à haute température « $1400\text{ }^\circ\text{C}$ » à partir de carbonate ou de sulfate de sodium et de sable de silice, elle peut être aussi préparée par attaque à chaud de produits siliceux par de la soude concentrée. Les étapes du cycle de vie considérée pour la production de silicate de sodium sont montrées dans la (Fig I.5).

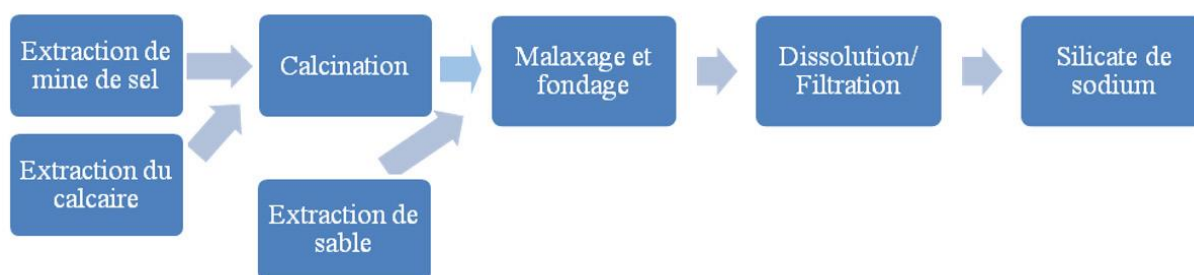


Fig I.5 : Étapes du cycle de vie considérées pour la production de $\text{Na}_2\text{O}_n\text{SiO}_2$ [45].

Les solutions de silicate de sodium sont caractérisées par le rapport molaire « $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ » souvent noté « n ». Leur domaine d'application dépend fortement de la valeur de « n » qui peut varier de « $0,25$ à $2,5$ » pour les solutions commerciales [42]. La viscosité de la solution est d'autant plus

élevée que le rapport molaire « SiO_2/Na_2O » augmente. C'est un composé qui intervient dans divers domaines, notamment dans l'industrie du « ciment, les réfractaires, dans l'industrie textile, ... etc ». Les différentes études menées jusqu'à présent sur l'activation alcaline des matériaux ont montré que les solutions de silicate de sodium alcalin (Fig I.6) de faible rapport « SiO_2/Na_2O », sont les activateurs les plus efficaces pour l'obtention de meilleures performances mécaniques. Cela n'est possible qu'en ajoutant de l'hydroxyde de sodium « $NaOH$ » à la solution commerciale afin d'augmenter le « pH » de la solution et rendre plus réactive, les espèces silicatées qui jouent un rôle important dans la formation « du gel géo-polymérique ». Comme tout composé basique et en raison de son caractère corrosif, la manipulation de la solution de silicate de sodium doit se faire en prenant des précautions [41].

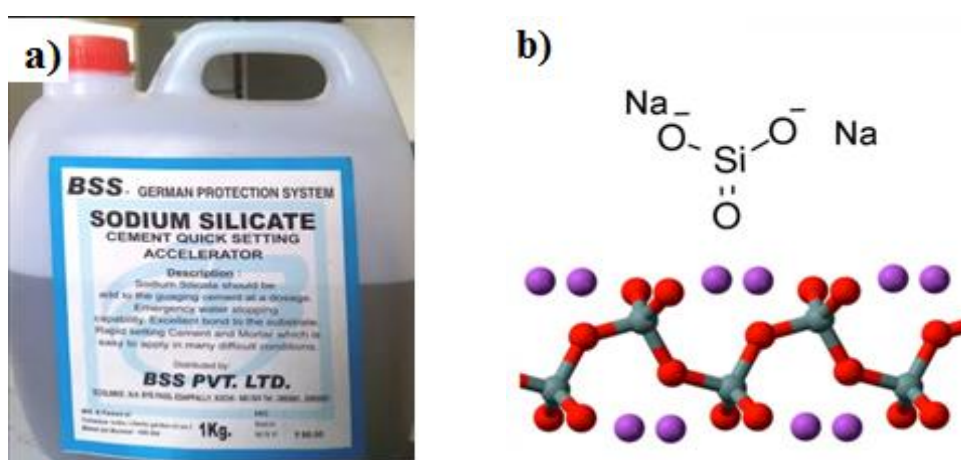


Fig I.6 : a) Le produit de silicate de sodium, b) la structure moléculaire en 3D de « Na_2SiO_3 » [44].

d) Sulfate de sodium « Na_2SO_4 »

Le sulfate de sodium (Fig I.7) est un composé chimique courant formé d'un ion sulfate et de deux ions sodium. Lorsqu'il est à l'état anhydre, il prend l'apparence d'un solide cristallin blanc de formule chimique « Na_2SO_4 » dont la forme naturelle est la thénardite des minéralogistes. Ce sel était autrefois dénommé sel sec ou sel desséché de Glauber, car il provenait d'une lente dessiccation à l'étuve du sulfate de sodium déshydraté, « $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ », connu sous le nom de sal mirabilis Glauber, simplifié en sel de Glauber par les anciens chimistes ou adapté plus tard par les minéralogistes en muabilité pour désigner l'espèce minérale correspondante. Parmi un grand nombre d'usages différents, les principales utilisations du sulfate de sodium concernent la fabrication de détergents et le procédé kraft de traitement de la pâte à papier. La moitié de la production mondiale provient de l'extraction de muabilité ou de thénardite naturelles, et l'autre moitié de productions secondaires, notamment par sa récupération, dans des procédés de l'industrie chimique [46].

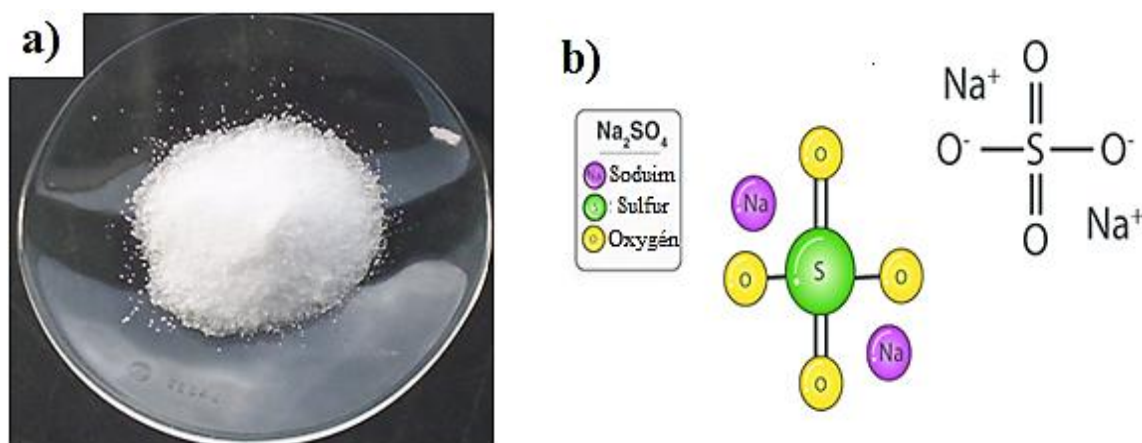


Fig I.7: a) Le sulfate de sodium format solide, b) la structure moléculaire en 3D de « Na_2SO_4 » [46].

Le sulfate de sodium est très stable chimiquement, alors même qu'il existe sous diverses formes polymorphiques en général incolores : de maille rhomboédrique à l'état naturel, monoclinique lentement à partir de 100°C et surtout après 160 à 185°C , enfin à structure hexagonale à plus haute température à partir de 241°C et surtout après 500°C . Il ne se décompose pas même sous l'effet de la chaleur, et ne réagit pas aux températures courantes avec des agents oxydants ou réducteurs. Il fond vers 884°C .

À des températures élevées au-delà de 730°C , il peut néanmoins être facilement réduit en sulfure de sodium. Étant dérivé d'un acide fort « *acide sulfurique* (H_2SO_4) » et d'une base forte « *hydroxyde de sodium NaOH ou bicarbonate de sodium* », c'est un sel neutre dont la solution aqueuse est de « $\text{pH} = 7$ » [46].

I.5.2. Rôle des activateurs alcalins :

Les activateurs ne sont pas de simples catalyseurs permettant le déroulement des réactions mais également des réactifs entrant dans les réactions de la formation des hydrates, leur rôle est triple [30] :

- Accélérer la solubilité des composants ;
- Favoriser la formation de quelques hydrates ;
- Favoriser la formation du réseau de la structure des hydrates.

I.6. LES REACTIONS DES MATERIAUX GEOPOLYMERIES

La réaction, la structure et les propriétés des matériaux alternatifs sont contrôlées par plusieurs facteurs, y compris la composition chimique et la nature des matières premières aluminosilicates, les types et les concentrations des solutions d'activateur alcalin et les conditions de durcissement. Dans l'activation alcaline deux types de mécanisme de réaction des liants activés par les alcalis peuvent être établie [15]. Le premier mécanisme implique l'activation alcaline de précurseurs à légère teneur en calcium « *d'environ ou inférieur à 15% dans les matières premières* » comme « *le métakaolin, le verre, le brique...etc* » en utilisant un alcalin moyen à élever solution d'activation, conduisant à la formation d'un réseau polymère de phases d'hydrates d'alumine-silicate de sodium « *N-A-S-H* » en tant que produits de réaction.

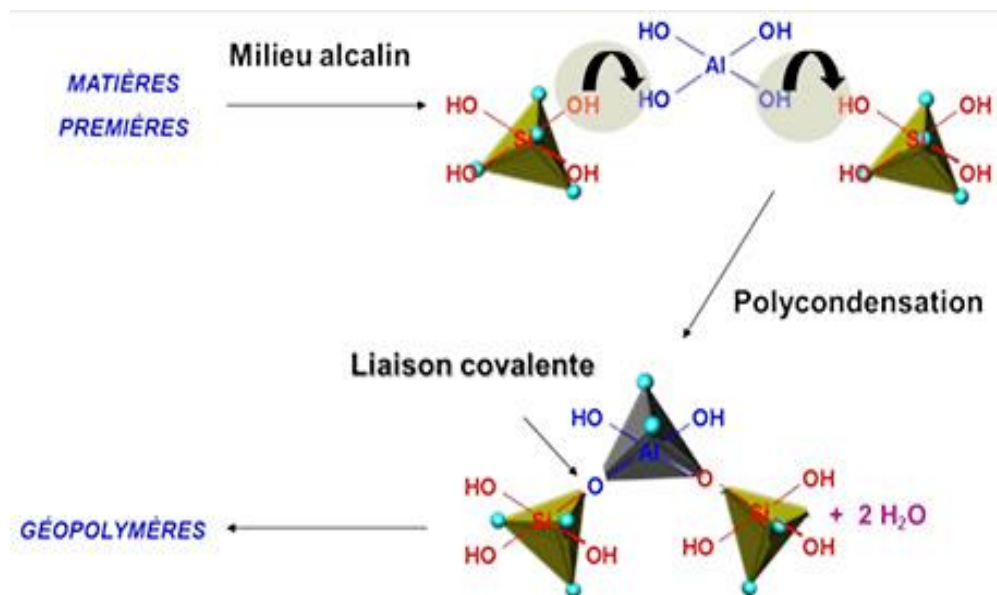
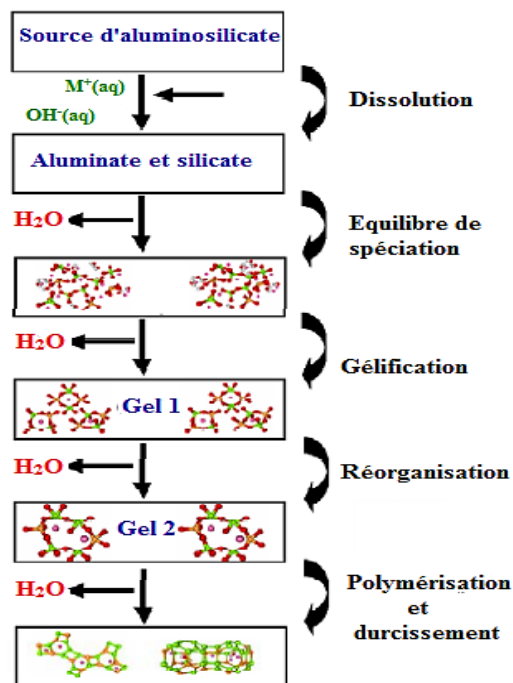


Fig I.8 : Assemblage par l'activation alcaline dans les géopolymères [47].

La (Fig I.8) et (Fig I.9) montre un diagramme très simplifié du mécanisme de réaction dans les processus de géopolymérisation indiquant les principaux processus qui se provoquent lors de la modification d'un solide aluminosilicate en un gel aluminosilicate alcalin (N-A-S-H).

Fig I.9 : Présenter un modèle conceptuel pour le processus de géopolymérisation [48].



Aussi « les géopolymères » sont des cas spéciaux « de ciments alcalins activés », ce terme définit un groupe de matières inorganiques essentiellement amorphes avec un squelette aluminosilicate basé sur « SiO_2 et Al_2O_3 » [49]. Les géopolymères comptent parmi les matériaux alcalins activés à faible teneur en calcium [50], comme le montre là (Fig I.10). Ils sont souvent appelés « ciments écologiques », d'une part parce que les émissions de CO_2 dans l'atmosphère associées à leur fabrication sont faibles [51].

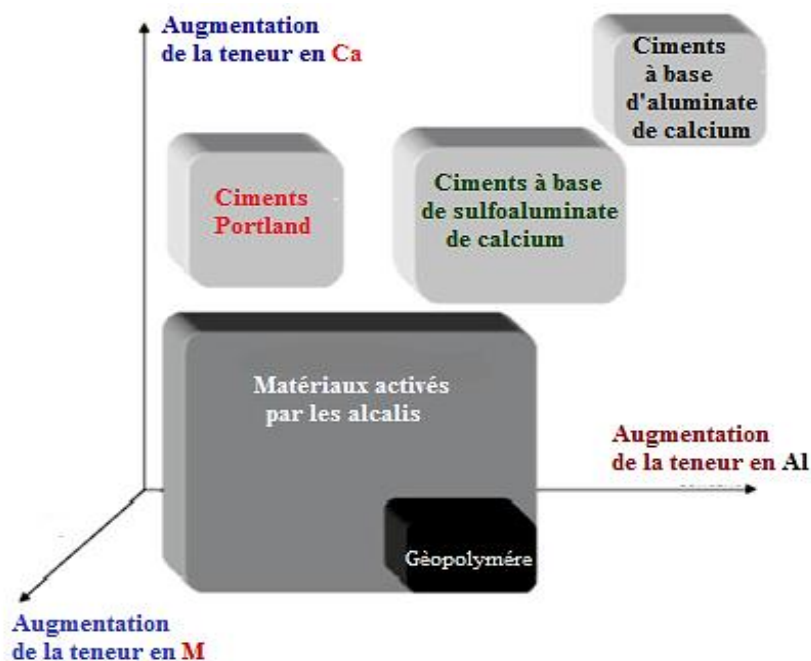


Fig I.10 : Classification des liants selon Perera et al [52].

C'est-à-dire, ces matériaux sont constitués d'unités tétraédriques qui sont alternativement liées à des précurseurs polymériques en partageant des atomes d'oxygène (Fig I.11) et pour lesquels une nomenclature chimique, proposée par « Davidovits » a été établie sous le terme « poly (sialate) », où « sialate » est une abréviation de « silico-oxo-aluminate » [53].

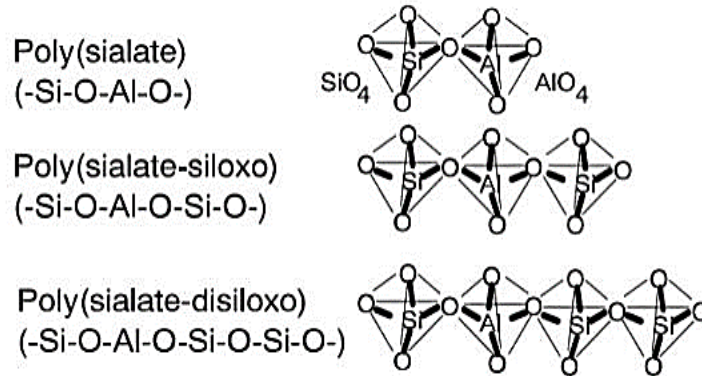
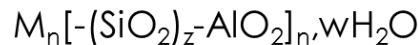


Fig I.11: Terminologie des géopolymères proposée par « J. Davidovits » [54].

Pour équilibrer la charge négative, des ions positifs tels que « K^+ ou Na^+ » sont présents dans les cavités du cadre [54], ce qui conduit à une structure finale comme celle proposée par « Barbosa et al » en 2000 [55], représentée à la (Fig I.12), et correspondant à la formule chimique suivante :



Où « z » est le rapport molaire « Si/Al », « M » le cation monovalent, « n » le degré de polymérisation et « w » la quantité d'eau liée.

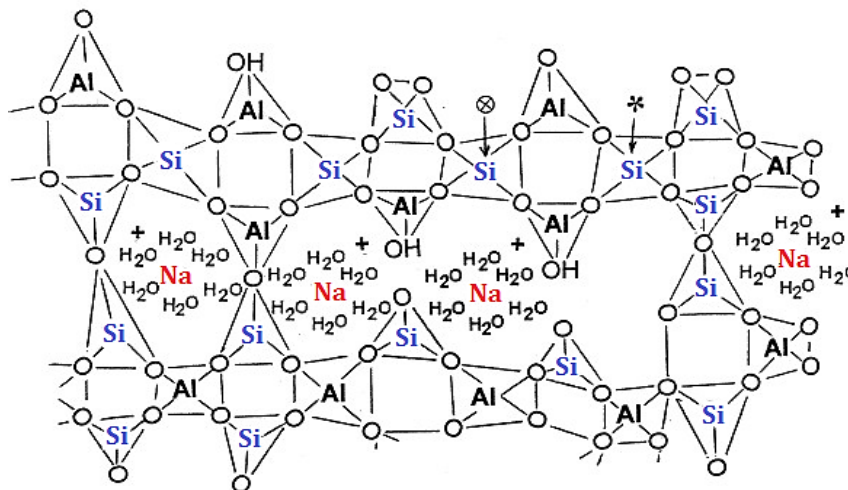


Fig I.12: Structure schématique pour le polymère Na-polysialé proposée par Barbosa et al [55].

Le deuxième système implique l'alcaline activation de précurseurs riches en calcium comme « les laitiers broyés granulés de haut fourneaux », à forte teneur en atomes de « Ca ». L'activation

alcaline de ce précurseur est réalisée à l'aide des solutions alcalines conduisant à un gel de silicate de calcium hydraté « *C-S-H* » avec un rapport Ca / Si plus faible, et des phases d'hydrates d'alumine de calcium « *C-A-S-H* » comme produits de réaction. Les géopolymères ont généré une résistance mécanique élevée ou équivalent au « *ciment Portland ordinaire* ».

I.7. ÉVALUATION DE L'UTILISATION DES RESIDUS MINÉRAUX DANS LES GEOPOLYMERES

Une grande quantité de « *résidus solides* » sont produite dans l'industrie et dans les villes, dont une partie est partiellement recyclée mais la plupart sont éliminées dans des rejets, affectant ainsi négativement l'air. Pour cette raison, beaucoup d'efforts ont été faits pour réduire et / ou recycler les résidus produits par les secteurs industriels et résidentiels. Le secteur de construction et en particulier l'industrie « *du ciment* » a adopté diverses méthodologies à cette fin, y a compris « *la technique d'activation* » en utilisant une grande variété de résidus produits générés dans d'autres industries [37]. Que la plupart des résidus minéraux utilisés dans l'activation alcaline sont considérés comme toutes sortes « *verre avec ses variétés, laitier de haut fourneau, brique rouge, marbre et céramiques...etc* », ainsi que les résidus de démolitions où des matériaux de construction, qui devraient être riche en minéraux suivants « *Si, Ca, Al, Fe, Na, Mg...etc* » des matières premières dans leur composition, mélangés avec ou sans le ciment dans certaines proportions celui-ci pour réduire la consommation de ciment.

De plus, en général, le ciment peut être introduit comme ingrédient actif lors du processus d'activation avec une solution chimique telle que « *l'hydroxyde de sodium « NaOH » et silicate de sodium « Na₂SiO₃ », carbonate de sodium « Na₂CO₃ » etc.* » avec des matériaux solides qui sont chimiquement réactifs, des matériaux calcinés qui sont des sources de silicate d'aluminium ou de calcium pour assurer un bon comportement réactif [56]. Ces matériaux ont une structure d'aluminosilicate caractérisé par un réseau tridimensionnel, dans lequel les tétraèdres de [SiO₄]⁴⁻ et [AlO₄]⁵⁻ sont connecté et la charge électrique sont équilibrées par les cations alcalins [57]. Dans d'autres travaux, des additifs du type plastifiant ont été proposés avec du ciment Portland notamment pour leur mise en œuvre [58].

I.7.1. La nature des résidus minéraux comme matière première :

a) Verre

Chaque année, des millions de tonnes « *de résidus du verre* » sont générés dans le monde entier, en particulier dans le flux de déchets solides municipaux. Seule une petite partie de ces déchets de verre, moins de 10% est recyclée pour la fabrication du verre, en raison des impuretés et des

couleurs mélangées [59]. Maintenant le recyclage des contenants en verre au lieu de les jeter dans les champs peut permettre de réaliser des économies de 27% « 3.3 GJ » est de réduire les émissions de gaz à l'effet de serre de 37% « 0,39 tonnes de CO₂ par tonne de verre » [60].

De plus, il existe plusieurs classifications des résidus du verre, en fonction de la composition chimique et les additifs utilisés dans la fabrication. Des exemples de ces types comprennent « les verres sodocalciques, les verres borosilicatés, les verres au plomb, les verres barytés et les verres aluminosilicates », cependant, plus de 80% des résidus du verre générés est « du type sodocalcique », dont la plus partie provient « des verres de bouteilles » et de contenants dans le flux de déchets solides municipaux [59]. En outre, les résidus du verre de récipient ont des teneurs élevées en silice « SiO₂ » et en calcium « CaO » avec des impuretés plus faibles par rapport à d'autres catégories (Tab I.1), telles que « le verre de lampe » et « le verre en feuilles », qui appartiennent également au type « de sodocalcique » [61].

Tab I.1 : La composition chimique par **FRX** du (VB (verre de bouteille), VVP (verre à vitre plat), VL (verre de lampe)) [37].

Composant	FRX-VB (% en poids)	FRX-VVP (% en poids)	FRX-VL (% en poids)
SiO ₂	72,3	74,40	74,00
Na ₂ O	13,4	11,47	12,45
CaO	11,2	8,77	5,98
Al ₂ O ₃	1,5	1,34	2,04
Pb	0,04	-	0,06
Autres	1,6	3,79	5,38
Densité (Kg/m ³)	2470	2500	2430

L'inclusion de résidus du verre dans les géopolymères est considérée comme une méthode efficace pour stabiliser les métaux lourds « Hg, Pb, Sb, ... » dans les résidus du verre au lieu de leur lessivage dans les décharges [62]. Entre autres propriétés, la taille des particules du verre « la granulométrie » affecte les réactions d'hydratation et les propriétés de durabilité des liants géopolymères [63]. Une gamme de particules fines avec un diamètre moyen d'environ « 10-20 mm » améliore les réactions pouzzolaniques dues à la forme amorphe (Fig I.13) tout en réduisant les réactions alcali-silice dans la phase liante [64].

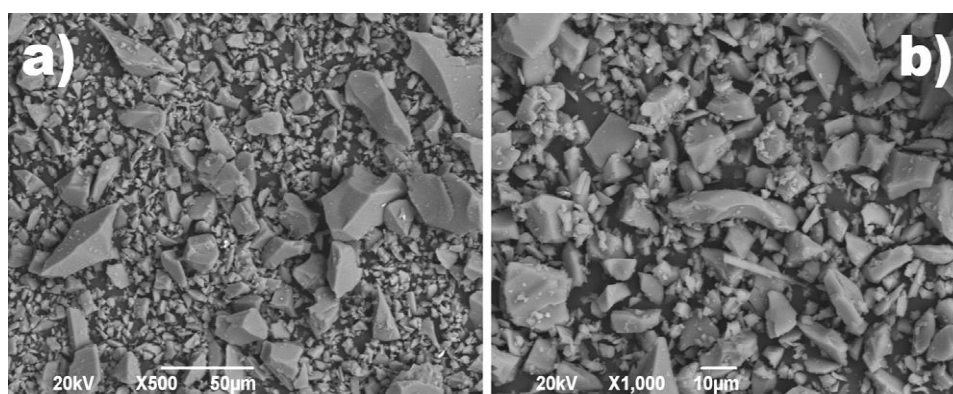


Fig I.13: Morphologie des particules de verre (MEB) à un grossissement de (a) 500X et (b) 1000X [37].

D'autre part, *Bignozzi et al.* [61] ont signalé que les plus grandes plages de granulométrie des déchets du verre « *taille moyenne de 40 à 50 mm* » (Fig I.14) sont plus susceptibles de produire des produits expansifs qui créent des microfissures par rapport à la plage de particules plus fines « *taille moyenne de 10 à 20 mm* ».

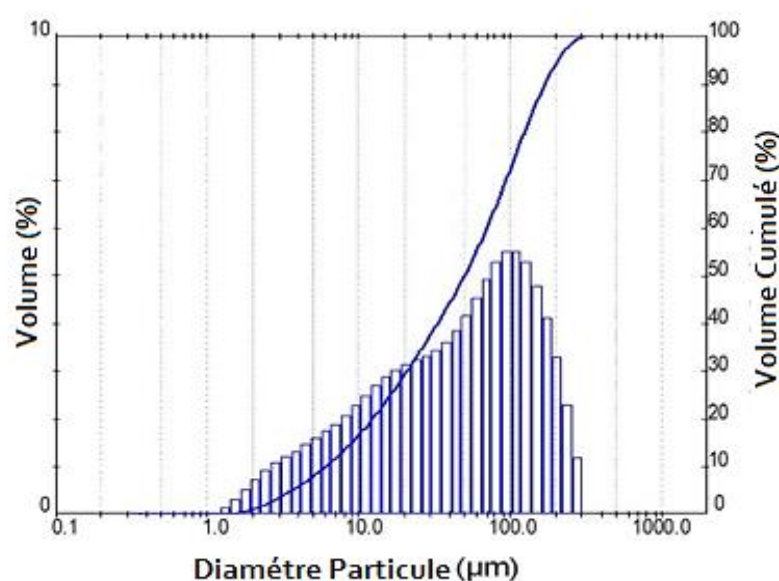


Fig I.14 : La distribution granulométrique de verre par laser [61].

Néanmoins, plusieurs études ont montré que les résidus du verre sous forme de poudre peuvent être incorporés avec succès comme matériau cimentaire supplémentaire dans les liants à base des activateurs alcalins [62] et de ciment Portland ordinaire [63].

Cela facilite le recyclage des déchets de verre dans les liants à ciment en réduisant les impacts négatifs sur l'environnement. Dans « *les liants géopolymères* », on s'attend à un double rôle du verre

du type sodocalcique pulvérisé ; en tant que précurseur solide en raison de ses caractéristiques pouzzolaniques, et en tant qu'activateur alcalin partiel dû à sa teneur en alcali et en silice réactifs [65]. Aussi (Fig I.17) montre la caractérisation de la microstructure « *MEB* » du ciment alcalin synthétisé à partir d'une bouteille de verre usé (*BV*), dans laquelle une matrice dense et compacte est vue avec quelques petites particules de verre incrustées dans la matrice, qui indique que la dissolution du précurseur était satisfaisante [66].

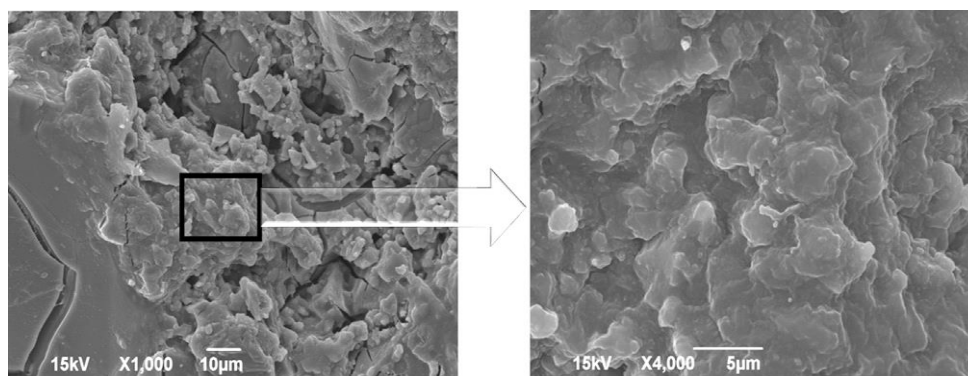


Fig I.15 : Microstructure « *MEB* » par de résidus de verre type « *bouteille* » activés alcalins [37].

Selon les études les plus récentes sur l'utilisation du verre concassé comme précurseur solide, la poudre de verre contient plus de silices réactives et peut donc être utilisée comme substitut comparable aux précurseurs conventionnels à base de silice telle que « *les cendres volantes, le métakaolin ou les déchets miniers* » dans les liants alcalins activés [67].

Cependant, il a été remarqué que la substitution croissante du verre broyé « *forme poudre* » même dans les liants à base de cendres volantes à haute teneur en calcium [62] et de métakaolin [68] peut réduire la résistance à la compression en raison de la teneur plus élevée en silice « *SiO₂* » fournie par la poudre de verre au liant.

En revanche, *Kastiukas et al.* [69] ont constaté une augmentation de la résistance à la compression avec l'augmentation du niveau de remplacement des déchets de mine de tungstène par le verre usé en raison de la contribution de la teneur en calcium du verre usé. Bien que la poudre de verre présente des mécanismes d'activation similaires ou supérieurs dans les milieux alcalins par rapport aux sources de silice largement utilisés, elle peut avoir des effets négatifs sur la rhéologie et la durabilité qui doivent être traitées d'avantage.

Toutefois, il y a un manque de connaissances sur l'inclusion de la poudre de verre « *du type sodocalcique* » dans « *les géopolymères* » et les propriétés connexes de liant à l'état frais et à l'état durci [70].

b) Brique rouge

La brique est l'un « *des matériaux réfractaires* » les plus importants à travers les âges, depuis sa découverte, est considérée comme l'un des anciens matériaux de construction, elle est classée parmi « *les produits céramiques* », et l'argile est la matière première dans la fabrication des briques avec l'utilisation d'additifs dans certains cas. Les briques sont généralement de forme rectangulaire. Il existe deux types (Fig I.16) : « *les briques en terre crue* » sont utilisés pour la construction de voûtes et de murs, sont fabriquées à partir de terre d'environ 75% et l'eau de 5% plus de paille de 20%, pour formés des briques de dimensions « *40 cm*20 cm*10 cm* » qui sont cures à l'air libre jusqu'au durcissement. Et « *les briques en terre cuite* » sont cuites à haute température, à partir d'un mélange homogène d'argile, des adjuvants naturels et sable avec une teneur en eau entre « *15% à 30%* » [71]. Ainsi que pour les briques, qui sont un mélange « *de sable-argile* » et sont fabriquées selon la méthode traditionnelle qui dépend également de la chaleur élevée jusqu'à ce que la couleur des briques devienne rouge dans le four [72], où la température nécessaire pour former le mélange atteint « *200 °C à 1600 °C* » [73].

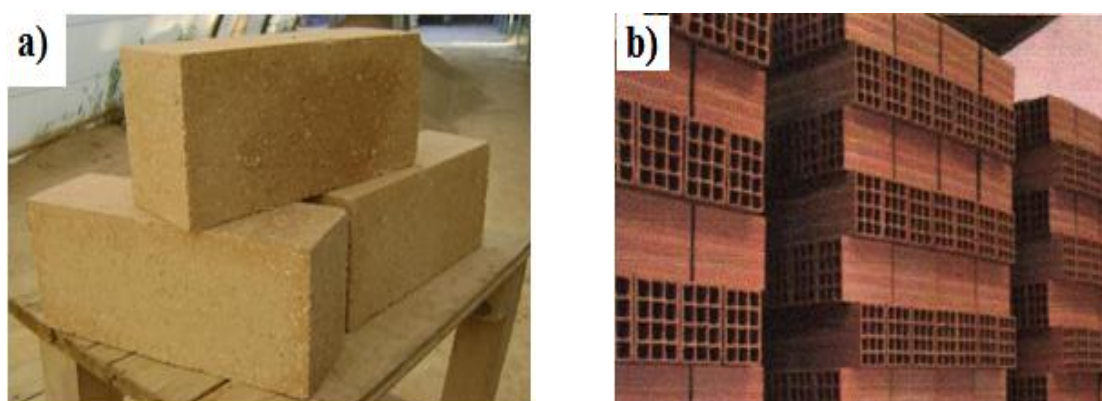


Fig I.16 : Représente les types de briques : a) brique en terre crue, b) brique en terre cuite [72].

En plus, la méthode de fabrication des briques rouges, cela affecte à la fois ses caractéristiques techniques et ses avantages. La (Fig I.17) explique comment le former étape par étape. De manière générale, la brique rouge est le matériau le plus utilisé dans le domaine de la construction, il est facile pour la pratique à cause de leur adaptabilité au climat, aussi dans l'exploitation et le recyclage afin de l'introduire comme élément additif soit dans « *le béton ou dans le mortier* ».

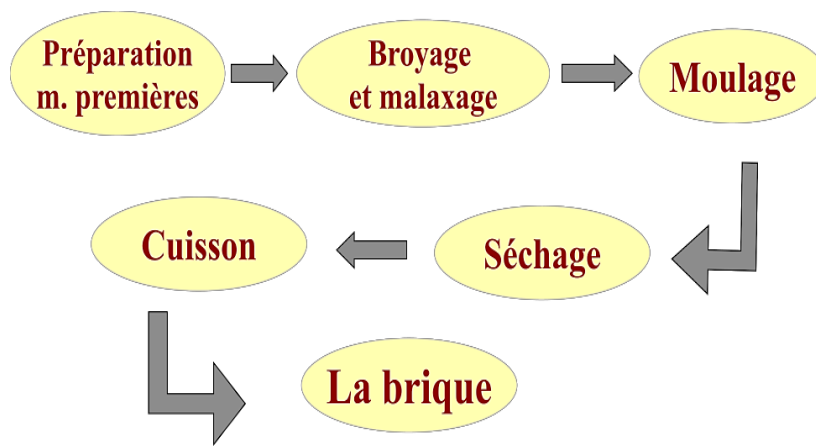


Fig I.17 : Montre la procédure de fabrication de la brique rouge [71].

En plus de la capacité d'absorption élevée « des briques rouges », qui atteignait entre « 5% - 15% » lorsqu'elles étaient utilisées dans le béton sous forme de grains concassés, ce qui entraînait une réduction de la densité du béton d'environ 17% par rapport au béton ordinaire, atteignant entre « $2000 \text{ Kg/m}^3 - 2080 \text{ Kg/m}^3$ », aussi pour la résistance à la compression du béton à base de déchets de briques concassées, il atteignait d'environ « $13,8 \text{ MPa}$ à $34,5 \text{ MPa}$ » [74].

D'autre part, « la brique rouge » se caractérise par une structure semi-amorphe et une composition chimique similaire au verre, elle est considérée comme un matériau « aluminosilicate », de sorte qu'il contient un taux élevé de silicium « Si » et cet élément est effectivement influencé par la surface spécifique plus il est grand, plus il est élevé, celle-ci est déterminée par fluorescence en rayons X (FRX), diffractomètre en rayons X (DRX), alors que le premier donne les pourcentages de la présence de chaque minéral (Tab I.2), la deuxième montre les phases et le type des minéraux (Fig I.20).

Tab I.2: La composition chimique de brique rouge par FRX [58 - 75].

Composants	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Autres
Brique (1)	61,02	18,85	7,87	1,73	3,03	3,4	1,27	0,89	1,49
Brique (2)	57,7	14,91	5,02	9,81	3,74	3,2	1,45	0,9	1,86

La composition minéralogique est la nature de la forme cristalline telle que « cubique, hexagonal, ...etc » sont généralement découvertes par « les rayons X », la brique et le verre toujours indiqués dans les grands pics « le quartz » qui est constitué de silice c'est la composante principale et la plus élevée (Fig I.18), et puis il y a les composants secondaires comme « hématite, muscovite,

fer...etc » qui sont complémentaires à d'autres microstructures. Aussi Pavel Rovanič et al, ils utilisent la poudre de brique pour confectionner des pâtes géopolymères [75].

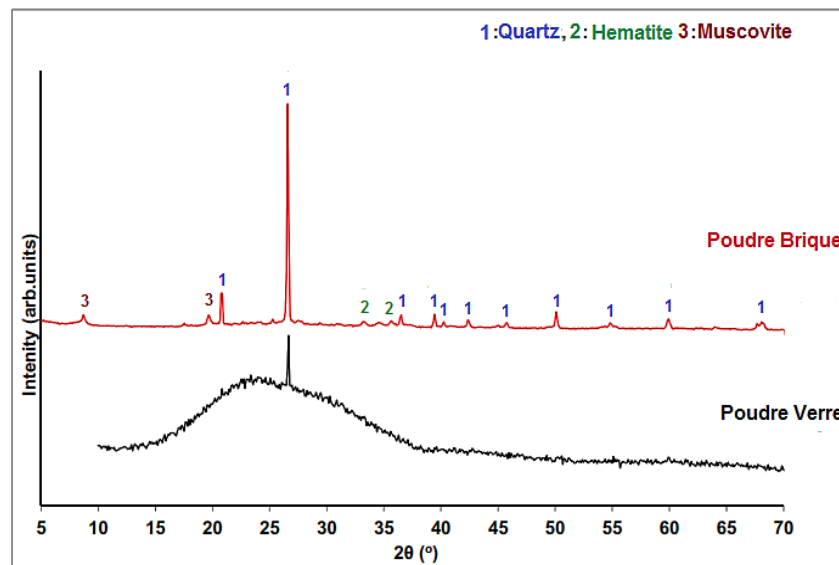


Fig I.18: Test de **DRX** sur la poudre de la brique et du verre [61].

En plus de la distribution granululaire, c'est un indicateur approprié de la mesure dans laquelle les particules sont cohérentes avec les ions alcalins pour donner des matériaux durs, parce que plus le diamètre médian est inférieur à 50 mm (*Fig I.19*), plus l'interconnexion entre les composants est grande, plus « les liants géopolymères » obtenus sont efficaces, aussi sur l'état frais du matériau par exemple « le temps de la prise, la viscosité....etc » qui dépend du temps qu'il effectue et donc la distribution granululaire du matériau affecteront sur le degré de finesse et le temps qu'il prend dans chaque essai.

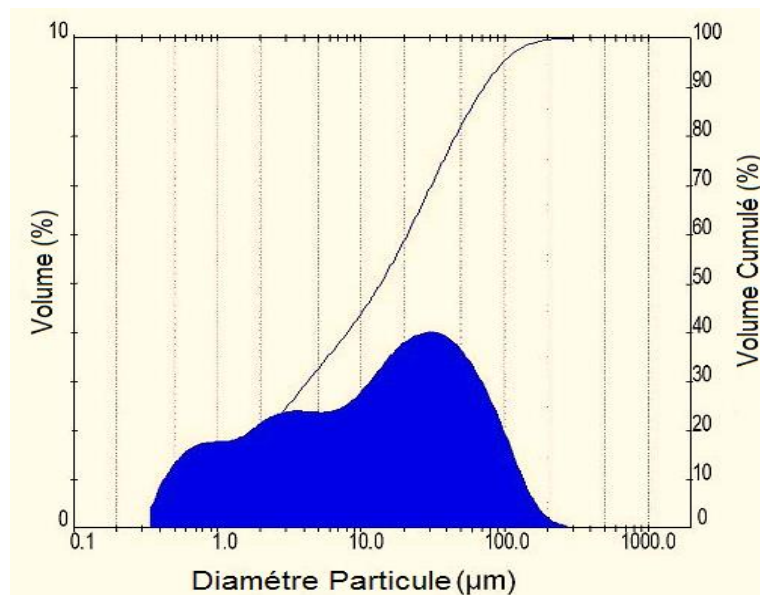


Fig I. 19 : La distribution granulométrique par laser de brique rouge [61].

D'autre part, il y a le côté microstructural par l'appareil de la microstructure à balayage (**MEB**) qui aide à prendre une idée sur la forme des grains de la matière en poudre avant l'activation chimique, il a des formes similaires aux boulettes de neige ou à la laine, et c'est ce qui lui permet de prendre une forme appropriée lorsqu'il interagit avec d'autres matériaux. La (Fig I.20) indique les grains de la brique rouge à l'échelle 50 µm (1000X).

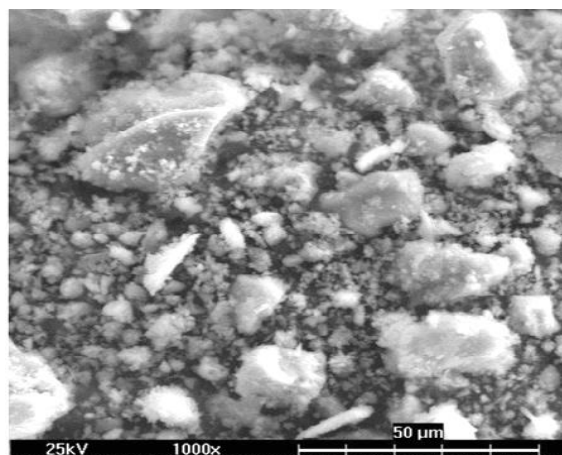


Fig I.20 : La microstructure des particules de la brique par **MEB** [75].

La kaolinite, la muscovite, le gypse, les carbonates et le quartz constituent les principales phases minéralogiques. Cependant, après calcination à 750° C, les phases kaolinite et gypse disparaissent, tandis que le quartz et la muscovite restent stables [76]. En résumé, la calcination des briques au cours de son processus de fabrication fait du quartz la phase minéralogique dominante de résidus de la

brique rouge. En plus de toutes ses caractéristiques, les briques rouges sont classées avec « *les matériaux de construction de démolitions* ». Ces grands volumes « *de déchets de démolitions* » générés ont motivé la recherche d'alternatives pour permettre une meilleure utilisation des différents matériaux « *brique, verre, céramique et béton* ». La technique d'activation alcaline a récemment été considérée comme une option importante pour la réutilisation des matières inorganiques dans les déchets des constructions de démolitions [77]. Notez que certains de ces matériaux, tels que les déchets de briques d'argile rouge (DBR), ont été soumis à des températures élevées pour la fabrication de briques et dans certains cas sans contrôle adéquat, par conséquent, leur réactivité peut être réduite [78].

En revanche, le processus d'activation alcaline est une occasion pour les briques rouges de maintenir et d'améliorer ses propriétés particulièrement mécaniques, que ce soit en cas d'utilisation unique à 100% ou avec d'autres matériaux (Fig I.21), y compris le ciment à un maximum de 50%, ceci afin de protéger les matières premières et de stimuler le processus de recyclage des déchets pour l'exploitation dans l'industrie des semis-ciments et des matériaux respectueux de l'environnement en même temps.

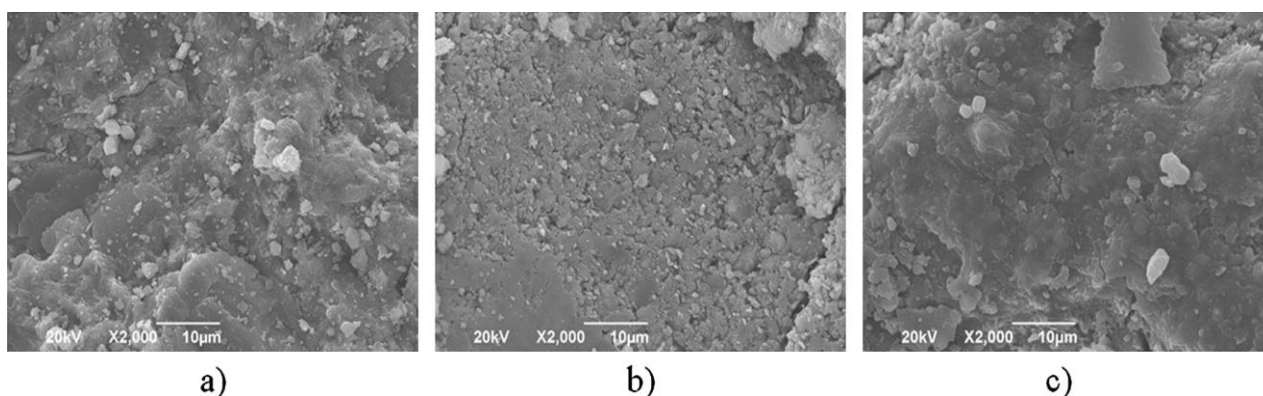


Fig I.21 : MEB des pâtes activées par alcali ; a) 100 % déchets de briques « $NaOH + Na_2SiO_3$ », b) 10 % ciment « $NaOH$ » et c) 10 % ciment « $NaOH + Na_2SiO_3$ » [79].

L'analyse microstructurale (Fig I.23) a indiqué que l'ajout « *d'ciment Portland* » et de Na_2SiO_3 au mélange ont favorisé la dissolution de certaines phases dans le déchet de brique rouge et une augmentation de leur participation aux processus alcalinisant, qui a contribué à l'amélioration du comportement mécanique observé dans les systèmes hybrides « *résidu de la brique rouge + ciment Portland ordinaire* » [79].

c) *Laitier de haut fourneau*

Aujourd'hui, l'augmentation « *des résidus dangereux* », qui contient divers métaux lourds en raison de l'industrialisation a attiré l'attention des scientifiques sur son élimination [32]. Car « *des déchets industriels* » contient un certain nombre de métaux lourds, y compris « *le Pb, la Zn, le Cu, la Mn, le Cr, le Cd et le Ni, etc* ». En outre, ce type de déchets contenant « *des métaux lourds* » le rend sujet au lessivage, ce qui entraîne la contamination de l'écosystème et, en fin de compte, menace la santé humaine [80]. Parmi ces déchets se trouve le laitier de haut fourneau, qui est largement connu dans le domaine industriel est « *un sous-produit de l'industrie sidérurgique* », en particulier dans l'industrie du ciment. Dans sa composition chimique, il contient des composants lourds tels que « *Cu, Mn et Zr...etc* », mais dans de faibles proportions ne dépassant pas 1%, le laitier de haut fourneau est introduit dans des proportions élevées avec du clinker pour formuler le ciment composé « *CPJ* ».

« *Le laitier des hauts fourneaux* », produit conjointement par la production de fonte brute, est constitué de la partie non métallique de minerai « *gangue* », cendres de coke et fondant. Une fois les premiers fours à explosion construits, la question de l'évacuation et l'utilisation de laitier ont été soulevées. Il a été utilisé tout naturellement, après refroidissement automatique et le concassage pour faire le remplissage et les routes d'accès aux usines. Le matériau obtenu en tant que tel est un produit cristallisé avec de bonnes propriétés mécaniques ont servi à la construction de méthodes de communication « *ballast routier et ferroviaire* » qui a reçu quelques commandes dans le bâtiment. Pour accélérer le refroidissement, le laitier fondu a été versé dans une foreuse contenant de grandes quantités d'eau. Il en résulte un produit fragmenté d'où le nom de « *laitier granulé* », facilitant ce fut une grande récupération et a évité le broyage coûteux [33].

Après avoir connu la source primaire « *de laitier de haut fourneau* » et comment l'obtenir, c'est un matériau très existant riche en « *calcaire (CaO), silice (SiO₂) et alumine (Al₂O₃)* », ainsi que caractérisé par l'effet pouzzolanique et l'impact à long terme en particulier sur le côté de la durabilité. Aussi après les expériences de « *DRX et FRX* » sur de nombreux échantillons de laitier granulé format poudre, les combinaisons suivantes ont été atteintes et le taux de chaque composant chimique et minéralogique a été déterminé selon les chercheurs (Tab I.3).

Tab I.3 : La composition chimique en oxydes des différents types de laitiers granulés (en poids (%)) [32].

Composant (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	SO ₃
<i>Laitier (1)</i>	30,18	10,77	0,64	40,43	7,91	0,56	0,28	6,01	3,21
<i>Laitier (2)</i>	15	10,08	30,48	33,29	4,54	-	0,13	0,82	0,19

Les analyses chimiques de « *FRX* » ont montré que le laitier granulé se compose des pourcentages élevés des oxydes minéraux tels que « *SiO₂, Al₂O₃, CaO et Fe₂O₃* » dépassants 30 % en raison de la température utilisée dans la fabrication et le refroidissement. Il varie d'un métal à l'autre et contribue de manière significative à changer les microstructures « *de laitier de haut fourneau* ». Cela permet de créer des liaisons doubles pendant l'activation alcaline s'ils sont utilisés avec « *le ciment Portland* ».

Aussi, les résultats de la **DRX** montrent que les principaux constituants minéraux « *de laitier granulé* » ont été utilisés comme sources principales de silicate de calcium et d'aluminium pour la synthèse de liants hybrides alcalins. Selon *Sedira et al*, « *le laitier granulé* » est principalement amorphe. Indiqué par une réflexion large et diffuse dans l'intervalle de 5 à 90°.

Cependant, le diffractomètre des rayons X du laitier de haut fourneau présente un schéma « *DRX* » très complexe illustré à la figure (I.22). Il semble que différentes phases minérales avec des pics distincts de fortes intensités et quelques pics de faible intensité se chevauchant ont été détectées [81].

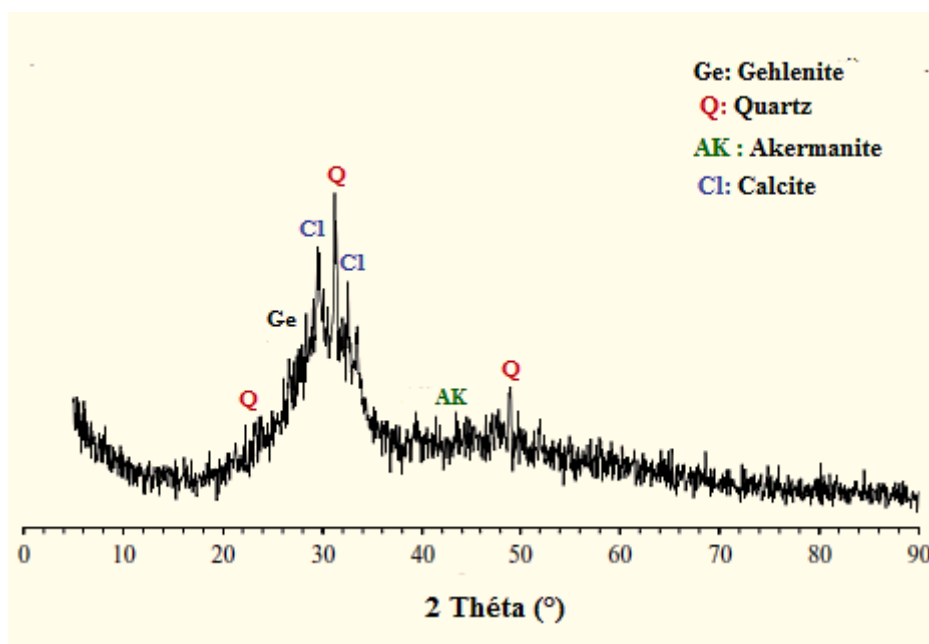


Fig I.22 : La courbe de diffraction en rayon-X de laitier de haut fourneau [82].

D'autre part, le teste de distribution granulaire sur les produits utilisés tels que « *des poudres* » dans ce cas il faut utilise l'analyse granulométrique par laser pour détecter les particules inférieures à 80 μm , « *des grains* » dans ce cas il faut utilise les tamis, donc cet essai est un indicateur qui aide à donner une nouvelle idée sur le comportement physique de la matrice et le squelette granulaire après l'obtention des matériaux cimentaires ou alcalins activés.

Yanhong and al [32], a étudié la solidification de laitier de fonderie de plomb et de zinc au moyen de scories à base de bentonite activées par alcali, qui est basé sur l'analyse granulométrique des différentes poudres avant le broyage et après donc à partir de ces échantillons il y a le laitier granulé qui indique un diamètre moyenne (D_{50}) d'environ 201,7 μm et 38,98 μm , respectivement, il est mentionné dans la (Fig I.23). Par conséquent, les poudres des matériaux utilisés ont été broyées séparément pour occuper un broyeur à billes pendant 12 h où la vitesse a été réglée jusqu'à 200 rpm pour réduire la taille et augmenter la surface spécifique.

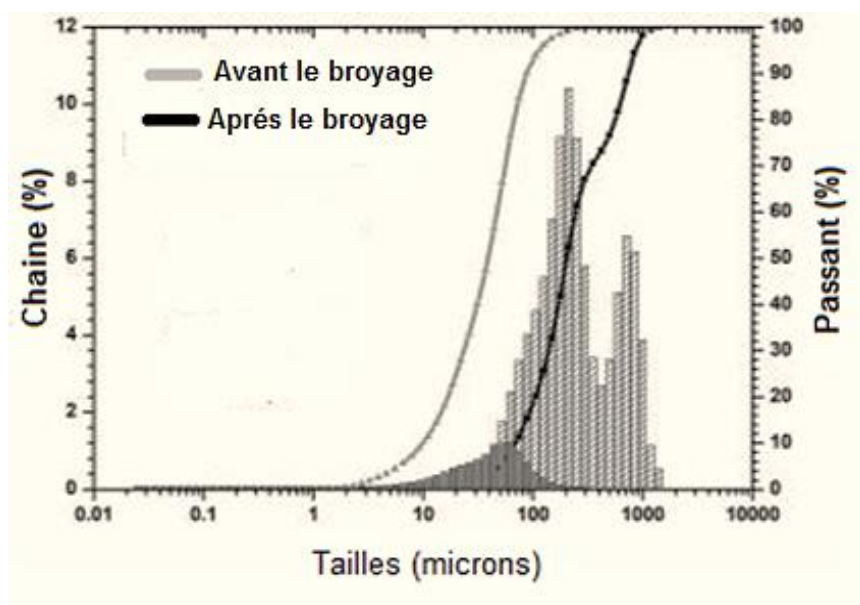


Fig I.23 : La distribution granulométrique de laitier granulé [32].

D'ailleurs, Sedira et al, [83] ont mesurés la distribution granulaire du laitier de haut fourneau avant qu'il ne soit introduit dans le processus de l'activation chimique pour former des pâtes géopolymères, afin d'étudier un sujet sur le faible rapport « liquide-solide » des déchets miniers matériau binaire activé par un alcali pour l'exploitation du laitier granulé et a constaté qu'il était caractérisé par un diamètre moyen (D_{50}) d'environ 13,1 μm , plus une densité de 3,77 g/cm^3 avec une finesse d'environ 5290 cm^2/g .

Cependant, le laitier de haut fourneau a été tamisé sous 45 μm , la taille des particules étant la taille optimale pour la recherche de réutilisation des laitiers de haut fourneau dans des matériaux de construction à base de CO_2 sans clinker [84]. L'activation alcaline de l'laitier de haut fourneau est effectuée de la manière suivante :

- ✚ Désintégration de la structure vitreuse en précurseurs de base, c'est-à-dire SiO_4^{4-} , AlO_4^{5-} et Ca^{2+} ;

- ✚ *Recombinaison* : ces monomères/précurseurs de base se recombinent et forment des polymères ;
- ✚ *Condensation* : la polycondensation forme un gel hydraté de silicate de calcium (C-S-H) ;
- ✚ *Durcissement du gel*, qui donne lieu à une structure ayant de bonnes propriétés mécaniques.

De nombreuses études sur la solidification des déchets dangereux contenant des métaux lourds par les laitères activées sont disponibles dans la littérature. *Huang et al*, ont utilisé le matériau cimentaire à base de laitier du haut fourneau pour solidifier le laitier de chrome [32]. Ils ont observé que le chrome hexa valent dans le laitier de chrome a été immobilisé avec succès sans dépasser la limite critique, jusqu'à 60% d'addition de laitier de chrome [85]. Dans une autre étude, *Deja* avait réussi à stabiliser « *les Cr⁶⁺, Cd²⁺, Zn²⁺ et Pb²⁺* » dans les matériaux cimentaires [86].

Dans une autre étude, *Gao et al*, ont utilisé laitier activé pour la préparation des matériaux de construction [87].

Pour ce faire, ils ont utilisé les différents ratios de matériaux cimentaires activés par alcali et de cendres d'incinération de déchets solides municipaux. Ils ont constaté des résultats satisfaisants de lixiviation avec une résistance à la compression élevée « 20 à 70 MPa ».

Cependant, les performances des liants de laitier activé chimiquement ne peuvent être facilement prédites à partir de simples considérations de conception du mélange, car il existe de nombreux facteurs supplémentaires qui peuvent modifier leurs propriétés de microstructure et de transport, tels que la surface spécifique (finesse), la composition, minéralogie et historique thermique du laitier utilisé, le type et la concentration de l'activateur alcalin, le temps de mélange et les conditions de durcissement [88].

I.7.2. Paramètres influençant les propriétés des géopolymères :

Après avoir découvert ce type de matériau, les chercheurs ont identifié une combinaison de facteurs comme des critères importants affectant la structure « *des géopolymères* » et affectant ainsi leurs propriétés après leur obtention, parmi lesquels « *la température, la concentration des activateurs chimiques et le rapport molaire...* ».

a) *Température*

La température est un facteur nécessaire lors de l'activation alcaline, et elle affecte la structure de la substance formée dans la durée de sa cure et le degré de d'augmentation ou de diminution lors de son placement dans l'étuve pendant le séchage. Elle représentait une étape essentielle pour que « *les géopolymères* » se mélangent et se forment de manière à ce qu'elles puissent accélérer le

processus de la géopolymérisation entre les particules et les solutions alcalines. Habituellement, pour obtenir des matériaux à haute résistance mécanique.

La plupart des chercheurs ont convenu que 60° C est la température idéale pour assurer l'interaction dans les substances chimiquement actives et ainsi permettre de bons résultats dans les trois aspects, « *mécanique, physique et chimique* », selon la nature de la matière utilisée. De ceux-ci Sedira *et al*, dans son étude choisi la température de 60° C pendant 24 heures après avoir activé un alcalin sur une pâte composée de 90% de tungstène et 10% de laitier granulé atteint leur résistance à la compression à 25 MPa et 33,05 MPa en 28 et 90 jours, respectivement [82].

Aussi D'Angelo *et al*, a étudié le potentiel des déchets de brique concassés en tant que matière première dans la production de produits préfabriqués de construction, obtenus en durcissant un mélange géopolymère à 60 °C pendant 3 jours, ils montrent que les géopolymères produits à partir de briques concassées étaient caractérisés par de bonnes propriétés en termes de porosité ouverte, d'absorption d'eau, de résistance mécanique par rapport aux matériaux de construction produits à l'aide des technologies traditionnelles [89].

Redden *et al*, a produit « *des mortiers géopolymères* » en utilisant des mélanges de poudres de verre et de cendres comme matériaux de base. Ils ont conclu que le mortier géopolymère contenant 50 % de cendres volantes et 50 % de poudre de verre synthétisés avec une solution « *de NaOH* » 8M et durci hydro-thermiquement à 75 °C pendant 48 h, présentait la plus grande résistance à la compression de 35 MPa [66]. Il y a des chercheurs qui, dans leurs études, ont utilisé d'autres températures inférieures à 50° C et supérieures qui ont atteint 80 °C afin d'ouvrir une zone de comparaison avec la température idéale de 60 °C, pour déterminer les interactions secondaires qui se produisent sur la microstructure de ces matériaux activés au cas où les substances seraient traitées à différentes températures. Si des températures élevées plus de 100 °C sont utilisées sur ces matériaux « *géopolymères* », elles peuvent avoir des effets négatifs sur la structure de la substance, l'apparence de fissures superficielles et profondes, des déformations et des expansions qui peuvent entraîner une perte importante de résistance mécanique.

b) Types et concentrations des activateurs alcalins

La majorité des solutions chimiques sont des solutions préparées sous forme liquide, elles viennent sous forme de poudres ou pellets et ensuite se préparent selon un protocole bien défini et des conditions de laboratoire bien déterminent tels que « *l'hydroxyde de sodium (NaOH), l'hydroxyde de potassium (KOH), le sulfate de sodium (Na₂SO₄), etc.* », dont certains viennent en solution collante directement utilisée comme types « *des silicates* ».

En général, l'hydroxyde de sodium et le potassium sont un peu lents pendant leurs interactions par rapport aux solutions de silicate qui améliorent et augmentent le processus de solubilité au cours de la géopolymérisation des matériaux chimiquement actifs [90]. En ce qui concerne les concentrations, pendant leur utilisation, les solutions d'hydroxyde qui contiennent les ions « Na^+ et K^+ » dépendent de l'intensité de concentration pour affecter les interactions entre les minéraux qui sont présents dans les matériaux pendant « l'activation alcaline ». Donc l'augmentation de la concentration des hydroxydes soit « $NaOH$ ou KOH » augmente directement les différentes résistances mécaniques « *compression, flexion* » plus la densité qui représente le comportement physique « *des géopolymères* » [81].

c) Rapport molaire et massique

Parmi les rapports molaires qui sont nécessaires au cours de l'activation alcaline il y a « SiO_2/Al_2O_3 », « Na_2O/SiO_2 », « H_2O/Na_2O », « Na_2O/Al_2O_3 ». Généralement, la composition minéralogique de chaque matériau joue un rôle très important dans la formulation des matériaux géopolymères, au cours de géopolymérisation parce qu'ils sont des aluminosilicates. Lorsque les chercheurs ont convenu après les études que la composition optimale est obtenue lorsque le ratio « Na_2O/SiO_2 » est de 0,25 et celui de « H_2O/Na_2O » de 10. Les effets du rapport molaire « SiO_2/Al_2O_3 » sur la résistance mécanique et la microstructure des géopolymères à base des différents résidus minéraux activés, par les alcalis ont été étudiés par plusieurs auteurs [91], la meilleure résistance est obtenue en constituant un mélange ayant un rapport molaire « SiO_2 » qui varie de « 3,0 à 3,8 » raccordé à un rapport « Na_2O/Al_2O_3 » proche de ou égale = 1 [81].

Pour le rapport massique il se définit par « *solide / liquide (S/L)* » généralement dans le cas de l'activation chimique c'est comme les matériaux cimentaires (*eau / ciment*). Ils affectent directement la résistance à la compression quand elle est élevée la résistance est faible, elle est inversement proportionnelle à elle. Les études ont prouvé que lorsque le rapport S/L est grand, la viscosité de la pâte est faible et lorsque ce rapport est limité, la viscosité de la pâte est élevée [81]. Aussi, Zuhua et al, ont indiqué que la vitesse de dissolution du matériau aluminosilicate est augmentée lorsque le rapport massique S/L est faible [92].

I.7.3. Les systèmes de cure :

Les régimes de durcissement sont l'un des facteurs les plus importants qui influent sur les propriétés d'état durcies « *des géopolymères* ». Selon le type de système activé par l'alcali, les régimes de durcissement ont généralement lieu dans des environnements de chaleur ou de température ambiante, immersion dans l'eau, ambient et humidité élevée, scellement, et récemment, séchage par micro-ondes [36]. Bien que « *les liants actifs* » thermo-durcissement gagnent la plupart de leur force

au cours des premières heures, leur rapide perte d'humidité peut entraîner une diminution des propriétés mécaniques si le durcissement thermique se poursuit pendant le vieillissement [94].

Par conséquent, le scellement a été couramment pratiqué comme une approche prometteuse pour réduire le taux d'évaporation. L'étanchéisation est bénéfique dans le développement de la force des matériaux actifs à une partie et des systèmes à haute teneur en calcium [95]. La durée et l'état de chaque procédé ne sont pas indépendants de la composition du mélange et du type de matériaux utilisés [96].

a) Durcissement ambiant

L'une des principales raisons de l'utilisation du régime de durcissement ambiant est de ressembler à l'état de durcissement du béton CPO conduit sur place, sans effort, avec presque aucun coût supplémentaire associé [97]. La capacité des liants alternatifs à être durcis à une température ambiante (habituellement entre 20° C et 30° C avec une humidité relative (HR) généralement exercée de 40 à 95 %) est directement liée à la composition chimique globale des précurseurs et de l'environnement alcalin [96]. Le système à haute teneur en calcium, par exemple, peut être durci à température ambiante et ne nécessite généralement pas de séchage thermique à haute température [98]. Ceci est principalement dû au fait que le système partage une certaine similarité dans sa cinétique d'hydratation avec « *le ciment Portland* » par conséquent, le durcissement à température ambiante est reconnu pour produire un CO₂ global plus faible, être rentable et avoir une applicabilité sur place, ce qui est plus favorable dans la construction à grande échelle [99].

b) Étude et séchage thermique

L'utilisation de la polymérisation thermique est la plupart du temps courante dans les liants à faible réactivité comme « *les géopolymères* » à faible teneur en calcium. Dans cette technique de durcissement, la température élevée agit comme un accélérateur pour augmenter la réactivité chimique dans la matrice du mélange, en particulier aux stades initiaux [26]. Tel qu'indiqué dans les références. [100], le chauffage peut augmenter considérablement le gain de résistance précoce et réduire la porosité précoce d'un mélange en augmentant l'activation alcaline et les propriétés d'état de durcissement précoce. À cet égard, la durée du gain de force optimal dans le durcissement thermique peut varier, mais il a été démontré que la plage de température de 60 °C à 80 °C pour les 24 premières heures de durcissement thermique dans les géopolymères à faible teneur en calcium et les 6 premières heures [101] dans les matériaux activés à forte teneur en calcium joue un rôle clé dans le gain de force des géopolymères [26]. Plus précisément, dans les systèmes à haute teneur en calcium, le traitement thermique au stade initial avec une durée optimale est associé à un retrait de séchage

plus faible, tandis que le séchage thermique à long terme (vieillissement) dans des conditions sèches entraîne un craquage de retrait de séchage plus élevé, porosité et dégradation des propriétés mécaniques et de durabilité [96]. Dans l'ensemble, en fonction du type de système, la durée et la température du durcissement thermique dans les matériaux alternatifs devraient être ajustées, ce qui entraînerait autrement une variation importante des facteurs mécaniques et propriétés de durabilité [98].

c) Cure par immersion dans l'eau

En général, le séchage à l'eau se fait par immersion de spécimens dans de l'eau à température ambiante « souvent appelée eau froide » (20 à 25 °C) ou de l'eau chaude (65 à 95 °C) [28]. Le mécanisme microstructural des échantillons immergés dans l'eau dépend de la composition du système [102]. Dans les systèmes à faible teneur en calcium, la teneur en eau plus élevée est principalement libre et mobile dans les pores [99]. Bien que, occasionnellement, le séchage précoce au bain d'eau soit associé à la dilution de la réaction « réduction du pH », à la réduction du gain de force et au lessivage de l'activateur [43]. Dans les systèmes à forte teneur en calcium, cependant, l'immersion dans l'eau peut accroître la résistance à la compression et réduire la perméabilité et l'absorption d'eau, ce qui améliore les propriétés de durabilité du système [103]. Pourtant, cette différence entre les systèmes à faible et à forte teneur en calcium est principalement liée à la cinétique de réaction et à la formation d'une matrice riche en silice (C-S-H) dans le mélange à forte teneur en calcium qui se forme par la consommation d'eau [104].

d) Autres techniques de cure

D'autres régimes de polymérisation, comme l'immersion dans l'eau salée et l'eau minérale, l'exposition directe au soleil « polymérisation solaire », le scellement et l'exposition à la lumière du soleil ont également été pratiqués pour « les géopolymères ». Bien que de tels régimes de durcissement aient souvent été jugés bénéfiques pour le développement de la force « des géopolymères », ils sont le plus souvent soumis à des conditions variables, telles que la température et l'irradiation de la lumière du soleil qui change de temps en temps et de lieu en lieu. En conséquence, pour dans de telles situations, ces régimes de durcissement pourraient trouver des utilisations appropriées et non des applications à grande échelle [105].

I.7.4. L'effet des résidus minéraux sur le comportement des géopolymères :

a) Aspect mécanique

La plupart des géopolymères issus de l'activation chimique se caractérisent par une résistance élevée et bon comportement mécanique par rapport aux matériaux à base de ciment, et c'est ce qui a motivé leur entrée dans plusieurs domaines de la construction. Aussi, en plus de l'utilisation « *de divers résidus minéraux* » comme additifs minérales, il a contribué à améliorer la situation. *Arioz et al*, obtenir une résistance à la compression de 31,5 MPa 14M après avoir remplacé le dosage du ciment par le laitier granulé et de différentes molarités de NaOH entre « 8M à 14M » pour formuler un béton géopolymère [106].

Aussi la synthèse de ciments activés par des alcalins et hybrides à base des résidus de briques d'argile rouge a été étudiée, l'utilisant de l'hydroxyde de sodium « *NaOH* » et une solution de silicate de sodium « *Na₂SiO₃* » comme activateurs alcalins, *Robayo et al*, ils utilisent l'effet de $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ et $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ sur la force de compression, les rapports molaires et le mode de cure ont été évalués avec une combinaison du 20% de ciment Portland et de silicate de sodium « *Na₂SiO₃* » ont donné une résistance à la compression maximale de 102,6 MPa à 28 jours et 25° C [107].

Aussi *Apithanyasai et al*, étudie le potentiel des déchets industriels en utilisant du sable de fonderie d'environ « 70%, 60%, 50% et 40% » avec une proportion constant des cendres volantes « 30% » et laitier de haute fourneau d'environ « 0%, 10%, 20% et 30% » respectivement, mixé par 8M de soude « *NaOH* » avec un rapport molaire de silicate de sodium « *Na₂SiO₃* » « *Na₂SiO₃/NaOH* =2,5 » pour la production de briques géopolymères, il a trouvé que le mélange qui contient 40% du sable, 30% cendre volante et 30% de laitier donné une bonne résistance à la compression jusqu'à 25,8 MPa après 28 jours [108].

Les résidus du verre ont été ajoutés aussi au cours du processus d'activation récemment de manière importante, ce qui a conduit à donner des résultats efficaces sur le côté mécanique. *Tho-In et al*, utilisé le verre de bouteille, de fenêtre et des lampes activées par NaOH, ils donnent la résistance à la compression la plus élevée 56 MPa à 7j pour produire des géopolymères à base de cendre volante [109].

Torres-carrasco et al, utilisé uniquement le verre de différents couleurs activés par NaOH/Na₂CO₃ mentionnée une résistance mécanique jusqu'à 89 MPa à 28j [110]. D'autre part, *Redden et al*, ajouté des différentes proportions de laitier et métakaolin avec des sous-produits de l'industrie des billes de verre activées aussi par NaOH est donnée une résistance à la compression d'environ 32 MPa juste aux premières jours [111].

b) Aspect thermique

La méthode d'activation thermique est une étape importante après l'activation alcaline, qui aide à renforcer et à convertir les matériaux d'un état liquide à un état solide, aussi, la température utilisée et le temps de conservation. En plus de la présence de matériaux affectés par la chaleur lors de la fabrication, ce qui permet de modifier sa microstructure pour former de nouvelles liaisons.

Ulugöl et al, étudier la caractérisation mécanique et microstructurale des géopolymères de divers résidus minéraux à base de déchets des matériaux de maçonnerie et de démolition « *terre cuite, tuile, brique creuse et verre* », conservent dans des différentes températures de cuisson entre « *50, 65, 75, 85, 95, 105, 115 et 125 °C* » et les périodes de cure sont « *24, 48 et 72h* » activées par différentes concentration de Na⁺ entre « *10, 12 et 15%* », donc le chercheur montre que selon le type précurseur « *brique creuse* », le durcissement a 115 °C pendant 24h, il est possible d'obtenir des résistances mécaniques supérieurs à 45 MPa [112]. *Saeli et al*, valoriser le métakaolin d'environ 30% et le cendre volante d'environ 70% avec boue calcaire d'environ 10% pour produire des mortiers géopolymères verts, il utilise deux températures de cure « *20° C et 60° C* » pendant 24h, il déduit que la température réduire le temps de prise et augmente le durcissement entre les grains pour donner une haute performance mécanique.

La température est un aspect important pour la réaction cependant, il est nécessaire de trouver un nombre optimal car les températures élevées développer la diffusion de CO₂ mais accélère l'évaporation de l'eau et réduit la solubilité aqueuse [113]. De plus, la séquestration du CO₂ à pression atmosphérique est améliorée jusqu'à 60° C la température de durcissement et activation pour les géopolymères [114]. Mais au-dessus de cette température, la réaction de CO₂ diminue directement [115].

I.8. DOMAINE D'APPLICATION DES GEOPOLYMERES

Les produits géopolymères ont un large éventail d'applications depuis leur création. Le tableau ci-dessous (*Tab I.4*) montre les différentes applications :

Tab I.4 : Les différents domaines d'application pour les géopolymères [115].

Domaine	Application
<i>Génie civil</i>	<i>Faible CO₂, ciment à prise rapide, béton préfabriqué et béton mélangé prêt à l'emploi</i>
<i>Matériaux de construction</i>	<i>Briques, blocs, pavés, tuiles, panneaux acoustiques</i>
<i>Archéologie</i>	<i>Monuments archéologiques par géopolymérisation réparation & restauration</i>

Matériaux composites	<i>Outillage pour l'aéronautique Composite fonctionnel pour application céramique structurale</i>
Matériaux résistants au feu	<i>Matériaux composites en fibres de carbone</i>
Applications réfractaires	<i>Moules réfractaires pour la coulée de métal, utilisation du géopolymère comme adhésif réfractaire, matériaux réfractaires coulés.</i>
Utilisation des déchets	<i>Utilisation de cendres volantes, de scories de hauts fourneaux, et de résidus pour les produits géopolymères</i>
Immobilisation des matières toxiques	<i>Encapsulation de matières domestiques, dangereuses, radioactives et contaminées dans un matériau très imperméable à haute résistance</i>
Autres	<i>Peintures, revêtements, adhésifs</i>

Ces dernières années, il a été utilisé pour ses principales applications dans les domaines de l'isolation thermique et de la fabrication de la céramique par de nouvelles façons et des matériaux de construction. Dans ce dernier cas, les présentes normes constituent une difficulté à une application réelle sur place, car elles ne prévoient pas encore l'introduction de ce type des matériaux pour concurrencer les matériaux cimentaires traditionnels [116].

1.9. CONCLUSION

Ce chapitre, s'intéresse spécialement sur l'utilisation des matériaux de géopolymères qu'on peut obtenir par trois techniques « *chimique, thermique et mécanique* » pour valoriser les résidus minéraux en « *Algérie* » soit inerte soit active comparable au « *ciment* » et des autres matériaux cimentaires, pour réduire le taux des déchets et protéger l'environnement puis crée « *des liants alternatifs* » qui sont appelées « *les géopolymères* ».

Donc dans cette partie on a fait une recherche bibliographique sur d'autres travaux, qui sont effectués par ces méthodes d'activation dans la formulation des matériaux de construction soient « *pâtes, mortiers ou bétons* », et déduire la relation entre les matériaux cimentaires et les géopolymères dans tous les aspects « *mécanique, thermique, morphologique...* ». Pour voir le rôle du processus d'activation, en particulier chimique dans le cas d'utilisation des résidus minéraux.

Chapitre II

Effet de la haute température sur les Géopolymères

Ce chapitre est basé sur la relation entre « *la température élevée* » et le processus « *d'activation alcaline* » avec leurs effets, surtout si elle dépasse 100° C en plus des facteurs les plus importants contrôlés en montrant leurs effets positifs ou négatifs, ainsi que sur le comportement mécanique, physique et chimique des « *Géopolymères* ».

Le contenu du chapitre :

II.	INTRODUCTION.....	45
II.1.	GENERALITE SUR LA RELATION ENTRE LA HAUTE TEMPERATURE ET LES GEOPOLYMERES.....	46
II.2.	FACTEURS AFFECTANT LES GEOPOLYMERES A LA HAUTE TEMPERATURE.....	58
II.3.	ROLE DE LA HAUTE TEMPERATURE SUR L'ETAT DES GEOPOLYMERES.....	61
II.4.	CONCLUSION.....	63

II. INTRODUCTION

Pendant longtemps, les ingénieurs et les chercheurs se sont appuyés sur le facteur thermique pour atteindre l'étape de calcination aux températures les plus élevées lors du processus de cuisson dans l'industrie des matériaux de construction afin d'obtenir des matériaux performants tels que « *ciments, céramiques, briques, terres cuites...etc.* ». D'autre part, dans le cadre de la protection de l'environnement, la tenue au feu est l'une des exigences les plus importantes dans les conditions de stockage géologique afin d'améliorer la résistance des colis de stockage à haute pression thermique « *en cas d'incendie par exemple* », avec la nécessité de développer de nouveaux matériaux résistant au feu [117]. Aussi, d'autre part, afin de créer des matériaux plus légers et adaptés au processus d'isolation thermique et acoustique.

Parmi les matériaux utilisés dans ce contexte, premièrement, « *le ciment Portland ordinaire* » c'est le liant le plus couramment utilisé comme protecteur traditionnel dans la construction. Au fil du temps, l'efficacité de la recherche de liants alternatifs et de la contribution au développement du domaine mécanique et physique, en particulier la durabilité des matériaux, a augmenté de sorte qu'ils sont maintenant plus ciblés. La plupart des matériaux alternatifs, tels que les géopolymères, dépendent alors de la température et le temps de la cure, confinée entre une température ambiante de 20 °C et élevée entre « *80 à 100 °C* », selon les matériaux utilisés, leur destination et le domaine d'application. Cette étape coïncide immédiatement après le processus d'activation alcaline, pour augmenter la dureté et la performance mécanique de la pâte structurale et la liaison avec le squelette granulaire dans le cas « *des mortiers et bétons* ». Après une expansion dans le domaine de l'utilisation de l'activation alcaline dans différents secteurs soit dans le côté géotechnique en présence « *d'argile, kaolin et métakaolin, pouzzolane, brique rouge...etc.* » ou dans le côté des matériaux dans un béton avec des résidus minéraux comme « *laitier granulé, cendre volante, marbre, verre, fumé de silice...etc.* ». Pour réduire la quantité de ciment, le processus d'activation thermique a également été étendu en augmentant la température au-dessus de 100 °C et en l'amenant à 1000 °C ou plus, pour étudier leur effet sur le comportement de ces matériaux alternatifs « *un matériau géopolymère* ».

Ce chapitre comprend de nombreux points, qui expliquent tous l'effet de la température élevée sur la formulation « *des liants géopolymères* » et leur relation avec le processus d'activation alcaline, que ce soit à l'état frais ou à l'état durci.

II.1. GENERALITE SUR LA HAUTE TEMPERATURE ET LES GEOPOLYMERES

II.1.1. La nature des résidus minéraux sélectionnés à haute température :

La majorité des résidus minéraux se caractérisent par une fusion ou une calcination, selon leur nature morphologique. D'autre part, la production « *des géopolymères* » repose généralement sur l'industrie des sous-produits ou déchets d'aluminosilicates ; d'où les composants chimiques de matières premières provenant de différents endroits considérablement varient [118]. En outre, les mélanges binaires ou ternaires de différents matériaux aluminosilicates sont couramment adoptés afin d'obtenir les propriétés des matériaux souhaitées [119]. Parmi les résidus courants qui sont même utilisés dans l'industrie du ciment Portland, on trouve le « *laitier granulé, cendre volante, pouzzolane, calcaire, fillers...etc.* », de sorte qu'ils sont désormais classés dans des normes utilisables, ils sont devenus connus sous le nom des « *ajouts minérales* ». Ainsi, avec l'accroissement de la consommation et l'augmentation des besoins, on a eu recours à d'autres types des résidus minéraux, qu'ils soient naturels ou industriels, riches en silice « *SiO₂* », alumine « *Al₂O₃* », chaux « *CaO* » et fer « *Fe₂O₃* », permettant de donner « *des matériaux alternatifs* » au ciment Portland. Notamment les résidus industriels exploités dans le domaine de la construction et formulation des bétons figurent « *le verre, marbre, brique rouge, métakaolin, céramique...etc.* » Toutes les substances mentionnées précédemment ont été utilisées dans le processus d'activation alcaline avec un effet thermique. Pour produire « *des géopolymères* » sont généralement des matériaux amorphes aux rayons-X qui se dissolvent en milieu alcalin à basse température entre « *25 à 80 °C* » [120]. Mais après avoir été soumis à des températures élevées, des phases cristallines se forment et des réactions de frittage conduisent à la formation de produits céramiques [121].

Après avoir identifié les types et la nature des résidus industriels sélectionnés pour la formulation des « *géopolymères* » par effet thermique, certains chercheurs se sont penchés sur l'utilisation de la température élevée sur les matières premières avant de les activer chimiquement, pour étudier leur comportement physico-chimique et rhéologique et l'ampleur de son impact sur le processus d'activation. Parmi les matières premières qui ont été affectées par la chaleur, on trouve « *le métakaolin* » est fabriqué à partir d'argile de « *kaolin* » qui a été brûlée à des températures allant de « *650 à 800 °C* », est une substance naturel « *pouzzolanique* » pouvant être utilisée dans le béton comme matériau cimentaire d'appoint « *MCA* » [122].

Aussi, *Perumal et al.*, a utilisé « *le métakaolin* » dans ses études, pour former les géopolymères mono-composants issus de résidus miniers à partir de l'effet du traitement thermique sur trois

résidus différents « *phosphate, kaolinite et lithium* » sont indiqués dans (Fig II.1), après avoir déterminé la nature des résidus miniers « *la biotite, la muscovite, la kaolinite, l'albite et le quartz* » se sont révélés être les principaux minéraux présents, où il a souligné que la solubilité s'est avérée élevée dans la kaolinite impure par rapport aux deux autres, plus l'efficacité du traitement thermique entre « *750 à 900 °C* » pendant 2h sur l'amélioration de la réactivité de ces résidus aux conditions alcaline [123].

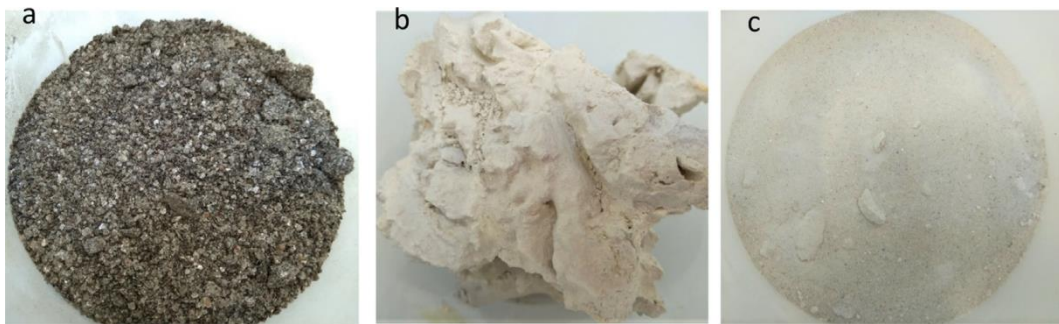


Fig II.1 : Résidus miniers après séchage provenant (a) la mine de phosphate, (b) la mine de kaolinite et (c) la mine de lithium [123].

Zanelli *et al*, a expliqué précédemment que le processus de production des matériaux céramiques détermine la microstructure et les phases développées, qui influencent grandement leur réactivité potentielle [124]. Parmi les différentes catégories de produits céramiques « *produits structurels, carrelages, sanitaires, sol et les carreaux de céramique muraux, ...etc.* » Sont produits à différentes températures et cycles de temps, avec des températures de cuisson maximales généralement dans la plage « *1120 à 1220 °C* » [125]. Ainsi que pour les briques, qui sont un mélange de sable-argile et sont fabriquées selon la méthode traditionnelle qui dépend également de la chaleur élevée jusqu'à ce que la couleur des briques vire au rouge dans le four [126], où la température nécessaire pour former le mélange atteint « *200 à 1600 °C* » [127]. Comme ça la température dans l'industrie du verre en tant que matière première dans le domaine de la recherche et des applications peut atteindre « *575 à 1280 °C* », où 575 °C indique le point de transition et 1280 °C le point de maltage varient selon le type du verre, il a été mesuré par calorimétrie à balayage différentiel, instruments « *Q600-TA, aux États-Unis* » [128].

Les laitiers de haut-fourneau sont également considérés parmi les matériaux qui se forment à partir d'une température élevée lors de la production, et il peut être inclus dans la liste des résidus industriels ou des sous-produits de l'industrie sidérurgique. Il se forme lorsque le « *minerai de fer* » est passé à une température de 1500 °C dans un haut fourneau spécial, ce qui permet la production de fonte en plus d'autres métaux et des impuretés composées [129].

La (Fig II.2) exprime la manière de l'obtention du laitier de haut fourneau. L'utilisation du fondant « *chaux et dolomie* » réduit le point de fusion des impuretés « *constituées de chaux (CaO), d'oxyde de magnésium (MgO) apporté par la dolomite, l'oxyde de silicium (SiO₂) et d'oxyde d'aluminium (Al₂O₃) apporté par le minerai* » à une température d'environ 1300 °C, à partir de cette méthode, une fonte complète à basse température est obtenue [130]. Une fois les impuretés extraites du four, elles subissent divers traitements, il est courant de configurer un refroidissement par air ou rapide par l'eau « *trempe* » pour constituer « *des pellets* », qui sont appelés « *des granulés* » aussi ce sont des particules de forme angulaire avec des arêtes vives (Fig II.3) [131].

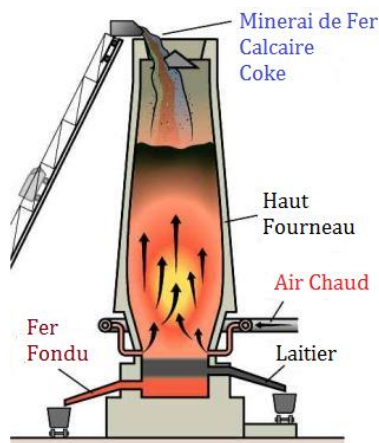


Fig II.2 : Schéma de fonctionnement
D'un haut-fourneau [132]

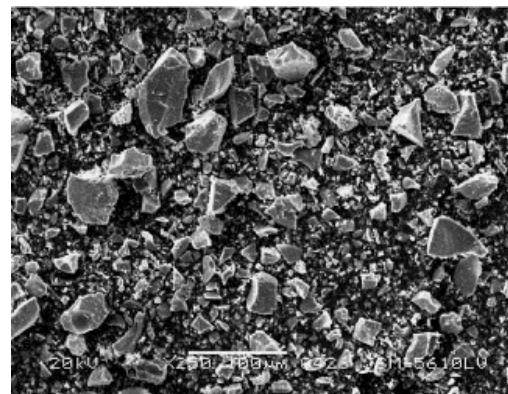


Fig II.3 : Micrographie électronique
de particules de laitier de haut-fourneau broyées [133]

La plupart des matériaux susmentionnés s'appuyaient sur le facteur thermique dans leur méthode de fabrication « *verres, céramiques, briques, laitier et scories...etc.* » Pour convertir la matière première en d'autres nouveaux matériaux avec des caractéristiques différentes de l'état premier. Après l'utilisation, il produit des déchets industriels (Fig II.4) qui ont servi à l'activation alcaline pour être recyclés à différentes températures avec une alternance afin d'améliorer leur comportement.



Fig II.4 : Résidus industriels après la production (a) briques rouge, (b) bouteilles en verre clair et coloré, (c) laitier granulé du haut-fourneau.

Pour construire des nouveaux matériaux alternatifs complémentaires aux matériaux qui reposent sur le « *ciment Portland* » dans leur fabrication comme « *les mortiers, les différents types de bétons* », les chercheurs ont ordonné d'introduire des proportions variables de ce type « *de résidus minéraux industriels* », en les mélangeant et en les exposant à des températures élevées afin de découvrir l'étendue de son impact.

II.1.2. Les activateurs alcalins sélectionnés pendant la haute température :

Toujours pour assurer la tâche du processus d'activation alcaline dans « *les géopolymères* », il faut sélectionner des activateurs alcalins qui correspondent à la qualité des matériaux utilisés tels que ; « *des résidus industriels, ciments et ses variétés, déchets de démolition...etc.* » dans le processus de fabrication, en se concentrant sur leur nature et leur source ainsi que sur leur composition chimique, car ils sont des paramètres essentiels pour les activateurs alcalins. Après avoir mené plusieurs études dans ce domaine d'activation, les activateurs alcalins ont été classés par les chercheurs dans « *les activateurs les plus utilisables* » en fonction de leur disponibilité dans « *les laboratoires, les usines* » et autres aux « *activateurs spéciaux* » utilisés en fonction de leur demande, en raison de leur faible disponibilité dans le marché des ventes parce qu'ils sont coûteux et difficiles à fabriquer, car ils nécessitent un équipement exceptionnel. Ainsi, pour le choix des activateurs alcalins à utiliser à haute température, il faudra d'abord déterminer leur qualité et leur capacité lors de la réaction chimique avec les particules minéralogiques.

Romero et al, il exprime ce phénomène à partir de l'utilisation d'hydroxyde de sodium « *NaOH* » avec une concentration faible de 3 mol/L sur des suspensions aqueuses à base « *de verre sodocalcique* » et « *les cendres volantes de charbon* », puis séché à une température allant jusqu'à 60 °C pendant 48 heures. Les mousses séchées ont ensuite été soumises à un traitement thermique à 800 °C, 900 °C et 1000 °C pendant 1h, il confirme dans tous les cas, la suspension a subi une gélification, (*Fig II.5*) et a présenté un comportement « *pseudo-plastique* », à cause des interactions entre « *le verre* » et « *les cendres volantes* », lors de la cuisson, déterminent la formation de nouvelles phases cristallines, en particulier la néphéline « *aluminosilicate de sodium* », a obtenu une résistance remarquable à l'écrasement 6 MPa avec une porosité d'environ 70% donc il déduira que les matériaux cuits représentèrent une bonne stabilisation contre les polluants avec une faible conductivité thermique, qui pourrait être exploitée dans le domaine de construction [134].

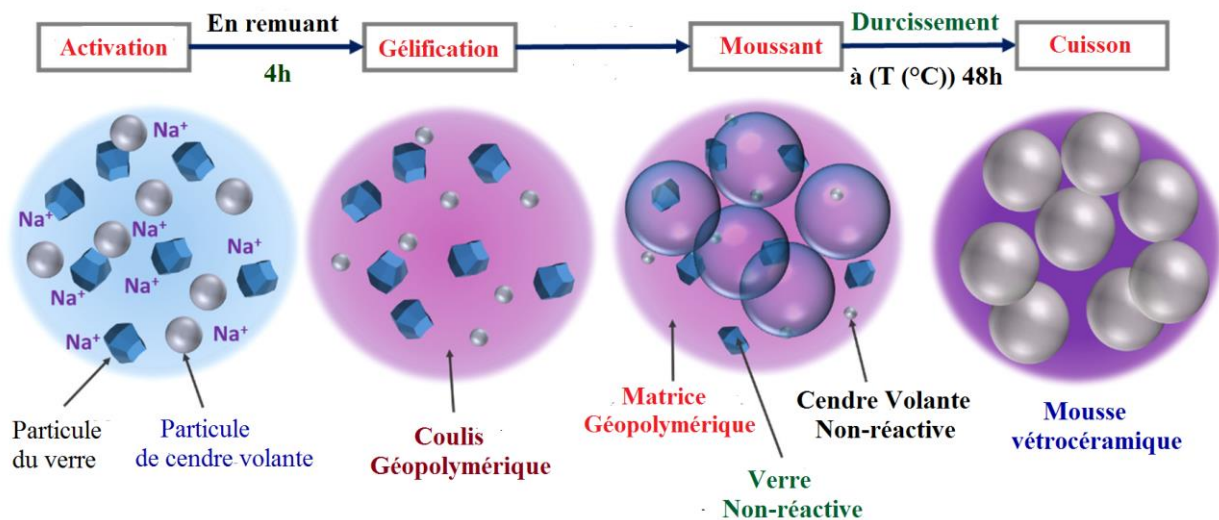


Fig II.5 : Schéma de traitement thermique pour la production de mousses vitrocéramiques « verre-cendre volante » [134].

Aussi *Tognonvi et al*, il basait sur deux types de « *Kaolins* » de pureté différents ont été mélangés à « *l'argilite (Callovo-Oxfordian (Cox))* » dans des proportions variables. Ces mélanges ont été calcinés à 600 °C ou 750 °C, puis activé par hydroxyde de potassium « *KOH* » et traité thermiquement à 1000 °C après 7 jours d'activation alcaline, le but de cette étude était de développer des liants géopolymères résistant au feu, ils ont découverts que l'ajout « *d'argilite* » plus « *la haute température* » améliorerait significativement les propriétés thermomécaniques dues à la formation in situ de phases de type leucite « KAlSi_2O_6 » et zéolithe « KAlSiO_4 » des géopolymères à base de « *kaolin* » et « *hydroxyde de potassium* » [117].

D'autre part, les chercheurs n'ont pas renoncé au ciment Portland dans les processus d'activation alcaline ainsi qu'en présence de haute température ces dernières années. Généralement les matériaux à base de ciment Portland sont inflammables et présentent une faible conductivité thermique, ce qui apparemment traduit une bonne résistance au feu [135]. Les hautes températures peuvent induire une détérioration importante dans la microstructure et les propriétés des bétons, mortiers et pâtes à base d'CPO « *ciment Portland ordinaire* » [136]. Toutefois, la phase de silicate de calcium hydraté « *gel de C-S-H* » auquel le ciment Portland doit principalement ses propriétés mécaniques perd des quantités importantes d'eau à des températures de « 50 à 200 °C » et se décompose au-delà de 800 °C. Dans le même temps, l'eau est libérée ses phases du type AF_t et AF_m à des températures de « 100 à 400 °C », tandis que la portlandite se décompose à environ « 450 à 460 °C » et le carbonate de calcium à plus de 600 °C [137]. Tous ces changements et réactions

induits par des températures élevées ont un impact négatif très important sur la qualité des matériaux [138].

La communauté scientifique et l'industrie du ciment se sont mis d'accord pour développer à la fois des liants alternatifs qui réduiraient le facteur « *de clinker* » dans « *les ciments Portland* » d'aujourd'hui et nouveau ciments avec 0% de clinker [135]. A partir de cette idée, les chercheurs ont posés « *des ciments alcalins hybrides* » sont un nouveau groupe de ciments, développé en combinant les connaissances de ciment Portland traditionnel et ciment alcalin chimiquement [136]. Ils se caractérisent par une faible teneur en clinker entre « 20% à 30% » et une proportion élevée d'une addition minérale cimentaire, l'augmentation de la teneur en AMC « *addition minérale cimentaire* » au-dessus d'une certaine valeur d'environ 35% au détriment du clinker Portland dans les ciments traditionnels peut entraîner une baisse significative de la résistance mécanique au jeune âge. Pour éviter cet effet, la fraction « *des additions minérales* » doit être augmentée à « 70 % ou 80 % » avec l'ajout d'un activateur alcalin solide ou liquide [135].

Les activateurs alcalins augmentent le pH de la phase aqueuse et abaissent la solubilité « *du portlandite* $\rightarrow Ca(OH)_2$ », augmentant partiellement l'hydratation dans les ciments [139], tandis que cette réaction avec le temps provoque initialement la réaction des (AMC) « *additions minérales cimentaires* » [140]. Donc les activateurs alcalins solides tels que « *NaOH, Na₂SiO₃, Na₂SO₄ et Na₂CO₃...etc.* » Peuvent être utilisés dans les ciments alcalins hybrides [135].

Abdulkareem et al., ont noté que les matériaux avec les plus grandes quantités de solution d'activateur présentaient la plus forte diminution en résistance lorsqu'ils sont chauffés à 400, 600 et 800 °C [141]. Parmi eux *Qu et al.*, étudie le comportement mécanique à haute température du ciment alcalin hybride, il contient 30% « *de clinker Portland* » et 70% d'un mélange « *de laitier (35%), de cendres volantes (35%)* ». Ils sont activés par un mélange de sels alcalins avec une prédominance « *de Na₂SO₄* », le matériau obtenu a été exposé à des températures élevées entre « 400 °C, 600 °C et 1000 °C » pour prouver sa compressibilité et résistance à la flexion et module d'élasticité, il notait que la présence d'un comportement « *pseudo-plastique* » (*Fig II.6*) à haute température a été observée dans « *le ciment hybride* » chargé dans les tests effectués pendant l'exposition par rapport au « *ciment Portland* » [135].

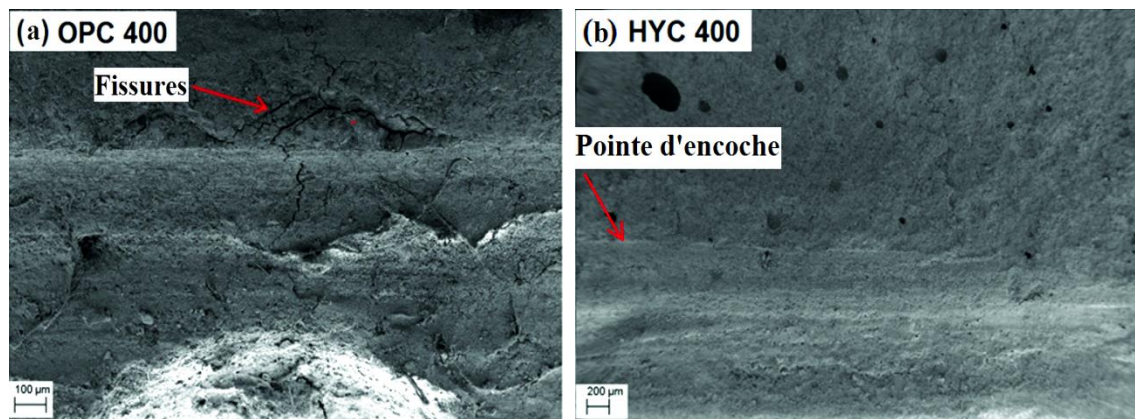


Fig II.6 : (a) ciment Portland ordinaire, (b) ciment alcalin hybride : chargé parallèlement à la surface de rupture [135].

Après avoir mis en lumière certains des travaux des chercheurs, dans lesquels il a été précisé sur le type des solutions alcalines utilisées, qui correspondaient à des températures élevées, ainsi qu'aux composants des matériaux utilisés. Il a été constaté que la plupart des matériaux qui ont été exploités dans de tels cas ont la capacité d'interagir et de résister à la chaleur à certains degrés car ils contiennent une grande quantité de SiO_2 comme « *le verre, la brique rouge, les scories de four, la cendre volante...etc.* » qui à son tour est caractérisé par la propriété de se dissoudre pour pouvoir former un gel de liaison entre les particules de matière soit « *des pâtes, des mortiers ou des bétons* ».

En général, les activateurs les plus couramment utilisés sont les alcalins « *des hydroxydes et silicates* », cependant, la nature de la solution joue un rôle important dans le processus d'activation [46]. Selon de nombreux chercheurs, la stabilité dimensionnelle et la résistance à haute température dépend de la composition du liant [142], y compris sans s'y limiter, le rapport « *Si/Al* », la teneur en alcali et la relation « *liquide/solide* » parce que la teneur en alcali a un effet double. D'une part, une forte teneur en substances alcalines accélère la réaction d'activation et permet d'obtenir un matériau à haute résistance initiale. Par contre, la teneur en alcalis doit être limitée afin d'assurer la stabilité thermique des matériaux [143].

II.1.3. Les périodes thermiques choisies pour la cure des géopolymères :

Selon des études antérieures, les chercheurs ont indiqué que « *le facteur thermique* » devrait être utilisé dans une période de temps spécifiée pendant le processus d'activation selon la suppression proposée, De sorte que la plupart des études montrent que lorsque l'on utilise une température inférieure à 100°C , la durée de traitement « *des liants alcalines activées* » est collante

entre 24 h et un maximum de 72 heures afin de les faire durcir, Dans le cas de températures supérieures à 100° C et 200° C jusqu'à 1000° C, la durée de traitement est en minutes ou en heures et ne dépasse pas un maximum de 24 heures. Cela est dû au type « *de résidus minéraux* » et « *de solutions alcalines* » utilisées.

Sedira et al, Ils ont appliqué une température de 60 °C dans une période estimée de 24 heures pour former une combinaison « *de laitier granulé* » et « *de résidus miniers* », de nombreuses études ont porté sur l'utilisation « *de laitier de haut fourneau* » dans « *l'activation alcaline* ».

Plus, les matériaux géopolymères à base de laitier améliorent la durabilité dans les environnements à haute température en comparaison avec les matériaux conventionnels à base de ciment et la présence de calcium « *Ca* » contenaient des ingrédients « *de laitier* » en raison de la coexistence de produits activés par des alcalis et de la phase C-S-H et de la résistance maximale à la compression [144]. Aussi *Pacheco-Torgal et al*, dans le cadre de leur étude, « *les boues de la mine* » ont été traitées à 950 °C pendant 2 heures avant d'être mélangées. Pour obtenir « *des liants alcalines* » à partir de déchets "*boues de mine*" traitées et mélangées avec de petites quantités d'hydroxyde de calcium ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), d'hydroxyde de sodium (NaOH) et de solutions de silicate de sodium (Na_2SiO_3) [145].

Selon [26], la formation « *des géopolymères* » se compose de deux étapes de base : mélange des ingrédients et thermo durcissement. Dans la plupart des cas, « *les liants géopolymères* » peuvent être durcis à température ambiante, mais la thermo polymérisation est plus favorable. Il a également été prouvé que la température et le temps de durcissement influencent fortement la résistance à la compression du géopolymère final. En outre, l'augmentation la plus rapide de la force est observée pendant les 24 premières heures de traitement thermique [146]. *J. X et al*, ont étudié l'effet de l'utilisation « *du verre à 30%* » pendant le processus d'activation alcaline avec un ciment contenant « *laitier granulé* » et « *cenclres volantes* » à partir d'une préparation des mortiers, puis le placer à 800 °C pendant 2 heures pour examiner ses capacités thermiques qui ont conclu, ces comportements indiquent que la fusion potentielle « *des résidus du verre* » à haute température n'a pas causé une détérioration grave de la résistance pour les mortiers à base des ciments alcalins activés [70].

Giosuè et al, ont étudié la performance des mortiers légers à base de ciment et à activation alcaline exposés à haute température, à « *500 °C, 750 °C et 1000 °C* » pendant 1h après 21 jours de cure à l'air libre, après avoir été mélangés avec « *des cenclres volantes* » et « *la métakaolin* » qui sont « *des matériaux réfractaires* » par un rapport estimé entre « *25% et 50%* », lorsqu'il a

finalement déduit après exposition à 1000 °C, la résistance à la haute température augmente pour les mortiers à base de ciment avec métakaolin est due à la formation de nouvelles espèces cristallines tels que gehlenite, albite et néphéline, qui peut rester stable à une température élevée alors que dans les mortiers activés par alcali « KOH et Na_2SiO_3 » est due à leur forte densification, mais pour les mortiers à activation alcaline : après exposition à 500 °C, les mortiers ont montré une baisse de résistance à la compression due à l'évaporation de l'eau et à la formation de fissures; après exposition à 750 °C, les fissures se sont développées, la couleur changée aussi avec une grande perte de masse et une apparition des pores surfaciques (Fig II. 7) [147].

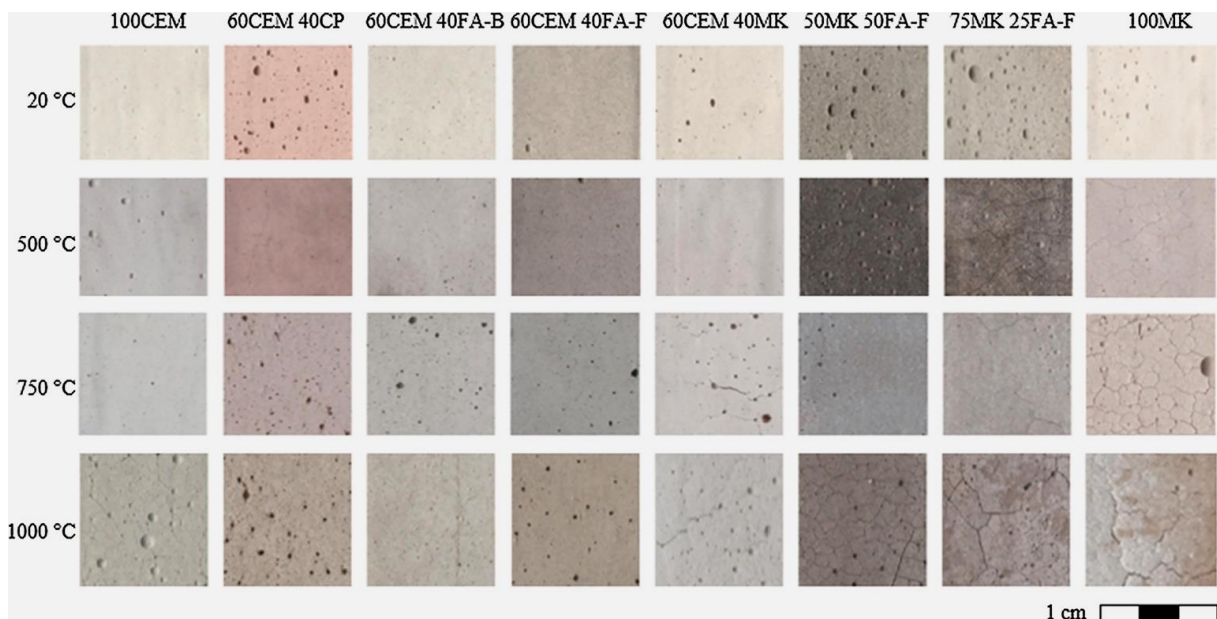


Fig II.7 : Aspect visuel des mortiers acquis en balayant la surface des échantillons après l'exposition aux températures élevées [147].

Aussi Çelikten *et al*, ont axé leurs recherches sur les propriétés mécaniques et microstructurales des mortiers alcalins activés par des laitiers activés et des cendres volantes exposés à haute température, dans un intervalle entre « 400 °C, 600 °C et 800 °C » pendant 3 h, après avoir été conservé pendant 28 jours dans un milieu modéré de 25 °C. Ils ont conclu que, les mortiers géopolymères à base de laitier et cendre volante sont plus durables jusqu'à « 800° C » par rapport aux « mortiers de ciment Portland », plus la perte de masse dans « les mortiers activés » en raison de la température élevée est réduite avec l'augmentation de la teneur en « cendres volante », puis l'augmentation des fissures intérieures et des détériorations à haute température est observée avec l'analyse **MEB** dans tous les mortiers représentées dans la (Fig II.8) que « S » c'est le sable et « M » la matrice [148].

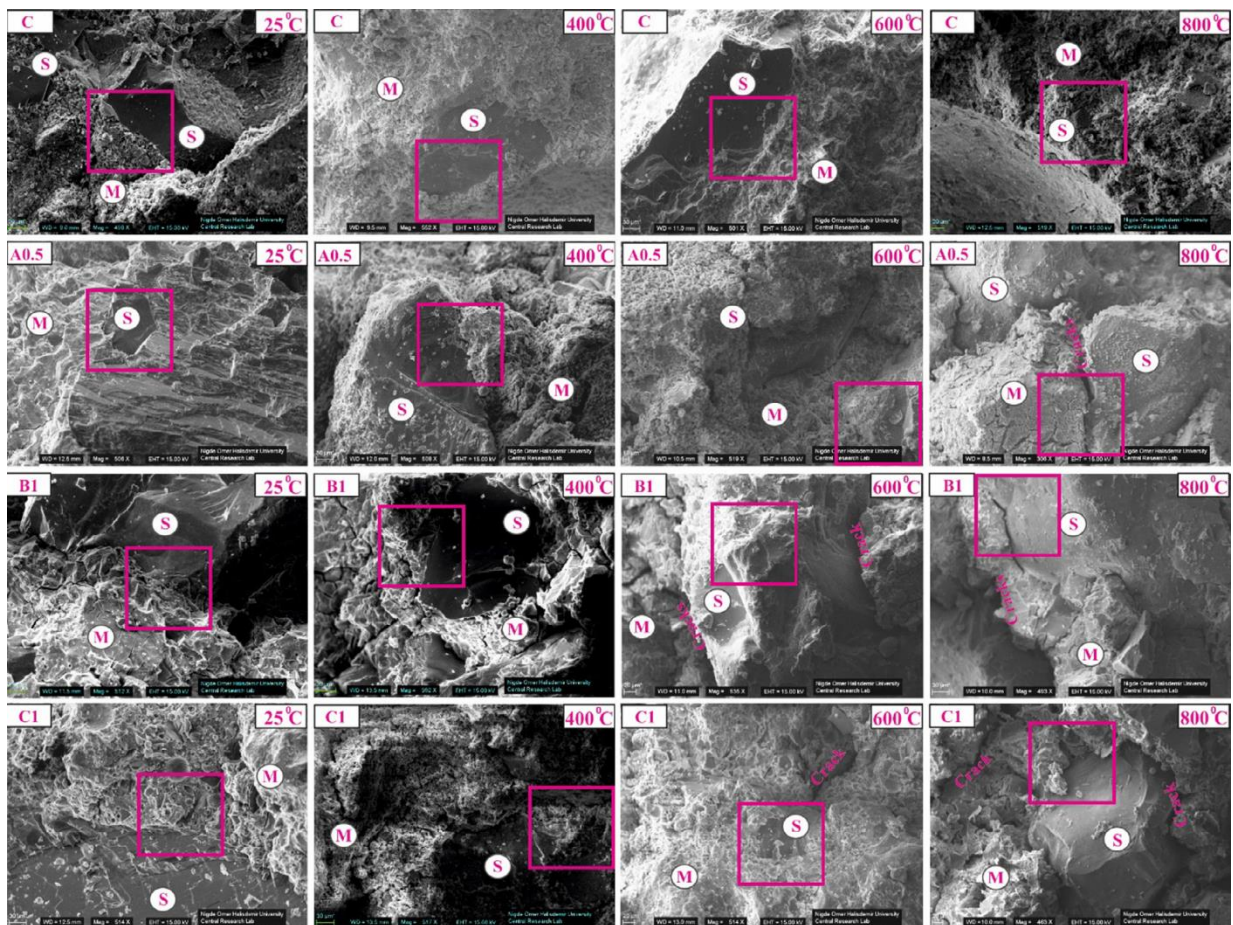


Fig II.8 : Images MEB de mortiers avant et après une exposition à haute température [148].

Aussi lorsqu'on utilise « *les résidus de brique* » comme une matière première pendant l'activation alcaline pour formuler « *des géopolymères* » vous aurez toujours besoin du facteur thermique comme un activateur exceptionnel qui aide à renforcer les liants entre les particules et peut donc obtenir une matière solide et flexible en même temps. *Robayo et al*, ont étudié les ciments alternatifs à base de déchets alcalins de brique rouge, à partir d'un durcissement à 70 °C pendant « 24 h et 48 h » pour analyser l'effet sur la résistance à la compression en fonction des autres variables de synthèse « *le rapport molaire, massique et la concentration de NaOH, plus le mode de cure* » (Fig II.9) [79].

En fait, la plupart des chercheurs abordent l'utilisation du processus d'activation avec une application thermique qui est élevée à plus de 100 °C ou en dessous de 100 °C afin d'améliorer une propriété dans « *les matériaux géopolymères* ». Mais ils découvrent alors que d'autres

caractéristiques se sont détériorées, ce qui aide à tirer des conclusions et des statistiques préconçues pour éviter cela et développer davantage « l'aspect thermique » de ces « liants alternatifs ».

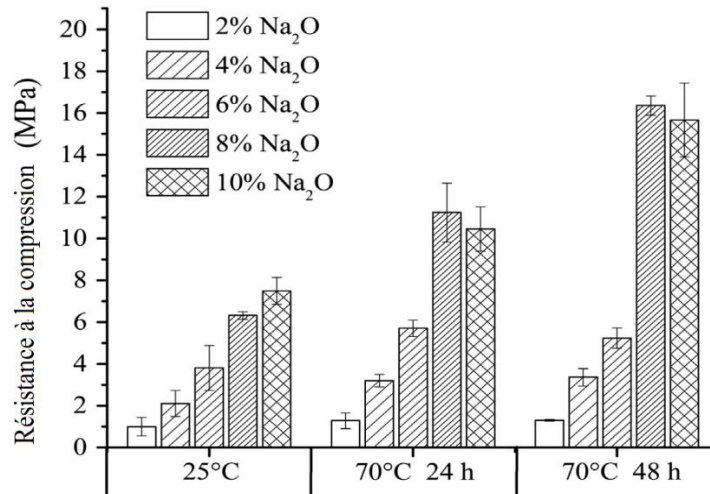


Fig II.9 : Effet de la concentration de Na₂O et du traitement de durcissement sur la force de compression à 28 jours « 100 % DRBR » « activateur : NaOH » [79].

En revanche, *Lodeiro et al*, s'est appuyé dans ses recherches sur les déchets du verre où il a étudié l'effet du calcium sur l'activation alcaline du verre aluminosilicate, avec un ciment qui contient un oxyde de calcium « CaO » entre « 0% et 40% », et durci à 85 °C et 95 % d'humidité relative pendant 20 h. Les chercheurs ont montré que la présence de « CaO » dans le mélange brut conditionne la formation de matériaux vitreux et le développement de résistance mécanique après activation. Les matrices vitreuses ayant une teneur en « CaO » pouvant atteindre 20 % sont uniformes et hautement réactives (*Fig II.10*), générant des systèmes mécaniquement résistants après activation alcaline. Des concentrations de « CaO » de 40% ou plus limitent la formation d'une matrice vitreuse, favorisant la synthèse d'un système non uniforme (*Fig II.11*) [149].

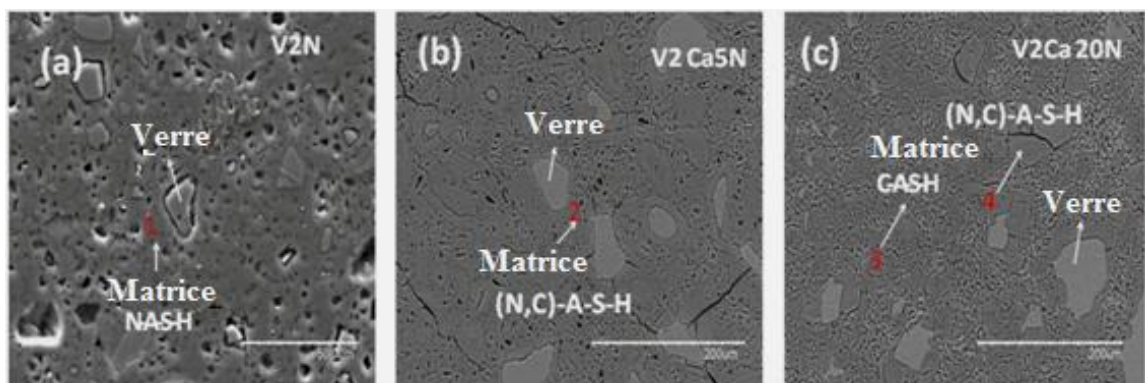


Fig II.10 : Micrographes MEB de ciments : a) 100% verre, b) verre avec 5% (CaO), c) verre avec 20% (CaO) [149].

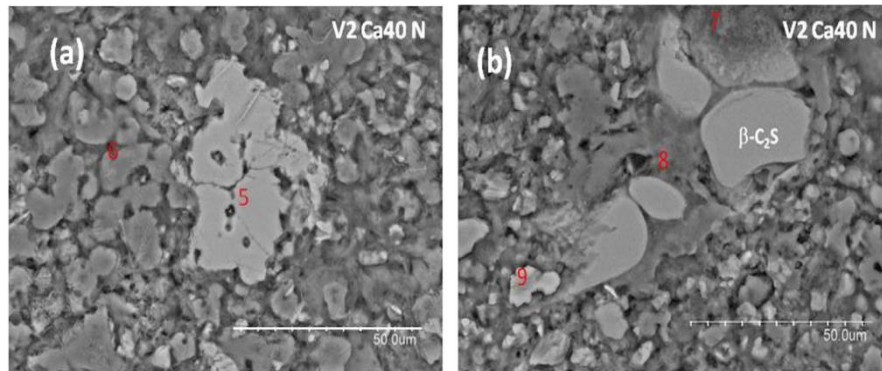


Fig II.11 : Micrographies MEB de ciment « verre et 40% de CaO » : (a) bélite entouré de matrice cimentaire, (b) phases anhydres et produits de réaction (gels) détectés dans la matrice [149].

II.1.4. Les avantages et les inconvénients de la haute température sur les géopolymères :

a) Les avantages de la haute température

L'utilisation de la température comme milieu de traitement « *des liants chimiquement actifs* » et « *géopolymères* » est un défi pour obtenir de bons résultats du côté mécanique, en particulier « *la résistance à la compression...etc.* » C'est le premier indicateur de la qualité du produit obtenu. En outre, la haute température est un facteur important dans le processus d'activation alcaline, ils sont compatibles. La chaleur contribue à augmenter la vitesse d'interaction et de solubilité entre les particules et permet ainsi la création d'une structure homogène, qui peut résister aux conditions extérieures et écologiques.

Parmi les avantages de l'application de température élevée est qu'elle contribue parfois à augmenter la résistance et la dureté de la surface, et cela est en fonction de la qualité des matériaux utilisés, surtout si elles ont une source d'argile comme « *le kaolin, briques, céramiques...etc.* » à des températures spécifiques, ou industrielles comme « *le laitier de haut fourneau, le verre et ses variétés* ».

b) Les inconvénients de la haute température

Toujours produire avec les améliorations des matériaux des inconvénients en parallèle peut être déduit comme des défauts à éviter dans les réalisations scientifiques. Parmi les inconvénients qui apparaissent après l'application de la haute température aux « *matériaux alcalins activés* », être

soit sur le côté physique comme une augmentation « *de la porosité et de retrait* ». Aussi « *une perte de la masse due à l'évaporation de la quantité de solutions utilisées pendant le processus d'activation de la structure des matériaux provoquant des fissures de surface* ». Par contre, l'aspect mécanique, qui est essentiel, peut provoquer une perte « *de résistance à la compression, à la flexion...etc.* »

II.2. FACTURES AFFECTANT SUR LES GEOPOLYMERES A LA HAUTE TEMPERATURE

Les facteurs qui influent sur l'utilisation de l'activation chimique en présence « *d'un milieu thermique* » sont des paramètres couramment utilisés dans les mesures, et appliqués à tous les types de résidus minéraux et les matériaux cimentaires tels que « *pâtes, mortiers et bétons...etc.* » Pour transformer en « *matériaux alternatives* » très efficaces. Parmi ces facteurs les plus connus figurent l'intensité de concentration et la qualité « *des solutions chimiques* », les rapports molaires et massiques, le temps de la cure, aussi la nature des résidus minéraux sont considérée comme des produits de base pendant la fabrication.

Tous ces paramètres aident à ouvrir le champ à la température et la haute température en démontrant comment ils affectent sur plusieurs aspects, en particulier la microstructure « *des géopolymères* ».

II.2.1. Type des activateurs :

Le type et le contenu des activateurs alcalins jouent un rôle important dans le processus de géopolymérisation [150]. Il y a le « *NaOH* » et « *NaOH-Na₂SiO₃* » sont les activateurs les plus couramment utilisés dans ce cas. D'autre part, le « *Na₂SO₄ et Na₂CO₃* » présentent un potentiel d'activation plus faible du cas des déchets de brique que celui de la NaOH et de la combinaison « *NaOH-Na₂SiO₃* ». De plus, l'utilisation de Na₂SiO₃ dans l'activation alcaline des déchets de brique et des autres matériaux entraîne des forces de compression beaucoup plus élevées que le NaOH seul, en effet, la silice soluble présente dans Na₂SiO₃ favorise la formation de produits de géopolymérisation, tout en offrant une interface forte entre les particules non réfléchies et la matrice du géopolymère [151].

Aussi, l'ajout de « *Na₂SiO₃* » à l'activateur peut améliorer la résistance à la compression. L'ajout de silicates solubles à l'activateur peut accélérer le processus de polycondensation par

rapport à l'utilisation d'hydroxydes alcalins seuls [152]. Plus, le NaOH est un produit chimique hautement corrosif, visqueux et dangereux, l'industrie de la construction se montre réticente à utiliser « *des liants géopolymères* » dans des applications commerciales [153].

Toutes les notions qui sont mentionnées précédemment sur le type de solution chimique utilisée dans la formation des liants alcalins activés dans un intervalle thermique particulier s'avèrent directement affectés d'un côté hautement mécaniques. *Stoleriu et al.*, a utilisé le NaOH avec le verre et le laitier à des températures élevées jusqu'à « 900 à 1000 °C », il dit que les résultats obtenus ont mis en évidence la possibilité de produire des géopolymères par activation alcaline des déchets de verre silico-soda-chaux (seuls ou avec les ajouts susmentionnés) avec solution de NaOH et traitement thermique à 60 °C [57].

Les principaux composés formés par l'activation alcaline de ces précurseurs solides sont les hydrates de silicate de sodium (aluminates) ; ces composés, générés in situ, agissent comme agents moussants pendant le traitement thermique à des températures comprises entre 600 °C et 900 °C [154].

II.2.2. La concentration et les rapports des activateurs chimiques :

Le module de silice (M_s) de l'activateur est un paramètre important dans la caractérisation de l'activateur alcalin et est défini comme le rapport molaire entre SiO_2 et Na_2O . (M_s) détermine la quantité de silicates solubles présents et est donc un facteur critique dans le contrôle de la vitesse de dissolution et de la gélification qui se produit pendant le processus de géopolymérisation [155]. L'augmentation de (M_s) entraîne « *les géopolymères* » avec de meilleures propriétés mécaniques, mais ce n'est vrai que jusqu'à une certaine valeur. Cette valeur (M_s) optimale varie pour différents systèmes « *des liants alternatifs* », en fonction des types de matériaux sources utilisés [153].

Alors l'augmentation de contenu d'activateur peut également améliorer les propriétés mécaniques d'un géopolymère en accélérant la réaction de géopolymérisation [156]. Toutefois, tout comme le rapport molaire, il existe un contenu optimal d'activateur, selon le type de précurseur et d'activateur [157]. Les valeurs (M_s) typiques et le contenu des activateurs liés aux précurseurs courants, tels que « *les cendres volantes, les scories et laitier de haut fourneau...etc.* » ne peuvent pas simplement être transférés à d'autres précurseurs de déchets [153].

D'autre part, la teneur plus faible en activateurs ne permet pas de fournir une alcalinité suffisante pour le milieu afin de faciliter la réaction de géopolymérisation complète, en raison de la Co-précipitation de produits de gel sans atteindre la phase de polycondensation [158]. En revanche,

un contenu alcalin plus élevé facilite le processus de dissolution, ajoutant ainsi plus de silice au milieu. *Alhawat et al.*, en résumant les résultats actuels de la recherche, cet examen précise une fourchette approximative pour un module de silice d'environ « 0,6 à 2,0 » et Na_2O ou NaOH de « 7 à 10 % » du liant [152]. Aussi, l'utilisation d'un activateur aqueux combiné $\text{NaOH-Na}_2\text{SiO}_3$, avec (Ms) à 2 et Na_2O à 14,2 %, a été jugée appropriée pour « les bétons de chaussée » produits à l'aide de MCA courants, comme « les cendres volantes et le laitier », en général les activateurs solides conviennent mieux aux constructions in situ (c.-à-d. les applications sur le terrain à température ambiante), tandis que les activateurs aqueux conviennent mieux aux applications préfabriquées et à haute température aussi [159].

Toutes les interactions mentionnées précédemment se produisent en conjonction avec la température appliquée sur « les liants alternatifs » à ce moment. Plus la température avec laquelle l'intensité de géopolymérisation augmente et les liaisons est plus fortes entre les particules, selon les conditions disponibles dans le milieu.

II.2.3. L'effet de condition de la cure et traitement thermique :

Généralement, la température et le temps de durcissement influent directement sur le processus de géopolymérisation et les taux de réaction, les températures élevées menant généralement à une meilleure géopolymérisation [160]. Selon *Robayo-Salazar et al.* [161], un géopolymère à base de résidus de brique traité à 25 °C a enregistré une résistance à la compression de 28 jours d'environ 6,5 MPa, tandis que des spécimens provenant du même mélange ont été traités à 70 °C pendant 24 heures, puis à 25 °C pendant 27 jours, a montré une résistance accrue à la compression d'environ 11,2 MPa. Cependant, de longs temps de séchage au four à haute température peuvent diminuer la densité des matrices de géopolymères en raison de l'évaporation plus élevée de l'eau [160]. Par conséquent, il est nécessaire de sélectionner soigneusement les conditions de durcissement pour équilibrer les effets d'une réaction plus rapide avec les effets de l'évaporation de l'eau [161]. De même, *Tuyan et al.* [162] enregistre une résistance à la compression pour les matériaux activés chimiquement lorsqu'on augmentant la température de durcissement de 50 °C à 80 °C et la période de séchage de 1 jour à 7 jours.

Mahmoodi et al. [38] a signalé que la résistance à la compression du géopolymère durci à 100 °C avait une baisse importante comparativement aux échantillons durcis à 75 °C. Cela peut être attribué à l'arrêt de la réaction de géopolymérisation en raison de la perte rapide d'eau de la matrice et des produits de réaction se détériorant à haute températures [160, 162]. En fait, on peut obtenir

des forces plus élevées en prolongeant les périodes de séchage à des températures plus modérées [160]. Grâce à l'évaluation de la chaleur de réaction, Foort *et al.* [163] ont montré que le géopolymère durci à 80 °C présentait un deuxième pic de puissance thermique spécifique par rapport à la courbe temporelle. Ils expliquent que ce deuxième pic correspond à la formation de gels aluminosilicates et de produits de polymérisation.

II.3. ROLE DE LA HAUTE TEMPERATURE SUR L'ETAT DES GEOPOLYMERES

II.3.1. Sur l'état frais des géopolymères :

La plupart des matériaux « *géopolymères* » passent par leur interaction dans deux étapes fondamentales la première étape c'est l'état frais et la deuxième c'est l'état solide d'après la technique d'activation chimique, quelle que soit leur composition, soit par ou sans le ciment. L'état frais c'est le plus important par rapport à la deuxième étape, généralement les matériaux basés par la silice « *SiO₂* » et faible de calcium comme « *le verre, la brique, la céramique...etc.* » ont besoin d'un long temps de prise surtout dans le début après le mélange, par rapport aux matériaux qui sont riches par calcium « *CaO* » comme « *laitier, marbre, ciment ...etc.* » sont caractérisés par un temps de prise rapide.

En revanche, il y a l'effet de la taille des particules ou « *la distribution granulaire* », qui permet une augmentation de la viscosité du mélange, de sorte que plus la moyenne de la taille des particules est élevée, plus l'absorption des solutions alcalines est importante et, par conséquent, plus le durcissement au cours « du traitement thermique » prendra du temps, et cela peut entraîner la formation des vides en raison de la quantité de solution chimique en excès au niveau de la matrice.

Les chercheurs ont finalement déduits plusieurs conclusions à la suite de leurs recherches, constatant que le facteur de température contribue à réduire la proportion de solutions chimiques utilisées dans le processus d'activation, en particulier si elles sont supérieures à 100 °C en raison de leur évaporation, la température médiane entre « 20 °C et 80 °C » permet de préserver la masse et d'accélérer le processus de séchage et renforce les liaisons formées entre les particules.

II.3.2. Sur le comportement mécanique des géopolymères :

Dans le cas d'utiliser les matériaux alcalins actives à base de ciment, ces matériaux sont d'excellents liants et ont été annoncés comme des matériaux cimentaires à faible teneur en carbone [8]. Un certain nombre d'auteurs ont signalé une meilleure performance mécanique à haute température dans les ciments alcalins que dans le ciment Portland ordinaire [164]. Des ciments

alcalins à base « *de cendres volantes activées* » ont été observés pour se comporter de façon pseudo-plastique lorsqu'il est chargé [165] à des températures allant de « 500 °C à 700 °C », avec un adoucissement dû au stress et une contrainte considérable. Ce comportement affecte également la résistance résiduelle après que le matériau est exposé à des températures élevées, les valeurs de résistance à la compression augmentant en règle générale, la résistance à la flexion diminuant pour des raisons de stabilité dimensionnelle [135].

Siti Nooriza et al, il dit Lorsqu'ils sont soumis à des températures élevées, les échantillons de béton du géopolymère ont montré un bon rendement au feu tout en conservant leur stabilité et leur intégrité, ce qui indique que le géopolymère est un matériau résistant au feu pour une température inférieure à 1000 °C, mais la résistance à la compression de béton géopolymère a été réduite lorsqu'ils ont été exposés au feu à 1000 °C [166].

Stoleriu et al, il dit l'augmentation de la quantité de laitier détermine l'augmentation de la résistance à la compression avec une quantité d'eau inférieure ($E/C = 0,27$), lorsque on utilise une haute température [57]. Cela peut s'expliquer par la formation de calcium les hydrates de silicate aluminé (C-A-S-H) ont entraîné l'activation du processus d'hydratation du laitier en solution alcaline [167].

II.3.3. Sur le comportement physico-chimique des géopolymères :

Pour cet aspect, ses notions sont liées à la porosité et la densité obtenues qui produit la perte de la masse après le processus d'activation alcaline sur « *les géopolymères* » stimulant quantitativement. Cela concerne toujours la qualité des substances et des solutions chimiques utilisées.

Le traitement thermique détermine également une augmentation de la porosité ouverte et totale de ces matériaux; l'écart important entre les valeurs de porosité ouverte et totale est dû à la microstructure spécifique de ce type de matériaux choisit soit aluminosilicates ou amorphes [54], aussi l'influence du traitement thermique sur la variation de la masse « densité apparente », il conduit à sa diminution parce qu'il forme des espaces d'interrogation de surface ou internes qui aident à stocker l'air et l'eau, ce qui entraîne une diminution de la résistance mécanique. Aussi dans l'apparition de fissures apparentes ou de microfissures au niveau de la structure des géopolymères (*Fig II.12*).

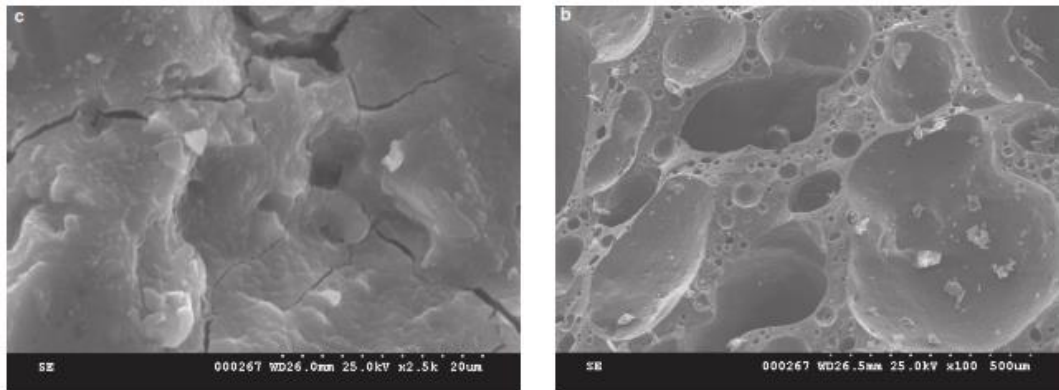


Fig II.12 : Photos MEB sur des mortiers géopolymères par (verre/ laitier) après traitement thermique (900 / 60 °C) [57].

II.4. CONCLUSION

Après avoir examiné toutes les notions de base concernant les effets de « *la température élevée* » sur la structure « *des liants géopolymères* », et la mesure dans laquelle elles se rapportent au processus d'activation chimique et à la nature « *des résidus industriels* » utilisés comme matière première, il y a parfois une correspondance d'expulsion et d'autres fois, c'est l'inverse, selon les conditions et les facteurs proposées par les chercheurs.

Enfin, la température élevée affecte le côté mécanique, en particulier « *la résistance à la compression* », quelle que soit la qualité des matériaux et des solutions alcalines utilisés. Elle facilite le processus de géopolymérisation et conduit à une rigidité accrue dans la structure interne du matériau, en fonction de la durée de temps de traitement. En revanche, l'augmentation de la température en fonction de la durée de stockage peut entraîner une perte importante « *de la densité et une augmentation de la porosité* », ce qui entraîne des fissures superficielles ou internes.

Il est généralement produit avec des résidus riches en silicate parce qu'il est affecté par la chaleur par rapport aux résidus riches en calcium.

Chapitre III

Effet des milieux agressifs sur les Géopolymères

Ce chapitre explique « *les effets externes* » sur « *les Géopolymères* » en tant que « *milieux agressifs* », et comment ils affectent la microstructure des matériaux et leur comportement mécanique et physique...etc, en fonction de la qualité des matières premières et des activateurs chimiques avec lesquels ils sont fabriqués.

Le contenu du chapitre :

III.	INTRODUCTION.....	64
III.1.	REACTION CHIMIQUE SELON LES MATIERES PREMIERES UTILISEES.....	65
III.2.	PARAMETRES INFLUENTS DANS LE SYSTEME DE LA CURE.....	66
III.3.	DURABILITE DES LIANTS DE GEOPOLYMERES.....	68
III.4.	CONCLUSION.....	74

III. INTRODUCTION

L'étude de la durabilité des géopolymères a l'aide « *de sous-produits de l'industrie sidérurgique où des autres activités* » comme « *des résidus de base* » sont aujourd'hui l'un des enjeux essentiels et urgents. Les vieux bâtiments en ciment de Portland présentent aujourd'hui des pathologies inévitables. Ainsi, il a été constaté que la durabilité du béton à base de ciment n'est pas bonne lorsqu'il est soumis à des environnements agressifs. Le coût de la corrosion a atteint 2,5 billions en 2015, soit 3,4 % du produit intérieur brut cette année-là [168]. Avec ces données, il devient nécessaire d'analyser les propriétés de durabilité et de connaître les réactions chimiques des géopolymères lorsqu'ils sont soumis à des agents agressifs. Ainsi, il sera possible de définir la meilleure façon d'appliquer ce matériau [87].

En plus des avantages environnementaux aux étapes de la production, des valeurs supplémentaires peuvent être fournies dans la durée de vie des produits dérivés des matériaux géopolymères car ces matériaux présentent des performances mécaniques considérables et d'excellentes propriétés de durabilité telles que la résistance aux acides, faible conductivité thermique par rapport aux matériaux cimentaires traditionnelles comme « *le ciment, mortier, béton* » [169].

Malgré tous les avantages « *des géopolymères* », d'importantes variations dans leurs propriétés mécaniques et de durabilité ont été une source de recherche. Ces variations sont directement liées au régime de durcissement et au processus d'activation basée sur le matériau source aluminosilicate utilisé [153]. Bien que ce type de matériau soit fabriqué à partir du début de l'utilisation de solutions chimiques, il est considéré comme vulnérable au milieu extérieur, en particulier au « *milieu agressif* », comme une attaque acide « *H₂SO₄...etc.* » ou des sels « *Na₂SO₄.... etc.* », aussi l'eau de gâchage peut être dangereuse pour les géopolymères, cela provoque généralement la dissolution des activateurs tels que « *NaOH, KOH, K₂SiO₃, Ca₂CO₃...etc* » utilisés pendant le traitement et conduit ainsi à la formation d'éléments secondaires par le démantèlement des liaisons de base entre les particules, la dégradation de la structure interne des substances ou la microstructure, ce qui entraîne plusieurs phénomènes « *carbonatation, gonflement, efflorescence...etc* ».

Ce chapitre résumera, les points les plus importants qui circulent sur l'environnement agressif des matériaux géopolymères, et les composants qui en résultent après la réaction alcaline active et leur tolérance contre les facteurs extérieurs.

III.1. REACTION CHIMIQUE SELON LES RESIDUS MINERAUX UTILISEES

III.1.1. Système à forte teneur en calcium :

Dans un système à forte teneur en calcium, les précurseurs riches en calcium (Ca) tels que « *le laitier de haut fourneau, la cendre volante...etc.* » sont utilisés dans un état alcalin relativement modéré. À cet égard, la teneur en « $SiO_2 + CaO > 70\%$ » établit un produit du réseau d'hydrate de silicate d'aluminium et de calcium (C-A-S-H) [26]. La formation de ce réseau dépend de la variation des rapports molaires de Ca/Si et Al/Si et du degré de réticulation qui en résulte (à partir de ses principaux modificateurs de réseau de Al^{3+} , Si^{4+} et Mg^{2+} [170], du type et de la quantité d'activateur, et du pH global.

En général, le système à forte teneur en calcium est connu pour son taux de gain de force plus élevé [171], son temps de prise plus court [202], et sa capacité de durcissement à température ambiante par rapport au système à faible teneur en calcium [26- 99]. En revanche, en raison de la teneur plus élevée en calcium et de la vitesse de réaction, une fissuration de retrait par séchage plus élevée [172] et une porosité dans le durcissement thermique continu, ainsi que le risque de corrosion par échange d'ions chlorure ont été signalés dans le système à forte teneur en calcium [173]. De plus, en raison de leur teneur en alcalis très solubles, les systèmes à forte teneur en calcium dans des conditions humides sont souvent sujets à une efflorescence sévère [174], ce qui peut être une façon cohérente de traiter ce problème [175].

III.1.2. Système à faible teneur en calcium :

Le développement précoce d'un système à faible teneur en calcium a été dirigé par *Davidovits* [176] dans le but de développer des matériaux réfractaires et résistant au feu en utilisant « *le métakaolin, la brique, la céramique...etc.* », comme précurseur majeur. Le système à faible teneur en calcium est principalement composé de matières riches en Al et en Si, tandis que la teneur en Ca est relativement faible.

On a signalé que la structure de liaison fondamentale de ce système était très désordonnée et comprenait de nombreux Si et Al réticulés dans une coordination tétraédrique sous forme d'hydrate de silicate d'aluminium sodique (N-A-S-H) [99]. Le produit de ce procédé est un polymère alcalin inorganique 3D appelé géopolymère [177]. Comme ce processus consiste principalement en Al et Si, une alcalinité et une température plus élevées « *p. ex., autour de 60 °C à 80 °C* » pour le durcissement sont le plus souvent nécessaires pour produire un taux de gain de force suffisant [26].

III.1.3. Système à teneur en calcium mixte et intermédiaire :

Un système mixte fait référence à l'utilisation de clinker de ciment Portland ou d'une combinaison « *des géopolymères* » à forte et à faible teneur en calcium qui permet l'utilisation de matériaux aluminosilicates peu réactifs en conjonction avec un matériau contenant plus de calcium [178]. Dans ce système, une combinaison de gel d'hydratation, éventuellement de silicate de calcium hydraté (C-S-H), « C-A-S-H » et « N-A-S-H » la composition chimique dominante est fortement liée au pH global du mélange des géopolymères et au type de précurseur utilisé [119].

III.2. PARAMETRES INFLUENTS DANS LE SYSTEME DE LA CURE

Les mécanismes de réaction « *des liants géopolymères* » et leurs propriétés mécaniques et de durabilité subséquentes dépendent des caractéristiques physiques « *y compris la taille et la surface des particules* » et chimiques du type de précurseur et de la teneur en activateur et en agrégat, en conjonction avec le système de durcissement « *état et durée* ». Bien que chaque paramètre ait sa propre variabilité, leur mécanisme combiné peut être ajusté par différents systèmes de durcissement. Dans les sections suivantes, les effets des liants, des activateurs alcalins et des agrégats sont examinés dans le cas « *des mortiers et des bétons* » [93].

III.2.1. Les liants :

L'interaction entre les pores et la formation de gel est un élément-clé de l'hydratation et de la polymérisation du liant, de la densité globale et de la durabilité des matériaux alcalins actifs [106]. L'ajout excessif d'eau dans le mélange séché sous durcissement thermique a été signalé pour favoriser la création de pores et l'évaporation de l'eau, et influencer le taux de réaction chimique des liants alternatifs [179]. Cependant, le degré de remplissage de ces pores par la formation de gel dépend de la réactivité chimique et de l'espace disponible pour l'hydratation microstructurale [26]. Dans un spécimen de microstructure plus compact, par exemple, le processus d'hydratation peut causer des contraintes internes, suivies de fissuration et d'une réduction de la résistance, principalement en raison du plus petit nombre de pores disponibles pour la formation de nouveaux produits d'hydratation [180].

La présence de pores de gel a été signalée et qu'ils étaient beaucoup plus évidents dans les MAA à forte teneur en calcium traité thermiquement [180]. Cela est attribué au taux de réaction plus élevé de C-A-S-H [181] et aux sites de nucléation supplémentaires qui favorisent un taux de solidification plus élevé et un temps de prise plus court, ce qui rend les systèmes à forte teneur en

calcium plus sujets à la fissuration et à la perte de force que les systèmes à faible teneur en calcium. [180].

III.2.2. Les activateurs alcalins :

L'activateur alcalin est l'un des principaux facteurs efficaces dans le développement de la force des géopolymères et matériaux alcalis actifs sous divers régimes de durcissement. Les activateurs sous forme solide (p. ex., méta silicate du sodium) et liquide (p. ex., hydroxyde de sodium, silicate de sodium et hydroxyde de potassium) en fonction de leur concentration et de leur molarité peuvent améliorer les exigences de durcissement « *des liants géopolymères* ». Le plus souvent, on sait que les activateurs alcalins jouent deux rôles de base dans la dissolution de la liaison Si-O, Al-O et CaO pour la remise en marche et l'équilibrage ultérieurs des cations alcali-métal du mélange [106].

Toutefois, l'utilisation de solutions à faible concentration [182] peut conduire à la formation de pores plus grands et à l'augmentation du volume cumulatif des pores des géopolymères, ce qui est corrélé à la capacité d'absorption d'eau des produits en béton [182]. Pourtant, un degré de porosité plus élevé peut entraîner des propriétés d'état durci plus faibles. De même, une molarité plus faible peut entraîner la nécessité d'un durcissement thermique pour augmenter la réactivité des matériaux mélangés [96].

III.2.3. Les agrégats :

Tout comme le rôle des agrégats dans le béton ordinaire à base « *de ciment Portland* », l'irrégularité de la forme des agrégats [183], le niveau de saturation des agrégats [184] et la teneur en agrégats utilisés dans le mélange sont les principaux facteurs des agrégats affectant les propriétés d'état durci des liants alternatifs [185]. La teneur en agrégats secs et non saturés a été associée à une perte de résistance importante en raison de l'absorption de solution liquide libre et d'une réduction de la polymérisation, tout en rendant le béton plus susceptible de se dessécher à des stades ultérieurs de durcissement [186]. En revanche, l'agrégat poreux pré-saturé fournit de l'eau supplémentaire au mélange grâce au séchage interne pour remplacer la perte d'humidité pendant le séchage et éviter autofiction [187]. Une quantité excessive d'eau dans un agrégat poreux qui peut être fourni par un traitement par immersion dans l'eau ou des agrégats hautement poreux pré-saturés peut toutefois augmenter le temps de prise et la maniabilité des géopolymères tout en diluant le mélange en diminuant le pH [106].

III.3. DURABILITE DES LIANTS DE GEOPOLYMERES

On sait que les liants alternatifs tels que « *les géopolymères* » ont une porosité relativement plus élevée que les cimentaires ordinaires « *de ciment Portland* » tels que « *pâtes, mortiers et bétons* », ce qui peut permettre l'entrée de substances comme « *le Cl⁻ et le SO²⁻⁴* » dans le béton [106]. Bien que le durcissement ait un effet direct sur la porosité, comme il a été décrit précédemment, d'autres causes de fissuration, comme le rétrécissement et le gel-dégel, peuvent aussi avoir des effets déterministes sur les principales préoccupations en matière de durabilité, comme « *la carbonatation, l'efflorescence, la résistance aux acides et la lixiviation* ». Les sections suivantes présentent chaque mécanisme et l'effet potentiel du durcissement sur ces propriétés liées à la durabilité [93].

III.3.1. Retrait :

Le retrait par séchage, la dilatation thermique, sont les principales causes de fissuration dans les géopolymères. Le retrait est généralement divisé en séchage, plastique, chimique « *endogène* » et thermique « *température* » retrait. Pourtant, le plus souvent, le retrait de séchage est plus fréquemment observé et testé. Bien que, par définition, le rétrécissement soit associé à la présence de pores capillaires, la quantité et le type d'activateur, la taille des particules, l'humidité relative [188], la teneur en calcium des précurseurs et le régime de durcissement [180] sont également des facteurs influençant le rétrécissement. Pendant la réaction chimique d'alcalisation, la pression négative dans le réseau capillaire conduit à contracter le stress dans le béton, conduisant à la création d'une déformation de rétrécissement. Il a été signalé que les matériaux actifs en deux parties présentaient un rétrécissement de séchage de 4,5 à 8 fois plus élevé dans le séchage ambiant et le séchage à humidité élevée que le mortier « *de ciment Portland* », respectivement [168].

Le type et la durée du régime de durcissement ont un effet significatif sur le comportement de rétrécissement des géopolymères. Le durcissement thermique allongé est associé à une réduction de la teneur en humidité du mélange qui peut potentiellement entraîner un rétrécissement plus élevé dans « *les liants alternatifs* », à forte teneur en calcium [189]. Tel qu'indiqué par les références. [48], dans les géopolymères d'une partie, les échantillons scellés et traités à l'eau subissent généralement un retrait de séchage plus faible que les échantillons traités thermiquement, en raison de la porosité accrue des liants alternatifs à température accrue, surtout dans les matériaux activés à forte teneur en calcium.

Toutefois, *Aydin et Baradan [98]* ont signalé que le durcissement thermique est plus efficace pour réduire le rétrécissement de séchage « *des liants géopolymères* » que le durcissement ambiant et le durcissement à humidité élevée. Cela correspond un peu aux résultats de la référence qui sont présentés à la figure (III.1). Sur la base de la figure, le retrait de séchage des échantillons de géopolymères « *mélange de laitier et cendre volante* » traités à l'eau de chaux était relativement plus élevé que celui des échantillons traités par séchage thermique. Cette observation peut être due à la température de séchage thermique modérée (50° C) adoptée dans cette étude [180].

III.3.2. Carbonatation :

Dans les ciments Portland, la carbonatation est un phénomène lent causé par des réactions chimiques résultant de l'interaction entre des composants tels que le CO₂ présents dans l'atmosphère et les produits de l'hydratation du ciment, formant un composé appelé acide carbonique [190]. Ce mécanisme de détérioration entraîne une réduction du pH et souvent une diminution de la résistance mécanique, ce qui rend le matériau plus poreux.

Ces changements physico-chimiques dans le ciment rendent le béton armé sujet à la corrosion et à la rupture subséquente de la structure. Dans les matériaux géopolymères, ce processus sera différent. Dans les matériaux à faible teneur en calcium, la réaction des alcalis dans les pores se transforme en carbonate de sodium, avec le gel poreux N-A-S-H et sa nanostructure peu modifiée. Dans les matériaux à haute teneur en calcium, la réaction des alcalis avec le CO₂ et H₂O forme des bicarbonates et des carbonates, avec le gel C-A-S-H avec un degré élevé [89].

Ainsi, on observe que des mécanismes diffusionnels et chimiques contrôlent la carbonatation, qui est influencée par la concentration de CO₂ dans l'atmosphère, l'humidité relative du matériau, la porosité et les connexions qui se produiront. Dans les géopolymères, le mécanisme de carbonatation dépend fortement du type de précurseur et de la concentration de l'activateur utilisé dans la production de ces matériaux, puisque ces paramètres contrôlent le type de produits de réaction formés [191].

On a signalé que la carbonatation dans les systèmes à forte teneur en calcium se produit principalement en raison d'une augmentation de la structure des pores du mélange, ce qui entraîne la formation de carbonates de sodium, ensuite, la décalcification du gel C-(N)-A-S-H a lieu [99], qui consomme une grande quantité de OH⁻, ce qui entraîne une diminution du pH du mélange. Souvent, en raison de la faible teneur en silicate de sodium solide non fondu pendant le processus de polymérisation, dans les liants alternatifs en deux parties, la désintégration de OH⁻ dans la

solution interstitielle est laissée sans réaction, ce qui entraîne la libération de Ca^{2+} , OH^- , Na^+ et SiO_3^{2-} qui réagissent ensuite avec le CO_2 absorbé par la matrice pour former du H_2O et du CaCO_3 [192]. Ce procédé réduit ensuite les cristaux, entraînant la désintégration de la résistance mécanique et une perte de masse du matériau à base de ciment comme mortier, béton...etc, ainsi que l'augmentation du potentiel de corrosion [193].

Bien que le type de précurseurs puisse influencer sur la tendance de carbonatation des géopolymères, l'utilisation d'un régime de durcissement approprié qui consomme la majeure partie du contenu de l'activateur et diminue la structure des pores peut potentiellement diminuer la carbonatation. Un autre facteur important sur la carbonatation des liants géopolymères est l'humidité relative. Selon les références. [112], une humidité intermédiaire est nécessaire pour permettre l'absorption de CO_2 et provoquer la carbonatation, où, une condition de séchage très sec ou saturé peut réduire considérablement le processus de carbonatation [194]. Cette observation a été attribuée à la lixiviation de Na^+ dans des échantillons non scellés qui ont tendance à modifier la microstructure et la composition des produits de réaction.

Le facteur de carbonatation des liants géopolymères est la teneur en calcium qui peut réduire l'effet des alcalis dans la résistance à la carbonatation. La teneur en calcium fournie par « *les liants activés par laitier et cendre volante* » peuvent réduire considérablement la tendance à la carbonatation [193].

III.2.3. Efflorescence :

En général, l'efflorescence dans les géopolymères survient lorsque des oxydes de sodium excessif sont laissés sans réaction dans le mélange. Ces excès d'oxydes de sodium deviennent mobiles dans le réseau poreux en raison du mouvement de l'humidité dans le mélange. Par la suite, des cations alcalins sont introduits dans la solution poreuse, qui entrera alors en contact avec le CO_2 atmosphérique environnant pour former des carbonates blancs, également connus sous le nom d'efflorescence [195]. Les carbonates produits sont déposés à la surface et à l'intérieur des mélanges, ce qui entraîne la création des contraintes internes, qui pourraient endommager la structure des pores du mélange [196]. En général, l'efflorescence est beaucoup plus susceptible de se produire dans les matériaux actifs à forte concentration de sodium [197]. En fait, cela dépend du type d'activateur utilisé dans les matériaux alternatifs, l'utilisation de silicate de sodium et d'hydroxyde de sodium, par exemple, est associée à l'augmentation de la teneur globale en sodium qui peut entraîner une efflorescence plus élevée dans les géopolymères [198]. On a signalé que les

activateurs à base de potassium (p. ex., l'hydroxyde de potassium) dégagent moins d'efflorescence dans les géopolymères que les activateurs à base de sodium [199]. Le mécanisme par lequel l'efflorescence.

La figure (III.1) illustre la situation comme il a été mentionné précédemment, dans les géopolymères à faible teneur en calcium, le durcissement ambiant ne favorise pas la géopolymérisation totale par la solution alcaline, et par conséquent, l'excès de solution alcaline dans le mélange provoque la cristallisation à la surface du béton, comme le sodium carbonate hydraté ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$) ou carbonate de sodium [200].

Selon la littérature, bien que le séchage thermique puisse être la méthode de séchage appropriée pour consommer la teneur en sodium et réduire la porosité totale des géopolymères [196], une humidité adéquate du milieu environnant des spécimens peut être une méthode plus facile pour réduire considérablement la tendance à l'efflorescence des géopolymères [201].

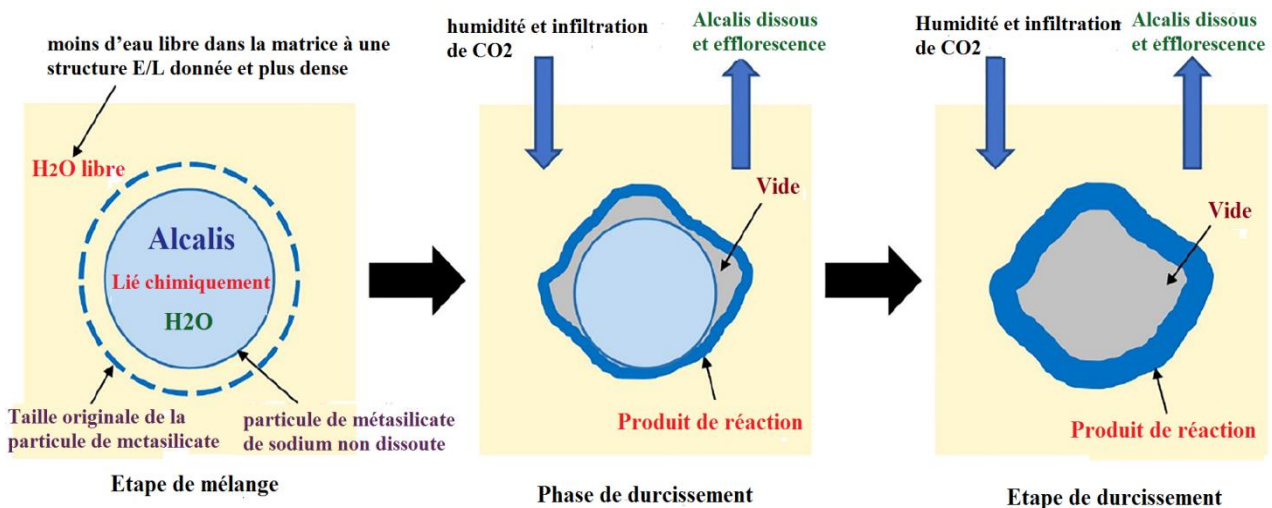


Fig III.1 : Mécanisme d'efflorescence d'une partie des matériaux géopolymères [178].

III.3.4. Résistance au gel-dégel :

Le mécanisme de gel-dégel dans les géopolymères est lié à la structure des pores, qui comprend la tortuosité, le volume et la distribution des pores. Le gel-dégel peut entraîner la création de contraintes internes et la fissuration, l'expansion et même la perte de masse du mélange. Ce phénomène résulte de l'augmentation de la formation de glace à l'intérieur des pores, ce qui entraîne l'expansion pendant la formation de la glace et la contraction causée par la dissolution, ce qui fait que les échantillons rétrécissent pendant la solubilité. La capacité résultante des pores en raison du

gel-dégel provoque l'élargissement des tailles de pores, et l'augmentation de la porosité totale et de la tortuosité après le prélèvement de l'échantillon par le test de gel-dégel. L'augmentation de la taille des pores peut entraîner la combinaison de plusieurs pores uniques, ce qui entraîne une augmentation de la tortuosité, ce qui influe sur le mouvement de l'eau [193].

III.3.5. Résistance dans les milieux acides :

La durée de vie utile des structures est constamment compromise et limitée en raison d'environnements agressifs tels que les pluies acides, les structures exposées aux eaux usées, les eaux usées, entre autres [202]. Ceci est dû à la faible résistance à la corrosion acide des matériaux de ciment, y compris les pâtes, les mortiers et les bétons en raison de la porosité de sa matrice et de son pH élevé. En réagissant avec le CH et avec le gel C-S-H du béton ciment, l'acide forme des substances hydrosolubles. La corrosion acide provoque également la décomposition des hydrates de silicate de calcium et des aluminates de calcium, formant une matrice à faible résistance [203].

La résistance aux attaques acides est directement influencée par la géopolymérisation des matériaux aluminosilicates dans le géopolymère. Les travaux de [204] ont démontré cette affirmation en mélangeant les cendres de combustible pulvérisés et les cendres d'huile de palme avec des activateurs alcalins lorsqu'elles sont exposées à une solution d'acide sulfurique à 2 % pendant 18 mois. Les résultats ont montré que les gels riches en calcium et C-S-H sont susceptibles de provoquer des précipitations de gypse et d'avoir des effets délétères sur ces matériaux, provoquant la dégradation de la liaison chimique, tandis que les systèmes de gel N-A-S-H ne causent pas cet effet [205].

Vafaei et Allahverdi [206], ont analysé la durabilité des mortiers géopolymères à base de poudre du verre résiduel et de ciment aluminat de calcium avec de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique pendant 6 mois. Certains essais ont été effectués pour en analyser la durabilité, comme la résistance mécanique, la perte de masse et la détérioration.

Par conséquent, les échantillons de mortier géopolymère présentaient une perte de masse et une résistance à la compression légèrement inférieure à celles des mortiers de ciment Portland, ce qui en faisait un matériau de rechange possible dans les environnements agressifs. Cette détérioration peut souvent être observée visuellement (Fig III. 2). Cependant, la réaction de H_2SO_4 avec des composés de calcium (Ca) dans le mortier a causé des dommages au matériau causés par la croissance de cristaux de gypse qui génèrent des tensions internes et conduisent à des microcircuits et une vitesse de désintégration plus élevée [205].

Bakharev [207], a présenté une étude sur la durabilité des matériaux géopolymères fabriqués avec des cendres volantes activées alcalines lorsqu'ils sont exposés à 5 % de solutions d'acides acétique et sulfurique. Les géopolymères ont donné de meilleurs résultats que les pâtes ciments Portland ordinaires (CPO). La meilleure performance du géopolymère était après avoir été activé avec NaOH et durci à haute température. Ce fait est dû à la formation d'une structure plus stable et réticulée de ce matériau dans ces conditions.

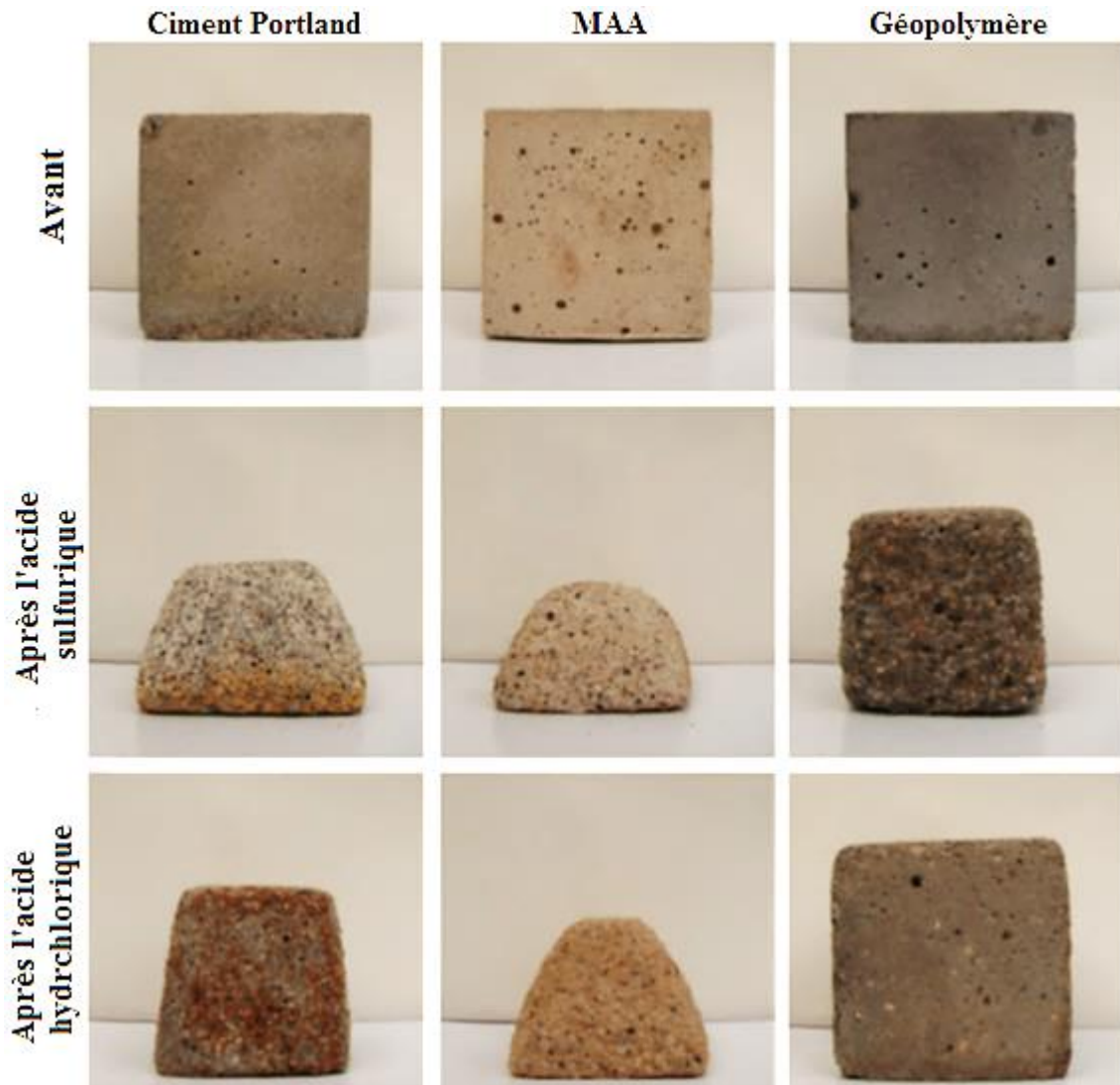


Fig III.2 : Aspect physique des éprouvettes immergés dans des solutions d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique [206].

III.4. CONCLUSION

Les principaux problèmes de durabilité associés aux liants de géopolymères, y compris la carbonatation, résistance aux attaques acides, le gel-dégel et l'efflorescence, sont directement liés à la porosité et au réseau poreux des matériaux alternatifs.

La polymérisation thermique optimisée « *se référant au type de polymérisation optimale et à la durée en fonction du type, du contenu et de l'utilisation des précurseurs et des activateurs* » sous forme de polymérisation au four peut guérir « *les matériaux géopolymères* » et réduire leur porosité et leur lessivage. Pourtant, aucun régime de durcissement unique n'est en mesure de combler toutes les lacunes physico-mécaniques et de durabilité des géopolymères.

À cet égard, il convient d'adopter un type et une durée de séchage spécifiques, conformément à l'application prévue ainsi qu'au système et aux ingrédients utilisés [93].

Chapitre IV

Techniques De Préparation ET Méthodes Expérimentales

Ce chapitre se concerne d'étudier la nature et les caractéristiques nécessaires **des matériaux utilisés (verre, laitier et brique)**, les méthodes approuvées dans leur préparation des mélanges. Pour étudier trois parties essentielles selon **le plan expérimental de la recherche**, à partir de faire des essais physiques, mécaniques et microstructures.

Le contenu du chapitre :

IV. INTRODUCTION.....	75
IV.1. LES MATIERES PREMIERES UTILISEES.....	75
IV.2. LES ACTIVATEURS ALCALINS UTILISES.....	86
IV.3. PREPARATION DE SOLUTION D'ACTIVATION.....	89
IV.4. PREPARATION DES MELANGES UTILISES.....	90
IV.5. L'ESSAI A L'ETAT FRAIS SUR LES PATES DE GEOPOLYMERES.....	94
IV.6. L'ESSAI A L'ETAT DURCI SUR LES PATES ET MORTIERS.....	95
IV.7. CONCLUSION.....	110

IV. INTRODUCTION

Après avoir mené une étude sur les dernières statistiques qui ont été réalisées en « Algérie » sur les déchets industriels et leur qualité pour connaître les proportions de leur accumulation et leur présence dans l'environnement.

Nous avons choisi « *des résidus minéraux* » qui se caractérisent par un faible coût et une grande disponibilité, car ils sont considérés comme des matériaux locaux qui ont une composition chimique similaire au matériau cimentaire, y compris « *le verre transparent, la brique rouge et le laitier granulé* ». Aussi pour soutenir l'aspect théorique, selon des études antérieures sur le contexte « *l'activation chimique et thermique* », son effet sur « *les différents minéraux industriels* ». Donc on a besoin du côté pratique afin de confirmer la validité de nos hypothèses et de déterminer les propriétés des matériaux sélectionnés pour la confection de ces liants alternatifs.

Ce chapitre contient trois parties principales, caractéristiques des matériaux et des activateurs utilisés, les formulations des matériaux et les essais expérimentaux de sorte que la troisième partie contient les travaux partiels, qui ont été mentionnés dans les chapitres théoriques et pratiques qui expliquent le schéma expérimental proposé pour étudier les différents comportements de ces types de liants.

A) Caractéristiques des matières et des activateurs utilisés

IV.1. LES MATIÈRES PREMIÈRES UTILISÉES

a) Verre

En général, le verre se caractérise à la fois par sa dureté et sa fragilité, il est considéré comme transparent à la lumière visible, en s'appuyant sur l'oxyde de silicium (SiO_2) c'est le composant principal du sable. En plus, la méthode de sa fabrication et de sa transformation qui dépend du mélange des matières premières, qui contient « *le sable, calcaire ($CaCO_3$) et carbonate de sodium (Na_2CO_3)* » sont les composants fondamentaux du verre, sont mélangées selon des proportions soigneusement indiquées, et ensuite coulé dans le four pour fondre à très hautes températures entre 1300 °C jusqu'à 1550 °C [245].

Dans cette étude, ont appuyé sur un type du verre, composé de bouteilles en verre de couleur transparente sont indiquées dans (Fig IV.1), en raison de leur disponibilité au niveau des lieux de déchargement ainsi que dans l'environnement et précisément dans les lieux résidentiels ou des espaces verts dans la ville de M'sila.

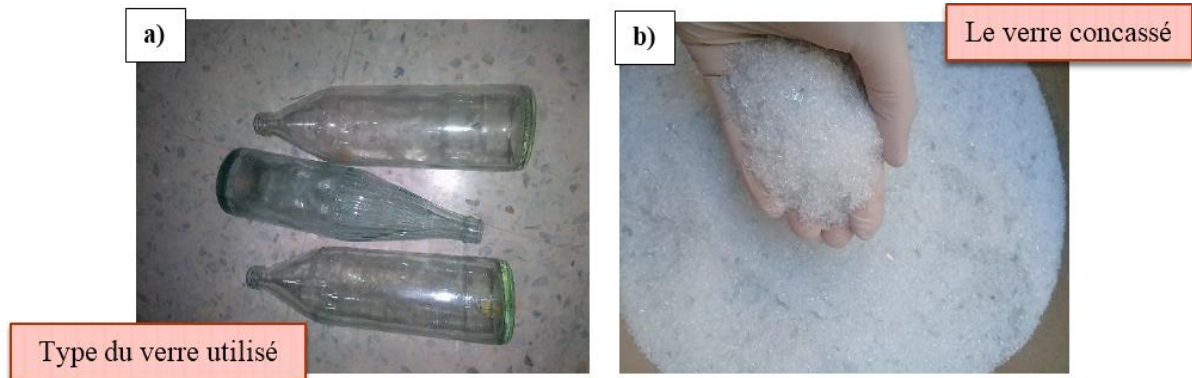


Fig IV.1 : Type du verre utilisé : a) verre de bouteilles, b) les résidus de bouteilles concassées.

b) Brique rouge

La production des produits rouges en « Algérie » dans le secteur des matériaux de construction, a atteint environ 98%, dont la plupart en briques, tandis que le reste est de faibles proportions, tels que les tuiles et produits divers [71]. Pour cette raison, nous avons choisi ce type de matériau comme déchets minérales dans les compositions des mélanges préparés.

On utilise « *la brique de Boussaâda* » (Fig IV.2), elle se caractérise par une couleur rouge foncée et se distingue des autres variétés car il y a « *la couleur jaune, orange...etc.* ». Cela est dû à la température à laquelle elle a été cuite, et aussi caractérisée par une surface rugueuse parce qu'elle contient des granulats qui peuvent être présent dans la matière première dans laquelle elle a été fabriquée.

D'autre part, la production des déchets de construction et de démolition et, en particulier, la production des briques et des déchets céramiques, s'accélère globalement en raison de l'augmentation de la rénovation et de la reconstruction des bâtiments anciens, qui représentent environ 45% des déchets de démolition totale dans le monde [208].

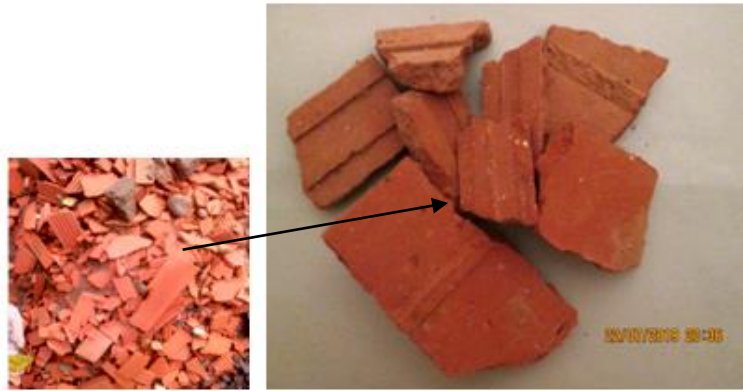


Fig IV.2 : Les déchets de la brique rouge utilisée de Boussaâda.

c) Laitier granulé

Ce type de matériau est plus connu dans l'industrie des matériaux de construction pour sa grande disponibilité dans le monde entier pour fabriquer les ciments composés. Aussi, l'utilisation de laitier du haut fourneau dans la construction est un moyen important de réutiliser ces déchets comme un produit de grande valeur, qui sera en mesure d'apporter d'énormes avantages économiques et de réduire le coût des matériaux de construction [209]. En raison de son efficacité par l'effet pouzzolanique et son impact à long terme dans la structure des matériaux cimentaires, en particulier dans le domaine de la durabilité, parce que c'est un matériau aluminosilicates de calcium est riche en silice (SiO_2) et en chaux (CaO).

Dans notre étude, on utilise le laitier du haut fourneau de l'usine « *El-Hadjar* » à Annaba, où il se trouve des tonnes, il est produit par l'industrie sidérurgique sous forme de résidus industriels. Il se présente sous forme de granules légèrement creux et des diamètres allant de « 5 à 8 mm » et parfois moins de < 5mm, et présente une couleur brune dégradée comme il est évident dans (Fig IV.3).



Fig IV.3 : Le laitier du haut fourneau (granulaire) de l'usine (El-Hadjar).

d) Type du sable

Pour la préparation des mortiers géopolymères et alcalins activés on utilise un sable normalisé siliceux, ne contient pas des impuretés qui peuvent exister dans un sable naturel c'est-à-dire très propre par rapport aux autres types de sables, aussi les grains sont caractérisés par une forme arrondie, isométrique. Ce sable est emballé dans des sacs en plastique de polyéthylène de sorte que chacun contient 1350 ± 5 g [210]. D'autre part, le sable normalisé a de nombreuses caractéristiques physiques et chimiques, y compris une absorption d'eau d'environ 0,2% et un teneur d'eau maximum 0,7%. Plus une masse volumique absolue de $2,64 \text{ g/cm}^3$ avec un module de finesse 2,7 d'après l'analyse granulométrique (Fig IV.4) et selon la norme EN 12620. Pour la composition chimique du sable normalisé, il contient des différents teneurs des minéraux ; « chlorure $< 50 \text{ ppm}$ », silice « $\text{SiO}_2 = 98,05\%$ », alumine « $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,54\%$ », le fer « $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,07\%$ » avec une perte au feu à 950°C d'environ 0,16%.

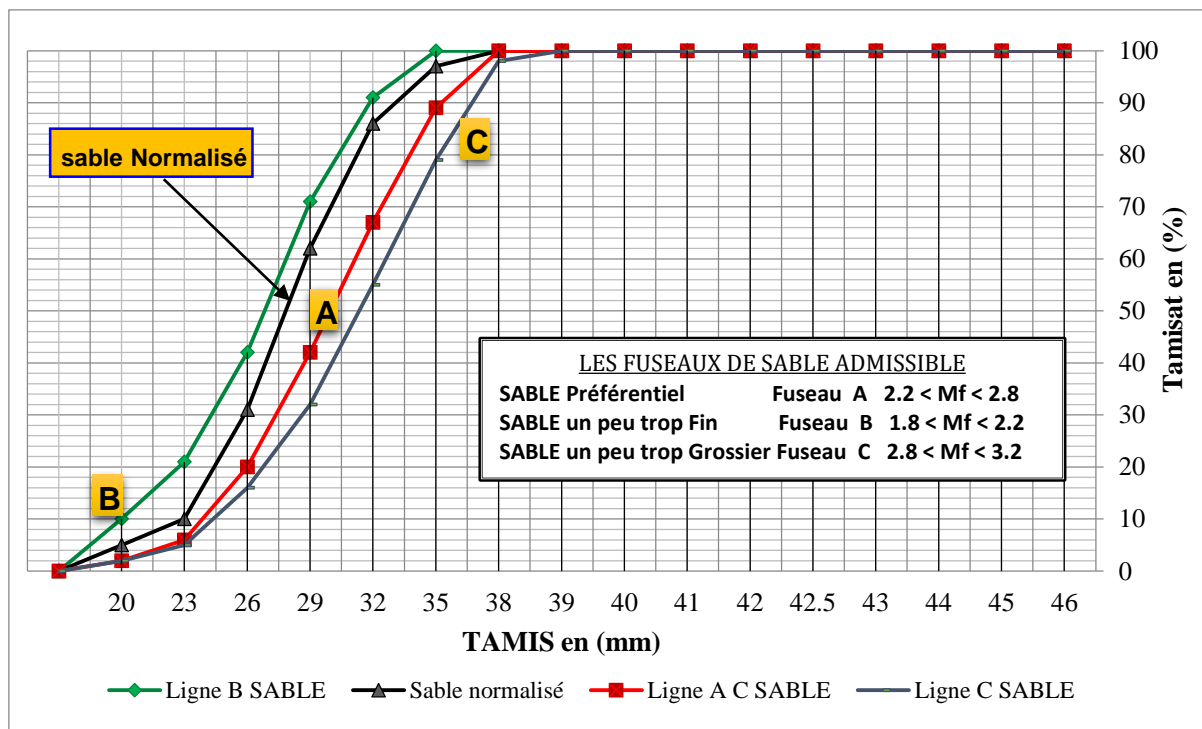


Fig IV.4 : La courbe de l'analyse granulométrique du sable normalisé.

IV.1.1. Préparation des matières premières :

Cette étape est essentielle dans notre recherche parce qu'elle contribue efficacement à l'impact sur les résultats de recherche, en ce qui concerne la surface spécifique que nous avons trouvée et sélectionnée dans notre plan de travail.

a) Concassage

Le concassage c'est la première étape avant le broyage, après avoir choisi nos matériaux initiaux tous « *de verre transparent (a), brique rouge (b)* » pour transformer en poudre, on passe dans les machines de concassage d'environ (20 à 30 min) comme indique sur la (Fig IV.5) afin de les fragmenter en petits morceaux, allant de (4 à 8 mm) et n'excédant pas plus de 10 mm. Dans ce cas on utilise deux types de concasseur le premier c'est un concasseur fractionner pour les résidus de la brique rouge qui est disponible au niveau du laboratoire de recherche de l'université de M'sila, le deuxième c'est un concasseur à marteau au niveau de « *l'entreprise COMODA central à béton groupe Ghafsi / zone industriel M'sila* » pour les déchets du verre, il peut faire le processeur du concassage pour de grandes quantités simultanément car il contient un grand récipient sur le dessus qu'on peut remplir avant le fonctionnement, parce que ce sont des matériaux difficiles à concasser et il prend du temps au cours du broyage.

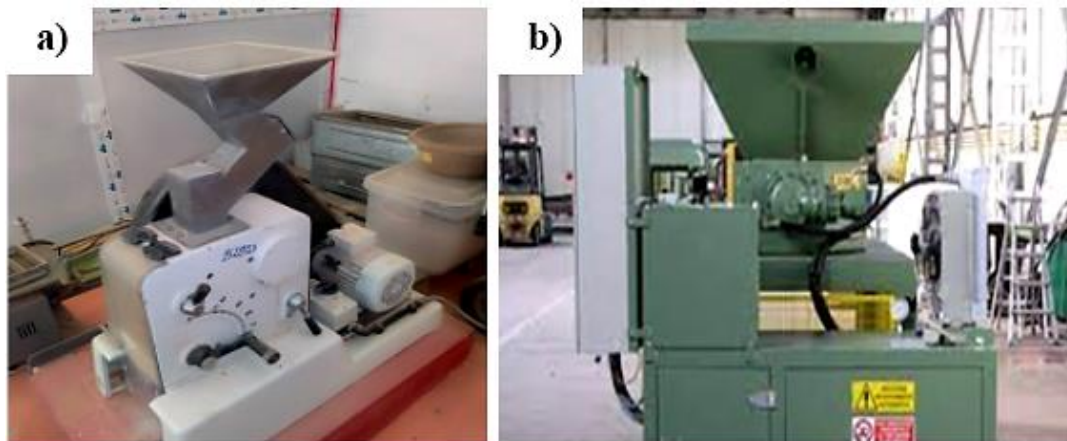


Fig IV.5 : a) Le concasseur fractionner de l'université de M'sila, b) le concasseur à marteaux « l'entreprise de COMODA (groupe Ghafsi) ».

b) Technique de broyage

Le broyage est une opération qui consiste à réduire et à diviser un matériau solide, afin d'accroître sa surface spécifique (surface progressée de la poudre / unité de masse) et donc sa réactivité. Cette deuxième étape enchaîne pour préparer les matériaux précédents « *verre et brique* », après l'achèvement du processus de concassage.

Les petites fractions obtenues de chaque matériau sont placées dans un broyeur à boulet (Fig IV.6), cette opération a été effectuée dans le laboratoire pédagogique de génie civil à l'université de Badji Mokhtar/ Annaba.

Le verre et la brique ont pris un temps entre 2h à 2h 30 min dans la machine, et pour le laitier du haut fourneau il vient directement sous forme granulaire donc on mit directement dans le broyeur et prend le même temps que le verre et la brique. Une fois le processus de broyage terminé, les trois matériaux obtenus passent sur un tamis de diamètre 80 μm , sous forme des poudres (Fig IV.7).

Ensuite on conserve les poudres obtenues dans une chambre de laboratoire selon les conditions climatiques « 20 °C \pm 5 » et « 50 % de l'humidité », pour éviter la transformation de ces poudres en blocs solides et perdre toutes leurs propriétés. Parce que plus la surface spécifique n'est pas élevée, plus l'intensité de son absorption de l'humidité de l'air n'est pas grande, donc on conserve les poudres obtenues de chaque matériau dans des sacs en plastique transparents spéciaux et pour protéger les matériaux, quel que soit leur nature.



Fig IV.6 : Broyeur à boulets utilisé à l'université de Badji Mokhtar/ Annaba pour l'obtention des poudres minéraux.



Fig IV.7 : La forme des résidus minéraux utilisés avant et après le broyage : (a) le verre et (b) la brique rouge (résidus inertes), (c) les résidus de laitier granulé.

IV.1.2. Caractéristiques fondamentales des matières premières :

a) *La masse volumique des poudres*

Dans cette expérience, deux types de masse volumique absolue et apparente ont été identifiées puis que le but de ce processus est de connaître la densité de chaque matière première « verre, laitier et brique rouge » se forme des poudres pour produire des pâtes et des mortiers légers selon la norme **NF P 15-435**. Les essais sont exécutés au niveau du laboratoire pédagogique de l'université de M'sila « *département de génie civil* ».

- ✚ **La masse volumique absolue** : à cette étape, on applique l'essai le Châtelier de sorte qu'on utilise le même principe de mesure dans le cas du ciment ;
- ✚ **La masse volumique apparente** : à cette étape, on applique l'essai de l'état compact à partir d'un entonnoir avec un récipient de volume ($V = 0,9L$) ;

b) La surface spécifique

On applique cet essai selon la norme **EN 196-6**, pour mesurer la finesse de mouture des différents matériaux minéraux « *verre, laitier et brique* » qui sont identifiés dans le premier essai (la masse volumique) qui se présente sous forme de poudre finement divisée, cette finesse est une propriété importante qui aide à accélérer l'hydratation même en cas de grande valeur.

On mesure cette surface spécifique par un essai de Blaine à partir une perméabilité à l'air au niveau du laboratoire de cimentière d'Ain-Kebira (Sétif) et le laboratoire pédagogique de l'université de BBA (*département du génie civil*) (Fig IV.8), les résultats sont exprimés par « cm^2/g ».



Fig IV.8 : L'appareil de Blaine de l'université de BBA (*Bordj Bou Arreridj*).

c) La porosité et la compacité

On détermine ce facteur selon la norme **NF P 18-554** sur les matériaux minéraux, qui représenté le volume des vides en (%) entre les grains des poudres, et on utilise la formule suivante (I) pour calculer après avoir mesurer la masse volumique (absolue et apparente).

$$P (\%) = \left[1 - \frac{\rho^{(ap)}}{\rho^{(abs)}} \right] \times 100 \quad (I)$$

Pour la compacité, on utilise le même principe de la porosité et nous avons déterminé à partir de la formule (II) pour déduire le volume réellement occupé par le matériau solide qui le constitue.

$$C (\%) = (\rho_{ap} / \rho_{abs}) \times 100 = 100 - P \quad (II)$$

d) *L'indice des vides*

Nous avons calculé l'indice des vides de chaque matière première utilisée selon la mesure de porosité, parce que c'est un rapport entre le volume du vide et le volume des grains solides, selon la relation (III), (P) c'est la porosité en pourcentage (%).

$$e = V_v / V_s = [P / (100 - P)] \quad (III)$$

Après l'achèvement des essais selon les normes et le même principe que le ciment Portland tels que « la densité, la surface spécifique et la porosité, compacité et l'indice des vides » qui nous a permis de déterminer les caractéristiques des poudres utilisées, les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous (Tab IV.1).

Tab IV.1 : Caractéristiques essentiels des poudres minérales utilisées.

<i>Poudres</i>	<i>SSB</i> (<i>cm²/g</i>)	<i>Densité</i> (<i>abs</i>) (<i>g/cm³</i>)	<i>Densité</i> (<i>app</i>) (<i>g/cm³</i>)	<i>Porosité</i> (%)	<i>Compacité</i> (%)	<i>L'indice des vides</i>
<i>Verre T</i>	1960	2,61	1,11	57,5	42,5	1,35
<i>Laitier G</i>	3160	2,70	1,33	50,7	49,3	1,03
<i>Brique R</i>	3036	2,55	1,09	57,3	42,7	1,34

e) *Composition chimique par FRX*

Après le processus de broyage des matières premières sélectionnées « verre, laitier et brique », et la détermination de leurs caractéristiques physiques à l'étape précédente, nous avons prélevé une quantité significative de chaque matière primaire d'environ « 10 à 15 g » afin de préparer des échantillons sous forme de comprimés d'un diamètre d'environ 3 cm et d'une épaisseur estimée de « 5 à 7 mm » au maximum, afin de faire un test **FRX** au niveau de l'unité de recherche matériaux émergents « URME » à l'université de Sétif à partir un appareil noté par « Rigaku NEX QC Energy Dispersive X-ray Fluorescence (EDXRF) ».

La composition chimique du verre transparent, de laitier granulé et de la brique rouge a été déterminée par un analyseur de florescence par rayons X (**FRX**) qui fournit une détermination quantitative rapide des éléments atomiques majeurs et mineurs qui se trouvent dans les échantillons.

La composition chimique des oxydes de minéraux utilisés a été présentée dans le (Tab IV.2), la poudre de verre est composée de trois éléments principaux : SiO_2 d'environ (70,8 %), Na_2O (12,8 %) et CaO (10,4). Cette composition indique que le verre est un type soda-calcique.

Par ailleurs, les résidus de briques rouges contenaient respectivement 57,2 % de SiO_2 , 14,5 % d' Al_2O_3 et 10,8 % de CaO en masse. Il peut être classé parmi les matériaux siliceux aluminosilicates [211], parce qu'ils contiennent une quantité importante d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3).

D'autre part, pour « le laitier granulé de Lafarge Hammam Dalaa » dispose d'une composition chimique indiquée au (Tab IV.2). Il est riche en silice (SiO_2) d'environ 35,2%, l'oxyde de calcium (CaO) d'environ 45,4% plus l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) d'environ (6,56%).

Tab IV.2 : La composition chimique par **FRX** des poudres minérales utilisées.

<i>Composant</i>	<i>Verre Transparent</i>	<i>Laitier Granulé</i>	<i>Brique Rouge</i>
<i>Na₂O</i>	12,8	0,24	0,91
<i>MgO</i>	3,28	4,43	3,63
<i>Al₂O₃</i>	1,10	6,56	14,5
<i>SiO₂</i>	70,8	35,2	57,2
<i>SO₃</i>	0,31	1,53	2,9
<i>K₂O</i>	0,32	0,7	2,34
<i>CaO</i>	10,4	45,4	10,8
<i>Fe₂O₃</i>	0,31	1,71	6,35
<i>CuO</i>	0,2	-	0,14
<i>TiO₂</i>	-	-	0,82
<i>P₂O₅</i>	0,25	-	0,24
<i>MnO</i>	-	2,27	-
<i>ZnO</i>	0,092	-	0,07
<i>Autres</i>	0,28	0,3	0,12

L'utilisation de l'essai **FRX** pour déterminer la composition chimique est une étape nécessaire pour connaître les proportions des oxydes et le taux de silice et d'alumine qui sont présents dans les produits utilisés et nous permet ainsi de donner une idée sur le choix des

résidus minéraux qui sont utilisés dans la technique d'activation afin d'obtenir des liants à haute performance. Parce que, la quantité de silicates, d'oxydes d'aluminium ont joué un rôle vital dans la fabrication des géopolymères dans lesquels les gels denses, y compris les C-S-H, C-A-S-H et N-A-S-H ont été formés par le processus de géopolymérisation comme les matériaux cimentaires [212].

f) L'analyse granulométrique par laser

Aussi, nous avons fait ce test au niveau de l'unité de recherche matériaux émergents « URME » à université de Sétif, on utilise des quantités maximum 10g se forme des poudres inférieures à 80 μm de diamètre.

La (Fig IV.9) représente les courbes des distributions des tailles de particules du verre transparent (**VT**), de laitier granulé (**LG**) et la brique rouge (**BR**) respectivement, avant leur utilisation à la réaction avec des activateurs alcalins. Ce type de courbe est obtenu en utilisant une machine appelée « *HORIBA Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer LA-960* », elle s'appuie sur ces instructions l'indice de réfraction, le type de distribution, le travail avec de l'eau ou de la poudre sèche, la vitesse d'agitation et de circulation comme données de base, et ils diffèrent selon la nature et la quantité de la substance. Toutes ces informations sont nécessaires pour déterminer le diamètre de chaque particule présente dans l'échantillon ; après que les quatre poudres ont rempli les conditions nécessaires pour effectuer une telle expérience, le diamètre médian (D_{50}) du verre transparent a été trouvé à environ 34,7 μm , la brique rouge est 12,5 μm et le laitier est 5,9 μm , respectivement.

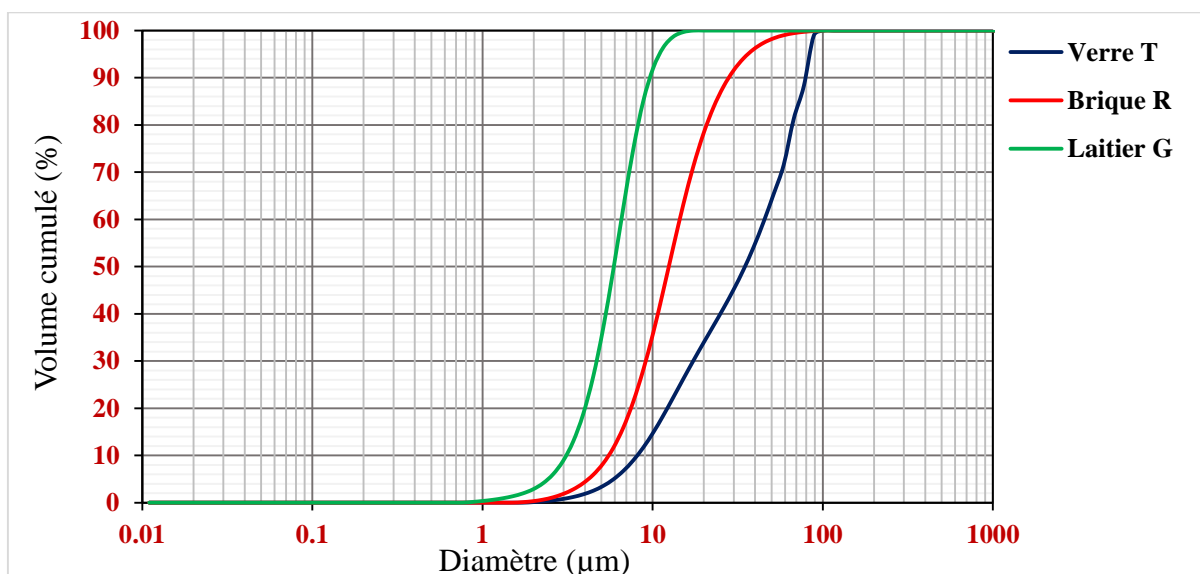


Fig IV.9: Distribution granulométrique par laser de poudres minérales utilisées.

Pour les autres diamètres de D_{10} , D_{90} et le diamètre moyen sont mesurés aussi à partir de l'analyse granulométrique par laser, qui est détaillée dans le tableau (IV. 3) pour chaque matière minérale première « verre (T), brique (R) et laitier (G) ».

Tab IV. 3 : Les diamètres (D_{10} , D_{90} et moyen) de chaque matière première utilisée.

	<i>Verre (T)</i>	<i>Laitier (G)</i>	<i>Brique (R)</i>
<i>Diamètre (D_{10})</i>	8,1	3,1	5,5
<i>Diamètre (D_{90})</i>	73,9	9,7	28,1
<i>Diamètre moyen</i>	45,4	6,2	15,3

IV.2. LES ACTIVATEURS ALCALINS UTILISES

À cette étape, on utilise trois types fondamentaux des activateurs alcalins « NaOH, Na_2SiO_3 et Na_2SO_4 » sont des solutions chimiques (Fig IV.10), fabriqués par la société « Sigma Aldrich » nous avons basé sur « l'hydroxyde de sodium (NaOH) et le silicate de sodium (Na_2SiO_3) » pour la formulation des pâtes et des mortiers géopolymères sélectionnés, n'ont été invoqués que par des études antérieures des chercheurs décrits dans « le premier chapitre », que l'hydroxyde de sodium « NaOH » et le silicate de sodium « Na_2SiO_3 » se sont avérés les plus couramment utilisés. En outre, ils donnent de bons résultats surtout dans l'aspect mécanique quand ils sont mélangés ensemble, par rapport à l'utilisation de chacun d'eux individuellement.

D'autre part, pour le sulfate de sodium « Na_2SO_4 » nous avons choisi dans notre étude comme un milieu agressif pour immerger des échantillons obtenus dans des périodes limitées.



Fig IV.10: Les activateurs alcalins utilisés : Na_2SiO_3 , Na_2SO_4 , NaOH respectivement.

IV.2.1. Hydroxyde de sodium « NaOH » :

Généralement, « l'hydroxyde de sodium » a la forme de pellets et un poids molaire de 40 g/mol. La solution est préparée en dissolvant « l'hydroxyde de sodium » dans de l'eau distillée et émet une chaleur élevée ; elle est placée pendant un jour dans un flacon en verre 24h à température ambiante 20 °C afin de refroidir avant de mélanger avec d'autres matériaux. Lorsque la quantité de solubilité qui est de 1260 g/L à 20 °C et la pureté sont à la même température ambiante, le dosage est de « 98 à 100% » afin de respecter le certificat scientifique présenté avec le produit, qui montre les autres informations sur ce composant selon le tableau (IV.4) ci-dessous.

Tab IV.4 : Les caractéristiques principales à 20 °C selon le certificat de « NaOH ».

<i>Pression de vapeur</i>	<i>Chlorure (Cl^-)</i>	<i>Phosphate (PO_4^{3-})</i>	<i>Silicate (SiO_2)</i>	<i>Sulfates (SO_4^{2-})</i>
$6q < ww < w$	$< 20 \text{ mg/kg}$	$< 10 \text{ mg/kg}$	$< 100 \text{ mg/kg}$	$< 100 \text{ mg/kg}$

IV.2.2. Silicate de sodium « Na_2SiO_3 » :

En outre, on utilise avec le « NaOH », « silicate de sodium (Na_2SiO_3) » comme une deuxième solution. Il a une forme de liquide incolore, avec une densité de 1,4 g/ml à 25 °C et un PH de 14,5. Il présente également d'autres caractéristiques telles que ; le titrage par « HCl ($\text{NaOH} \%$) est de 13,7% » ; l'analyse gravimétrique par « $\text{Si} \%$ est de 12,6% », le pourcentage de « Na_2O est de 10,6% » ; « le SiO_2 est de 26,5% » et « $\text{H}_2\text{O} = 62,9\%$ ». Par conséquent, le rapport molaire a été déterminée par « $(\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}) = 2,5$ ».

Toutes les propriétés physiques et chimiques ont été obtenues conformément au certificat scientifique de société (SIGMA-ALDRICH « Lot # MKCC5207 ») [213].

IV.2.3. Sulfate de sodium « Na_2SO_4 » :

Nous avons choisi ce type de produit chimique pour préparer une solution alcaline comme un milieu agressif, pour immerger des échantillons obtenus pendant 30 jours après la conservation thermique à 60 °C pendant 24H et le maintenir dans une température modérée « 20 °C \pm 5 », ce produit est caractérisé par une couleur blanche et forme granulaire, avec une dimension de diamètre entre 70 à 90 μm . Aussi par une pureté d'environ « 99% à 100% », et le PH mètre dans 5% de l'eau qui est entre « 5,2 à 8 » c'est-à-dire entre acide et basique, avec une perte de masse dans le cas d'étuvé à 130 °C c'est maximum 0,5% selon les conditions de travail. Les autres propriétés sont indiquées au niveau de tableau en-dessous (Tab IV.5).

Tab IV.5 : Les caractéristiques principales à 20 °C selon le certificat de la boîte de « Na_2SO_4 ».

<i>Métaux lourds (en Pb)</i>	<i>Chlorure (Cl^-)</i>	<i>Arsenic (As)</i>	<i>Calcium (Ca)</i>	<i>Fer (Fe)</i>	<i>Magnésium (Mg)</i>
< 0,001%	< 0,002%	< 0,0003%	< 0,005%	< 0,001%	< 0,001%

B) Formulations des pâtes et des mortiers de géopolymères

Après avoir effectué des essais physiques, morphologiques et chimiques comprenant « la masse volumique, l'analyse granulométrique par laser, *SSB* et *FRX* », sur les matières premières « le verre, la brique et le laitier » qui sont considérés comme un principe pour déterminer leurs caractéristiques, ensuite apporter les solutions alcalines activées qui sont sélectionnées en début c'est l'hydroxyde de sodium « NaOH » et le silicate de sodium « Na_2SiO_3 », pour préparer d'une solution binaire homogène par le malaxage entre eux.

Dans la première étape, on a élaboré des pâtes et des mortiers, pour ces derniers on utilise uniquement le sable normalisé pour la confection, selon la matière première de base. Après avoir terminé leur préparation, ils sont placés dans un étuve pour sécher dans certaines conditions à $T = 60$ °C pendant 24 heures et $H = 50\% \pm 5$, ensuite les meilleurs mélanges qui

ont donné des résultats satisfaisants sont sélectionnés et ré-préparés pour conserver à $T = 40\text{ °C}$ pendant 24 heures et $H = 50\% \pm 5$ aussi.

Pour la deuxième étape, on a mis toutes les pâtes et les mortiers qui ont été formulés et séchés à 60 °C dans un four à un intervalle thermique spécifique entre « $100\text{ °C} - 800\text{ °C}$ » pour étudier le comportement thermique, et on déduit que 60 °C c'est la meilleure température selon les travaux précédents, parce qu'elle permet aux matériaux de bénéficier les activateurs alcalins de la manière totale et donc éviter l'évaporation au cours du processus de polymérisation.

Pour la troisième étape, on mit toutes les pâtes et les mortiers qui ont été formulés et séché à 60 °C dans des différents milieux agressifs « l'eau de gâchage, solution chimique (Na_2SO_4) », pour voir la durabilité de ce type de pâtes et de mortiers géopolymères.

Ensuite, à la fin de chaque étape, chacune des expériences mécaniques, physiques et microstructures sont effectuées sur les échantillons obtenus pour voir les résultats de l'efficacité de l'activation alcaline et thermique sur ces types des matériaux industriels choisis « *verre transparent, brique rouge et laitier granulé* ».

IV.3. PREPARATION DE SOLUTION D'ACTIVATION

Après avoir préparé tous les matériaux sélectionnés avec des activateurs chimiques requis initialement, on pesé 400g des pellets de NaOH pour préparer de volume 1L de solution, donc les pellets de NaOH ont été dissous dans l'eau distillée (la fiche d'analyses disponibles en annexe selon E.P Algérien des eaux, zone de Djelfa (unité de M'sila)) à concentration constante de Na^+ « $C = 10\text{M}$ », et conservé dans une température ambiante de 20 °C à 25 °C maximum, pour éviter le dépôt de solutions au fond des bouteilles en verre (Fig IV.11). Puis, il a été mélangé avec du silicate de sodium pendant cinq minutes jusqu'à ce que la couleur de la solution devienne transparente. Par conséquent, la valeur de rapport molaire « $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ » est 2,5 on a mélangé l'ensemble pour obtenir une solution homogène.

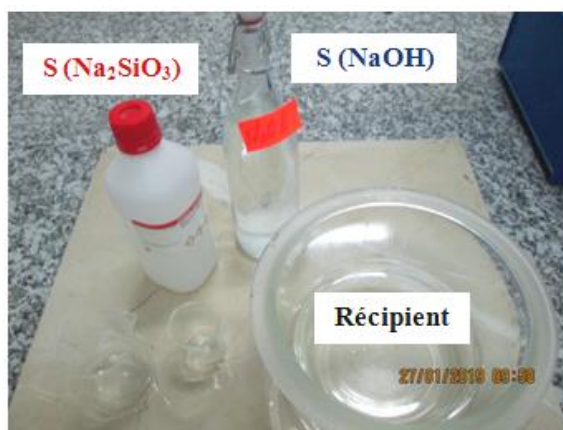


Fig IV.11 : Les solutions alcalines préparées et l'équipement utilisés.

IV.4. PREPARATION DES MELANGES UTILISES

IV.4.1. Préparation des pâtes de géopolymères :

Après avoir terminé le processus de préparation des activateurs alcalins sous forme des solutions chimiques, on passe directement à l'étape de la préparation des mélanges, en pesant chaque matériau selon sa quantité et proportion comme indiqué dans les tableaux ci-dessous (Tab IV.6) et (Tab IV.7).

Tab IV.6 : La composition de chaque mélange des pâtes de géopolymères par (g).

Mélanges	La masse des matières premières en (g)			[C] NaOH (mol)	SiO ₂ / Na ₂ O	Rm	Na ₂ SiO ₃ (g)	NaOH (g)
	Verre	Laitier	Brique					
<i>PVT</i>	654	-	-	10M	2,5	0,4	175	44
<i>PBR</i>	-	-	654					
<i>PLG</i>	-	654	-					
<i>PVTB</i>	589	-	65					
<i>PLGB</i>	-	589	65					

Tab IV.7 : La composition de chaque mélange des pâtes de géopolymères en pourcentage (%).

<i>Mélanges</i>	<i>Le volume des matières premières en (%)</i>			[C] NaOH (mol)	SiO₂ / Na₂O	Rm	Na₂SiO₃ (%)	NaOH (%)
	<i>Verre</i>	<i>Laitier</i>	<i>Brique</i>					
<i>PVT</i>	100	-	-	10M	2,5	0,4	80	20
<i>PBR</i>	-	-	100					
<i>PLG</i>	-	100	-					
<i>PVTB</i>	90	-	10					
<i>PLGB</i>	-	90	10					

Pour le protocole de préparation (Fig IV.12), nous avons les points suivants :

1. Placé dans un mélangeur, la solution « $NaOH + Na_2SiO_3$ » préparée dans la première étape est versé lentement sur elle avec un déplacement dans la même direction pendant deux minutes pour éviter la survie des particules solides et d'assurer l'interaction entre les composants du mélange ;
2. Augmenter ensuite la vitesse et continuer à mélanger pendant une ou deux minutes au maximum, jusqu'à obtenir une pâte semi-élastique. Sur la base de ce qui précède, il est interdit d'utiliser des mélanges chimiques avec des activateurs alcalins pour éviter toute interaction pendant le processus de mélange [235] ;
3. Par la suite, les mélanges du tableau (Tab IV.6) et (Tab IV.7) sont placés dans des moules semi-plastiques en silicone spéciale. Les moules sont vibrés à la main pendant seulement une minute afin d'extraire les bulles d'air à l'intérieur des pâtes ;
4. Enfin, les éprouvettes ont été déposés dans un four à 40 et 60 °C pendant 24h. Immédiatement après la fin du temps de séchage requis, les éprouvettes ont été démoulés pour économiser en fonction des conditions du laboratoire pour réaliser des expériences mécaniques en « 7, 14, 28 et 365 jours » et physiques sur des éprouvettes de dimensions (25mm* 25mm* 25mm).

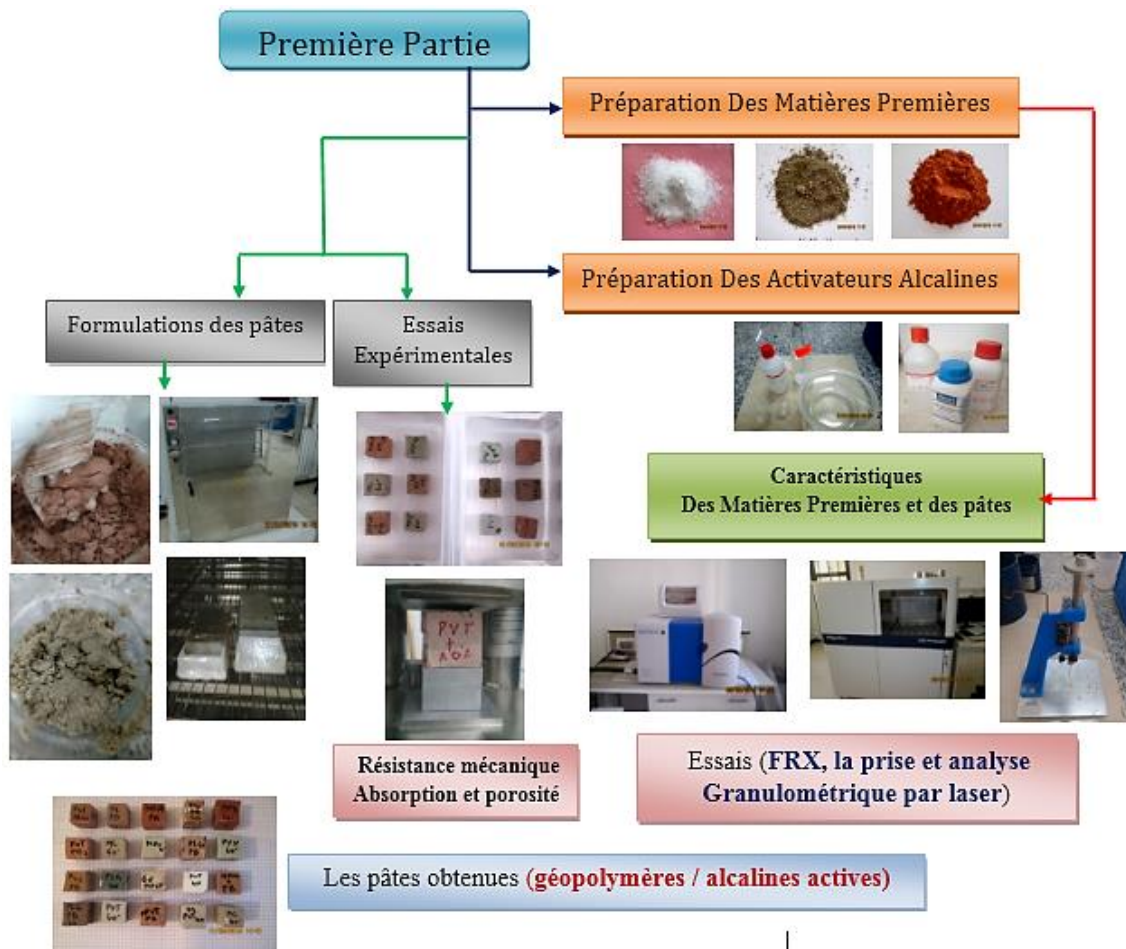


Fig IV.12: Le protocole de préparation et confectionne des pâtes de géopolymères.

IV.4.2. Préparation des mortiers de géopolymères :

Pour la formulation des mortiers, on utilise le même procédé, comme la préparation des pâtes, on a juste ajouté et mélangé le sable normalisé dans la première étape avec les matières premières dans chaque mélange avant le versement des solutions alcalines, puis on mit dans un moule en silicone qui est caractérisé par une forme rectangulaire des dimensions « 25mm*25mm*100mm » et un poids léger, pour faciliter la démolition des éprouvettes.

Le tableau (IV.8) mentionné les quantités nécessaires de chaque composant pour formuler six éprouvettes dans chaque mélange, plus la figure (IV.13) elle décrit le protocole principal pour élaborer des mortiers géopolymères à 40 et 60 °C, puis stocker dans une chambre selon des conditions climatiques ; « température ambiante 20 °C ± 5 et humidité 50% ± 5 », afin d'équilibrer sa masse et de compléter ses interactions chimiques pour utilisation dans d'autres expériences, la durée de sa réservation du premier jour de fabrication jusqu'à une année complète, selon notre programme de recherche.

Tab IV.8 : La composition de chaque mélange des mortiers de géopolymères par (g).

Mélanges	La masse des matières premières en (g)			[C] NaOH (mol)	Sable (g)	Rm	Na ₂ SiO ₃ (g)	NaOH (g)
	Verre	Laitier	Brique					
MVT	227	-	-	10M	455	0,8	146	36
MBR	-	-	226		452		145	36
MLG	-	239	-		459		147	37
MVTB	205	-	23		455		146	36
MLGB	-	215	24		459		147	37



Fig IV.13 : Le protocole de préparation des mortiers de géopolymères dans une étuve à 40 et 60 °C pendant 24h.

C) Les essais expérimentaux dans chaque partie (I, II et III)

IV.5. L'ESSAI A L'ETAT FRAIS SUR LES PATES DE GEOPOLYMERES

IV.5.1. Essai le temps de prise :

Dans cette partie, on réalise l'essai du début de prise et fin de prise par l'appareil de Vicat sur les pâtes géopolymères « *le verre (100% - 90%) et la brique (100% - 10%)* », aussi « *le laitier (100% - 90%) et la brique (100% - 10%)* », à 40 et 60 °C selon la norme **NF EN 196-3 (P15-473)**, pour mesurer le temps nécessaire de maniabilité et le temps de durcissement total (Fig IV.14), nous avons utilisé le même principe comme le ciment Portland pour faire une comparaison avec les résidus industriels qui sont transformés en matières premières.

Donc pour le mode opératoire de cet essai, ont pesé 500g de matière première « *verre (T), laitier (G) et brique (R)* », c'est-à-dire une pâte pure de rapport massique entre la masse de matière et l'activateur alcalin égale ($R_m = 0,4$). Ensuite on malaxe très bien les composants pendant 120s (≈ 2 minutes), après l'obtention d'une pâte homogène on introduit rapidement dans un moule tronconique qui se pose dans une plaque en verre sans vibration excessives (Fig IV.14).

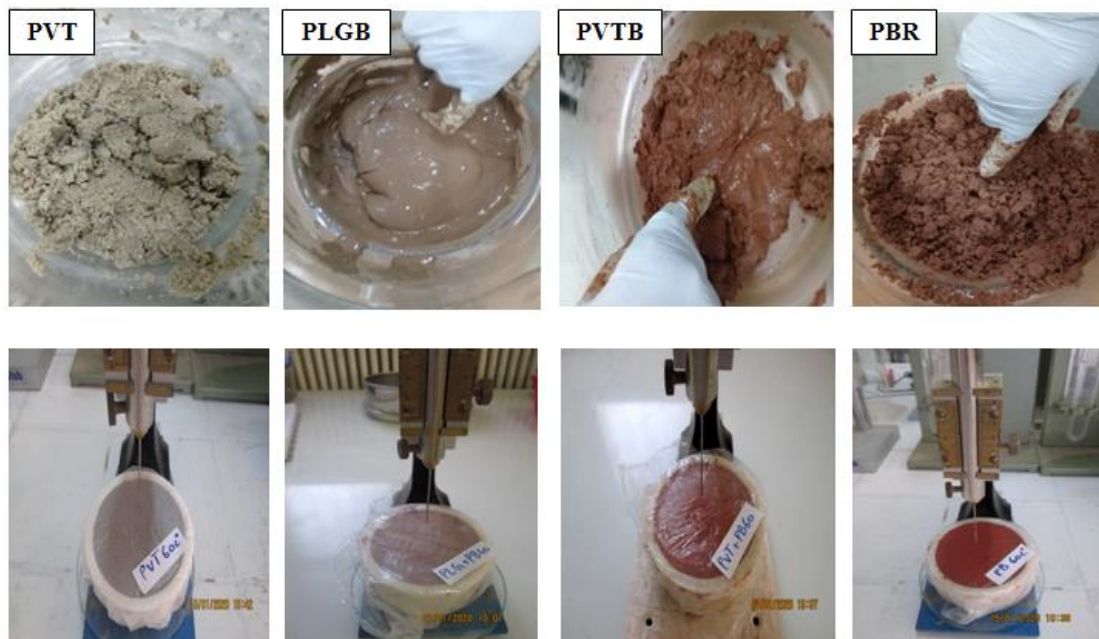


Fig IV.14 : Essai de temps de prise sur les pâtes de géopolymères par Vicat à 40 °C / 60 °C.

Puis nous avons enveloppé chaque mélange obtenu avec un papier plastique et on le mit dans l'étuve à différentes températures de séchage à 40 et 60 °C.

Après chaque 15 min on le fait sortir de l'étuve pour mesurer le temps de prise nécessaire au durcissement ; ensuite on recommence l'opération à des intervalles de temps convenablement espacés (entre 10 à 15 min), jusqu'à obtenir une distance entre l'aiguille et la plaque de verre d'environ quatre millimètres ($d = 4\text{mm} \pm 1$).

IV.6. LES ESSAIS A L'ETAT DURCI SUR LES PATES ET LES MORTIERS

IV.6.1. Les essais physiques :

a) La densité et le retrait

Après le démoulage des éprouvettes de « 2,5 cm * 2,5 cm * 2,5 cm » pour les pâtes et « 2,5 cm * 2,5 cm * 100 cm » pour les mortiers géopolymères, qui sont élaborés à des températures spécifiques à 40 et 60 °C maximum pendant 24h.

D'abord ont pesé dans chaque mélange trois éprouvettes pour prendre les poids à court terme après 7, 14 et 28j, ainsi qu'à long terme après 365j à l'air libre dans une température ambiante de 20 °C \pm 5, puis on détermine les dimensions « a , h et l » avec un pied à coulisse pour mesurer le volume (Fig IV.15). La densité volumique est calculée après l'obtention des résultats par le formulaire suivante (IV), est définie par (g/cm^3).

$$\rho = \frac{Md}{V} \quad (\text{IV})$$

Que : M_d c'est la masse de l'échantillon à l'état durci en (g), $V = (a * h * l)$ c'est le volume de l'échantillon en (cm^3).



Fig IV.15 : Les dimensions mesurées « a , h et l » par pied à coulisse de chaque éprouvette.

Pour l'essai de retrait, on réalise sur les mortiers de géopolymères selon la norme **NF P15-433** à partir d'un appareil normalisé par un comparateur et aiguille pour mesurer la

variation de la longueur en fonction du temps à « 7, 14, 28 et 365j », la figure (IV.16) indiquée le mode opératoire de l'essai par la fixation des éprouvettes, dans un milieu ambiant de « $T = 20\text{ °C} \pm 5$ » avec une humidité d'environ « $H = 50\% \pm 5$ ».

Nous avons remarqué que les éprouvettes se rétractent dans l'air libre, parce que ce phénomène se poursuit dans le temps et ceci pendant des durées d'autant plus longues selon les matières utilisées et leur nature, c'est différent par rapport le ciment.

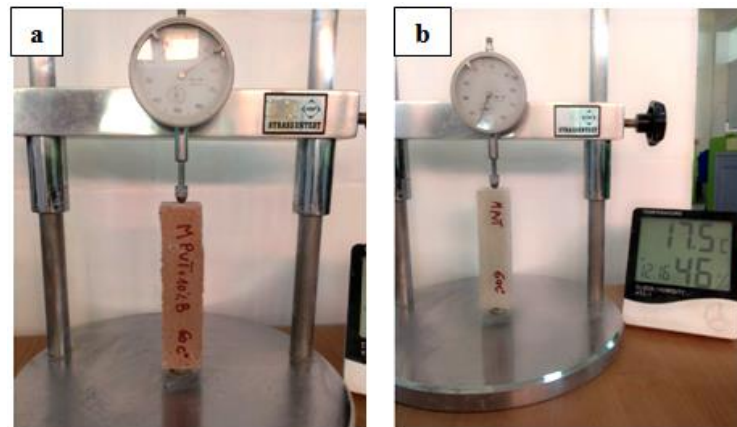


Fig IV.16 : Essai de retrait : a) éprouvette par 10% de brique, b) éprouvette sans brique.

b) L'absorption d'eau

Dans cet essai, on détermine l'absorption par l'immersion totale des éprouvettes de pâtes et de mortiers dans l'eau selon la norme **NF P 18-555**, après 28j de conservation à l'air libre. Premièrement, les poids des éprouvettes sont prélevés et ensuite placés dans des bacs en plastique immergé dans l'eau pendant 24h jusqu'à ce que la masse devienne stable. En plus, une certaine distance entre chaque éprouvette et l'autre est laissée d'environ 2 cm pour que toutes les surfaces entrent en contact avec l'eau (Fig IV.17). Parce que, cet essai c'est le pouvoir d'un matériau d'absorber et de retenir l'eau.

Après avoir saturé les éprouvettes par l'eau, on prit leurs poids, puis on place dans une étuve à 105 °C pendant 24 heures de séchage jusqu'à ce que sa masse devînt constante. Cette étape est importante sur laquelle on doit la considérer, qu'avant chaque pesée, il est nécessaire d'essuyer les éprouvettes avec du papier absorbant de manière à ce qu'elles ne contiennent plus d'eau au niveau de surface.

L'absorption d'eau définit en pourcentage d'après la formule suivante :

$$A = \left(\frac{M2 - M1}{M1} \right) \times 100 [\%] \quad (V)$$

M_1 : la masse de l'éprouvette sèche en (g) ;

M_2 : la masse de l'éprouvette saturée d'eau superficiellement sèche en (g).

c) La porosité accessible à l'eau

Pour la réalisation de l'essai de porosité accessible dans l'eau, on applique la norme **NF P18-459**.

Après 28j de conservation à température ambiante $20\text{ °C} \pm 5$ les pâtes et les mortiers de (40 et 60 °C) sont placées dans le bassin d'eau en plastique pendant 48 heures jusqu'à ce qu'ils soient bien saturés, et absorber l'eau nécessaire qui remplit les espaces entre les grains on l'appelle la masse fixe (M_1), puis ils sont placés dans un récipient relié à une balance et immergé dans l'eau pour le pesage au milieu de l'eau nommée (M_2), et enfin il est placé dans une étuve pour le séchage à 105 °C pendant 72 heures, environ trois jours, jusqu'à ce que la masse obtenue devienne constante pour le spécimen (M_3) comme indiqué dans la figure (IV.17).

Nous avons mesuré la porosité accessible à l'eau sur trois spécimens de chaque mélange et même principe pour l'essai précédé du taux d'absorption.

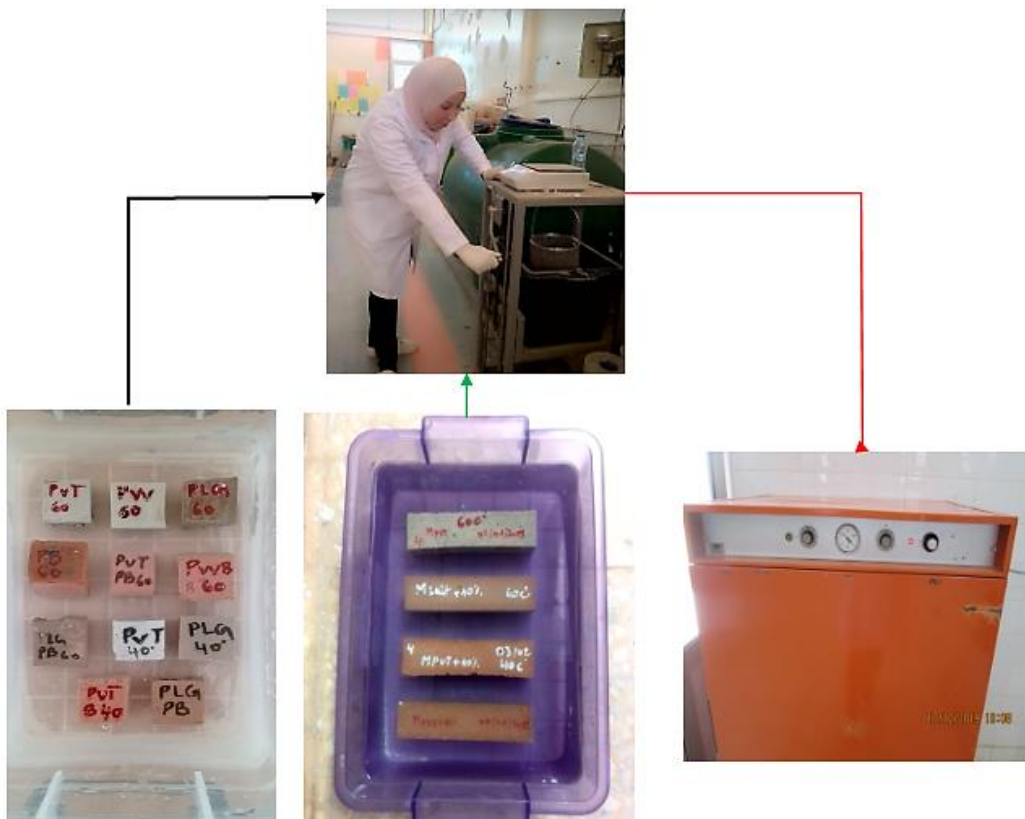


Fig IV.17 : Protocole de l'essai d'absorption et la porosité accessible à l'eau des pâtes et des mortiers de géopolymères.

On calcule la porosité accessible à l'eau par (%) et par la formule suivante :

$$P = \left(\frac{M_1 - M_3}{M_1 - M_2} \right) \times 100 \text{ [%]} \quad (\text{VI})$$

Où :

M_1 c'est la masse saturée par l'eau en (g) ;

M_2 c'est la masse immergée dans l'eau en (g) ;

M_3 c'est la masse séchée par l'étuve à 105 °C en (g).

IV.6.2. Les essais mécaniques :

a) Essai de résistance à la compression sur les pâtes

L'identification de la résistance à la compression des pâtes et des mortiers, ont été exécuté à l'aide d'une presse hydraulique « CONTROLS Pilot » qui se trouve au niveau du laboratoire de développement des géo-matériaux (LDGM) de l'université de M'sila (Fig IV.18), selon la norme NF EN 196-1 [214], en écrasant trois éprouvettes des pâtes en forme cubique de dimensions « 25 mm* 25 mm* 25 mm » de chaque formulation, après l'étuvage à 40 et 60 °C pendant 24H de durcissement.

On teste les éprouvettes avec une vitesse de chargement 0,015 MPa/sec et un départ de force égale 0,05 KN dans 7, 14, 28 et 365j, pour mesurer la résistance mécanique et voir la dureté de chaque mélange, ainsi que le taux de déformation.



Fig IV.18 : La machine de compression et de flexion au niveau du laboratoire (LDGM) université de M'sila.

Les figures (IV.19) et (IV.20) indiquées les pâtes de géopolymères à différentes températures d'étuvage à 40 °C et 60 °C avant l'écrasement et ainsi qu'après pour voir la forme des fissures obtenues dans chaque mélange.



Fig IV.19 : L'essai de compression sur les pâtes de géopolymères à 60 °C.



Fig IV.20 : L'essai de compression sur les pâtes de géopolymères à 40 °C.

b) Essai de la résistance à la flexion sur les mortiers

Dans cette partie, on applique l'essai de la flexion de trois points sur trois spécimens de mortiers « 25 * 25 * 105 mm³ » (Fig IV.21), et on utilise les mêmes conditions de travail comme l'essai de compression, la charge et la vitesse de l'appareil, uniquement pour la distance entre les deux appuis qui est inférieure à 50 mm \approx 5 cm. Aussi, les éprouvettes sont préparés dans le même mode de conservation qui est identifié dans l'étape précédente.

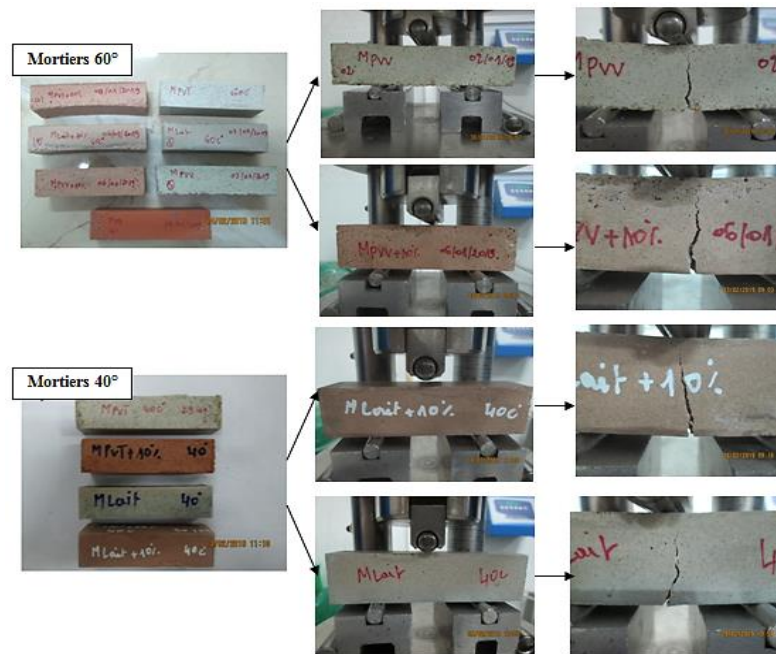


Fig IV.21 : Essai de la flexion sur les mortiers de géopolymères à 40 °C et 60 °C.

IV.6.3. Les essais minéralogiques :

a) Essai de diffraction en rayon X (DRX)

Le rôle de la technologie de **DRX**, est pour déterminer la composition minéralogique et des échantillons dans un intervalle périodique de « 2 thêta », la plage de fonctionnement est de « 10° à 90° ». Cette expérience permet d'identifier l'état cristallin et amorphe du matériau à partir des courbes graphiques qui contient des pics et chaque pic caractérisé par une valeur d'intensité et angle bien défini.

On applique cet essai sur les morceaux de pâtes de 40 et 60 °C qui sont obtenus après l'écrasement mécanique, nous avons préparé des échantillons sous forme des poudres inférieures de 80 μm et le besoin de chaque échantillon c'est d'environ 2g maximum pour faire le test.

La préparation de l'échantillon de **DRX** est la suivante : premièrement, les échantillons étaient extrêmement finement granulés pour obtenir « un rapport signal-bruit adéquat et éviter les fluctuations d'intensité ».

Deuxièmement, la poudre « échantillon moulu » a été répartie dans la porte-échantillon. Ensuite, un verre de microscope a été utilisé pour presser dans la poudre. Après cela, un couteau

Stanley ou une plaque du verre a été utilisé pour enlever le surplus de poudre. Enfin, les échantillons ont montré une surface lisse et plate [8].

L'analyse de **DRX** exécutée par un diffractomètre « Panalytical X'Pert Pro » qui disponible au « département de physique de l'université de M'sila » (Fig IV.22), aussi au niveau « de laboratoire d'analyse en chimie organique, minérale et matériaux de (Belgique) ».

Pour « **la partie II** » qui concerne « l'activation thermique » des éprouvettes à des températures élevées entre 100 °C à 800 °C, ainsi que « **la partie III** » les éprouvettes seront mises dans des milieux agressifs. La technique de diffraction en rayon X a été effectuée de la même manière sur certains échantillons, qui ont donné de bons résultats dans les expériences précédentes pour faire une comparaison avec les résultats obtenus à 40 °C et 60 °C, pendant 24 heures dans « **la partie I** ».



Fig IV.22 : L'appareil de **DRX** type « Panalytical X'Pert Pro » à l'université de M'sila.

b) Essai de fluorescence en rayon X (FRX)

Après avoir terminé les analyses de **DRX** sur les pâtes, qui sont à base « du verre, de laitier et la brique », qui ont permis de déterminer la composition qualitative de chaque mélange après 28j de durcissement. D'autre part, pour voir la composition quantitative en % on s'est basé sur le test de **FRX** « fluorescence en rayon X » c'est un essai équivalent au **DRX** qui permet de déterminer la composition chimique.

On utilise les mêmes étapes de préparation des échantillons comme les poudres de chaque matière première, aussi on exploite avec le même appareil « Rigaku » du type « ZSX Primus IV » qui est disponible dans l'unité de recherche matériaux émergents à université de Sétif » (Fig IV.23).



Fig IV.23 : L'appareil de **FRX** à l'université de Sétif.

IV.6.4. Analyse microstructural :

Cette étape dépend directement de la technique de **MEB** c'est l'essai microélectronique à balayage, pour voir la forme structurale des particules dans tous les échantillons des pâtes soit avec ou sans brique rouge après un mode de conservation ambiant à 28j ($T = 20\text{ °C} \pm 5$). Le test a été réalisé à l'aide d'un instrument « microscope Gemini SEM-500 » à une tension d'accélération de 15 kV (Fig IV.24). Nous avons fait ces essais au niveau « du laboratoire d'analyse en chimie organique, minérale et matériaux de (Belgique) ».

Les échantillons activés par alcalins ont été imprégnés d'époxy et polis avant les essais, pour la caractérisation et l'analyse de la morphologie de surface et de la microstructure des liants [8]. Dans la recherche actuelle, les spécimens examinés par (**MEB**) ont été choisis parmi les petits morceaux de liants fracturés nettoyés prélevés sur les échantillons originaux de 28j à utiliser sous le détecteur d'électrons rétro dispersés. Les spécimens des liants testés ont été recouverts d'or avant l'essai pour améliorer l'imagerie de chaque échantillon par **MEB**.

Donc les analyses microstructurales ont été effectuées pour voir les réactions de géopolymérisation et les structures matricielles des différentes pâtes qui sont étuvées à 40 °C et 60 °C.

Pour « *la troisième partie* » qui parle sur la durabilité des pâtes et des mortiers de géopolymères dans les milieux agressifs on s'est basé aussi sur l'essai de **MEB** pour voir l'effet des attaques extérieures soit par les sels ou par les ions sur la structure intérieure des différentes pâtes qui contiennent 10% de la brique ou sans brique.

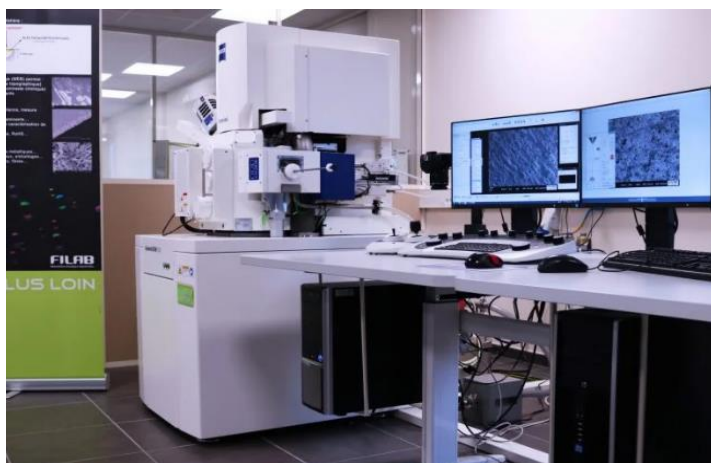


Fig IV.24: L'équipement utilisé pour le MEB de laboratoire d'analyse en chimie organique, minérale et matériaux de (Belgique).

Partie (II) : *Effet de la haute température sur les pâtes et les mortiers de géopolymères*

Cette partie est considérée comme une continuité à la première partie qui parle sur les pâtes et les mortiers préparées avec la technique d'activation alcaline et séchée à 40 °C et 60 °C pendant 24h. Après avoir étudié les résultats obtenus, ont choisi une température appropriée pour effectuer la deuxième partie qui dépend de la température élevée et de son effet, on constate que (T= 60 °C) a donné des bons résultats dans tous les mélanges par rapport à 40 °C.

Après avoir terminé la détermination de la température, les éprouvettes ont été préparés selon les mêmes étapes que « **la partie I** » consistant en verre, laitier (100% - 90%) et brique rouge (100% -10%), respectivement. Puis nous avons proposé un domaine thermique entre « 100 à 800° C », où on mit dans certaines périodes de temps bien précis que 100° C pendant 24h c'est la température de séchage totale dans l'étuve, ensuite (200 °C = 20 min, 400 °C = 40 min, 600 °C = 60 min et 800 °C = 80 min) dans le four. Selon le protocole proposé dans la figure (IV.25).

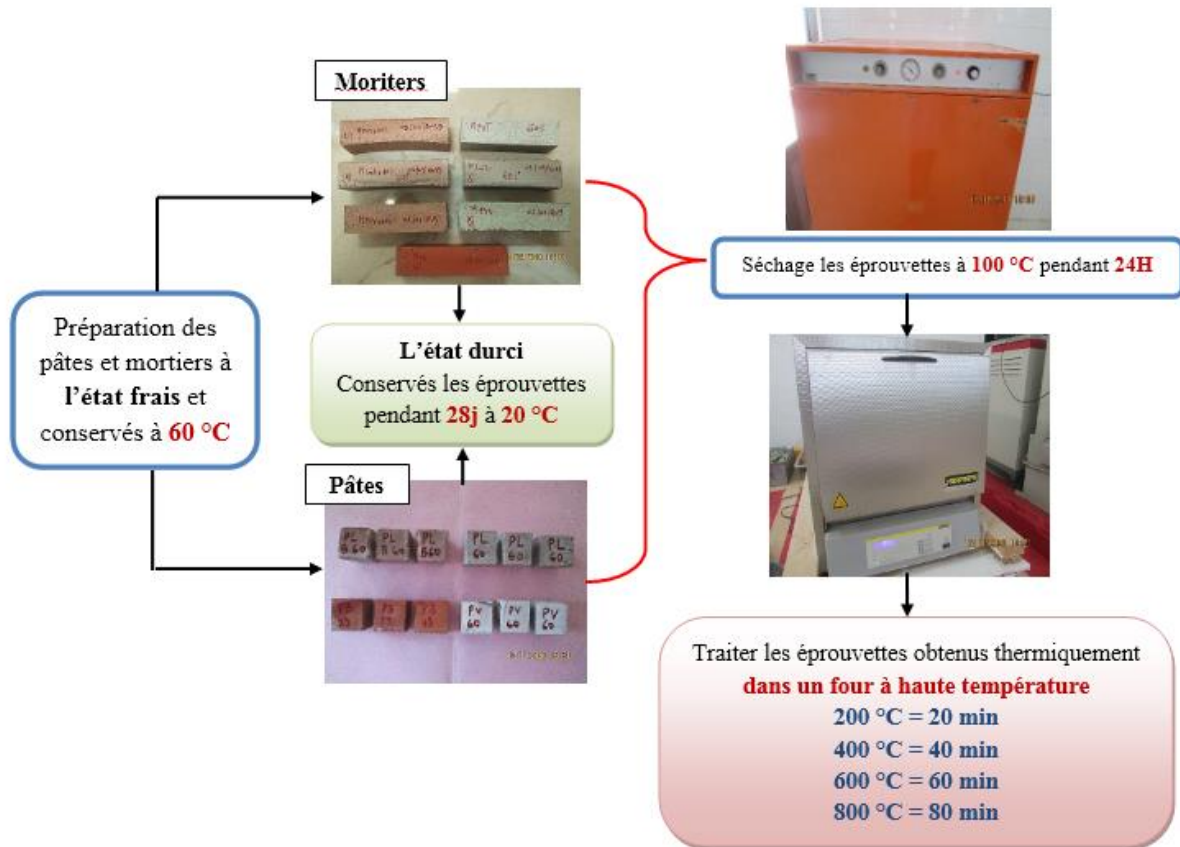


Fig IV. 25 : Le protocole de deuxième partie (II) pour l'utilisation de la haute température sur les pâtes et les mortiers.

Ce four est du type « *Nabertherm* » sa plage de la température est de « 30 à 3000 °C » en chauffage et fonctionne en un temps-record à chaque température sélectionnée, qui est disponible dans notre laboratoire de recherche « *développement des géomatériaux (université de M'sila)* » (Fig IV.26).



Fig IV.26 : a) le four à haute température, b) et c) les éprouvettes de pâtes et de mortiers dans le four pour le traitement thermique.

Aussi, pour le comportement mécanique et physique de chaque éprouvette obtenu on utilise les mêmes étapes de « la partie I » pour les pâtes (Fig IV.27) et les mortiers (Fig IV.28).



Fig IV.27: Les pâtes de géopolymères après le positionnement à la haute température.

On élabore dans chaque mélange trois éprouvettes pour chaque essai soient les essais de comportement physique ou mécanique, pour étudier l'effet de la variation de la température sur la structure qu'on basée sur l'ATG-ATD et la minéralogie par la diffraction de rayon X.

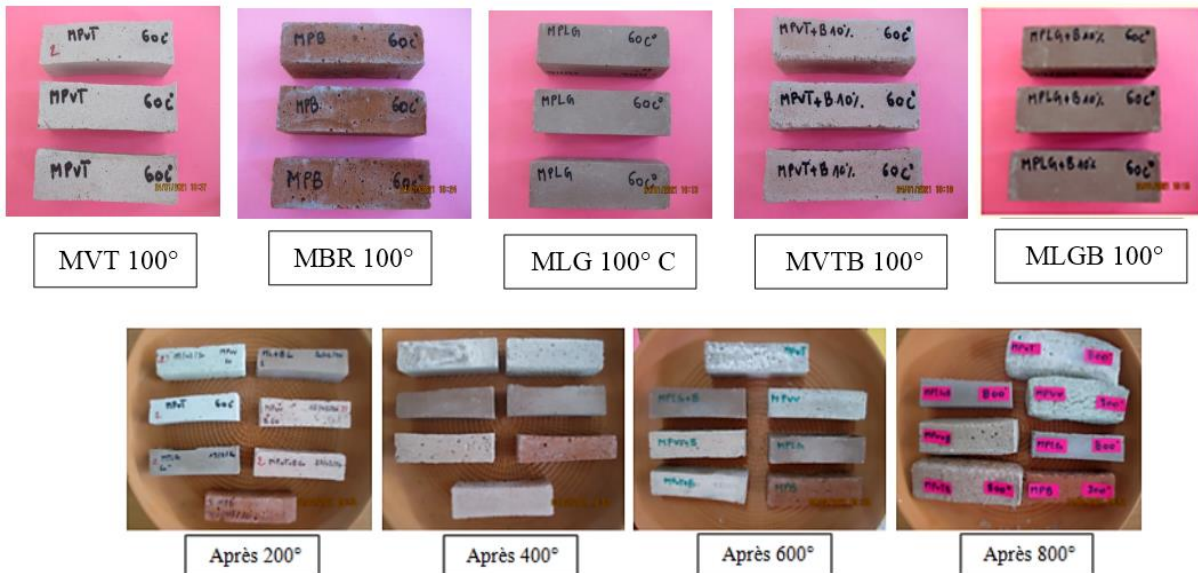


Fig IV.28 : Les mortiers de géopolymères après le positionnement à la haute température.

IV.6.5. Analyse thermique :

Pour étudier l'analyse thermique, nous avons besoin d'une manière principale le test de **ATG-ATD** c'est une abréviation d'un mot scientifique « analyse thermique gravimétrique et thermique différentielle ». On fait ces essais sur les échantillons des pâtes de géopolymères qui sont basés sur le verre (T), le laitier (G) et la brique (R). On utilise une machine du type TGA-51 (SHIMADZU) « Thermogravimetric Analyzer », elle existe dans « l'unité de recherche sur les matériaux émergents à l'université de Sétif » (Fig IV.29).

Sedira et al, ils disent que toutes les expériences **ATG-ATD** ont été réalisées à des températures comprises entre « 25 °C et 1000 °C » avec un taux de chauffage de 10 °C/min dans une atmosphère d'hélium [8]. Donc on va prendre le même principe pour nôtres échantillons et la température varie entre « 25 °C à 800 °C ».

Les échantillons testés été composés d'environ 5 à 8 mg de quantité en poudre prélevé sur les restes des échantillons écrasés à partir les tests mécaniques. Puis le broyage, la poudre de tester a été tamisée sous 80 µm. Après avoir terminé les essais, les échantillons ont été placés dans un creuset en platine et chauffé à une température élevée de 800 °C.

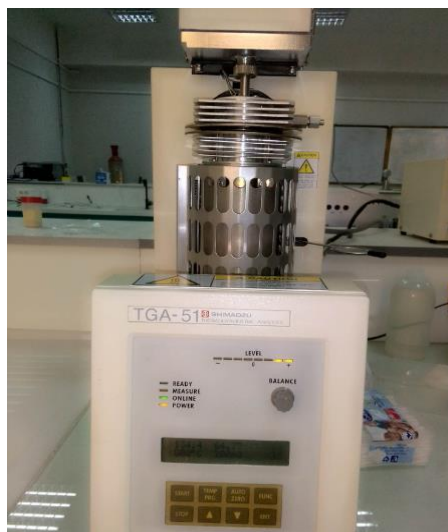


Fig IV.29 : L'appareil ATG-ATD qui disponible dans l'unité de recherche de Sétif.

Partie (III) : Durabilité des pâtes et des mortiers de géopolymères

Cette étape fait partie de l'étape précédente « **partie I** », que les mêmes mélanges recueillis à 60 °C pendant 24h ont été exploités. Afin de les poser dans différents milieux agressifs pour étudier les effets externes sur la microstructure de chaque mélange.

Deux types de solutions ont été sélectionnés ; la première c'est l'eau de gâchage pour faire l'essai d'efflorescence sur chaque éprouvette individuellement, la deuxième c'est le sulfate de sodium (Na_2SO_4) pour mettre tous les éprouvettes dans cette solution puis mesurer le pH mètre. Ensuite, leurs propriétés sont déterminées à partir d'essai mécanique et physique « *la résistance à la compression, la densité* », ainsi que minéralogique et microstructural par **DRX** et **MEB**.

IV.6.6. Les essais de durabilité :**a) Essai d'efflorescence**

Cet essai généralement est un dépôt cristallin, caractérisé par une couleur blanche, elle se visible plus souvent après des périodes de temps humide [215].

Dans notre cas, on applique cette technique à toutes les éprouvettes des pâtes et des mortiers préparés à 60 °C pendant 24h. Ils sont placés dans une boîte en plastique après 28 jours qui est divisée en petites boîtes avec des dimensions d'environ « a= 5 cm, b= 5 cm et h= 4 cm » contenant 40 ml de l'eau de gâchage (Fig IV.30), seulement pour être partiellement immergé et conservé dans une chambre humide avec une humidité entre 50% et 60%, une température ambiante à 25 °C maximum jusqu'à l'évaporation totale de la quantité d'eau.

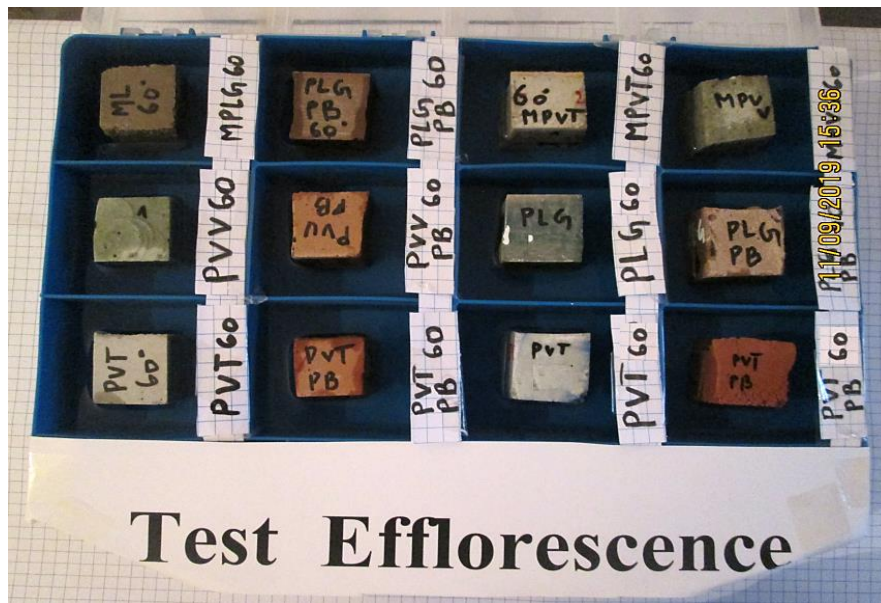


Fig IV.30 : Essai d'efflorescence sur les pâtes et les mortiers de géopolymères après 28j.

b) La solution sulfate du sodium « Na_2SO_4 »

Ont choisi la solution sulfate du sodium (Na_2SO_4) comme un milieu agressif pour toutes les éprouvettes des pâtes et des mortiers de géopolymères après l'étuvage à $60\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24h, après 28 jours de conservation dans à l'air libre ($T = 20\text{ }^\circ\text{C} \pm 5$).

D'abord, on prépare une solution contenant 5% de sulfate de sodium se forme des grains des sels, caractérisée par un pH compris entre 5,2 et 8, selon la température du milieu de conservation ou de préparation.

La (Fig IV.31) montre les éprouvettes préparées des pâtes et des mortiers qui sont posés dans cette solution pendant 1 mois, en laissant une distance d'environ 2 cm entre chaque éprouvette et l'autre.

Après la durée de sa conservation dans ce milieu, il est extrait et laissé sécher dans une température ambiante pendant 24 heures, puis on applique des essais de différents comportements (mécanique, physique, **MEB**...etc).



Fig IV.31 : Les éprouvettes des pâtes et des mortiers immergés totalement dans la solution sulfate du sodium (Na_2SO_4).

c) PH mètre

Ce test est généralement utilisé pour déterminer le pH de la solution, et on applique sur les matériaux sélectionnés en forme de poudres « *verre, laitier et brique* » et aux mélanges obtenus. Aussi, les activateurs chimiques (Na_2SiO_3 et NaOH) qui sont utilisés dans la formulation des mélanges toujours basiques, ils caractérisaient par un pH élevé surtout le silicate de sodium (Na_2SiO_3) entre 12 à 14.

La (Fig IV.32) montre la mesure du pH en deux étapes par un équipement de type (NANNA HI 4221), la première mesure sur la poudre des matières premières et les mélanges des pâtes et des mortiers où nous avons préparé 10 g de chaque échantillon, elle est versée dans un bécher qui contient 200 ml d'eau distillée. Elle est mélangée pendant 3 minutes et laissée pendant une minute, puis on prend la mesure avec un pH mètre.

La deuxième mesure sur le milieu qui contient une solution chimique (Na_2SO_4) dans lequel les spécimens ont été immergés pendant un mois, le pH est mesuré quotidiennement toutes les 24 heures jusqu'à la fin de la période nécessaire.



Fig IV.32 : Technique de mesure le PH mètre sur les poudres en l'eau distillées et sur les éprouvettes au milieu agressif du sulfate de sodium (Na_2SO_4).

IV.7. CONCLUSION

Les points suivants qui ont été abordés dans ce chapitre :

- Les caractéristiques principales de chaque matière première sélectionnée (verre transparent, laitier granulé et brique rouge) pour l'utilisation, puis les activateurs chimiques choisis (NaOH et Na_2SiO_3) ;
- La technique utilisée et les étapes fondamentales pour élaborer des pâtes et des mortiers de géopolymères dans des conditions thermiques différentes ;
- Le travail a été divisé en trois parties principales pour étudier le comportement des matériaux sélectionnés en général, « *partie I sur les comportements mécaniques, physiques, minéralogiques et microstructuraux* », « *partie II sur le comportement thermique* », « *partie III sur les milieux agressifs pour voir la durabilité* », donc les essais utilisés ont été mentionné dans chaque étape.

Alors, on utilise tous les procédures pour voir l'évaluation de la technique d'activation avec les résidus minéraux puis connaître les réactions de polymérisation et alcalinité dans les différentes conditions de conservation.

Chapitre V

Résultats Et Discussions

L'objectif de ce chapitre est de discuter les résultats les plus importants obtenus dans les trois parties (**I, II et III**), qui ont été identifiés dans le chapitre précédent. Après la confection des pâtes et mortiers selon les méthodes d'activation, nous avons fait des essais expérimentaux pour étudier les différents comportements (*physique, mécanique...*) plus, les tests minéralogiques, microstructurales (*DRX, FRX, MEB...*) pour suivi la qualité des liants obtenus aux milieux thermiques et agressifs, et pour contrôler la durabilité des matériaux obtenus.

Le contenu du chapitre :

V.	INTRODUCTION.....	112
V.1.	L'ETAT FRAIS DES PATES GEOPOLYMERES.....	112
V.2.	L'ETAT DURCI DES PATES ET DES MORTIERS DE GEOPOLYMERES.....	116
V.3.	COMPORTEMENT MINERALOGIQUE ET MICROSTRUCTURALE DES PATES DE GEOPOLYMERES.....	143
V.4.	COMPORTEMENT MECANIQUE DES PATES ET DES MORTIERS GEOPOLYMERES A LA HAUTE TEMPERATURE.....	159
V.5.	COMPORTEMENT PHYSIQUE DES PATES ET MORTIERS DE GEOPOLYMERES A LA HAUTE TEMPERATURE.....	165
V.6.	COMPORTEMENT MINERALOGIQUES DES PATES DE GEOPOLYMERES A LA HAUTE TEMPERATURE.....	172
V.7.	COMPORTEMENT MECANIQUE DES PATES ET MORTIERS DE GEOPOLYMERES AUX MILIEUX AGRESSIFS.....	180
V.8.	COMPORTEMENT PHYSIQUE DES PATES ET MORTIERS DE GEOPOLYMERES AUX MILIEUX AGRESSIFS.....	185
V.9.	COMPORTEMENT MINERALOGIQUE ET MICROSTRUCTURALE DES PATES DE GEOPOLYMERES AUX MILIEUX AGRESSIFS.....	192

Partie I

Les résultats obtenus après l'activation chimique et l'étuvage à (40 et 60 °C) pendant 24h sur les pâtes et les mortiers de géopolymères

V. INTRODUCTION

En général, après les tests de caractérisation sur « *les matières premières* » effectués dans le chapitre précédent, et afin d'identifier des différents comportements « *des pâtes et des mortiers* » et les résultats obtenus sont à partir les expériences citées ci-dessous :

- ✓ Les caractéristiques physiques et mécaniques (densité, retrait, l'absorption, porosité et résistance...);
- ✓ Les caractéristiques chimiques et minéralogiques ;
- ✓ Le comportement thermique à haute température entre (100 à 800 °C) ;
- ✓ La durabilité dans des différents milieux agressifs (l'eau de gâchage, la solution chimique du sulfate de sodium Na_2SO_4) ;

On tient à les discuter avec les courbes établis par (**DRX et ATG-ATD**), les images présentées par le **MEB** et les essais de **FRX** qui seront présentés par des tableaux.

Enfin, dans ce chapitre notre recherche tient à obtenir des résultats précis à travers les différents mode d'essai (**DRX, FRX, ATG-ATD et MEB**).

V.1. L'ETAT FRAIS DES PATES DE GEOPOLYMERES

V.1.1. Temps de prise des pâtes (PV / PVB) à 40 °C et 60 °C :

On fait placer des pâtes dans le moule tronconique puis introduit dans l'étuve à 40 °C et 60 °C pendant 24h pour faire l'activation alcaline et voir le phénomène de prise. La (Fig V.1) présente la variation des temps de prise des différents pâtes géopolymères avec le remplacement de 10% du verre transparent (**VT**) par la brique rouge (**BR**) à 40 et 60 °C.

Généralement, les géopolymères à base des résidus minéraux de faible teneur en calcium sont caractérisés par un temps de prise élevé, qui peut être réduit de façon significative si en utilisant le traitement thermique, c'est ce qui a été observé pour la pâte du verre (PV) lorsqu'il est étuvé dans la température 60 °C il a donné 183 minutes comme temps de la prise entre le début et la fin qui montre au (Fig V.1) de sorte qu'il a fallu environ 305 minutes dans $T= 40$ °C. Parce qu'ils prennent également une grande quantité de solution alcalin qui les rend plus visqueux par rapport à d'autres liants. C'est-à-dire que cette température d'activation et séchage joue un rôle majeur dans l'augmentation ou la diminution du temps de prise. Dans ce cas la pâte à base du verre (PV), la température 40 °C augmente le temps de prise de la façon plus grande par rapport 60 °C d'environ 44%, mais l'ajout de 10% de brique rouge à (PVB) réduit le début

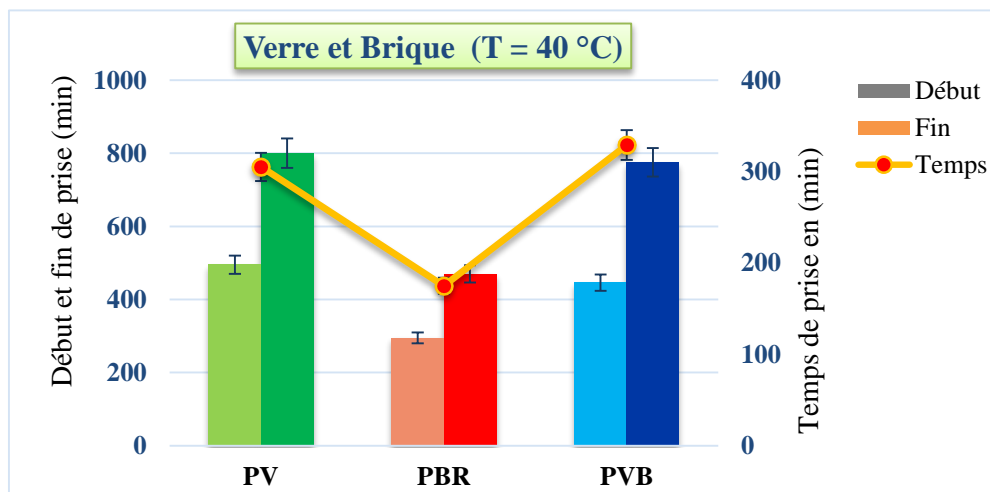
de prise de façon claire d'environ 3% par rapport au PV à 40 °C et augmente aussi le temps de prise d'environ 41% par rapport à 60 °C.

Aussi, l'introduction de 10% de **BR** et leur compensation en verre a contribué à réduire le temps de début de prise relativement dans le mélange PVB d'environ 10% à 40 °C. Au cours de l'hydratation dans la première étape, on remarque que la fin du temps de solidification, il y a eu une augmentation significative du temps de prise d'environ 42% dans le PVB par rapport PV à 40 °C.

Cela est directement dû à la composition minéralogique du verre et de la brique rouge. Qui sont riche en quartz qui basé sur la silice (SiO_2), étant l'élément principal, cela augmente sa maniabilité pour le temps d'écoulement.

Ses travaux antérieurs expliquent cette diminution du temps de prise en charge par les liants à pâtes activées pour la plupart par des alcalis à haute teneur en calcium a des caractéristiques de prise en charge rapide en raison du processus accéléré d'hydratation à base de calcium [216].

En outre, le choix du matériau en verre comme élément essentiel pour étudier son temps de prise est considéré comme un défi, car il est classé parmi les matériaux qui contiennent un pourcentage élevé de silice « SiO_2 », et nécessite donc assez le temps du processus de durcissement en raison de sa grande absorption d'eau.



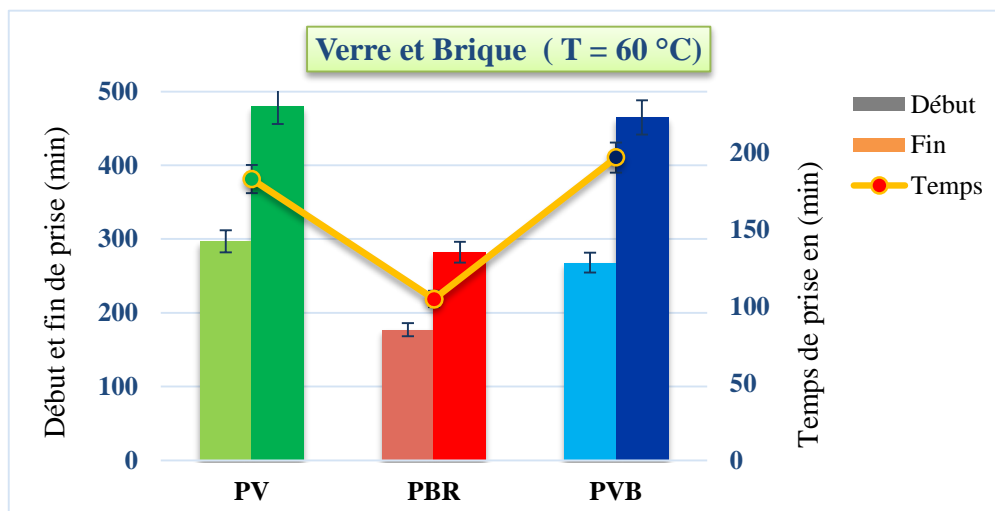


Fig V.1 : Le temps de prise des pâtes PV et PVB dans l'étuve à (40 °C et 60 °C).

Par conséquent, l'activation thermique à 60 °C a été utilisée conjointement avec l'activation alcaline afin d'accélérer le processus d'interaction entre les molécules.

Cette température a été choisie comme température idéale qui aide les liants résultants à maintenir leurs propriétés mécaniques et physiques plus tard, sans aucune perte de la quantité de solutions activées présentes dans le mélange. Selon les résultats précédents, ils ont utilisé différentes conditions de durcissement de 60 °C, 65 °C, 80 °C à 90 °C en présence de résidus en brique comme addition ou matériau principal pour le liant géopolymère formé [96, 217]. Ils ont conclu que la meilleure température est de 60 °C, mais cela dépend du type, de la nature et la morphologie des matériaux utilisés.

Par conséquent, l'activation thermique a été utilisée dans notre étude sur la pâte du verre (PV), et tous les autres mélanges avec **BR** où on mesure son temps de prise à chaque heure à partir du moment où il a été versé dans un moule et enveloppé pour être placé dans une étuve avec une température constante de 60 °C.

Après la comparaison entre tous les pâtes géopolymères (PV, PBR et PVB) qui contiennent du verre transparent, ont mené à conclure que la grande surface spécifique de la brique 3036 cm²/g affecte grandement le temps de prise.

De plus, les briques rouges, l'activateur alcalin et la concentration d'activateur affectent grandement le temps prise. La corrélation entre ces facteurs et le temps de mise en place nécessite une évaluation plus approfondie pour obtenir un aperçu complet des études de recherche antérieures [218].

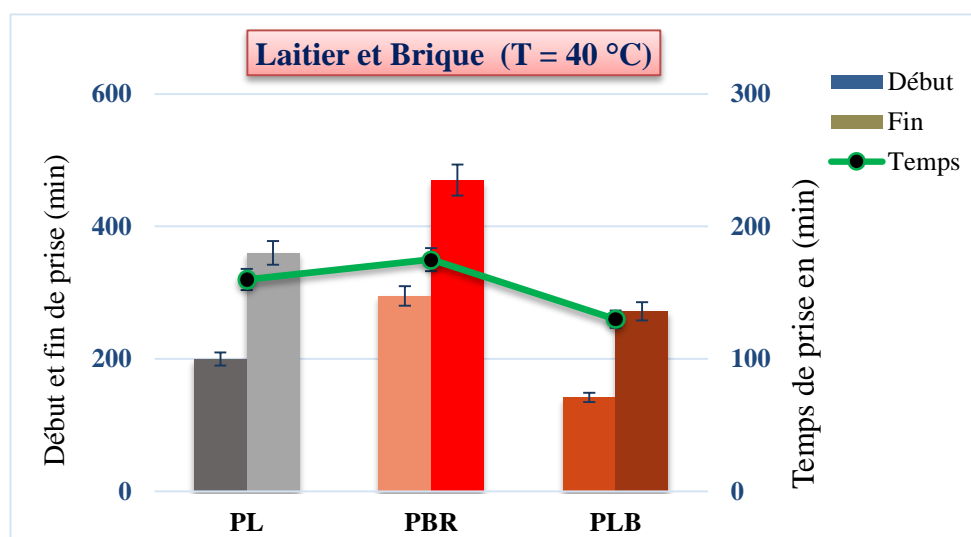
V.1.2. Temps de prise des pâtes (PL / PLB) à 40 °C et 60 °C :

La (Fig V.2) indique le temps de début et fin de prise des pâtes à base de laitier avec 10% de brique rouge séchés à 40 °C et 60 °C.

Pour les pâtes à base de laitier et brique (PL et PLB) ils ont donné le moins de temps de début de prise à 60 °C par rapport 40 °C d'environ 37% et 42%, respectivement ; c'est à dire un temps de prise plus élevé d'environ 160 et 130 minutes dans le cas $T = 40\text{ °C}$ et plus bas d'environ 96 et 78 minutes dans le cas $T = 60\text{ °C}$, respectivement.

La figure (Fig V.2) montre que l'utilisation de 10% de la brique rouge avec le laitier dans la pâte (PLB) va réduire le temps de prise entre le début et fin jusqu'à 48% par rapport la pâte témoin (PL).

Aussi à 60 °C, on constate que la pâte (PLB) donnait la durée de début de prise la plus courte d'environ 85 minutes par rapport aux pâtes géopolymères précédentes, ce qui est dû à sa grande surface spécifique de laitier allant jusqu'à 3160 cm^2/g . De plus, le laitier de haut fourneau, l'activateur alcalin et la concentration de l'activateur influent considérablement sur le temps de prise. La corrélation entre ces facteurs et le temps de mise en place nécessite une évaluation plus poussée pour obtenir un aperçu complet des études précédentes [218].



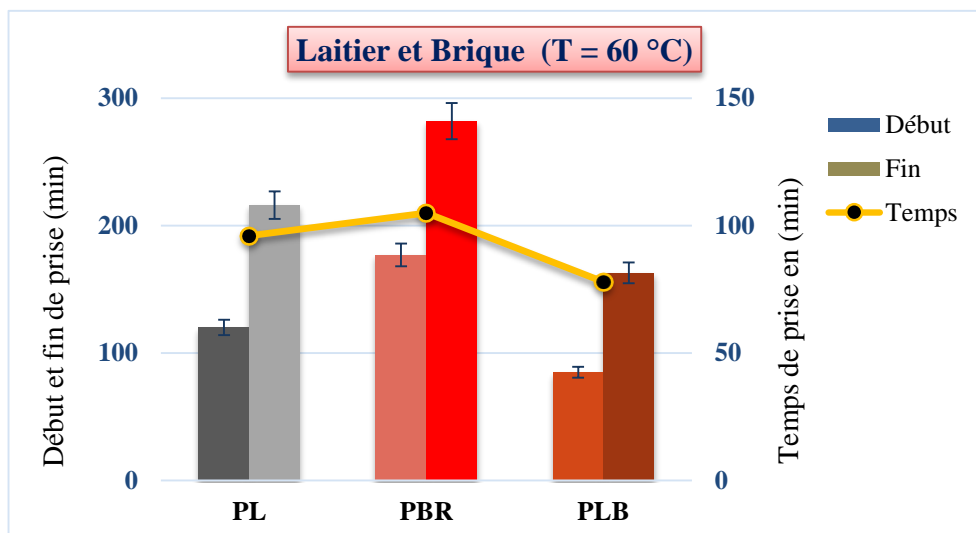


Fig V.2 : Le temps de prise des pâtes de PL et PLB dans l'étuve à (40 °C et 60 °C).

V.2. L'ETAT DURCI DES PATES ET DES MORTIERS DE GEOPOLYMERES

V.2.1. Le comportement physique des pâtes et mortiers étuvés à 40 °C et 60 °C :

V.2.1.1. La densité volumique des pâtes (PV / PVB) à 40 et 60 °C

La (Fig V.3) montre la variation de la densité dans 7, 14, 28 et 365j des pâtes géopolymères à base du verre plus la brique rouge étuvés à 40 °C et 60 °C.

La pâte PBR garde la plus faible densité à la température de 40 °C et 60 °C par rapport aux autres pâtes, est de valeur $1,3 \text{ g/cm}^3$ à 7 jours.

Les pâtes PV ont présenté une densité réduite à 7journs d'environ 4%, après le séchage à 40 °C par rapport à 60 °C.

Les pâtes PVB qui contiennent de la brique indiquent une diminution de densité d'environ 8% par rapport aux éprouvettes qui sont étuvés à 60 °C.

Dans les autres cas, on constate une diminution constante à 14, 28 et 365j de tous les éprouvettes que ce soit à 40 °C ou 60 °C, cela est dû à la nature des substances utilisées.

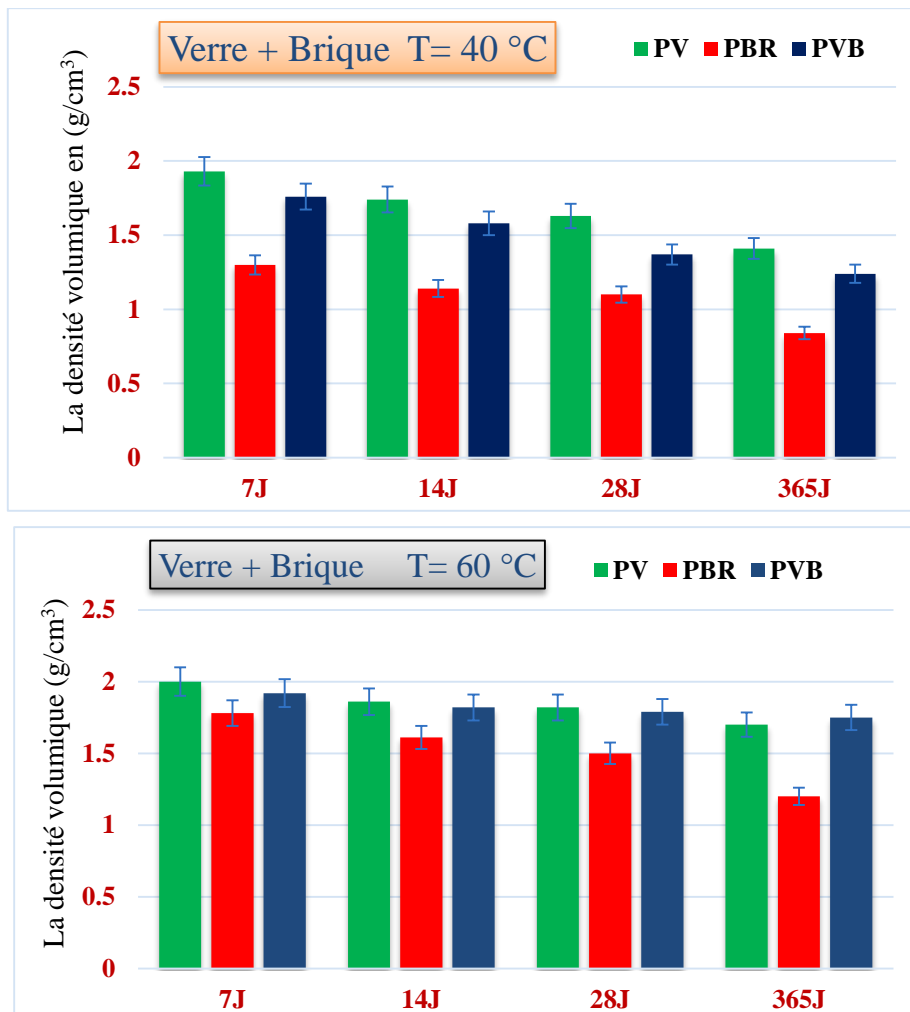


Fig V.3 : La densité volumique des pâtes PV et PVB après l'étuve à 40 °C et 60 °C.

V.2.1.2. La densité volumique des pâtes PL et PLB à 40 °C et 60 °C

La (Fig V.4) présente la densité volumique de laitier avec la brique mesurée à court terme (7, 14 et 28j), à long terme (365j) à 40 °C et 60 °C.

Les pâtes PL sans brique ont présente une densité réduite à 7jours d'environ 8%, après l'exposition à 40 °C par rapport à 60 °C. Aussi, les pâtes PLB qui contiennent de la brique indiquent une diminution de densité d'environ 2% par rapport aux éprouvettes qui sont étuvés à 60 °C.

La même observation pour le laitier lorsqu'on remplace 10% par la brique dans la pâte (PLB) la densité va réduire directement d'environ 10% et à 14% en 7, 28j, respectivement, et de façon légère maximum 4% à long terme par rapport à la pâte (PL) à 60 °C.

En outre, tous les éprouvettes des pâtes ont donné des valeurs de densité volumique proches au valeur de densité initiale de la matière première avant l'activation alcaline.

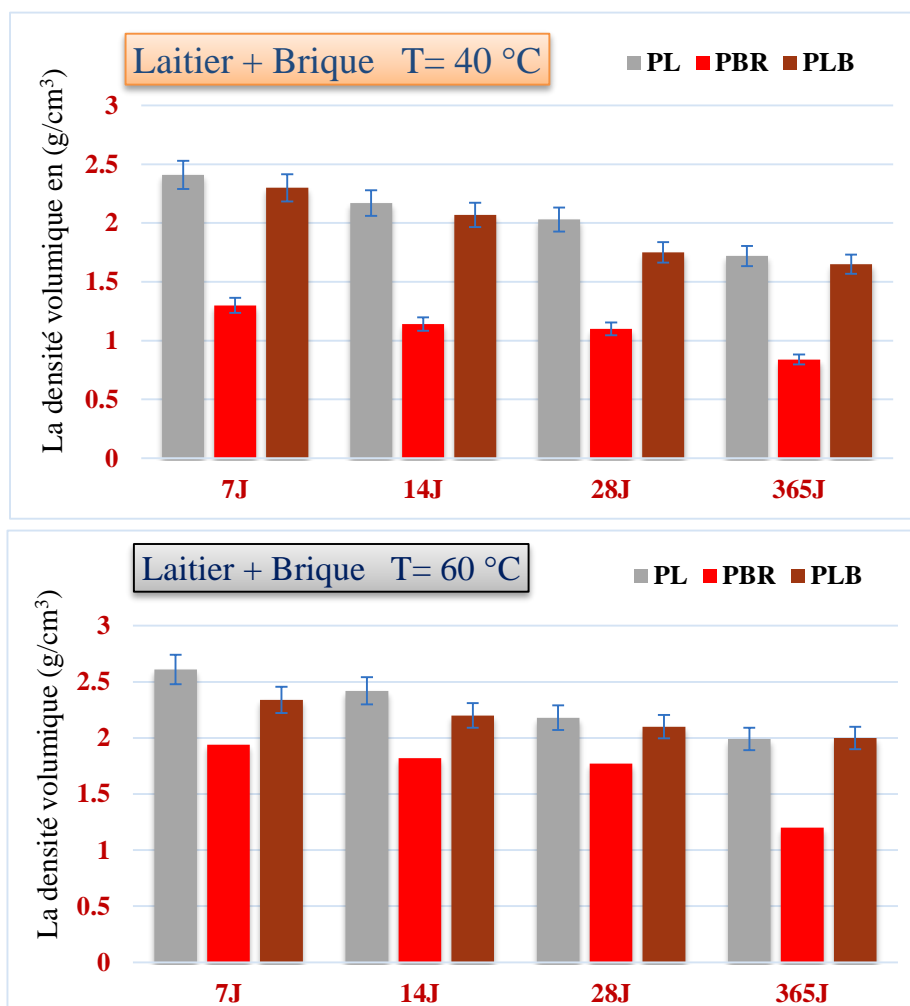


Fig V.4 : La densité volumique des pâtes PL et PLB après l'étuve à 40 °C et 60 °C.

V.2.1.3. La densité volumique des mortiers (MV / MVB) à 40 °C et 60 °C

La figure (V.5) présente les résultats obtenus de la densité volumique à (7, 14, 28 et 365j) des mortiers géopolymères à base du verre et de la brique après un mode de conservation à 40 et 60 °C pendant 24 heures.

Les mortiers géopolymères (MV et MBR) ont présenté une réduction maximale de la densité volumique atteignant 10% et 11% respectivement entre 28 et 365j à 40 °C. Mais lorsqu'on utilise la brique de pourcentage de 10% dans la formulation de mortier MVB on observe une augmentation à long terme (365j) de densité volumique d'environ 6%, cela est dû au respect des conditions thermiques proposés dans notre étude qui est 40 °C, on remarque que

l'activation chimique n'est pas été effectuée vu l'aspect constant extérieur des éprouvettes, ce qui mène à déduire que cette température est insuffisante pour effectuer les réactions chimiques internes entre les particules et ne fait que sécher et qu'absorber l'humidité externe.

Aussi, le mortier MV a donné la plus forte densité d'environ $2,3 \text{ g/cm}^3$ par contre le mortier MBR ont donné la densité de valeur 2 g/cm^3 , à l'âge de 7j à 60 °C .

Une légère réduction de la densité volumique d'environ 4% jusqu'à 13% maximum des mortiers géopolymères de MV sans brique en termes à 14, 28 et 365j due en raison de l'évaporation de la quantité d'eau présente au niveau de la structure et des conditions de stockage à 60 °C .

Après compensation de 10% de matière première (le verre) avec des briques rouges (**BR**), cela a contribué à réduire la densité volumique légèrement et régulièrement dans le mortier géopolymère (MVB) d'environ 8% à l'âge de 365j à 60 °C .

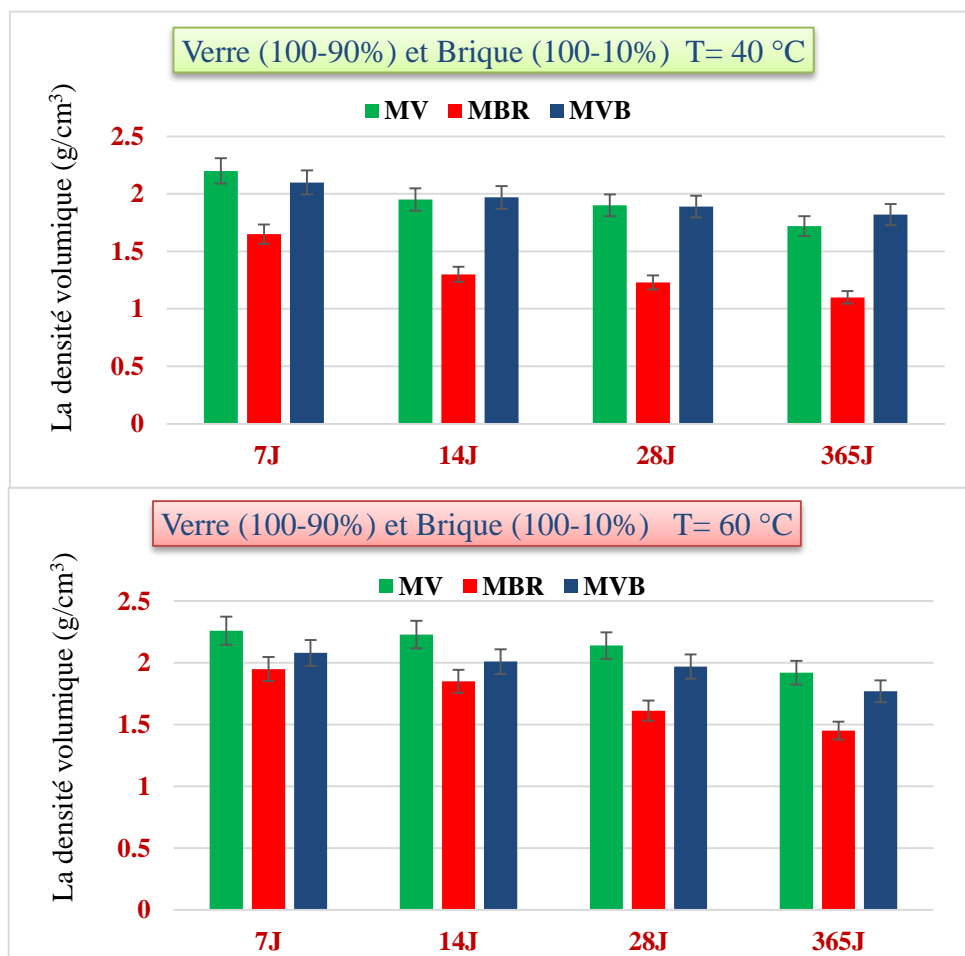


Fig V.5 : La densité volumique des mortiers MV et MVB étuvés à 40 °C et 60 °C .

V.2.1.4. La densité volumique des mortiers (ML / MLB) à 40 °C et 60 °C

La (Fig V.6) ci-dessous présente la densité volumique des mortiers géopolymères de composition de laitier mixés avec 10% de la brique (**BR**) étuvés à 40 °C et 60 °C pendant 24h.

La variation de température (40 ou 60 °C) n'a aucun effet sur le comportement physique des mortiers étudiés ML et MLB. Par contre pour le mortier à base de 100% brique rouge (MBR) indique une diminution notable de la densité volumique entre 40° C et 60° C d'environ 15% au jeune âge (7j) et 24% à long terme (365j).

Les températures de séchage proposées (40 °C et 60 °C) dans notre étude du mélange de mortier (MBR) ont un impact remarquable sur est la variation de densité vu la différence importante aux différents âges (7, 14, 28 et 365j).

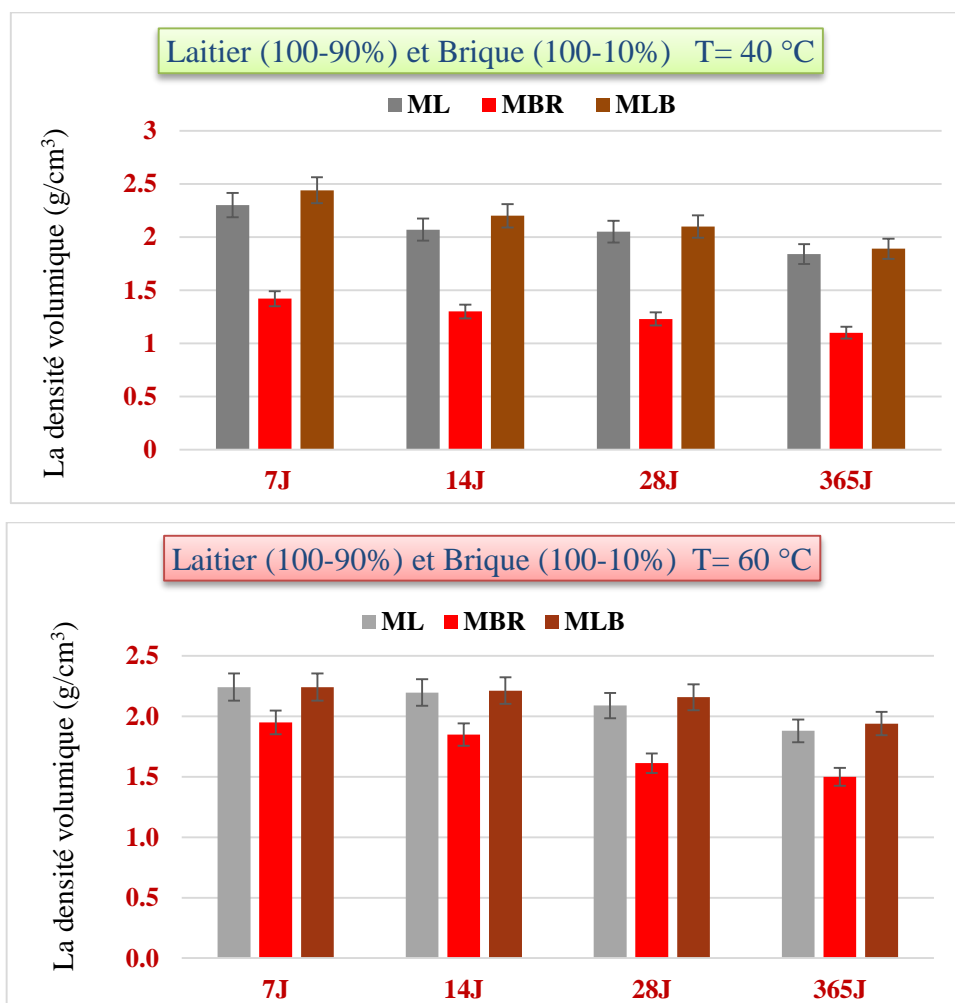


Fig V.6 : La densité volumique des mortiers ML et MLB après l'étuvage à 40 °C et 60 °C.

Nous avons remarqué que les mortiers géopolymères (MLB) qui contiennent 90% de laitier granulé et 10% de la brique rouge et (ML) de composition (100% laitier), ont donné des densités volumiques convergentes aux courts termes (7, 14 et 28j), par conséquent une rétention significative remarqué des masses, mais à long terme à l'âge de 365j il y a eu une augmentation légère d'environ 3% par rapport au mortier (ML) à 60 °C.

Les deux mélanges de mortiers ML et MLB ont présenté une réduction équivalente d'environ 10% de la densité volumique à l'âge de 28 et 365 jours, ceci confirme que le laitier granulé affecte le processus d'activation alcaline et thermique par (T= 60 °C) des éprouvettes à long terme.

V.2.1.5. Le retrait à l'air libre des mortiers (MV / MVB) à 40 °C et 60 °C

Le comportement au retrait du matériau est un facteur crucial dans la conception des nouveaux mélanges, car le retrait peut induire des contraintes internes ou externes qui conduisent à des fissures ou à des microfissures importantes, selon la gravité [218].

La (Fig V. 7) présente les résultats obtenus de retrait à l'air libre pendant 7, 28 et 365 jours après une conservation à 40 °C et 60 °C réalisés sur des mortiers géopolymères du verre avec la brique (MV, MVB, MBR).

Le mortier MVB à base du verre (90%) et brique (10%) il montre une faible valeur de retrait égale 0,4 mm à l'âge de 7j par contre, le mortier témoin de (MV) donne la valeur de retrait 0,5 mm qui se traduit par une légère différence de valeurs de retrait est de 13% du volume. Tandis que la valeur de retrait reste constante pour les éprouvettes de mélanges MV et MVB est de valeur 0,5 mm à l'âge 28 jours à 40 °C.

D'autre part, le mélange de mortier qui contient 10% de brique (MVB) le taux de retrait a augmenté d'une façon proportionnellement à court et à long terme d'environ 0,1 mm, en ce qui concerne l'autre mortier témoin (MV) qui ne contient pas la brique, ont présenté un fort accroissement de retrait à long terme (365j) d'environ 42%, par rapport à la valeur obtenu de retrait à court terme (28j) à 40 °C.

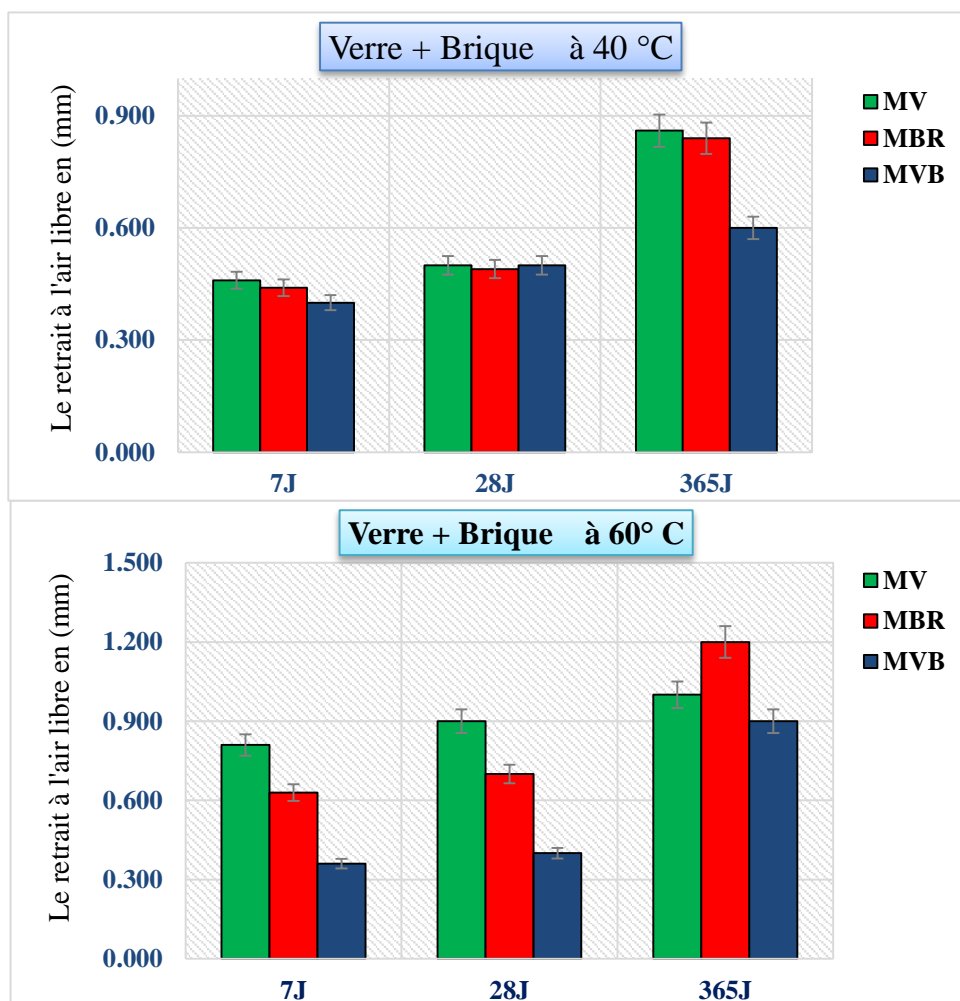


Fig V.7: Le retrait à l'air libre des mortiers de MV et MVB étuvés à 40 °C et 60 °C.

Après 7 jours, on enregistre une valeur de retrait sur les mortiers géopolymères à base de verre (MV) d'environ 0,8 mm, la brique (MBR) est de 0,6 mm, respectivement à 60 °C.

Après le remplacement de 10% du verre par 10% de la brique dans la formulation des mortiers « MVB » on remarque une diminution de volume notable jusqu'à 51% entre « MV et MVB ». C'est dû à l'équivalent de composition chimique du verre qui contient un taux moyenne de chaux (CaO) d'environ 10% par rapport à la poudre de la brique rouge qui est égale 11% d'après la composition chimique figurant au (chapitre IV) dans le (Tab IV.2).

En ce qui concerne l'âge de 28j, ont obtenu les mêmes effets, lorsqu'on compare les valeurs de retrait entre « MV et MVB » on remarque qu'il y a une réduction de volume d'environ 56% à 60 °C.

Mais, lorsqu'on compare chaque éprouvette du mortier individuellement, on observe une augmentation de retrait à l'âge de 7 et 28 jours d'environ 10% pour le MV et MVB à 60 °C.

Quand il s'agit d'un mortier à base de ciment ordinaire la valeur de retrait est comprise entre 0,45 à 0,75 mm [219]. Dans notre recherche les résultats de retrait des mortiers géopolymères (MBR, MVB) ont présenté les valeurs comprises entre (0,4 à 0,7 mm) à l'âge de 28j comme l'indique la référence [219]. Enfin on déduit que les compositions des mortiers étudiés peuvent alternative au ciment Portland.

A long terme à l'âge de 28 et 365j, on remarque que le taux de retrait de l'éprouvette MV n'a pas progressé de manière significative et cela de valeur 1 mm aux âges déjà cités. Par contre les mortiers MBR, il y a une contraction significative et évidente entre les deux âges précédents atteignant d'environ 42 % à 60 °C.

Parmi tous les éprouvettes, le mortier MBR qui contient 100% brique a donné la plus grande valeur de retrait atteignant 1,2 mm à 365j, cette augmentation de retrait est due à la température utilisée dans l'activation et son taux de finesse, ainsi que l'effet des solutions chimiques sur les interactions minéralogiques. Les mortiers MV, il a été noté une diminution du volume d'un certain taux qui ne dépassant pas 10% à long terme (365j) à 60 °C.

La figure (V.7) présente le retrait à l'air libre des mortiers géopolymères à 60 °C, qui contiennent le laitier variant entre (100-90%) et 10% de la brique rouge dans le mélange ML et MLB dans différentes âges (7, 28 et 365j).

Le mortier ML indique une valeur de retrait atteignant à 1 mm, aux âges 7 et 365j respectivement. Par contre le mortier MLB qui contient 10% de la brique, mentionne la valeur de retrait varie entre 0,5 mm et 0,8 mm à 7j et 365j respectivement, donc il y a une réduction d'environ 46% à court terme (7j) et 27% à long terme (365j) par rapport au mortier ML.

V.2.1.6. Le retrait à l'air libre des mortiers (ML / MLB) à 40 °C et 60 °C

Dans ce cas, les résultats obtenus dans cet essai sur les éprouvettes de mortiers laitier avec la brique sont discutés après une conservation pendant 24 heures à 40 °C et 60 °C, sont maintenus à une température modérée (T= 25 °C) à 7, 28, 365 jours et enfin présentés dans la (Fig V.8).

La figure (V.8) présente l'impact de 10% de la brique rouge sur les mortiers ML et MLB qui a fait réduire le retrait à l'air libre du mélange le MLB à l'âge de 7 et 28j ainsi la réduction

du volume de 30% par rapport au mortier à base de laitier (ML), la progression de la diminution du volume tend jusqu'à 11% à l'âge 365j.

L'augmentation de retrait du mortier (ML) est due à l'élément majeur de laitier c'est l'oxyde de calcium (CaO) dans sa composition chimique.

Les résultats obtenus ont montré que les mélanges à base de résidus minéraux ont présenté une forte teneur à la température et une forte stabilité du volume (retrait à l'air).

Les études précédentes ont également déduit que le coefficient de retrait à l'air et le coefficient de température des matériaux sont des paramètres importants pour contrôler des fissures pendant l'utilisation du mélange à base des résidus recyclés [220].

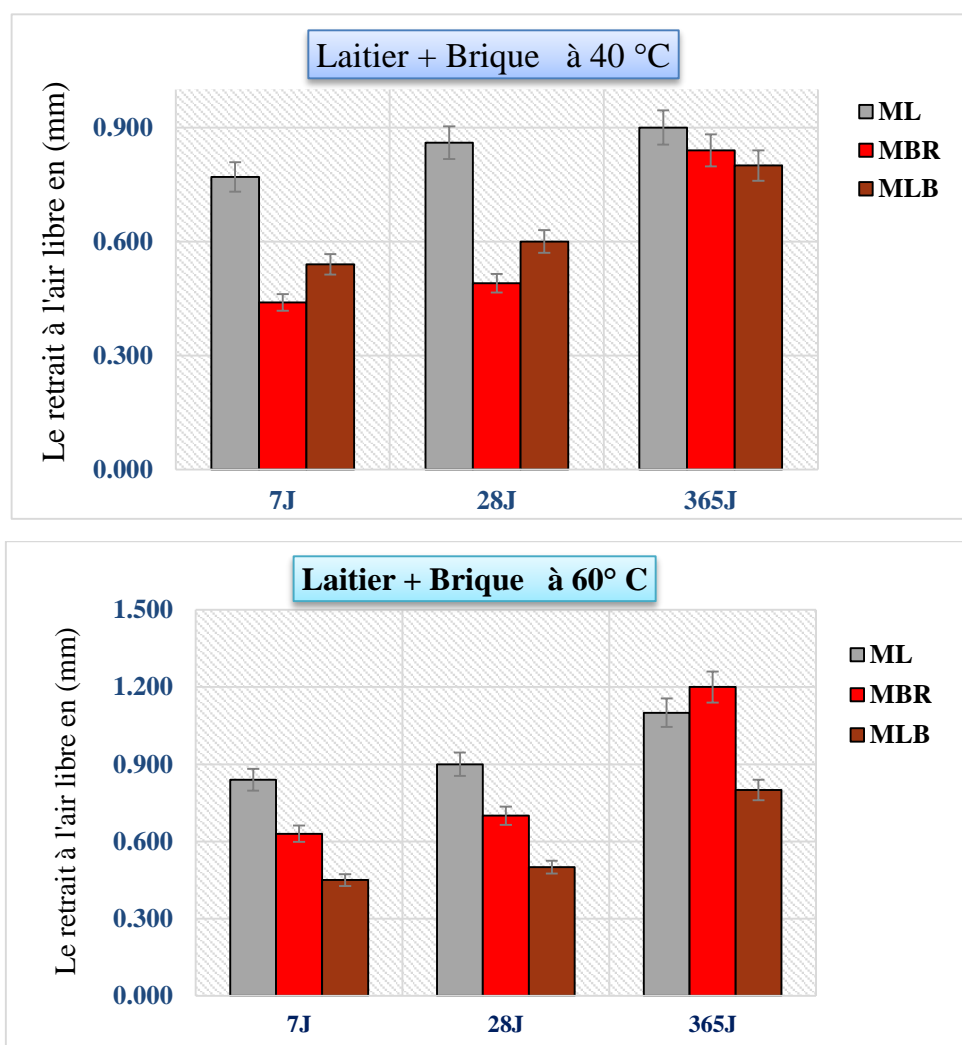


Fig V.8: Le retrait à l'air libre des mortiers de ML et MLB étuvés à 40 °C et 60 °C.

Le mortier ML indique une valeur de retrait atteignant 1 mm, aux âges 7 et 365j respectivement. Par contre le mortier MLB qui contient 10% de la brique, mentionne la valeur

de retrait varie entre 0,5 mm et 0,8 mm à 7j et 365j respectivement, donc il y a une réduction d'environ 46% à court terme (7j) et 27% à long terme (365j) par rapport au mortier ML à 60 °C.

V.2.1.7. L'absorption et la porosité accessible à l'eau des pâtes (PV et PVB) étuvées à 40 °C et 60 °C

La figure V.9 montre l'influence de 10% de résidus de briques rouges par substitution de 10% de résidus du verre transparent dans les pâtes géopolymères à différentes températures d'activation et de séchage (40 °C et 60 °C) pendant 24h puis conservé à l'air libre 28 jours.

Les pâtes qui contiennent de 10M de Na₂O et mélangé avec le silicate de sodium (Na₂SiO₃) après immersion dans l'eau on remarque que les spécimens PBR ont présenté une très forte absorption par rapport aux autres mélanges 23% et 28% à 40 °C et 60 °C respectivement.

Et cela est dû à l'augmentation de CaO de 2% dans 60 °C et par 13% dans 40 °C, plus à la disponibilité de Si₂O, Al₂O₃ et Na₂O comme le montre le tableau V.1 ci-dessous après activation alcaline par rapport à la matière première (essai **FRX** « *Chapitre IV* »), ce qui est très utile pour augmenter le taux d'absorption, de sorte qu'ils continuent à former des liants alternatifs.

En revanche, l'utilisation de 10 % de résidus de briques rouges a entraîné une augmentation significative du taux d'absorption de l'eau entre PVB et PV jusqu'à 13 % dans les deux températures de séchage (40 °C et 60 °C) pendant 24h après l'âge de durcissement à 28 jours.

Après avoir comparé le PVB avec la pâte de référence PV on remarque une augmentation de l'absorption d'eau, il a été conclu que le PVB fournissait des valeurs supérieures au PV.

Ce qui signifie qu'il y avait une mauvaise compatibilité entre le verre et les particules de la brique, où la plupart des particules BR sont restées attachées sans réaction ou activation alcaline, ce qui a entraîné la formation de pores.

En outre, le facteur important est la surface spécifique, qui a permis d'augmenter le taux d'absorption d'eau des pâtes témoins PV et PBR surtout après la diminution de température de séchage 60 °C à 40 °C de même proportion d'environ 52% à court terme.

C'est dû à la différence de la finesse et la composition chimique que la poudre de la brique caractérise par une **SSB** plus grande par rapport à la poudre du verre $3036 \text{ cm}^2/\text{g}$ et $1960 \text{ cm}^2/\text{g}$, respectivement.

Afin d'aboutir à une analyse approfondie des pâtes, dans notre recherche nous avons procédé à des prélèvements des photos de **MEB** pour définir l'influence de la surface spécifique élevée dans la provocation des micropores qui pourront accélérer le processus de solubilité des grains par l'activation alcaline.

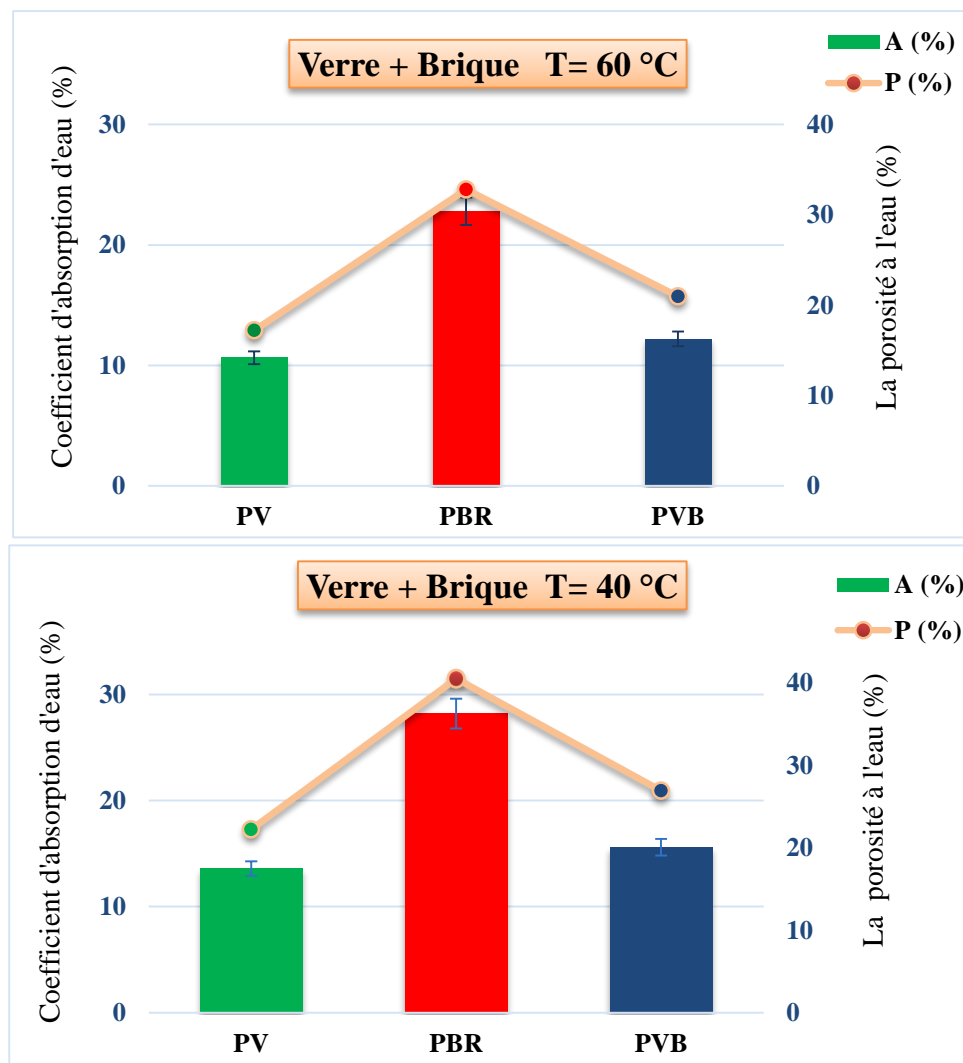


Fig V.9 : Le coefficient d'absorption et la porosité des pâtes du verre avec la brique à (40 °C et 60 °C) après 28j.

La (Fig V.9) présente les résultats obtenus de la porosité de chaque mélange sans (BR) c'est PV et PBR sont les pâtes témoins et avec 10% de (BR) c'est PVB après 28 jours de stockage à (T = 25 °C, H = 50-60 %).

L'éprouvette PV a donné la plus faible porosité par rapport aux autres mélanges dans les deux températures étudiées (40 °C et 60 °C), atteignant 22 % et 17 % respectivement ; c'est dû à l'évaporation de la quantité d'eau qui a été effectuée dans la matrice géopolymère par l'effet de température.

La pâte PBR présente la plus grande valeur de porosité aux températures de séchage (60 °C et 40 °C) entre (33% - 41%) grâce à la caractérisation de la matière première (la petite taille du diamètre (D_{50}) « qui sont mentionnés dans la partie précédente de l'absorption » en comparaison avec les autres matériaux, cela a contribué à former des micropores.

Pour les restes éprouvettes (PVB), qui contiennent 10 % de la brique rouge, on observe que l'élévation de la température de séchage pour l'activation chimique, peut clairement réduire la porosité d'environ 22%, cela est dû à l'augmentation du taux de l'hydratation des particules par les solutions alcalines et à l'absence des particules non interactifs lorsqu'on procède à la température 60 °C.

Au contraire dans le cas de température 40 °C il y a un taux élevé des particules non-hydratés, plus un manque des réactions géopolymères et ça a conduit à des fissures qui ont formé des vides de différents diamètres.

V.2.1.8. L'absorption et la porosité accessible à l'eau des pâtes (PL et PLB) étuvées à 40 °C et 60 °C

Pour les pâtes de laitier avec la brique (PL et PLB), les résultats obtenus sur le taux d'absorption sont expliqués dans la figure (V.10), ils ont donné des valeurs faibles par rapport aux pâtes du verre et de la brique (PV, PVB).

Une augmentation légère d'absorption dans la pâte PLB, lorsqu'on change la température de conservation de 60 °C à 40 °C qui est estimée d'environ 2%, et de même lorsqu'on introduit 10% de la brique dans la formulation, le pourcentage sera de 11% et 4% respectivement par rapport à la pâte témoin PL.

L'absence de l'absorption est considérée élevée dans les éprouvettes de mélanges (PL / PLB) cela est due à leur convergence des valeurs de la surface spécifique entre eux.

D'autre part, l'élévation de la température d'activation de 40 à 60 °C a permis une diminution significative du taux d'absorption de chaque éprouvette, confirmant la validité des

travaux précédents que la température de 60 °C est considérée comme optimale dans la technique d'activation alcaline.

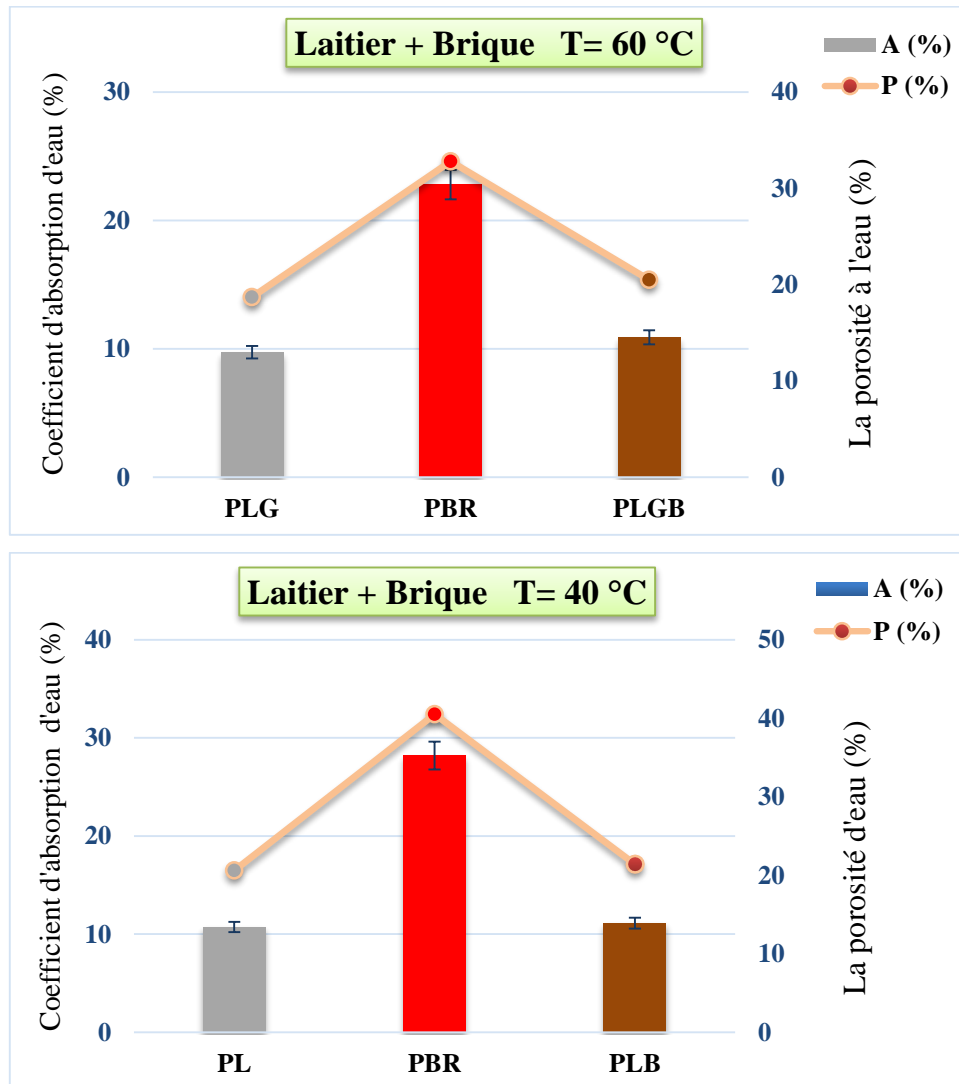


Fig V.10 : Le coefficient d'absorption et la porosité des pâtes de laitier avec la brique à (40 °C et 60 °C) après 28j.

Aussi la figure (V.10), présente les résultats obtenus de la porosité dans les deux différentes températures de conservation 40 et 60 °C des pâtes géopolymères à base de laitier avec la brique rouge (PL et PLB) après 28j.

La pâte PL enregistre une porosité inférieure à celle de PBR et PLB après le changement de température, mais lorsque on a remplacé 10% de laitier par la brique rouge, nous avons constaté une augmentation significative de la porosité d'environ 4% à 40 °C et 9% à 60 °C par rapport la pâte (PL).

Cet accroissement est dû à la finesse élevée des deux matériaux utilisés, ce qui contribue à augmenter l'absorption ainsi à la formation des pores au niveau de la matrice structurale.

Le diamètre (D_{50}) des particules de la brique est plus grand par rapport au laitier qui sont identifiés dans la partie d'analyse granulométrique par laser (chapitre IV).

V.2.1.9. L'absorption et la porosité à l'eau des mortiers (MV et MVB) étuvées à 40 °C et 60 °C

Dans cette partie, on discute le degré d'absorption des mortiers géopolymères après une activation alcaline aux deux températures différentes à 40 et 60 °C étuvés pendant 24h et conservé 28j à l'air libre.

Les résultats des taux d'absorption représentés à la (Fig V.11) ont démontré que les taux d'absorption obtenus des mortiers sont inférieurs par rapport à leurs pâtes, dû au manque d'homogénéité dans la distribution granulaire surtout après l'utilisation de sable normalisé dans chacune des matières premières (verre et brique).

Le sable normalisé ayant un diamètre (D_{50}) supérieur au diamètre des matières premières utilisées selon le résultat qui a été établi à partir de la distribution granulaire par laser du verre transparent et la brique rouge 34,7 μm et 12,5 μm , respectivement, peut entraîner des vides ou peut réduire la porosité des mortiers.

Après étuvage des éprouvettes de mortiers de verre (MV) à la température de 60 °C (24h) et après conservation à 20 °C (température ambiante) pendant 28j, il a été remarqué que le taux d'absorption a été réduit d'environ 20 % comparativement à 40 °C.

Tebbal et al, ont montré que cette réduction de l'absorption d'eau est attribuée à la réaction pouzzolanique de la poudre du verre, qui peut affiner les structures des pores et diminuer la connectivité [221].

La même observation sur le mortier de brique rouge (MBR), a été affecté par le changement thermique de 40° C à 60° C qui contribué à limiter le taux d'absorption jusqu'à 19%.

D'autre coté, le remplacement de 10% de verre par la BR dans le mortier (MVB) a conduit à une augmentation importante du taux d'absorption d'environ 15% par rapport au mortier témoin MV à la température 60 °C.

À la température 40 °C le taux d'absorption mentionné par la figure V.10 ci-dessous des mortiers MVB est légèrement supérieure à ceux de témoin MV d'environ 6%.

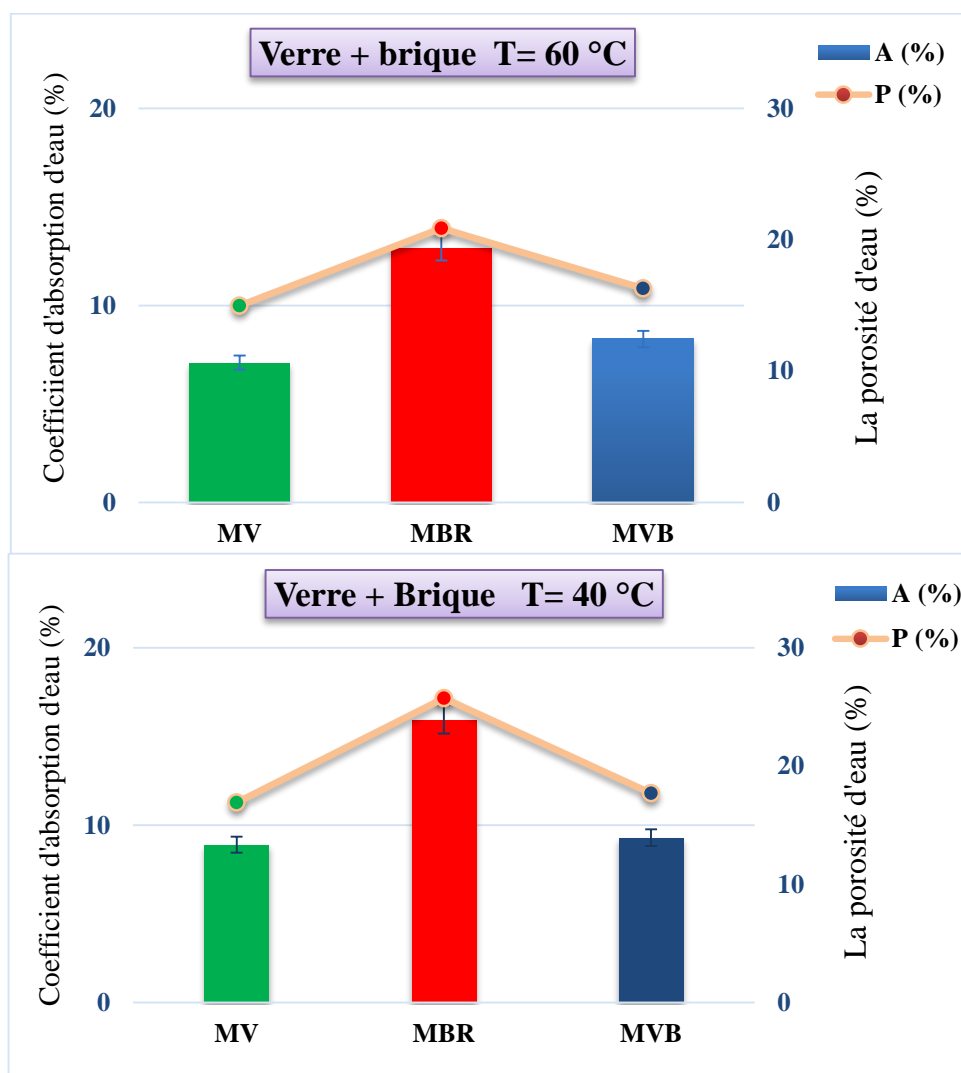


Fig V.11 : Le coefficient d'absorption et la porosité des mortiers du verre avec la brique à (40 °C et 60 °C) après 28j.

La (Fig V.11) présente la variation de porosité des différents mélanges de mortiers géopolymères (verre + brique) traités thermiquement à 40 °C et 60 °C pendant 24h, après 28 jours.

Généralement il y a toujours une relation proportionnelle particulière entre la porosité et l'absorption dans les mélanges, c'est-à-dire si l'absorption augmente la porosité augmente aussi.

Pour les mortiers géopolymères témoins (MV et MBR) ont mentionné une diminution remarquable de la porosité lorsqu'on a augmenté la température à 60 °C jusqu'à 12% et 19%, respectivement, vu leur taux d'absorption dans la même figure (V.11).

La même remarque, pour le mortier MVB car il y a un léger abaissement de la porosité dans l'éprouvette MVB qui a atteint seulement 8% après un traitement en 60 °C pendant 24h par rapport à 40 °C, cela est également dû à l'usage d'hydroxyde de sodium (NaOH) par une concentration de 10M, ce qui a contribué à renforcer les liaisons chimiques entre les particules.

D'autre part, on remarque selon l'histogramme de la figure V.10 que l'utilisation de la brique rouge par 10% peut encore contribuer à une augmentation significative de l'absorption par rapport aux mortiers témoins même après les changements de température d'activation.

V.2.1.10. L'absorption et la porosité à l'eau des mortiers (ML et MLB) étuvées à 40 °C et 60 °C

La figure V.12 montre les résultats de coefficient d'absorption après 28j des mortiers géopolymères ML et MLB (le laitier avec la brique), conservés dans des températures d'étuvages de 40 °C et 60 °C pendant 24h, il a été mentionné une légère augmentation d'absorption des éprouvettes MLB, lorsqu'on réduit la température de conservation de 60 °C à 40 °C d'environ 6% et avec l'introduction 10% de la brique les valeurs d'absorption sont de 4% et 9% respectivement par rapport au mortier témoin ML. On mentionne aussi, les résultats obtenus de la porosité accessible à l'eau des mortiers activés chimiquement dans la figure (V.12).

On remarque que le pourcentage de porosité n'a pas dépassé 20% aux mélanges des mortiers (ML et MLB) même après le changement de température de séchage de 60 °C à 40 °C, c'est dû à leurs faibles taux d'absorption qui ne dépasse pas aussi 10% dans les mêmes conditions de traitement et de conservation après 28j.

Par contre, le mortier MBR présente une porosité élevée jusqu'à 26% après la diminution de température de séchage à 40 °C par rapport les autres éprouvettes ML et MLB.

La réduction de température de séchage à 40 °C va augmenter la porosité à chaque mélange (ML, MBR et MLB) d'environ 7%, 19% et 7% respectivement.

Plus, le remplacement de 10% de laitier par 10% de la brique au mortier MLB contribue à stimuler la porosité accrue du mélange d'environ 6% par rapport le mortier témoin MLG pendant la variation de température d'étuvage de 60 °C à 40 °C (24h).

La diminution de la porosité dans chaque mélange des mortiers précédents à 60 °C par rapport à 40 °C pendant 24h, c'est grâce à cette température (60 °C) qui améliorerait l'hydratation

au cours de l'activation chimique et renforcer le contact entre les granulats du sable et les grains de la matière première.

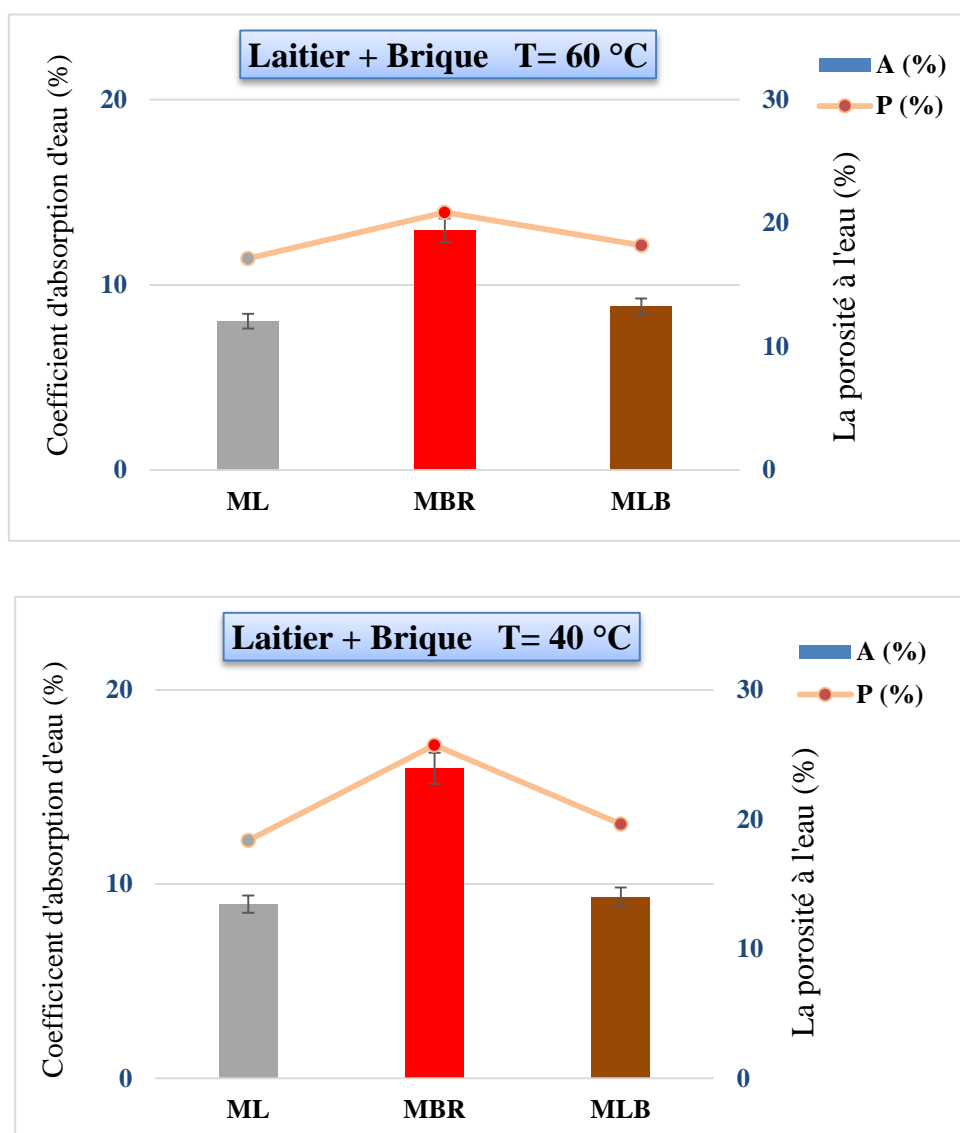


Fig V.12 : Le coefficient d'absorption d'eau et la porosité des mortiers de laitier et de brique à (40 °C et 60 °C) après 28j.

V.2.2. Le comportement mécanique des pâtes et mortiers étuvés à 40 °C et 60 °C :

V.2.2.1. La résistance à la compression des pâtes (PV et PVB) à 40 °C et 60 °C

La (Fig V.13) présente la résistance à la compression moyenne des pâtes géopolymères de PV et PVB produites en 7, 14, 28 et 365 jours à 40 et 60 °C.

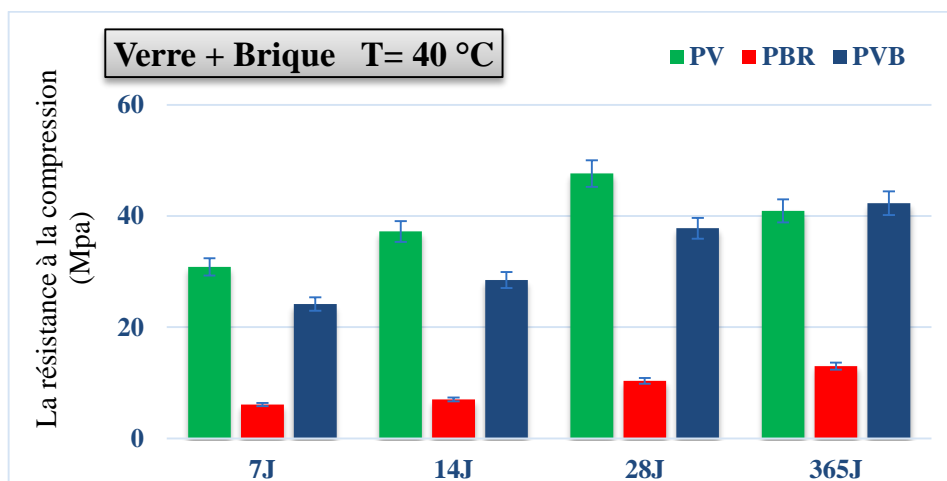
La pâte PV mentionne toujours un résultat satisfait au jeune âge en comparaison avec les autres mélanges géopolymères d'environ 31 MPa après 7j, puis suivi par le PVB ont donné une résistance mécanique d'environ 24 MPa.

La pâte de la brique rouge (PBR) garde les mêmes valeurs de contraintes aux essais de la résistance mécanique à la température de 60 °C, mais les résultats de compression à l'âge de 7 jours ont présenté une diminution en raison de changement de température d'activation.

La résistance à la compression au repos en évolution et en augmentation dans toutes les périodes entre (7 et 365j) et dans chaque mélange, sauf que l'éprouvette PV présente une réduction de résistance d'un pourcentage de 14% par rapport aux valeurs données à 28j.

D'autre part, l'utilisation de 10% de la brique rouge (BR) dans le mélange du verre a contribué à améliorer la résistance mécanique des éprouvettes PVB à long terme (365j), d'une augmentation de 4% pour l'éprouvette précédent par rapport à PV (100% verre) à 40 °C.

Cette amélioration de la résistance mécanique est due à l'utilisation d'un certain taux de briques avec du verre car le taux de la brique il est caractérisé par une surface spécifique plus élevée par rapport au verre. Cela a contribué à augmenter la corrélation entre les grains, bien que la température d'activation est faible.



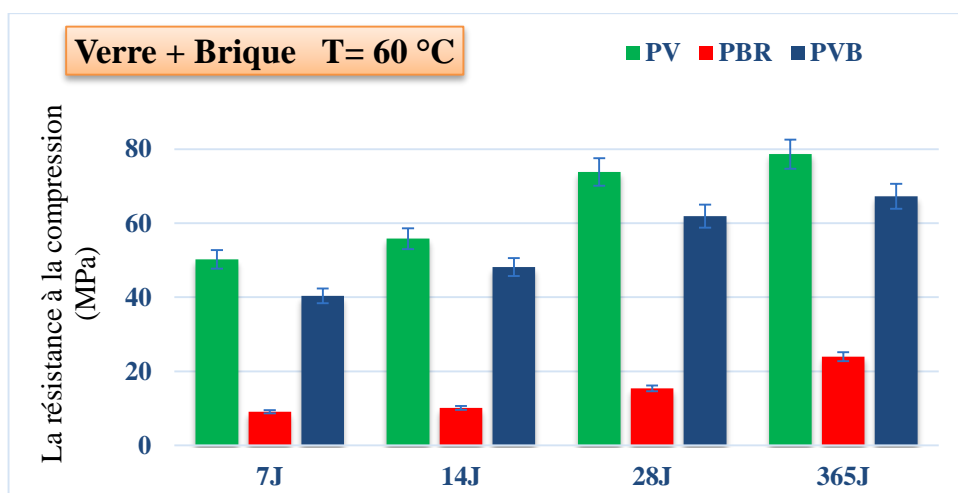


Fig V.13 : Résistance à la compression des pâtes PV et PVB étuvés à 40 et 60 °C.

Pouhet et al [53], ainsi que basé sur le durcissement à 60 °C pendant 24 heures pour accélérer la réaction de géopolymérisation et le développement de la force [223].

Pour les pâtes géopolymères, toutes ces étapes ont donné des bons résultats pour PV. En outre, malgré la faible surface spécifique pour le type de verre transparent PV en comparaison à la surface spécifique de la brique rouge PBR qui est de valeur 3036 cm²/g.

Les résultats de compression de ces dernières sont considérés comme plus fortes et satisfaisants atteignant 50 MPa après 7 jours de traitement par rapport au reste des mélanges.

Les résultats de la pâte de brique rouge (PBR) activée ont donné environ 9 MPa en 7 jours et 24 MPa après une année (365j) de stockage dans l'air, ce qui signifie qu'il a augmenté de 62%. Cette augmentation est considérée très satisfaisante dans le cas de l'utilisation de la brique rouge sans mélange avec d'autres additifs ; une augmentation significative de la résistance à la compression malgré la présence de légers changements dans les conditions climatiques, mais la pâte de la brique rouge PBR conserve ses propriétés mécaniques à la suite du processus d'activation alcaline et revient inévitablement à la structure et à la nature du matériau ainsi que pour le reste des mélanges, bien qu'elle a été conservée pendant longtemps, il n'a pas perdu ses propriétés mécaniques, surtout en résistance à la compression.

Lorsque les briques rouges ont été mélangées avec les résidus du verre dans la quantité de 10%, il y avait deux effets différents sur le comportement mécanique de mélange à chaque temps de séchage.

L'utilisation du verre avec la brique PVB, a contribué à réduire l'intensité de la force de compression par rapport au mélange PV entre la première phase représentée en 7 jours est arrivé

à 41 MPa, qui est essentiellement le début des réactions chimiques et la formation de liaisons internes jusqu'à la phase de saturation et l'achèvement de tous développements représentés en 28 jours par environ 18 % et 20 %, respectivement à 60 °C.

Une autre étude montre que l'addition de résidus du verre peut avoir un effet négatif, car elle peut provoquer une perte de force au début de la progression pendant la phase de modification [224]. De plus, l'utilisation d'hydroxyde de sodium 10M à 60 °C et sa conservation dans un milieu ambiant de 20 ± 5 °C ont donné des résultats efficaces et acceptables, comme l'ont constaté *Luhar et al* [225], que la molarité de la NaOH est moins importante que les conditions de traitement qui ont joué un plus grand rôle.

En général, l'utilisation de la température pour concevoir des éprouvettes de pâtes a grandement contribué à augmenter et à améliorer la résistance mécanique [157].

La « (Fig IV.19) page 103 Chapitre IV », montre les différents spécimens après le durcissement à 60 °C qui ont été utilisés dans l'écrasement après 7, 14, 28 et 365 jours.

On remarque que la fissuration et la rupture se sont produites après l'écrasement. Cela est dû au broyage du mélange de poudre du verre et de la brique PV et PVB qui n'est pas homogène.

V.2.2.2. La résistance à la compression des pâtes (PL / PLB) à 40 °C et 60 °C

La (Fig V.14) indique les différents résultats obtenus de la résistance mécanique à la compression qui sont appliqués sur des pâtes contenant un mélange « de laitier (100% - 90%) et de brique (100% -10%) » après 7, 14, 28 et 365j à 40 et 60 °C.

La résistance à la compression des pâtes à base de laitier et la brique à 40 °C présentés dans la figure V.14, on observe une augmentation rapide de la résistance au jeune âge entre 7 et 28j d'un pourcentage qui arrive jusqu'à 34% pour la pâte de laitier (PL), par contre à long terme (365j) il y a eu une réduction des contraintes d'environ 17%.

Lorsqu'on les compare avec la pâte de PLB qui contient 10% de la brique on remarque une réduction de résistance par rapport la pâte témoin (PL) à 28j d'environ 28%, ceci est dû à la diminution de la température de conservation de 60 °C à 40 °C résultant par un changement dans les interactions alcalines entre les particules de la substance au niveau de la matrice.

On remarque que la résistance mécanique augmente constamment pour l'éprouvette (PLB), car elle donne une résistance très proche au (PL) à long terme (365j) d'environ 65 MPa.

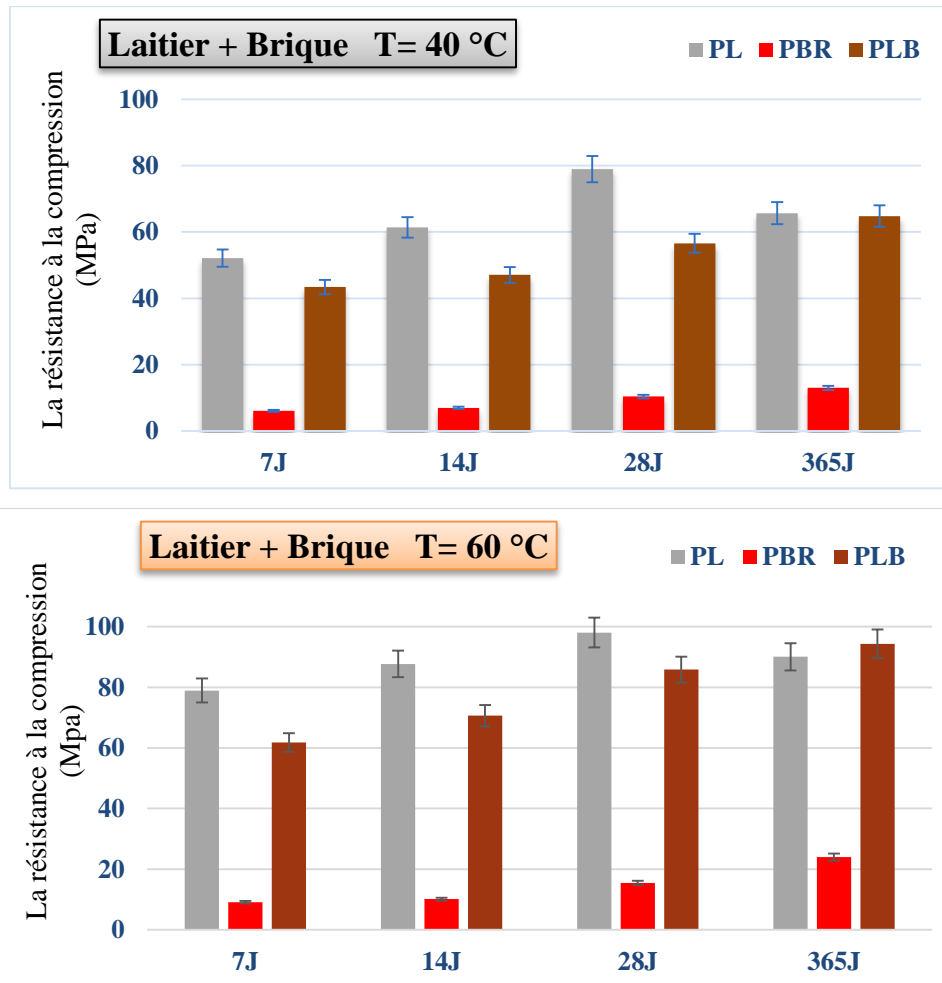


Fig V.14 : Résistance à la compression des pâtes de PL et PLB étuvés à 40 et 60 °C.

D'autre part, la pâte PL donne une résistance à la compression d'environ 79 MPa en 7j alors que PLB a atteint en même jour 62 MPa, cela signifie à cause du remplacement de 10% de laitier par la brique dans PLB, donc c'est une réduction remarquable d'environ 22%. Mais après 365j dans une conservation à la température ambiante de 20 °C, on remarque que l'effet de la brique rouge à long terme a fait augmenter la résistance jusqu'à 5%.

Cette augmentation est due à la composition chimique des matières premières utilisées, les briques rouges sont considérées comme des matériaux plus riches en silice que le laitier granulé.

Les analyses chimiques de **FRX** qui ont été effectuées au chapitre précédent « *partie caractérisation* » ont montré le pourcentage de silicium (SiO_2) 57% dans la brique et d'un pourcentage de 32% dans le laitier.

Par déduction le pourcentage de silice dans la brique (57%) et le pourcentage de silice dans le laitier (32%) et la concentration de NaOH (10 M) à une température de 60 °C ont contribué à une forte résistance mécanique du mélange.

Le durcissement à 60 °C pendant 24 heures accélère la réaction de géopolymérisation et le développement de la force *Pouhet (2015) [53] [223]*.

Selon *Hardjito [226]*, la molarité de NaOH a une influence importante sur la résistance du géopolymère et l'alcali activé à base des additions minérales.

Lorsque l'augmentation de la molarité fait progresser le taux de réaction dû à une augmentation du silicate soluble et à la concentration plus élevée de réactifs [228].

V.2.2.3. La résistance à la flexion des mortiers (MV et MVB) à 40 °C et 60 °C

La résistance à la flexion est un paramètre le plus important, en particulier dans les premiers âges des mortiers, il détermine le potentiel d'application des mortiers comme des matériaux structurels [229].

La (Fig V.15) présente des résultats de la résistance à la flexion des mortiers géopolymères du verre et de la brique (MV, MBR et MVB) obtenus aux jeunes âges à (7, 14 et 28j) et à long terme (365j), dont les valeurs de la résistance à la flexion de tous ces mortiers, ont exprimés une résistance à la flexion progressive à 40 °C et 60 °C (étuvés 24h).

Lorsqu'on change la température de séchage pour l'activation chimique de 60 °C à 40 °C pendant 24h, on observe qu'il y avait une grande différence des résultats obtenus sur les mortiers géopolymères.

On remarque, que le mortier géopolymère MV à base du verre reste le meilleur mélange dans le comportement à la flexion par rapport aux autres aux différents âges, sa résistance à la flexion est arrivée à 15MPa après 365 jours à 40 °C.

Par contre, le mortier témoin MBR ont notée une augmentation significative de résistance à la flexion à long terme (365j) jusqu'à 9 MPa inférieure au résultat de flexion mentionné par le mortier géopolymère MV à 40 °C.

Pour les éprouvettes MVB ont indiqué une légère réduction de résistance à la flexion par rapport aux mortiers témoins (MV) d'environ 11% après l'utilisation de 10% de la brique.

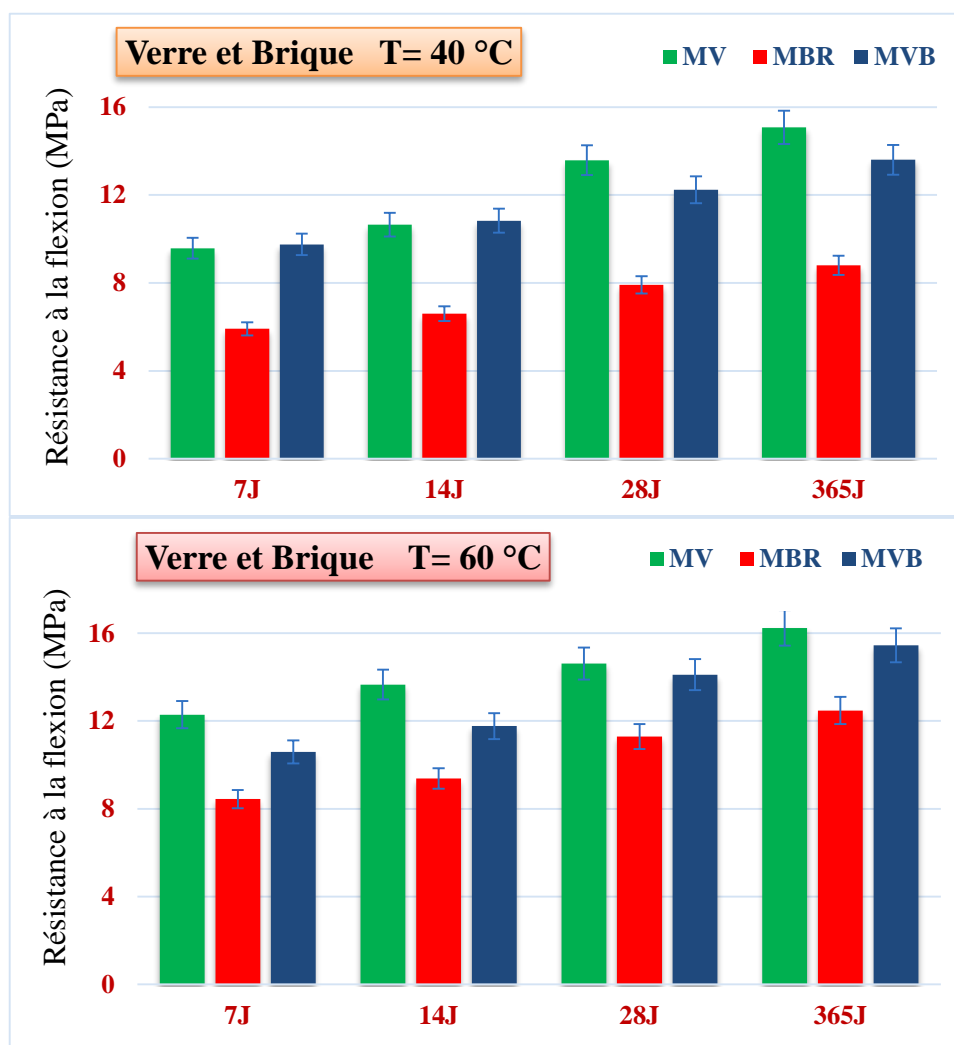


Fig V.15: Résistance à la flexion des mortiers de MV et MVB étuvés à 40 et 60 °C.

Bien que le taux supérieur de la résistance à la flexion du mortier géopolymère dépend fortement de la composition du liant géopolymère, il souligne encore une fois la capacité d'utiliser les liants activés par les alcalines pour remplacer le ciment Portland ordinaire dans la production de mortiers [229].

D'après les résultats indiqués sur la figure (V.15), le mortier MV mentionne la meilleure valeur au jeune âge (7j) d'environ 12 MPa, le mortier MVB mentionne une résistance à la flexion de 11 MPa au même âge de 7j, donc après l'utilisation de la brique rouge par 10% dans la formulation de mortier (MVB) on remarque une diminution significative de leur résistance mécanique à la flexion par rapport au mortier témoin (MV) d'environ 14% après 7j à l'air libre. Ce qui est dû à leur différence de composition minéralogique et chimique, qui a contribué à augmenter ou diminuer la solubilité de la silice pendant l'activation alcaline.

Les résultats obtenus de la résistance à la flexion de mortier (MVB) présente une diminution aux différents âges (14, 28 et 365j) en comparaisant avec le mélange témoin MV, mais la résistance à la flexion des différents mélanges reste systématiquement croissantes individuellement et à chaque âge.

Daillieus, les éprouvettes des mortiers MV ont montré une résistance à la flexion significative plus élevée que celle de l'éprouvette MBR à tous les âges compris entre 7 et 365j.

Pour le mortier à base de brique (MBR), les résultats de la flexion sont plus proches à ceux de la compression ce qui nous à permet de conclure que ce mortier est efficace a double comportement.

V.2.2.4. La résistance à la compression des mortiers (MV / MVB) à 40 °C et 60 °C

L'évolution de la résistance à la compression des mortiers de géopolymères MV et MVB à différents âges et températures présentées à la (Fig V.16).

Pour les mortiers géopolymères, on découvert que la température de séchage utilisée pendant le processus d'activation n'a pas contribué de manière significative au développement de la résistance au jeune âge (7j). De sorte que toutes ces éprouvettes, composées d'une variété du verre et de la brique rouge, ont donné moins de 15 MPa au jeune âge à 40 °C.

Cependant, l'augmentation de la résistance de mélange MVB a base d'une molarité constante de NaOH de 10M par rapport au mélange MV est d'environ 13%, à l'âge de 7 jours, ceci est due à l'utilisation de 10% de la brique rouge (BR) dans les mélanges, qui a joué un rôle de stabilisateur au cours de l'activation chimique entre les particules grâce à son degré de finesse plus élevé par rapport au verre à 40 °C.

Par contre a 14j on releve que les résistances à la compression atteintes entre « MV/MVB » sont égales d'une façon approchées. Cette légère différence est due à la variation de la température d'étuvage de 60 °C à 40 °C, qui provoque une faiblesse de résistance initiale (14j).

Aux âges de 28 et 365j, la comparaison des résultats obtenus à la résistance de la compression des mortiers MV et MVB présente une dimunition considérable d'environ 10%.

On déduit que l'utilisation de la brique rouge de 10% dans les éprouvettes « MVB », a affecté efficacement à la réduction de la résistance mécanique de compression surtout à long terme contrairement aux éprouvettes de mortiers MV, par conséquent la température d'étuvage

au cours de 24h joue un rôle important avec les réactions d'hydratation partielle des matières premières.

Pour les mortiers (MBR), qui sont considérés autant que des matériaux réfractaires ont donnés de bons résultats de résistance à la compression à la température de 60 °C (étuvage 24h) d'environ 20 MPa à long terme, par contre à 40 °C (étuvage 24h) est de 14 MPa seulement.

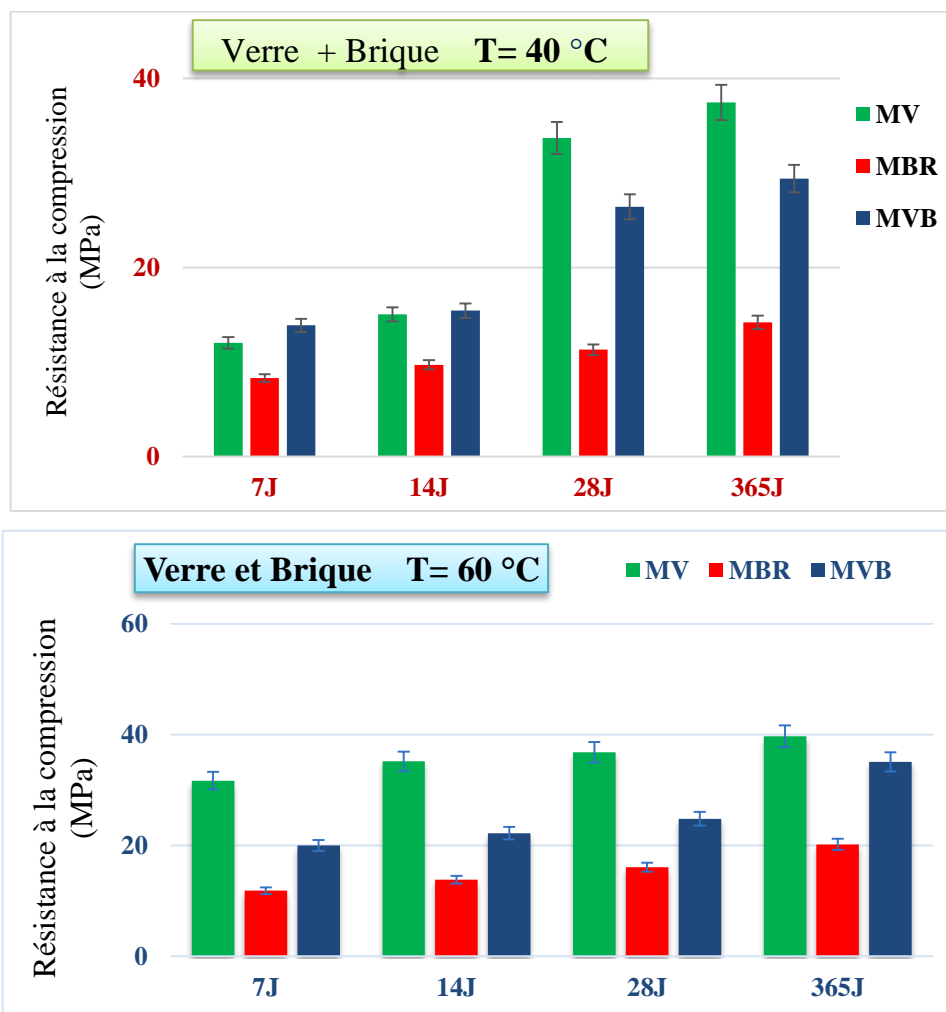


Fig V.16: La résistance à la compression des mortiers MV et MVB étuvés à 40 et 60° C.

Dans la partie des mortiers géopolymères, l'éprouvette MV a donné le meilleur résultat en résistance à la compression qui atteint 32 MPa à 7 jours, par contre le autre éprouvette MBR ont donné une résultat de compression d'environ 12 MPa ce valeur montre que la différence est considérable de 63% par rapport à MV.

La progression de la résistance à la compression est observée avec l'évaluation de chaque âge de chaque éprouvette, et d'autre part, on remarque une grande rétention d'une façon

continue de la résistance de mélange MVB (remplacement de 10% de la brique rouge) d'environ 37% par rapport MV dans les premières jours.

Quant aux résultats obtenus à long terme après 28j, ont noté que la résistance mécanique à la compression reste faible pour MVB par rapport MV, à une proportion significative d'environ 12%.

V.2.2.5. La résistance à la flexion des mortiers (ML / MLB) à 40 °C et 60 °C

La figure (V. 17) ci-dessous indique les résistances à la flexion des différents mélanges de mortiers ML et MLB à la température de 40 °C et 60 °C pendant 24h.

On remarque une augmentation de résistance à la flexion juste au jeune âge des mortiers ML et MLB, mais à l'âge 365j il y a une diminution d'environ 2% et 5% respectivement par rapport aux résultats de 28j à 40 °C.

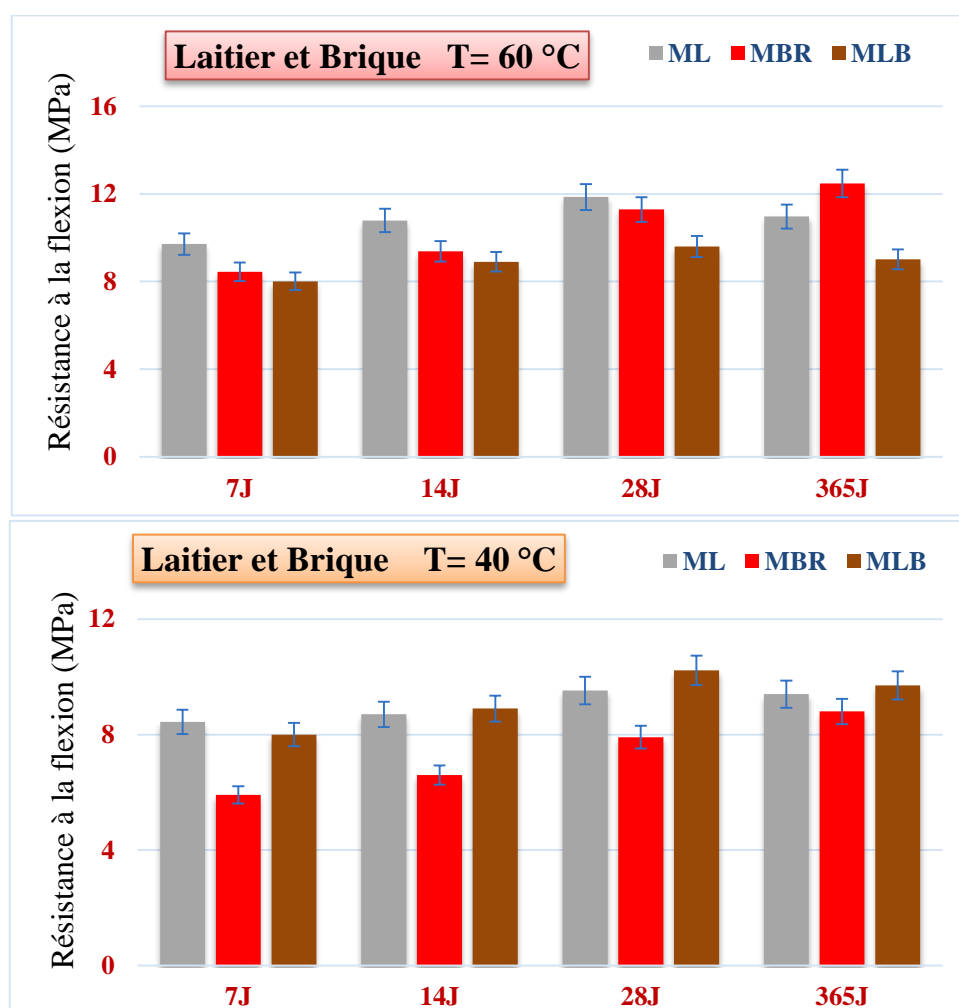


Fig V.17 : La résistance à la flexion des mortiers ML et MLB étuvés à 40 et 60 °C.

Entre-temps, la résistance à la flexion de mortier ML est d'environ 13% et 5% aux âges 7, 14 et 28 jours respectives supérieure à celle du mortier MBR à 7, 14 et 28 jours, comme indique l'histogramme.

Pour le mortier MBR, prend assez de temps pour effectuer le processus d'activation des briques rouges dans les solutions chimiques ce qui engendre une faible résistance à la flexion au jeune âge contrairement aux autres types de matériaux géopolymères.

Le remplacement de 10% de laitier par la brique dans l'éprouvette MLB fait réduire la résistance de flexion d'environ 18% à 7j aux différents ages respectives 7 et 365j par rapport au mortier MLG et ceci en conservation à l'air libre.

Dans notre travail, au premier âge, une teneur plus élevée en laitier de haut fourneau a entraîné une résistance à la flexion plus élevée des mortiers activés et l'écart de résistance entre les éprouvettes sans laitier et riches en laitier était important.

Par conséquent, l'évolution de la résistance à la flexion des mortiers activés chimiquement à 1j était principalement dû à l'hydratation de laitier granulé de haut fourneau [230].

V.2.2.6. La résistance à la compression des mortiers (ML / MLB) à 40 °C et 60 °C

La (Fig V.18) ci-dessous précise les valeurs obtenues en résistance à la compression après l'exposition des mortiers géopolymères de ML et MLB séchés à 40 °C et 60 °C pendant 24h.

La figure (V.18) présente une augmentation légère à l'âge de 28j à 40 °C (étuvage 24h) d'environ 4% de la résistance à la compression entre le mortier ML et le mortier MLB.

On constate dans ce cas que l'ajout de la brique rouge à 40 °C (étuvage 24h) n'a aucun effet important sur le comportement mécanique des deux mélanges de mortiers ML et MLB de résistance 27 MPa et 25 MPa, respectivement à court terme (7j).

Par ailleurs, une diminution de la résistance à la compression aux éprouvettes de mortiers précédents (ML et MLB) a été notée à l'âge 365j par rapport celles de l'âge 28j d'environ de 17%, mais ils ont enregistré la même valeur d'environ 27 MPa à 40 °C.

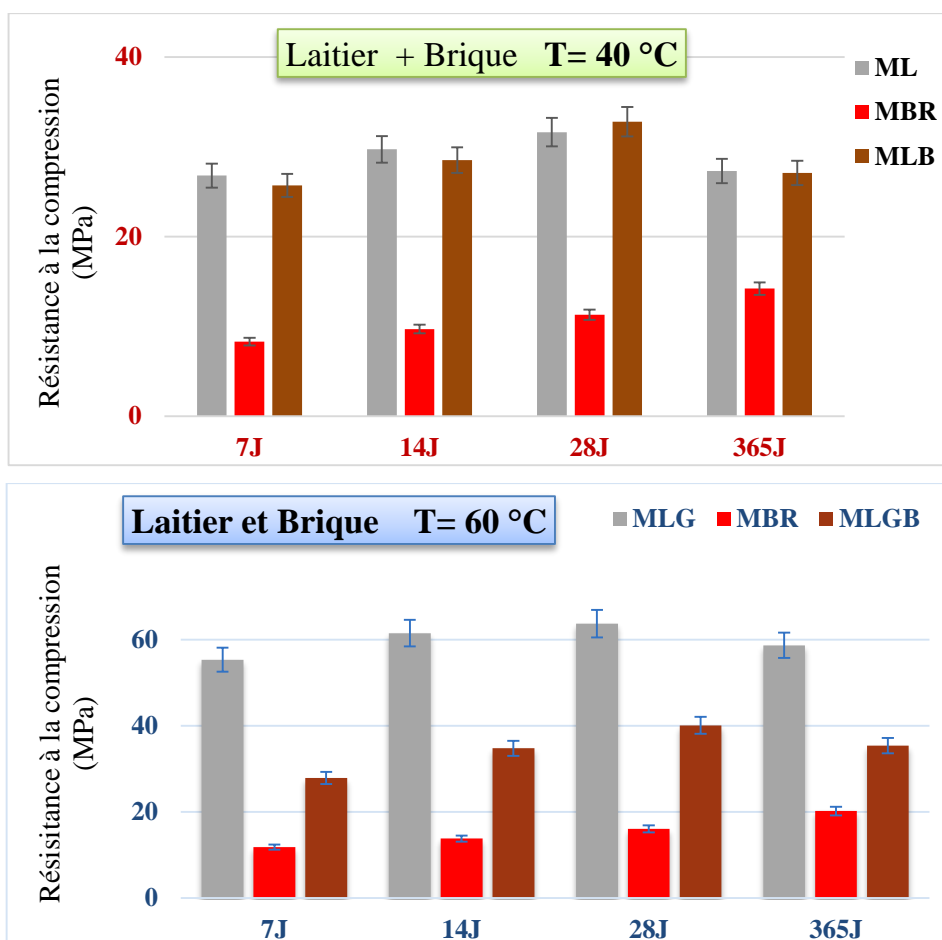


Fig V.18 : La résistance à la compression des mortiers de ML et MLB étuvés à 40 et 60 °C.

Après l'utilisation de la brique rouge avec le laitier (MLB) à 60 °C, on remarque que le ML montre de très fortes résistances à la compression mécanique d'environ 55 MPa sept premiers jours, par contre le mortier MLB présente une valeur de compression d'environ 28 MPa au même âge, ce qui se traduit par une baisse de résistance à la compression jusqu'à d'environ 50 % égale à la moitié de la capacité du matériau à résister aux forces d'influence, mais la résistance à la compression du mortier (MLB) progresse à l'âge de 28 j d'environ 31 % par rapport aux résultats des premiers jours, puis diminue à l'âge de 365 j dans une température ambiante d'environ 12%.

Pour l'éprouvette ML on observe que c'est le même comportement que le mortier MLB c'est à dire sa résistance à court terme a progressé de 13% par rapport à la résistance initiale. Par contre, il y a une diminution légère à long terme jusqu'à 8 % après long terme (365j) dans un milieu ambiante ($T = 25\text{ °C}$, $H = 50\%$).

V.3. COMPORTEMENT MINÉRALOGIQUE ET MICROSTRUCTURE DES PÂTES DE GEOPOLYMERES

V.3.1. L'analyse de FRX sur les pâtes du verre et de la brique (PV / PVB) à 40 °C :

Le tableau V.1 présenté la composition chimique des pâtes géopolymères étuvés à 40 °C pendant 24h. dans cette partie la technique d'activation va réduire le taux de silice (SiO_2) dans tous les mélanges d'environ 9% et 12% pour les pâtes témoins (PV et PBR) par rapport les matériaux premiers, respectivement à partir la solubilité pour créer une matrice géopolymère. La même observation pour l'échantillon mixé avec la brique rouge (PVB) il y a une diminution de silice jusqu'à 3% par rapport (PV).

Pour le composant (Na_2O) c'est l'élément le plus important pour formuler le gel (N)-A-S-H, donc il y a une augmentation de taux dans l'échantillon PV c'est 33% et PBR reste constante d'environ 90% comme l'échantillon de 60 °C. Au contraire, pour l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) indique une réduction remarquable dans les échantillons témoins d'environ 11% et 37% (PV et PBR) et toujours nous avons comparé par rapport à la poudre initiale de chaque mélange.

Tab V.1 : La composition chimique des pâtes (verre + brique) par **FRX** après l'activation alcaline à 40 °C.

<i>Composants (%)</i>		<i>SiO₂</i>	<i>CaO</i>	<i>Na₂O</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>MgO</i>	<i>K₂O</i>	<i>CuO</i>	<i>Autres</i>
Les Mélanges	<i>PV</i>	64,7	10,9	19,1	0,98	0,23	2,28	0,41	0,39	0,96
	<i>PBR</i>	50,7	12,4	9,2	9,16	5,02	2,04	0,88	0,25	1,36
	<i>PVB</i>	63,1	11,2	18,7	1,85	0,83	2,27	0,56	0,33	0,58

L'autres pâte (PVB) est représenté une petite diminution de (Na_2O) qui ont atteint 2,1%, mais pour le composant (Al_2O_3) il est montré une croissance significative d'environ 47% d'après la comparaison avec la pâte référentielle (PV).

V.3.2. L'analyse de FRX sur les pâtes du verre et de la brique (PV / PVB) à 60 °C :

Le tableau V.2 montre les valeurs obtenues après le test d'analyse fluorescence par rayons X pour voir la composition chimique des pâtes de géopolymères après l'activation alcaline par ($\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{SiO}_3$) avec un traitement thermique à 60 °C pendant 24h.

Parmi les composants principaux qui contrôlent la composition de géopolymère, comme « SiO_2 , Na_2O et Al_2O_3 » jouent un très grand rôle de formation du gel (N)-A-S-H.

Lorsqu'on compare les pourcentages de ces mélanges du tableau IV.2 (chapitre IV) qu'indique le **FRX** de la matière première pour caractériser chaque échantillon, nous avons remarqué d'après l'utilisation de l'hydroxyde de sodium (NaOH) en concentration de 10 mol avec des silicates de sodium (Na_2SiO_3), il y a une dissolution de la silice (SiO_2) présente dans les substances primaires (le verre transparent et la brique) par 71% et 57% qui a atteint 65% et 53% dans les pâtes témoins (PV et PBR), donc le taux de solubilité c'est d'environ 8% pour la géopolymérisation, par conséquent il se transforme en matrice et devient plus dur.

Le composant (Na_2O), il y a une forte augmentation par rapport aux poudres utilisées atteignant jusqu'à 32% dans la pâte PV et 90% dans le PBR, par contre pour le composant (Al_2O_3) qui forme l'aluminate, on remarque qu'il y a une diminution légère d'une moyenne de 5% et 23% respectivement selon les pâtes témoins (PV et PBR).

Tab V.2 : La composition chimique des pâtes (verre + brique) par **FRX** après l'activation alcaline à 60 °C.

<i>Composants (%)</i>		<i>SiO₂</i>	<i>CaO</i>	<i>Na₂O</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>MgO</i>	<i>K₂O</i>	<i>CuO</i>	<i>Autres</i>
Les Mélanges	<i>PV</i>	65,1	10,3	18,8	1,15	0,32	2,51	0,39	0,47	0,78
	<i>PBR</i>	52,8	11	9,41	11,1	6,17	2,12	2,05	0,23	1,48
	<i>PVB</i>	63,2	9,92	19,1	2,24	1,02	2,36	0,56	0,3	0,63

D'autre part, pour la pâte mélangée avec la brique rouge d'un pourcentage de 10% (PVB), ont donné des proportions de composition chimique approchées à la pâte référencée (PV).

Par déduction juste il y a un faible pourcentage ou réduction de (SiO_2) d'environ 3%, ce qui influe considérablement sur la résistance mécanique et affecte une diminution significative dans les parties précédentes, par contre le composant (Al_2O_3) indique un accroissement élevé de 48% par rapport au mélange PV. Ce qui se traduit par l'insertion de poudre brique rouge avec le verre dans les mélanges, qui est riche en oxyde d'aluminium dans sa composition initiale, est arrivé à 15% par rapport aux autres poudres.

L'oxyde de sodium (Na_2O) représente une variation, il y a une augmentation de 2% pour le PVB si on compare avec la pâte (PV), ceci est dû à la différence de la finesse du verre utilisé, plus le manque de la disponibilité de (Na_2O) dans la poudre de brique c'est juste 1%.

Lorsque la teneur en Na_2O augmente de 10 % à 12 %, la résistance à la compression commence à diminuer en raison du fait qu'un excès d'ions hydroxyde provoque une précipitation rapide de gels aluminosilicates, entraînant la formation d'un géopolymère à plus faible résistance [33].

À partir des deux tableaux (V.1 et V.2), on constate que le composant d'oxyde de calcium (CaO) reste presque constant à 60 °C dans l'échantillon (PV) par rapport à la forme initiale, avec une petite augmentation de la proportion dans l'échantillon de brique (PBR), mais pour la pâte mixée par la brique (PVB) on voit que la pâte mentionne la plus grande valeur de CaO d'environ 11% ce qui s'explique qu'il y a une progression légère de 3% par rapport à PV. L'augmentation du pourcentage de CaO dans les différentes pâtes affectes considérablement sur le temps de prise.

Par contre, dans la température 40 °C ce composant (CaO) représente un taux élevé dans tous les mélanges. Le plus fort pourcentage de CaO retrouvé dans la pâte PBR par rapport à la pâte de PV et PVB. A la température de 40 °C et de 60 °C on remarque que le pourcentage du composant de CaO dans tous les mélanges se converge.

Pour les autres composants qui se trouvent dans la matrice des pâtes sont de faibles proportions et complémentaires aux composants principales tels que (SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O ...) qui contribuent de manière significative à la formation de gel de aluminosilicates de sodium hydraté ((N)-A-S-H).

V.3.3. L'analyse de FRX sur les pâtes de laitier et de la brique (PL / PLB) à 40 °C :

Le tableau V.3 présente les proportions chimiques des pâtes (PL) et (PLB) par **FRX**, après la conservation à 40 °C pendant 24h.

La pâte (PL) contient une proportion élevée d'oxyde de calcium (CaO) par rapport la pâte (PLB), le remplacement de 10% de laitier par 10% de brique, fait réduire la proportion de CaO d'environ 9% comme l'indique (le tableau IV.2 page 88).

Il a été remarqué une augmentation de la composition de silice (SiO_2) d'environ 8% de la pâte PLB par rapport à la pâte témoin PL.

Les mélanges PL et PLB, il a été observé que les deux composants (Al_2O_3), (Na_2O) sont affichés de même proportion après l'activation chimique à 40 °C pendant 24 heures et la conservation à l'air libre pendant 28j.

Tous les composants mentionnés ci-dessous (Si_2O , CaO , Al_2O_3 et Na_2O) sont des éléments essentiels dans la formation du gel de silicate du calcium et d'aluminate de sodium N-C-A-S-H qui renforce la structure de la matrice, et pour le reste des composants sont des éléments secondaires et complémentaires entre les particules des composants principales pour la liaison.

Tab V.3 : La composition chimique des pâtes (laitier + brique) par **FRX** après l'activation alcaline à 40 °C.

<i>Composants (%)</i>		<i>SiO₂</i>	<i>CaO</i>	<i>Na₂O</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>MgO</i>	<i>K₂O</i>	<i>CuO</i>	<i>Autres</i>
Les Mélanges	<i>PL</i>	33,1	42,4	7,01	7,59	1,05	5,45	0,5	0,05	2,36
	<i>PLB</i>	36	38,6	7,21	7,8	1,54	5,21	0,63	0,06	2,55

V.3.4. L'analyse de FRX sur les pâtes de laitier et de la brique (PL / PLB) à 60 °C :

Le tableau V.4 indique la composition chimique des pâtes de géopolymères à base de laitier avec la brique PL et PLB après l'activation alcaline et la conservation à 60 °C (24h).

On observe une augmentation de composant (Na_2O) dans les deux échantillons PL et PLB par rapport à leur composition initiale des matières premières, après l'incorporation de 10 mol de NaOH. Le mélange PL à 100% laitier après activation chimique, il a été remarqué une augmentation légère de teneur de silice d'environ 3% et une réduction du calcaire d'environ 17% par rapport a sont état initiale avant l'activation.

En ce qui concerne la pâte (PLB) après l'introduction de 10% de la brique, mentionne un accroissement léger de silice (Si_2O) et proche à la pâte témoin (PL) d'environ 3% et une diminution de calcium (CaO) d'environ 4%. Vu la satisfaction les résultats des résistances mécaniques à la compression on peut dire que les composants mentionnés précédemment aident à façonner le composant de silicate de calcium hydraté (CSH) de manière significative.

Le composant (Al_2O_3) représente une augmentation de 26% dans l'échantillon de la pâte (PLB) par rapport à l'échantillon témoin (PL), dû à la richesse de l'oxyde d'aluminium d'environ 15% de la brique.

Les autres composants (Fe_2O_3 , MgO , CuO ...), sont considérés comme contribuant au renforcement de la matrice minérale de chacun des échantillons après l'activation alcaline par NaOH et Na_2SiO_3 plus l'étuvage à $60\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24 heures et ne dépassant pas la limite de 4%.

Tab V.4 : La composition chimique des pâtes (laitier + brique) par **FRX** après l'activation alcaline à $60\text{ }^\circ\text{C}$.

<i>Composants (%)</i>		<i>SiO₂</i>	<i>CaO</i>	<i>Na₂O</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>MgO</i>	<i>K₂O</i>	<i>CuO</i>	<i>Autres</i>
Les Mélanges	<i>PL</i>	36,3	37,8	8,52	5,21	1,64	2,75	0,68	0,09	6,68
	<i>PLB</i>	37,3	36,4	7,02	7,02	2,09	3,77	0,76	0,03	5,24

V.3.5. L'analyse de diffraction en rayon (X) sur les pâtes de géopolymères à ($40 / 60\text{ }^\circ\text{C}$) :

V.3.5.1. L'analyse de DRX sur les pâtes (PV / PVB)

D'après l'utilisation de l'analyse de rayon X sur les échantillons des pâtes géopolymères étuvés à $60\text{ }^\circ\text{C}$ à base du verre, de la brique et mixte pour voir la composition minéralogique après une activation alcaline par une concentration de 10M de NaOH et un rapport molaire 2,5 de Na_2SiO_3 .

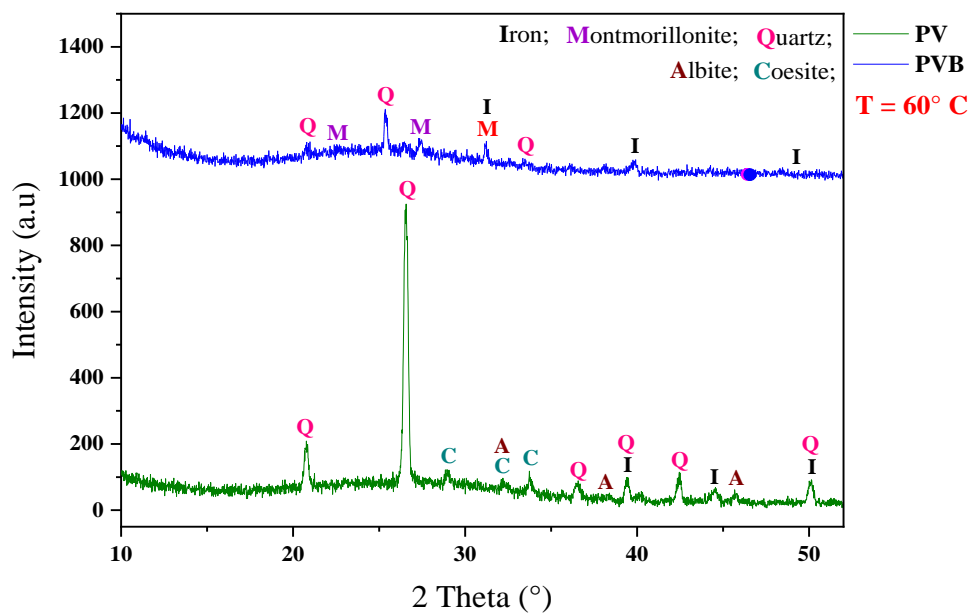
La figure V.19 présente les résultats de **DRX** sur deux pâtes géopolymères à $60\text{ }^\circ\text{C}$ (PV / PVB) qui contiennent 100% du verre (PV) et avec un ajout de 10% de la brique (PVB) dans un intervalle compris entre (10° à 60°).

L'échantillon (PV) est composé essentiellement par quatre composants : « *le quartz, coesite, albite et iron* ». Le quartz (Si_3O_6) c'est le major pic dans le diagramme par une grande intensité à 27° ce qui justifie que le traitement chimique et thermique à $60\text{ }^\circ\text{C}$ a réussi d'augmenter la solubilité de l'élément minérale principale la silice (SiO_2), car le verre est un matériau amorphe.

Il apparaît dans d'autres pics avec une intensité différente et décroissante au niveau de l'intervalle (10° à 60°). Pour les autres composants coesite ($\text{Si}_{16}\text{O}_{32}$) et albite ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$) sont émergés entre (25° à 35°) et entre (30° à 50°), respectivement. Que la coesite a donné un pic d'intensité maximale à 29° alors que l'albite était à 34° et riche aussi par les éléments chimiques (Si, Al et Na), par rapport à coesite contient uniquement le (Si).

D'autre part, après une compensation de 10% du verre (T) par 10% de la brique (R) dans l'échantillon (PVB), nous avons observé une diminution de l'intensité des pics de composant quartz entre (20° et 35°), il y a une apparition d'un autre ingrédient appelé montmorillonite ($(\text{Na}, \text{Ca})_{0.3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) dans le même intervalle, qui peut se traduire par la quantité réduite du verre dans la pâte et qui caractérisé par une composition chimique similaire au albite.

Pour l'iron (Fe_2) c'est un ingrédient commun entre les deux échantillons, où ses pics apparaissent clairement dans la courbe de PV par rapport à PVB dans un intervalle entre 30° à 52° qui composent uniquement le fer et représenté en faible teneur dans les mélanges.



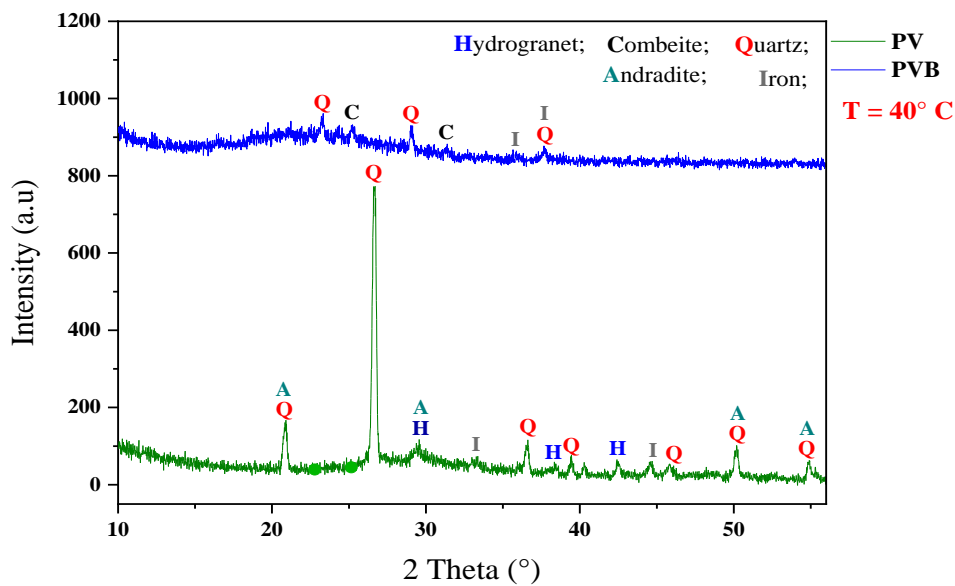


Fig V.19 : Présenter le **DRX** des pâtes PV et PVB à 40 °C et 60 °C après 28j.

La figure V.19 représente aussi la composition minéralogique des pâtes en verre (PV) et avec 10% de la brique rouge (PVB) par **DRX** après une conservation à 40 °C pendant 24h.

En comparant les analyse de **DRX** qui ont été effectuées dans un intervalle d'angle limité entre (10° à 60°) dans les deux différentes températures (40 °C et 60 °C) des pâtes étudiées, on observe que le composant de quartz reste le principal pic entre (20° à 30°) mais avec une intensité moins faible, aussi, pareil pour l'autre échantillon (PVB) après l'utilisation de 10% de la brique.

Quant à l'ingrédient de l'iron est un élément commun dans les deux échantillons, il apparaît aux pics de 34° et 45° pour la pâte (PV) et dans l'intervalle entre (35° à 40°) pour la pâte (PVB). Pour les autres composants, andradite ($\text{Ca}_{24}\text{Fe}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{96}$) et hydrogranet ($\text{Ca}_{24}\text{Al}_{16}\text{O}_{96}$) qui sont basé sur les éléments chimiques (Ca, Fe, Al et Si), on considère qu'ils sont nouveaux dans l'échantillon (PV), ils apparaissent dans certaines intervalles entre (20° à 30°) et (50° à 60°) pour l'andradite, il est conjointé avec l'hydrogranet et le quartz dans certains pics où le pic 22° est le plus élevé par rapport les autres, pour l'hydrogranet c'est entre (25° à 45°) avec une grande intensité au pic 29°.

Pour le composant combeite ($\text{Na}_{15.8}\text{Ca}_9\text{Si}_{18}\text{O}_{54}$) dans l'échantillon (PVB), il apparait dans deux pics 24° et 34°. C'est un ingrédient essentiel et complémentaire comme le quartz selon sa composition chimique.

V.3.5.2. L'analyse de DRX sur les pâtes (PBR)

Dans cette partie, on trace les courbes de **DRX** de la même pâte c'est la brique rouge (PBR) dans deux différentes températures de conservation (40 °C et 60 °C) pendant 24h, pour voir cet effet sur la composition minéralogique.

La figure V.20 indique les résultats de **DRX** obtenus à partir une pâte géopolymère 100% de la brique rouge après 28j. Lorsque on utilise la température de conservation 60 °C dans la formulation d'une pâte PBR, nous avons observé que les pics de quartz de haute intensité forment un intervalle 2Θ confiné entre (10° et 65°), dont le plus grand est présent dans 27° avec le seuil de composant de base dans la composition chimique des briques. Pour les autres composants l'albite et la coésite ils ont donné des pics d'intensité rapprochés et régulièrement répartis dans un intervalle entre 20° et 45°, car ils sont des éléments contient des composants de base et secondaires dans leur composition chimique.

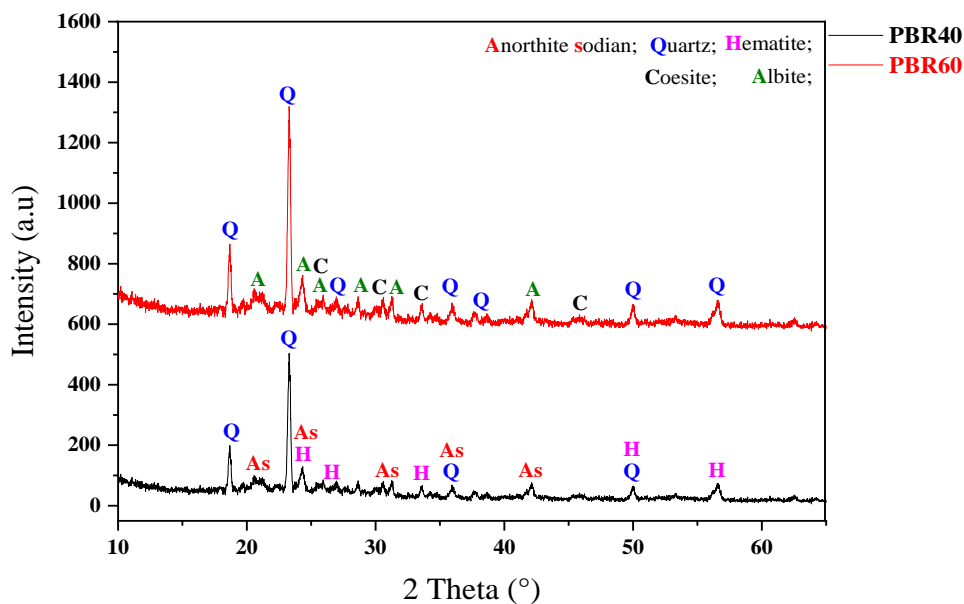


Fig V.20 : Présenter le **DRX** de pâtes de PBR à 40° C et 60 °C après 28j.

Mais quand on utilise 40° C dans la formulation d'une pâte PBR, on a vu une diminution d'intensité des pics de quartz et l'émergence de nouveaux éléments avec des pics convergences sur l'intervalle de 2Θ entre (20° à 60°), à savoir, l'anorthite sodian ($\text{Na}_{1.92}\text{Ca}_{2.08}\text{Si}_{10}\text{Al}_6\text{O}_{32}$) qui contient (Na, Si, Al et Ca) et l'hématite ($\text{Fe}_{12}\text{O}_{18}$) qui comporte uniquement le fer dans sa composition chimique, et c'est ce qui a affecté et fait une différence dans le comportement mécanique.

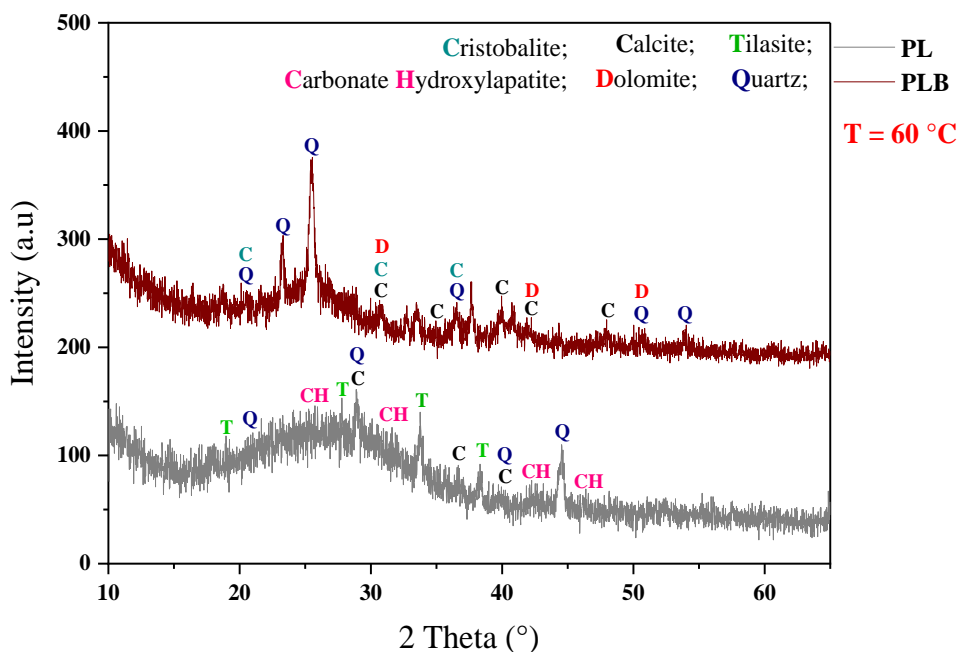
V.3.5.3. L'analyse de DRX sur les pâtes (PL / PLB)

La figure (V.21) montre l'analyse de diffraction de rayons (X) sur des pâtes activées chimiquement PL et PLB, après le passage à deux températures (40 °C, 60 °C) pour raison de séchage en 24h, les résultats obtenus sont définis dans un intervalle de 2 thêta entre (10° à 65°).

La pâte (PL) à 60 °C indique plusieurs pics de différentes intensités du quartz et calcite parce que la matière première de laitier est riche de silice et de calcaire, mais le plus grand pic est celui de quartz (Si_6O_6) toujours mentionné entre (20° à 30°) et la même remarque pour la pâte (PLB).

La calcite ($\text{Ca}_6\text{C}_6\text{O}_{18}$) indique le pic major à 29° dans la pâte (PL). Les autres composants comme tilasite ($\text{Ca}_4\text{Mg}_4\text{As}_4\text{O}_{16}\text{F}_4$) et carbonate hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}\text{P}_{5,6}\text{O}_{27}\text{C}_{0,4}$) sont des composants secondaires qui contiennent des éléments chimique (Mg, F et P) de faible teneur ils sont apparus aux intervalles (20° à 40°) et (25° à 50°) respectivement.

La pâte (PLB) présente des nouveaux composants secondaires après l'utilisation de la brique par rapport à la pâte de laitier (PL), c'est le cristobalite (Si_4O_8) et la dolomite ($\text{Ca}_3\text{Mg}_3\text{C}_6\text{O}_{18}$) apparus entre (20° à 25°) et (25° à 50°) respectivement. Pour la calcite et le quartz, reste les composants principaux dans la formulation de silicates de calcium après l'hydratation chimique par les activateurs alcalins dans l'échantillon PLB.



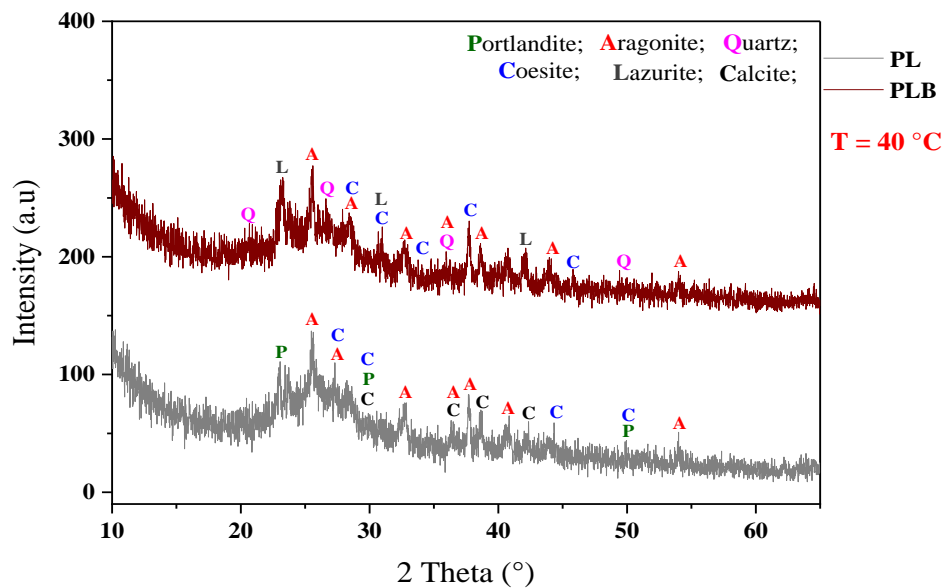


Fig V.21 : Présenter le **DRX** de pâtes PL et PLB à 40 °C et 60 °C après 28j.

Les pâtes PL et PLB à 40 °C (t=24h) présentent les résultats obtenus par le **DRX** dans la figure V.21. On observe une absence totale des pics du quartz dans la courbe de PL par rapport à la courbe de PLB, il a été remplacé par la coesite qui apparaît entre (25° à 50°) caractérisé par la même formule chimique du quartz, aussi, la calcite mentionne des pics dans le même intervalle de coesite, dû à la baisse de température de 60 à 40 °C.

Ont vu pour le composant aragonite ($\text{Ca}_4\text{C}_4\text{O}_{12}$) présente plusieurs pics et il apparaît entre (25° à 55°) avec un grand pic (26,2°), et le composant portlandite (CaO_2) signale deux pics major entre (20° à 30°). Tous les composants obtenus contiennent les éléments chimiques (Ca, C) parce que la teneur de CaO très importante dans la pâte PL d'environ 43% à partir l'analyse de **FRX**.

La pâte PLB contient la coesite et l'aragonite avec une absence totale des pics de calcite dû au remplacement de 10% de la brique rouge dans la formulation qui peut réduire le taux d'oxyde de calcium et augmente le taux de la silice. Enfin, le composant lazurite ($\text{Na}_{6.24}\text{Ca}_{1.60}\text{Mg}_{0.72}\text{Al}_{5.94}\text{Si}_{6.06}\text{O}_{30.24}\text{S}_{2.0}$) possède presque des éléments chimiques principales dans la formulation qui jouent un rôle dans l'hydratation et la performance mécanique, il apparaît dans un intervalle entre (20° à 45°).

V.3.6. L'essai de microélectronique à balayage (MEB) sur les pâtes de géopolymères à 40 °C et 60 °C :

V.3.6.1. L'essai de MEB sur les pâtes (PV/PVB) à 40 °C :

Dans cette partie, on parle sur la microstructure des pâtes géopolymères qui sont activées thermiquement à 40 °C.

La (Fig V.22) montre des photos **MEB** de la pâte PV comparé avec la pâte PVB, afin de détecter l'effet de la brique. D'après la photo obtenue de PV, ont découvert que la température 40 °C donne une surface rugueuse, remplie par des pores de grandes dimensions, cependant, ces pores ont été mis en évidence par la formation de produits d'hydratation pendant le temps de séchage, réduisant ainsi que la densité du produit obtenu au fil du temps.

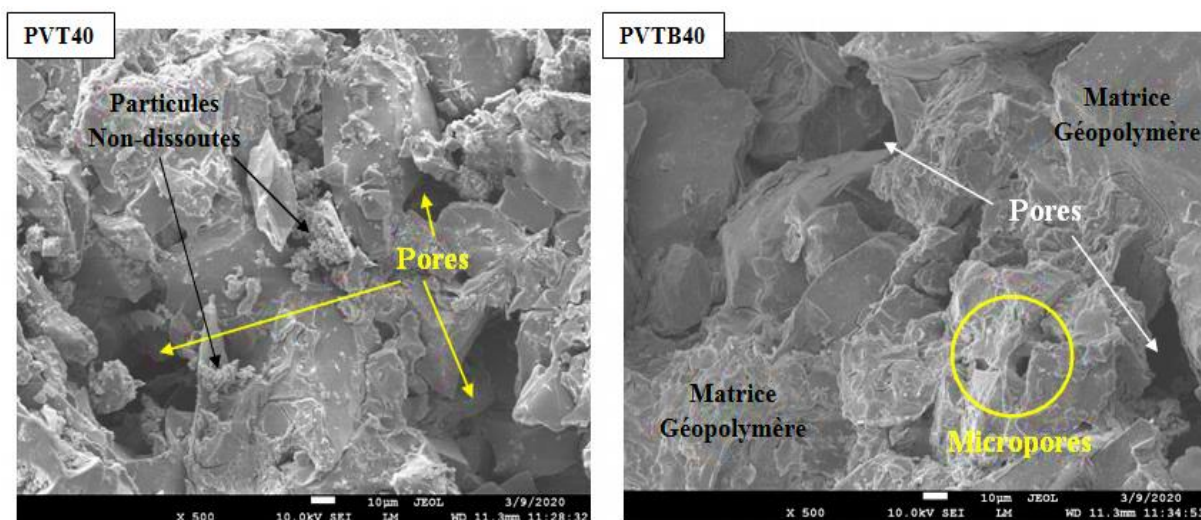


Fig V.22: Photo de **MEB** sur les pâtes PV/PVB étuvée à 40 °C après 28j.

Pour la pâte PVB ont vu qu'il contient des zones un petit peu lisse et dense par rapport à l'échantillon de PV, avec un manque des particules non solubles mais avec des micropores apparents, plus des fissures horizontales, ce qui a permis de décomposer la pâte échantillon en plaques monolithiques, ceci est dû à l'écrasement et aux efforts de compression de l'échantillon étudié.

V.3.6.2. L'essai de MEB sur les pâtes (PV/PVB) à 60 °C

Le teste de microscope électronique à balayage (**MEB**) ont été interprétés par des analyses effectuées sur des zones sélectionnées, menées sur une échelle de 10 µm avec un agrandissement de 500X et 1000X.

La (Fig V.23) ci-dessus présente la morphologie des spécimens de pâtes (PV/PVB) constitués par verre (T) et brique (R) avec des pourcentages différents après 28 jours. Il a été observé que l'utilisation de ces activateurs alcalins ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$) avec du verre transparent (PV) a rendu les liants de géopolymères plus cohésifs par rapport au (PVB), aussi, la pâte PV représente également des pores de grande taille et des fissures claires de différentes longueurs par rapport à PVB dans lequel les particules de brique sont restées monolithiques au-dessus de certains d'entre eux et réparties aléatoirement, où ils ont formé une mince couche au-dessus de la matrice géopolymère et n'ont pas bien réagi avec le verre (T), permettant l'émergence des micropores avec des fissures épaisses.

D'après Robayo, R. A et al, ont mentionné que les particules de déchets de briques rouges sont dissoutes avec des activateurs et présentent moins de cohésion [32].

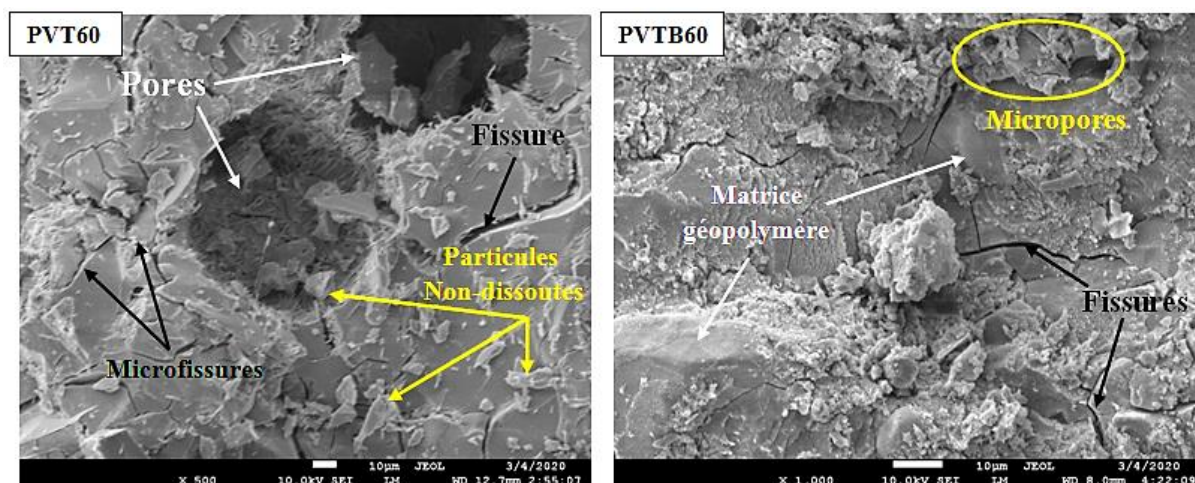


Fig V.23: Photo de MEB sur les pâtes PV/PVB étuvée à 60 °C après 28j.

V.3.6.3. L'essai de MEB sur les pâtes (PBR) à 40 °C et 60 °C :

La figure V.24 présente les photos obtenues par MEB (10 µm (400X-1000X)) de la pâte de brique rouge (PBR) étudiée dans la température 40 °C et 60 °C après 28j de conservation à l'air libre.

A la température 60 °C les pâtes de la brique rouge ont formé une structure mousseuse, bien qu'il y ait des espaces de différents volumes, mais elle donne une meilleure résistance mécanique et moins d'absorption que la pâte utilisée dans 40 °C. Par déduction l'augmentation de température d'activation réduit la teneur des pores, grâce à la quantité de solutions alcalines utilisée (NaOH et Na_2SiO_3) qui a été consommée complètement pendant l'activation à 60 °C.

En comparant à la température de 40 °C qui est restes stockés entre les particules, entraînant l'évaporation pendant la cure à température ambiante (25 °C) plus l'humidité ; les pores sont apparus progressivement, qu'ils soient microscopiques ou superficiels avec des particules non-dissoutes parce qu'il y a un ralentissement dans le processus d'accélération de l'interaction chimique entre les composants.

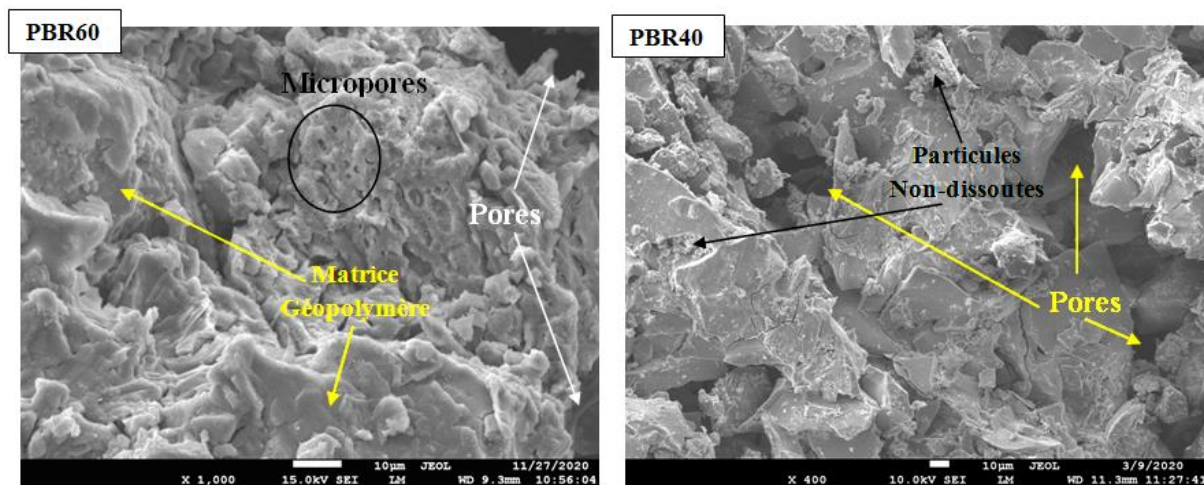


Fig V.24: Photo de **MEB** sur la pâte PBR étuvée à 60 °C et 40 °C après 28j.

V.3.6.4. L'essai de MEB sur les pâtes (PL / PLB) à 40 °C :

La figure (V.25) indique la microstructure des pâtes alcalines activés de PL et PLB qui sont conservés à 40 °C pendant 24h après 28j à l'air libre, on remarque une absence de réaction chimique vu la présence des particules non-réactivées au niveau de la matrice de PLG et une absence absolue des fissures ceci est dû à la baisse de température de conservation de 60 °C à 40 °C qui affecte inactivation des activateurs utilisées NaOH et Na₂SiO₃.

L'image de **MEB** de l'échantillon PLB, présente des micropores et microfissures avec des pores de diamètre important, c'est l'effet de l'utilisation de la brique rouge dans la formulation du mélange et l'évaporation des solutions alcalines (NaOH et Na₂SiO₃).

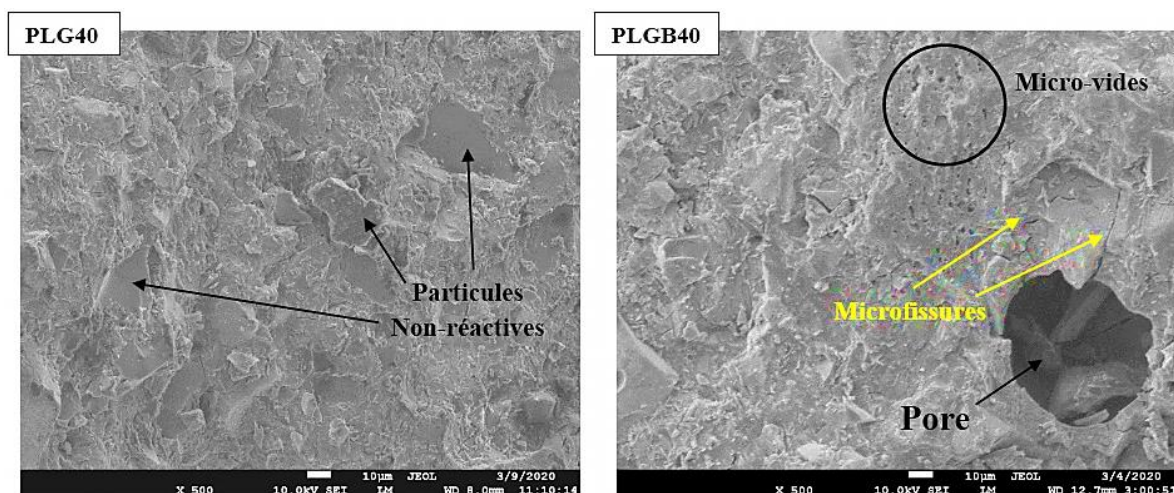


Fig V.25 : Photo de **MEB** sur les pâtes PL et PLB étuvées à 40 °C après 28j.

V.3.6.5. L'essai de MEB sur les pâtes (PL / PLB) à 60 °C :

La figure (V.26) montre la microstructure des pâtes géopolymères de PL et PLB par Na_2SiO_3 et 10M de NaOH, après l'étuvage à 60 °C pendant 24h et conservation à l'air libre pendant 28 jours. L'échantillon de PL présente une structure en forme de strates présentant des fissures qui peut être considérée compacte, vu l'absence des pores au niveau de la matrice, en raison de la forte réactivité du laitier avec les activateurs alcalins plus la température d'étuvage à 60° C pendant (24h) qui est utilisée pour augmenter la solubilité des matériaux, par rapport à l'échantillon de PLB, on observe une structure désordonnée surtout après l'ajout de 10% de la brique rouge et le manque de cohérence entre le laitier et la brique dû à la différence de diamètre moyen (D_{50}) entre les particules de chaque matériau qui peut créer des pores et augmenté l'absorption. (Vu à la morphologie des grains des poudres de la matière première).

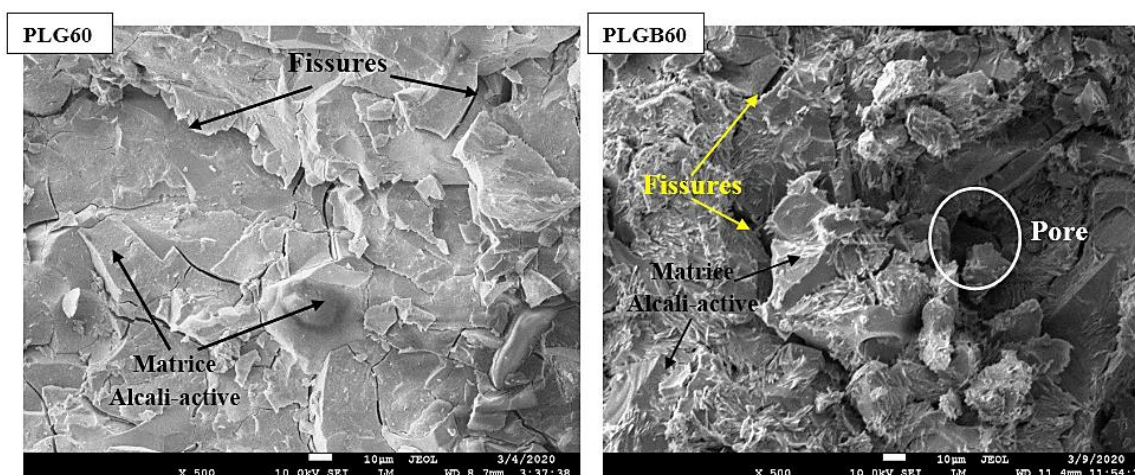


Fig V.26: Photo de **MEB** sur les pâtes PL/PLB étuvées à 60 °C après 28j

Partie II

**Les résultats obtenus sur les pâtes et les mortiers de géopolymères
après l'exposition à la haute température (100 °C – 800 °C)**

V.4. COMPORTEMENT MECANIQUE DES PATES ET DES MORTIERS GEOPOLYMERES A LA HAUTE TEMPERATURE

V.4.1. Résistance à la compression des pâtes de géopolymères (PV et PVB) :

La figure V.27 montre la résistance à la compression des pâtes géopolymères après exposition à différentes températures. La performance des pâtes géopolymères avec et sans poudre de brique rouge exposées à des températures élevées a été déterminée en mesurant la résistance à la compression après l'échauffement.

Il a été observé que le PV avait la meilleure résistance à la compression à 20 °C qui a atteint 79 MPa, puis la résistance à la pâte PVB de 67 MPa. En outre, l'augmentation de la température de 200 °C a affecté sur les mélanges (PV, PVB) et a conduit une diminution de la résistance mécanique, contrairement au mélange de la brique rouge (PBR), qui a donné un effet positif à une température de 200 °C est arrivé à 25 MPa [239].

Entre 400 °C et 600 °C, la résistance à la compression des géopolymères entre PV et PVB a augmenté de 8% et 27 % respectivement, fait preuve de résistance à la compression comme phase de transition de 200 °C à 600 °C [400 °C – 600 °C] à des réactions alcalines.

En particulier, la résistance à la compression initiale des pâtes contenant du verre (PV) est clairement réduite à 400 °C, suivie d'une forte baisse à 600 °C, puis à 800 °C, elle atteint sa valeur la plus basse jusqu'à ce qu'elle se rapproche de zéro [239].

Pan et al., ont découvert qu'il y avait une diminution de la résistance à la compression des pâtes à base de matériaux minéraux après une activation alcaline avec du méta silicate de sodium après l'utilisation des températures de 300 °C et 600 °C pendant 1,5 h [209]. Les facteurs qui peuvent intervenir dans la modification de la résistance mécanique sont les activateurs alcalins de silicate de sodium (Na_2SiO_3) avec de l'hydroxyde de sodium (NaOH), la température et le temps proposé pour le stockage des éprouvettes.

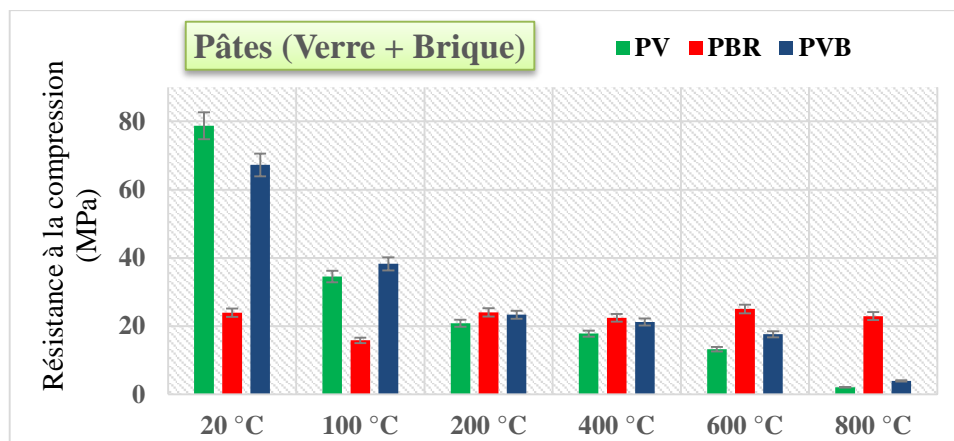


Fig V.27: La résistance à la compression des pâtes du verre et de la brique après l'exposition à la haute température.

V.4.2. Résistance à la compression des pâtes de géopolymères (PL et PLB) :

La figure V.28 présente les valeurs obtenues de la résistance à la compression des pâtes géopolymères à base de laitier et mixé par 10% de la brique, après l'exposition à la haute température entre (100 °C et 800 °C).

La pâte PL mentionne la meilleure résistance à 400 °C d'environ 104,6 MPa par rapport à PLB qui a mentionné juste 93 MPa après une conservation à l'air libre (20 °C).

Les deux éprouvettes PL et PLB présentent une diminution significative de la résistance à la compression après le passage à l'étuve à 100 °C d'environ 29% et 56%, respectivement par rapport à la température ambiante (20 °C). Ce qui s'explique, qu'il y a eu un processus d'évaporation de l'eau au niveau de la matrice.

D'autre part, la conservation des éprouvettes PL et PLB à 800 °C pendant 80 min a fait réduire la résistance d'une façon brusque d'environ 80% par rapport à 20 °C, mais les éprouvettes PBR ont présenté une diminution légère de la résistance 5% parce que c'est un matériau réfractaire qui résiste à la chaleur.

Parmi les hautes températures utilisées, on a remarqué que la seule température qui a mentionné la forte résistance des éprouvettes PL et PLB de 105 MPa et 73 MPa, respectivement c'est la température de 400 °C.

La variation de température entre (100 °C et 800 °C) a un impact considérable dans les désordres des résultats de la résistance à la compression des pâtes étudiées et le changement morphologique et minéralogique.

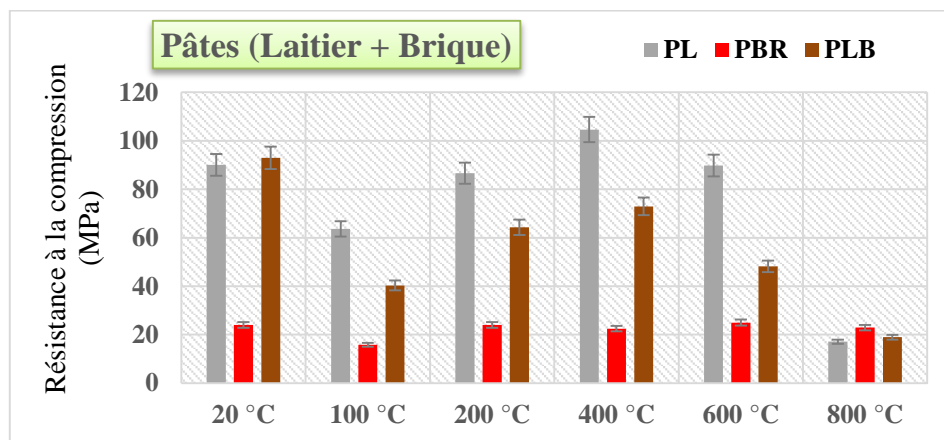


Fig V.28: La résistance à la compression des pâtes de laitier et de la brique après l'exposition à la haute température.

V.4.3. Résistance à la compression des mortiers de géopolymères (MV et MVB) :

La figure V.29 présente la variation de la résistance à la compression des mélanges de mortiers géopolymères (MV, MBR et MVB) à base du verre et brique rouge aux différentes hautes températures entre (100 °C à 800 °C), comparable avec le résultat de la température ambiante (20 °C).

Le mortier MBR mentionne la bonne résistance à la compression 84,8 MPa à 800 °C, est dû à la morphologie de la brique rouge qui classé parmi les matériaux réfractaires, comparable aux autres mortiers MV et MVB qui sont enregistrés une faible valeur de résistance à la compression d'environ 2 MPa et 8 MPa respectivement.

Mais, les mélanges des mortiers MV et MVB mentionnes des meilleures valeurs de résistance à la compression à 600 °C jusqu'à 39 MPa et 42 MPa, respectivement. Plus on remarque une amélioration de la résistance mécanique après l'utilisation de 10% de la brique rouge au mortier MVB d'environ 8% par rapport au mortier témoin MV. Car ont vu que cette température (600 °C) faire un changement physique sur l'éprouvette par fusion après l'activation chimique et le passage à la haute température pendant 1h à 600 °C.

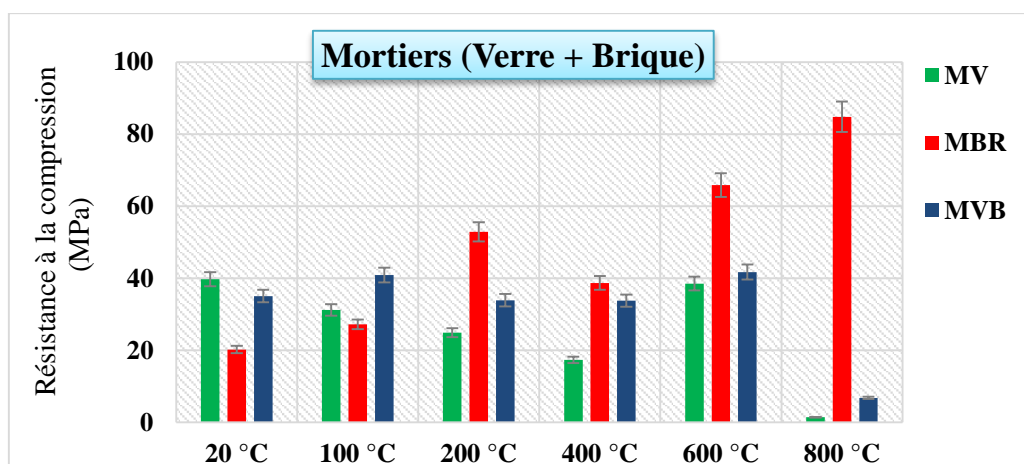


Fig V.29: La résistance à la compression des mortiers du verre et de la brique après l'exposition à la haute température.

V.4.4. Résistance à la compression des mortiers géopolymères (ML et MLB) :

La figure V.30 présente la variation de la résistance à la compression des mortiers (ML, MBR et MLB) à base de laitier et la brique rouge aux différentes hautes températures entre (100 °C à 800 °C), comparable avec le résultat de la température ambiante (20 °C).

Le mortier ML enregistre une bonne résistance à la compression à 200° C qui atteint 55 MPa après le passage au four pendant 20 min. Aussi, le mortier MLB enregistre une bonne résistance à 800 °C après le passage au four pendant 80 min d'environ 54 MPa, c'est grâce à l'utilisation de 10% de la brique rouge dans la formulation de mélange.

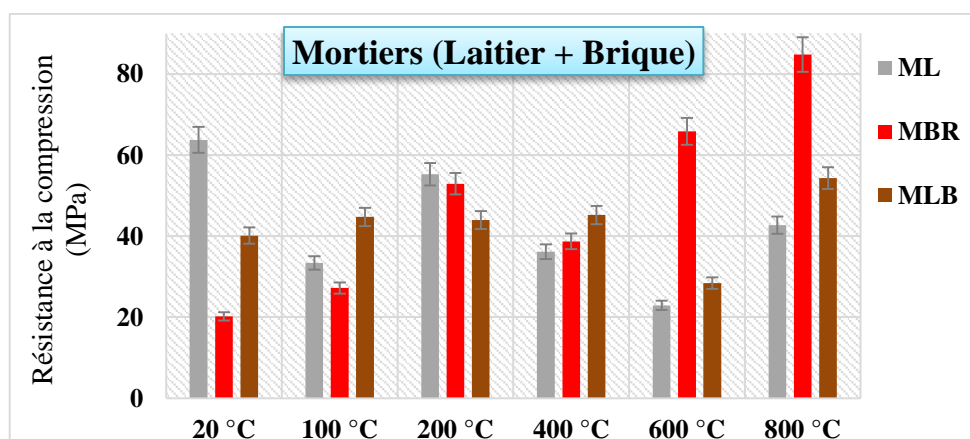


Fig V.30: La résistance à la compression des mortiers de laitier et de la brique après l'exposition à la haute température.

Les deux mélanges ML et MLB, présentent une faible résistance à la compression d'environ 23 MPa et 29 MPa à 600 °C par rapport aux autres températures, on peut l'expliquer

par l'apparition de interactions et la probabilité d'émergence de nouveaux composants qui peuvent conduire à une faible matrice géopolymère, donc c'est une étape de changement de phase (600 °C).

V.4.5. Résistance à la flexion des mortiers de géopolymères (MV et MVB) :

La figure V.31 indique les résultats obtenus à partir l'essai de la flexion sur des éprouvettes de mortiers (MV, MBR et MVB) après l'exposition au intervalle thermique de (100 °C, 200 °C, 400°C, 600 °C et 800 °C) pendant (24h, 20 min, 40 min, 60 min et 80 min), respectivement.

Nous avons observé, que l'augmentation de la température d'activation va augmenter la résistance à la flexion de manière significative pour le mortier MBR, par contre le mortier MV enregistre une diminution remarquable de la résistance lorsque on augmente la température par rapport à la température ambiante (20 °C).

Le remplacement de 10% du verre par la brique rouge dans la matrice géopolymère des mortiers, amélioré la résistance à la flexion de MVB à 100 °C d'environ 3% par rapport à T = 20° C et de 38% par rapport au mortier témoin (MV) ; 100 °C pendant 24h c'est la température du séchage c-à-dire l'étape de l'évaporation d'eau pour le passage aux l'étapes de la fusion.

Chaque mortier mentionne une meilleure résistance à la flexion à certaine haute température, le MBR à 200 °C par une valeur jusqu'à 27 MPa, Puis le MVB atteint de 16 MPa à 100 °C, enfin c'est le MV à 800 °C par une valeur de 14 MPa. Cette variation de température et de comportement mécanique, dû à la nature des matériaux sélectionnés pour ce travail.

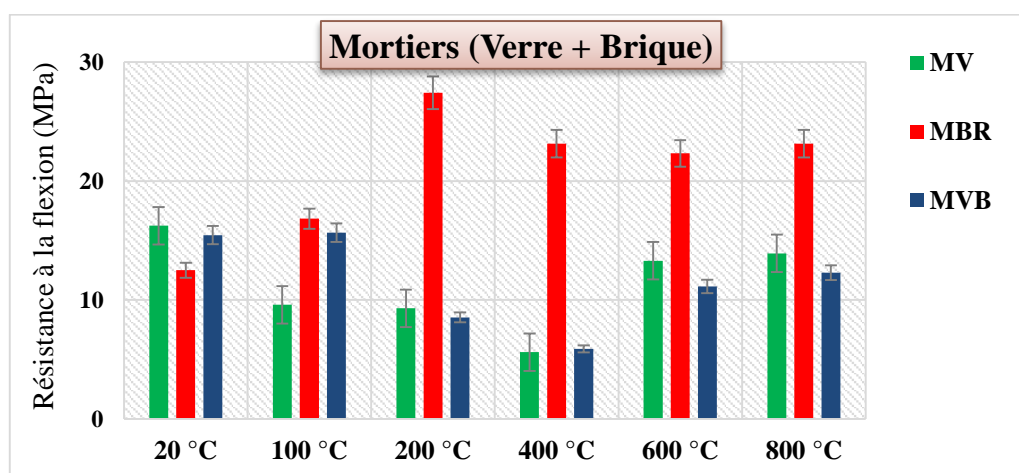


Fig V.31: La résistance à la flexion des mortiers du verre et de la brique après l'exposition à la haute température.

V.4.6. Résistance à la flexion des mortiers de géopolymères (ML et MLB) :

La figure V.32 présente la variation de la résistance à la flexion des mortiers ML et MLB après l'exposition à la haute température entre (100 °C à 800 °C), après une conservation à l'air libre pendant 28j.

On remarque, les mortiers ML et MLB mentionnent une faible résistance à la flexion qui atteint de 2 MPa à 600 °C, par rapport aux autres résistances à chaque température. En outre, ont noté une diminution de la résistance à la flexion dans l'intervalle thermique entre (20 °C à 200 °C) au mortier ML d'environ 25% par rapport à température ambiante (20 °C), par contre pour le mortier MLB, il présente une augmentation très claire de résistance à la flexion d'environ 34% dans le même intervalle thermique, c'est après l'introduction de 10% de la brique rouge au mélange par rapport à mortier ML à T= 200 °C .

Pour les deux températures 400 °C et 800 °C, on observe une stabilité mécanique de la résistance à la flexion entre les deux mortiers ML et MLB c'est-à-dire les résultats obtenus sont très proches entre eux. Et par rapport la résistance du mortier MBR il est resté toujours accroît aux hautes températures par rapport la température à l'air libre, parce que les briques rouges sont réputées d'origine argileuse et de sable plus la processus d'activation chimique, cela les aide à résister à la chaleur et à améliorer leur comportement.

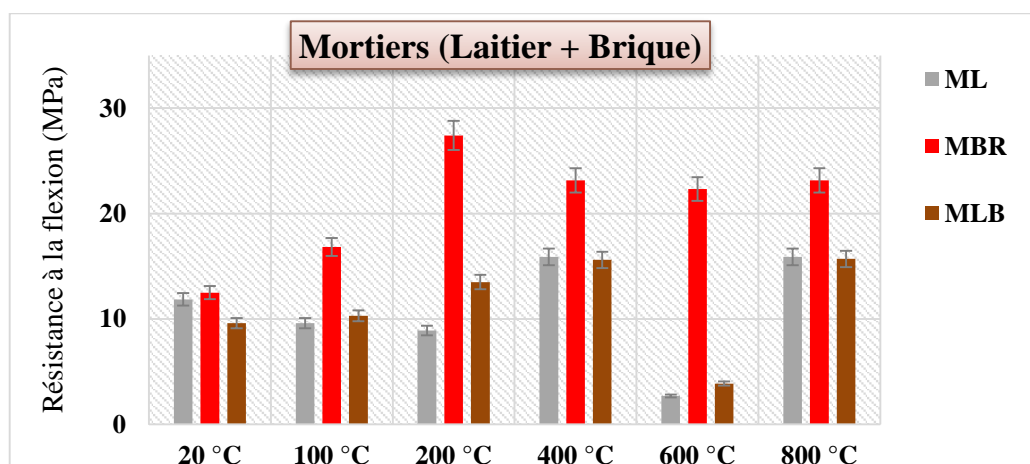


Fig V.32: La résistance à la flexion des mortiers de laitier et de la brique après l'exposition à la haute température.

V.5. COMPORTEMENT PHYSIQUE DES PÂTES ET MORTIERS DE GEOPOLYMERES A LA HAUTE TEMPERATURE

V.5.1. La porosité des pâtes à base du verre et de la brique :

La figure V.33 montre le pourcentage de porosité des éprouvettes géopolymères après avoir été exposés à des températures élevées.

Le PV représente de différents résultats de porosité en différentes températures, c-à-dire à la température de 800 °C la porosité de 31% par rapport à PBR est arrivé à 38% dans la même température, respectivement. *Rashad et al*, a expliqué ce résultat que la quantité du verre a augmenté à mesure que le pourcentage d'absorption d'eau augmentait [231]. Pour le PBR a donné des résultats étroits les uns avec les autres dans l'intervalle thermique choisie entre 100 °C et jusqu'à 800 °C dans des valeurs comprises entre 35% et 38%, cela est dû à la présence de stabilité dans la densité avec une diminution de la perte de poids.

Pour le PVB, l'introduction de 10% de la brique rouge augmente le pourcentage de porosité ; la grande valeur était à 800 °C atteignant 43%, la plus petite valeur pour la porosité est à 200 °C pour PVB. Il y a une augmentation significative ainsi qu'en même temps une diminution d'environ 21% et 25% par rapport au milieu ambiant à l'air libre 20 °C et la température utilisée pendant le séchage à 100 °C.

Le développement de la porosité en fonction de la température est dû au changement de la forme interne ou de la structure des pâtes de géopolymères, en particulier que les échantillons sont activés alcalins, et cela aidera à dissoudre des éléments chimiques tels que Si, K et Na ou Al et forment des pores de différents diamètres et tailles qui conduisent à un taux d'absorption élevé, et donc augmente avec elle la porosité parce qu'il y a une relation proportionnelle entre eux.

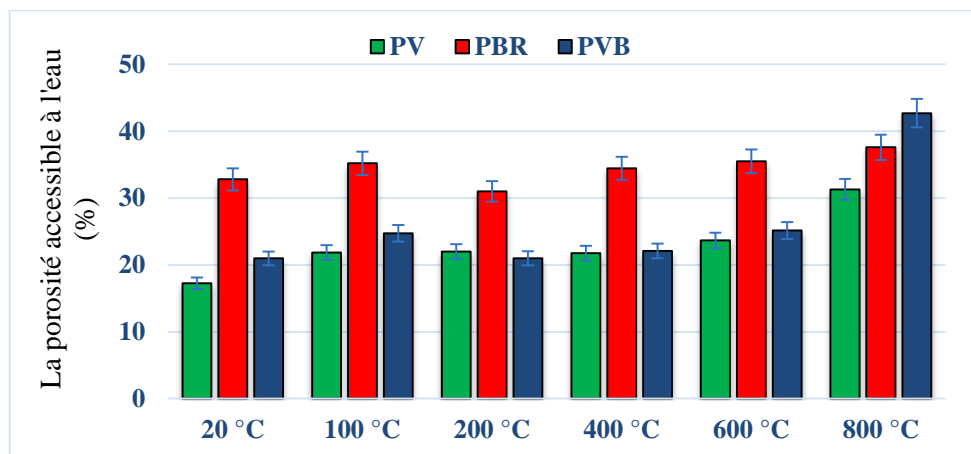


Fig V.33 : La porosité des pâtes du verre et de la brique après l'exposition à la haute température.

V.5.2. La porosité des pâtes à base de laitier et de la brique :

La figure V.34 exprime l'évaluation de la porosité à l'eau des pâtes activés à base de laitier et 10% de la brique après l'exposition à des différentes hautes températures dans des différents temps de conservation. L'utilisation de laitier sans ajout avec 10 mol/l de NaOH et un rapport molaire de Na_2SiO_3 égale 2,5 réduire le taux de la porosité et ne dépasse pas 20% dans tous les températures sélectionnées.

Par contre, le PBR et PLB sont indiquent une porosité élevée et variante. Après la sortir des éprouvettes au four à 800 °C on observe des taches noires après l'incinération sur la surface de la pâte avec des fissures, qui peut réduit la porosité.

L'effet de la compensation de laitier par la brique (PLB) sur la porosité, il apparait à partir de 100 °C d'environ 25% jusqu'à 29% en 600 °C par rapport la pâte PL qu'est enregistré 17% à 100 °C et 600 °C. Donc, la brique augmente la porosité grâce à leur composition chimique qu'est riche par la silice qui peut soluble par rapport le laitier qui contient la chaux qu'est reste solide et peut calcinée.

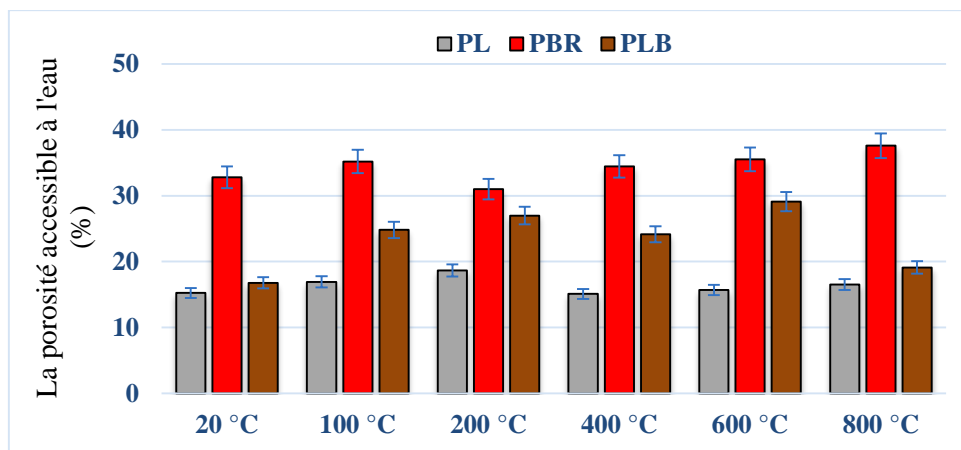


Fig V.34 : La porosité des pâtes de laitier et de la brique après l'exposition à la haute température.

V.5.3. La porosité des mortiers à base du verre et de la brique :

La figure (V.35) présente la variation de la porosité à l'eau en fonction de température entre 20 °C à 800 °C de chaque mortier géopolymère (MV, MBR et MVB) après 28j.

Le mortier MBR (100% brique) mentionne une porosité accessible à l'eau moins de 30% après l'exposition aux différentes températures, mais les taux obtenus de la porosité sont désordonnés, ont remarqué une augmentation significative de la porosité aux deux hautes températures (100 °C et 600 °C) d'environ 17% par rapport à $T = 20$ °C. Parce qu'à 100 °C, le séchage s'est produit et à 600 °C, l'activation thermique s'est produite. Pour les autres températures (400 °C et 800 °C) de même mélange va donner des taux de porosité très proches à la température ambiante d'environ 20% et 21% respectivement.

Les mortiers MV et MVB représentent un taux d'une porosité élevée après l'étuvage à la température à 100 °C pendant 24h d'environ 30% et 35% respectivement, et après l'exposition à la haute température à 600 °C et 400 °C jusqu'à 34% et 30% pour les mortiers MV, MVB respectivement.

L'utilisation de 10% de la brique rouge au mélange MVB a contribué à réduire régulièrement la porosité à l'eau entre (400 °C à 800 °C) jusqu'à 40%, par rapport au mélange MV qui est resté varier et pas stable, c'est grâce à la différence de la surface spécifique entre le verre et la brique qui peut diminuer la création des pores.

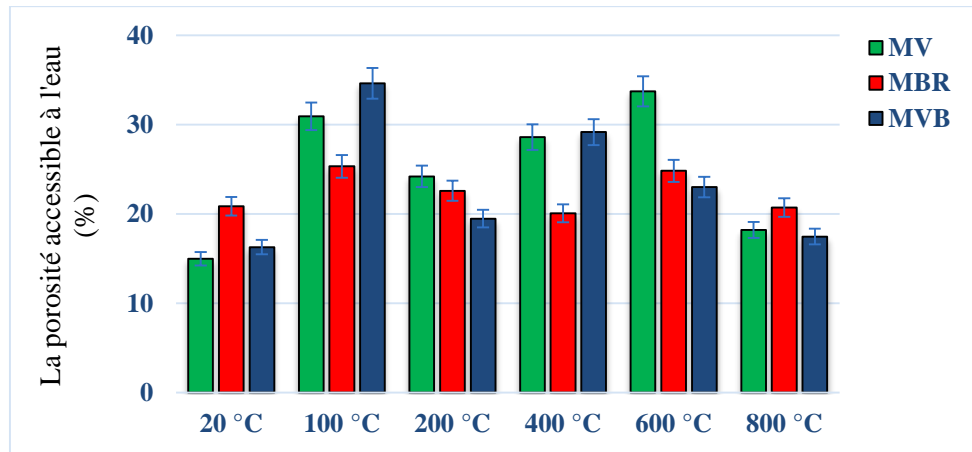


Fig V.35 : La porosité des mortiers du verre et de la brique après l'exposition à la haute température.

V.5.4. La porosité des mortiers à base de laitier et de la brique :

La figure V.36 indique les résultats obtenus de la porosité accessible à l'eau des mortier ML et MLB avec MBR après le passage à la haute température entre 20 °C à 800 °C.

On observe, toutes les mélanges des mortiers géopolymères ML et MBR et MLB présentent un taux de porosité inférieure à 31% après le traversèrent aux hautes températures. Mais le pourcentage de porosité reste augmenté aux mortiers ML et MLB à partir de 100 °C jusqu'à 800 °C par rapport à la température ambiante.

Après l'utilisation de la brique rouge avec le laitier, on remarque une diminution significative de la porosité au mortier MLB dans la plupart des températures à 200 °C, 600 °C et 800 °C d'environ 13%, 10% et 17% respectivement, par rapport le mortier témoin ML. C'est dû à la différence de la composition chimique entre eux que le laitier contient un teneur élevé de CaO par rapport la brique.

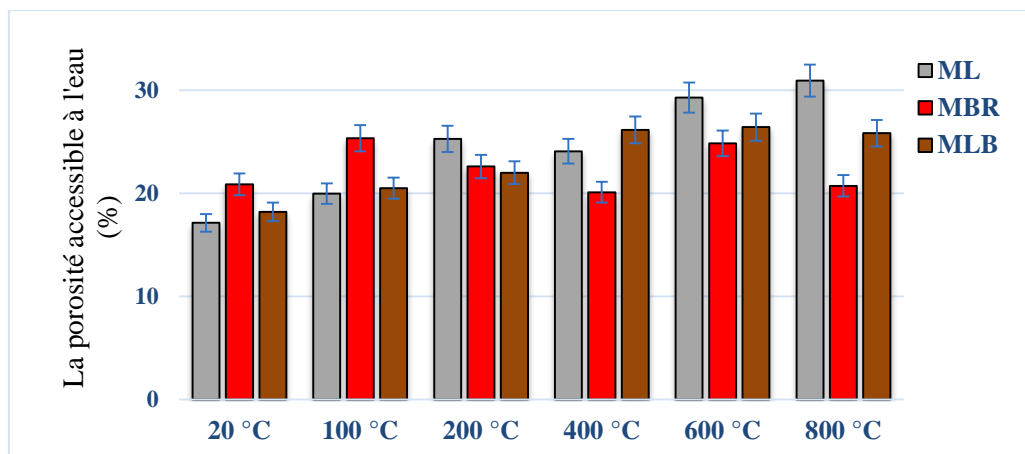


Fig V.36 : La porosité des mortiers de laitier et de la brique après l'exposition à la haute température.

V.5.5. La variation du volume des différents mortiers de géopolymères :

La figure V.37 présente les résultats obtenus après la mesure de la variation dimensionnelle du volume des éprouvettes de mortiers géopolymères aux différentes hautes températures entre (100 °C à 800 °C).

Les mortiers qui contiennent le verre avec la brique (MV et MVB), sont présentent un phénomène de gonflement ou d'expansion au niveau de l'intervalle thermique (100 °C – 800 °C), par rapport les mortiers qui contiennent le laitier avec la brique (ML et MLB) sont mentionnent un retrait dans toutes les hautes températures.

Le mortier MV indique la plus grande valeur dans le côté de l'expansion de 5 mm puis le mortier MVB de 4 mm à 800 °C, donc il y a une diminution de volume d'environ 16% après l'utilisation de 10% de la brique au mortier MVB. Et même remarque pour les deux températures précédentes (400 °C et 600 °C), le mortier MV resté plus élevé du volume par rapport au MVB.

Le mortier MBR donne moins de gonflement par rapport aux MV et MVB, qui atteint 3 mm à 800 °C, parce que il est moins siliceux et semi-amorphe par rapport au verre. Par contre, le mortier ML mentionne des valeurs maximales de retrait à 600 °C et 800 °C qui sont enregistrés 7 mm par rapport au mortier MLB qui est indiqué des valeurs de 6 et 7 mm, respectivement, donc l'effet de remplacement de laitier par la brique sa réduit le volume des éprouvettes jusqu'à 12% et 6%, par rapport au mortier ML respectivement.

Ceci est dû aux caractéristiques du verre qui est amorphe où il a eu la capacité de transférer la forme physique de solide à liquide et faire une réaction de polymérisation avec les activateurs chimiques par rapport au laitier qui peut faire une réaction d'alcalinité.

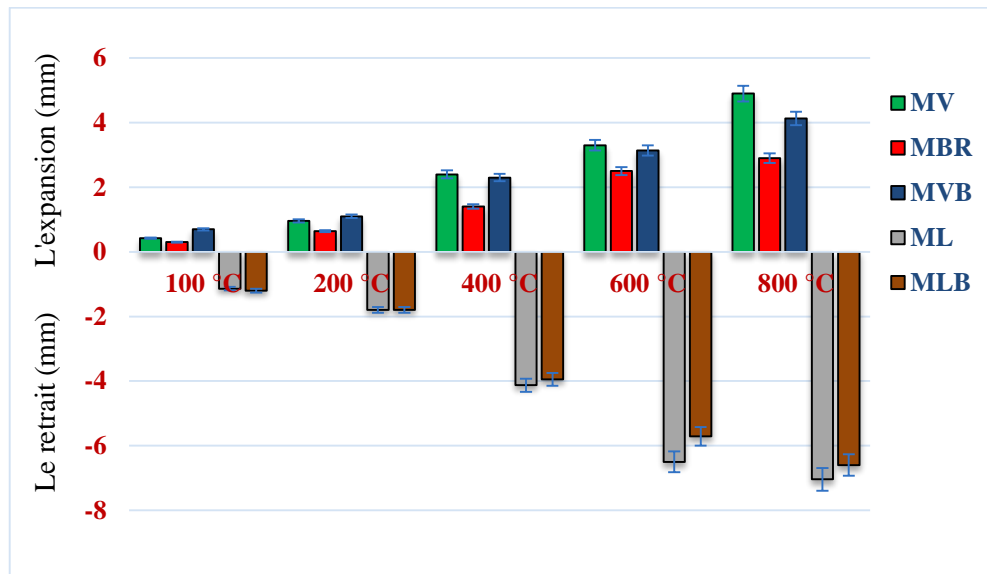


Fig V.37 : L'expansion et le retrait des différents mortiers de géopolymères à la haute température.

V.5.6. La perte de la masse des mortiers à base du verre et de la brique :

La figure V.38 présente la variation de la perte de la masse des mortiers géopolymères (MV, MBR et MVB) après l'exposition à la haute température entre (100 °C à 800 °C).

On observe, l'augmentation de la température en fonction du temps sa augmenter la perte de la masse au chaque mélange, mais l'introduction de la brique par 10% dans la formulation des mortiers qui contiennent 90% du verre (MVB) a diminué la perte de la masse par rapport le mortier MV d'environ 15% à 800 °C après une cuisson de 80 min, c'est dû à la capacité de la brique qui peut résister la haute température.

Le mortier MBR (100% brique) mentionne le plus faible pourcentage de la perte de masse pour toutes les températures. Par rapport, le mortier MV (100% verre) qui est indiqué le plus grand pourcentage de perte de la masse qu'il arrivé jusqu'à 3% et 5% à 800 °C, respectivement. Plus, nous avons observé que le mortier MBR enregistre la bonne résistance à la compression à 800 °C par rapport les autres mélanges, c'est pour cette raison la masse resté stable.

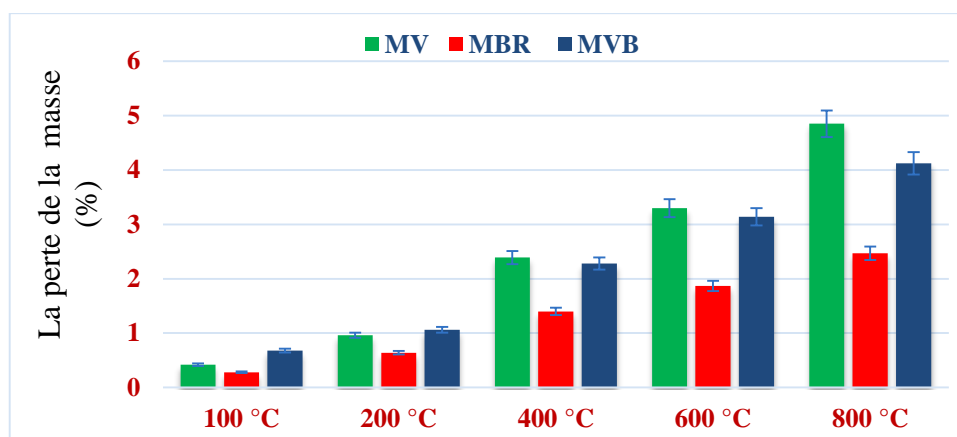


Fig V.38 : La perte de la masse des mortiers du verre et de la brique à la haute température.

V.5.7. La perte de la masse des mortiers à base de laitier et de la brique :

La figure V.39 présente la perte de la masse des mortiers géopolymères (ML et MLB) au différentes hautes températures (100 °C, 200 °C...etc).

Ont noté, que les deux mortiers ML et MLB à (100 °C et 200 °C) ont donné presque les mêmes proportions de perte des masses, après le remplacement de 10% de laitier par 10% de la brique. Donc, l'effet de l'utilisation de brique va apparait à partir la température de 400 °C (40 min de conservation) par une diminution légère d'environ 4% par rapport au mortier ML (100% laitier).

Pour les restes températures (600 °C et 800 °C), on remarque un effet significatif de la brique qui réduit la perte de la masse entre les mortiers (ML et MLB) jusqu'à 12% et 6%, respectivement. C'est grâce à la nature des matières premières utilisées pour produire ces résidus minéraux (la brique rouge d'origine naturelle et le laitier d'origine industriel).

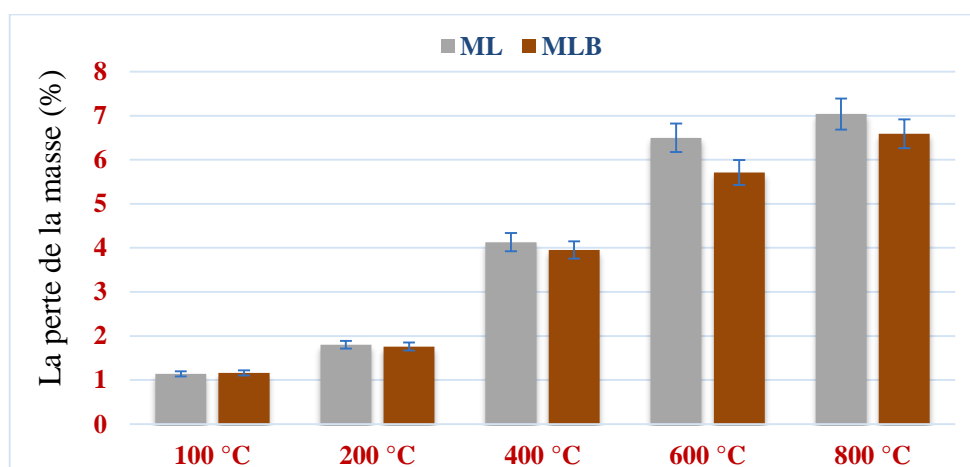


Fig V.39 : La perte de la masse des mortiers de laitier et de la brique à la haute température.

V.6. COMPORTEMENT MINERALOGIQUES DES PATES GEOPOLYMERES A LA HAUTE TEMPERATURE

V.6.1. Analyse de DRX sur les pâtes à base du verre et de la brique :

La figure V.40 présente les profils (DRX) de PV, PBR et PVB après l'exposition à haute température, à cette étape les échantillons qui ont donné les meilleurs résultats ont été sélectionnés tout en mesurant la résistance à la compression à différentes températures élevées entre 100 °C et 800 °C maximum.

Grâce aux résultats obtenus, par la diffraction des rayons X qui a été effectuée sur les échantillons PV et PVB à 100 °C, comparativement à PBR à 200 °C. À cette étape, l'intervalle de 2θ a été sélectionnée entre 10° et 70° et la plupart des pics apparaissent entre 20° et 40°.

La recherche précédente rapportait que la formation d'hydrox sodalite, une phase zéolitique cristalline, à 2θ valeurs de 25° et 35° [232]. En outre, la formation de phases zéolitiques ses résultats par effet d'activation alcaline de liants à faible teneur en calcium avec un rapport Al/Si élevé [233]. Les composants les plus présents pour le PV et le PVB sont trona ($\text{Na}_{12}\text{C}_8\text{O}_{32}\text{H}_{20}$), coesite ($\text{Si}_{16}\text{O}_{32}$) ils sont caractérisés par des pics élevés à 34°, 29° et 27° pour le PV, PVB respectivement. Il y a un autre composant commun entre PBR à 200° C et PVB à 100 °C sont enstaite ($\text{Ca}_{0.6}\text{Mg}_{7.4}\text{Si}_8\text{O}_{24}$) il donne une intensité significative dans 28° et 23°, respectivement.

D'autre part, on observe que les trois mélanges partagent un autre composant appelé anorthite ($\text{O}_{64}\text{Ca}_8\text{Si}_{16}\text{Al}_{16}$), il donne des pics supérieurs à 28° et 22° pour le PV et le PVB et le PBR. Au sujet des composants mineurs cristallins ont été identifiés : hématite-proto ($\text{Fe}_{10.56}\text{H}_{0.36}\text{O}_{18}$), diopside ($\text{Ca}_{3.76}\text{Na}_{0.24}\text{Mg}_{3.86}\text{Fe}_{0.14}\text{Si}_8\text{O}_{24}$) pour la pâte PBR. En comparant PBR entre 600 °C et 20 °C, il est clair que le composant principal est devenu quartz-faible (Si_6O_6) avec une intensité élevée à 26,66° et ont un système à cristal hexagonal au lieu d'Albite ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$). Pour cela la pâte PBR représente la meilleure résistance à la compression, elle contient une grande quantité de silicate ou de quartz (SiO_2).

La majorité des composants obtenus après effet thermique sur la microstructure des pâtes de géopolymères indiquées par l'analyse de diffraction des rayons X qu'elles possèdent un système cristallin monoclinique.

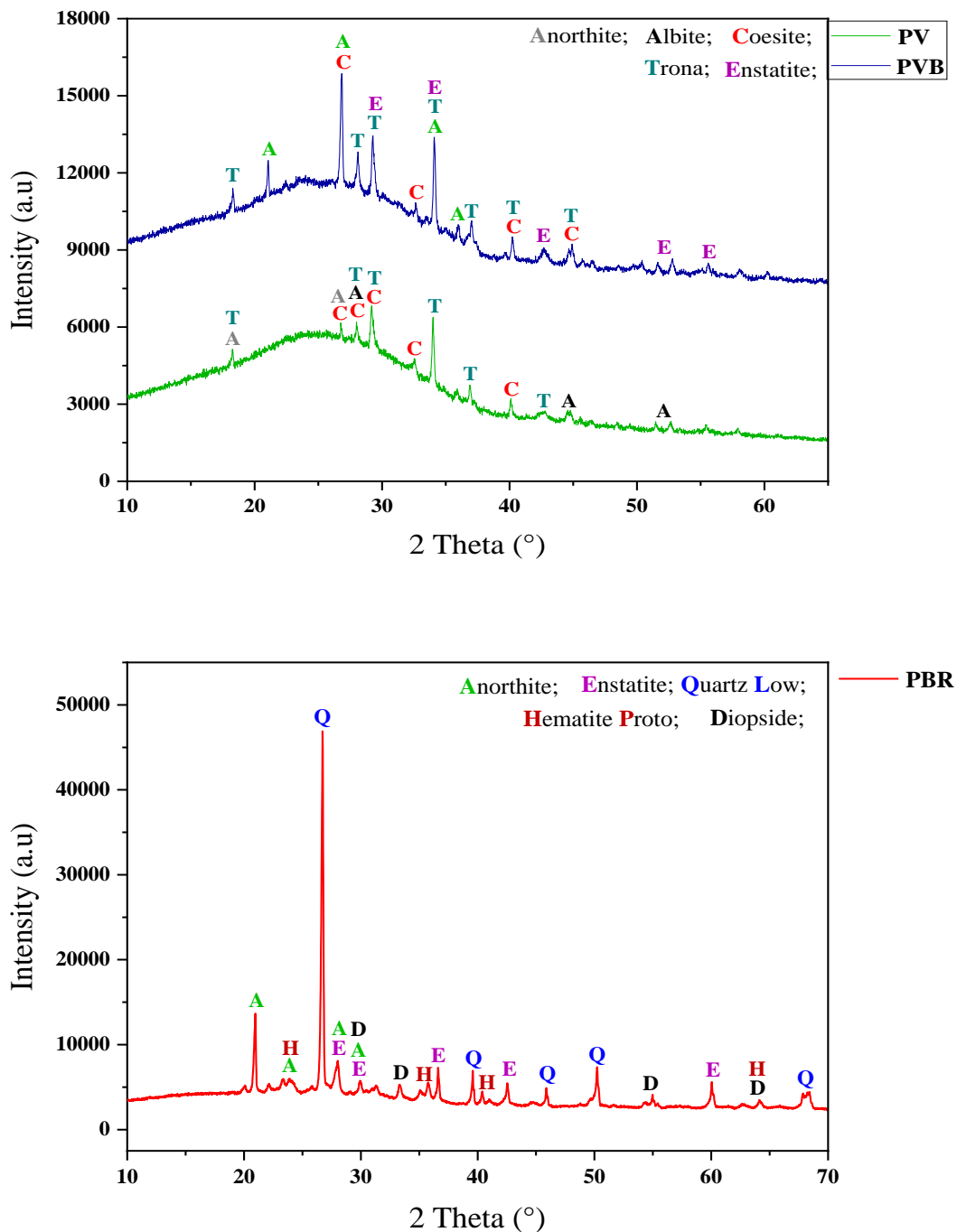


Fig V.40 : Analyse de DRX des pâtes (PV, PVB) à 100 °C et (PBR) à 600 °C.

V.6.2. Analyse de DRX sur les pâtes à base de laitier et de brique :

La figure V.41 indique les résultats obtenus à partir de l'analyse de DRX sur les échantillons de PL et PLB après l'exposition à la haute température, 400 °C c'est la température qui mentionné le bon résultat mécanique. Alors, l'intervalle de 2θ a été sélectionnée entre 10° et 65°, la plupart des pics apparaissent entre 20° à 50° surtout l'échantillon PLB.

La pâte PLB mentionne deux pics majors de différentes intensités, le quartz et la calcite entre (25° et 30°), la raison de l'apparition de quartz de haute intensité est l'usage de la brique rouge par 10% au mélange.

Pour les autres composants, la dolomite indique des pics d'intensités variables et réparties sur l'intervalle sélectionné 2 thêta à 33°, 40° et 57°, la dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ qui caractérisé par une formule chimique contient les éléments nécessaires qui aident à façonner des composantes réactives pendant l'activation chimique et thermique, et la bronite (Cu_5FeS_4) indique la plus grande intensité aux deux pics 28° et 35° qui formée à partir le sulfure et le cuivre sont des traces dans la composition chimique de la matière première.

La pâte PL mentionne la calcite c'est le composant major, après l'activation alcaline et thermique, qui est apparait à 29° avec des autres pics de faibles intensités au niveau de l'intervalle. Car le laitier utilisé contient un taux élevé d'oxyde de calcium (CaO) d'environ 45% d'après le teste de **FRX**.

Pour le composant de quartz présent des petits pics de faible intensité à 26° et entre 50° à 60°. Le composant de hematite qui contient le fer avec une formule chimique (Fe_2O_3) mentionne le pic le plus élevé à 33°, par contre le composant de corundum qui est basé sur l'oxyde d'aluminium dans leur formule, mentionne des petits pics entre 35° et 60° de faible intensité qui presque inexistant par rapport les autres composantes.

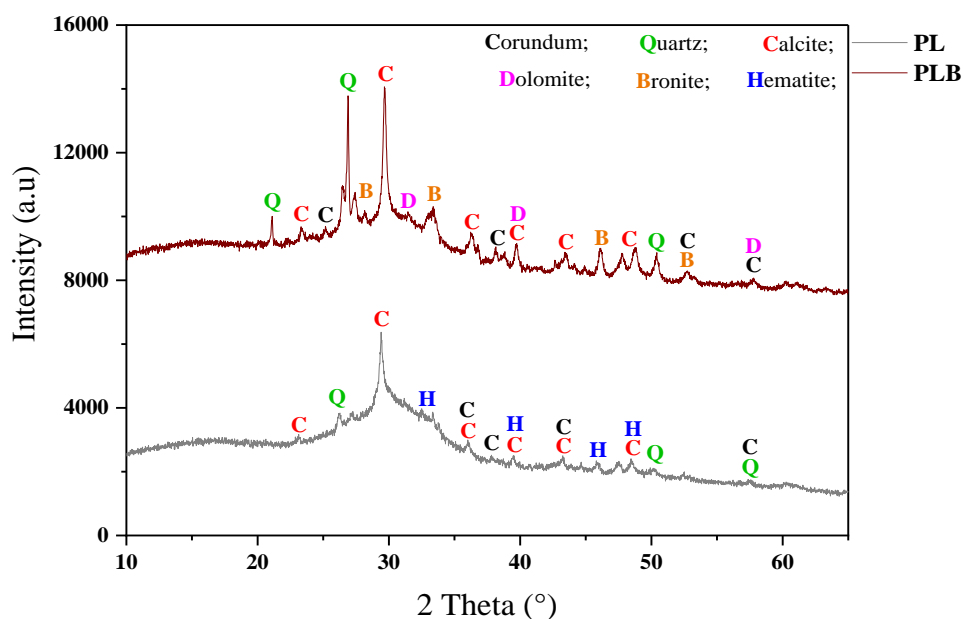


Fig V.41 : Analyse de **DRX** des pâtes (PL et PLB) à (400 °C).

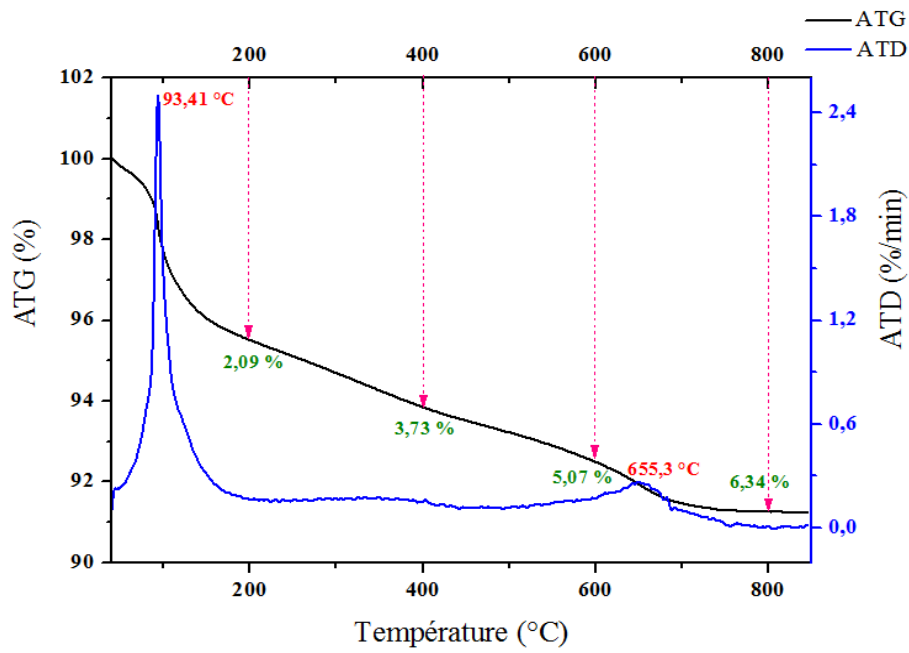
V.6.3. Analyse de ATG-ATD sur les pâtes à base du verre et de la brique :

Les résultats obtenus par **ATG-ATD** pour les échantillons avec différentes combinaisons de PV, PBR et PVB est présenté à la figure V.42. Les échantillons présentaient presque les mêmes courbes **ATG-ATD** et une perte de poids totale de 11 % pour le PBR, 17 % pour le PV et 25 % pour le PVB, de l'ordre de 200 °C à 800 °C. *Sedira et al.* [232], il a été constaté que les échantillons jusqu'à 400 °C sont considérés parmi les hydrates amorphes et peut cristallins.

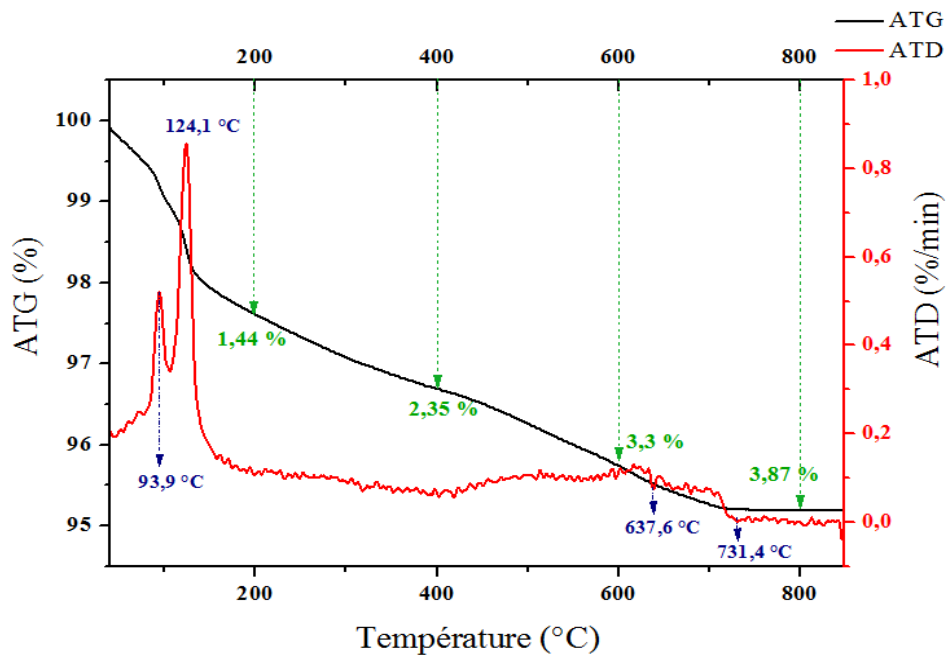
Cependant, il est également probable qu'ils soient liés à la décomposition des gels (N, C) -A-S-H ou (N, K) -A-S-H [233]. Plus de 600 °C, les trois mélanges de pâtes ont donné des pics faibles et petits pour PBR indiquent à 638 °C et 731 °C dans **ATD** entre 3% et 4% au **ATG**, environ PV il était entre 5% - 7% et correspond au pic **ATD** à 655 °C, *Valášková et al*, ont expliqué que les pertes de poids dans la plage de température de près de 600 °C-800 °C peuvent être attribué à la perte d'eau intercalaire et de molécules d'eau chimiques, qui sont en liaison avec les cations dans la zone intercalaire [234].

Les échantillons les plus testés ont montré une déshydratation des gels à environ 800 °C [235]. À propos de la fourchette entre 25 °C et 200 °C, *Forť et al*, expliquent dans vos recherches sur les géopolymères à base de poudre de brique, l'eau libre s'est évaporée jusqu'à près de 95° C ; entre 95 °C et 130 °C l'eau adsorbée a été éliminée [236]. Donc, dans l'analyse de thermogravimétrie différentielle de PBR (Fig V.42) la déclaration a été prouvée correcte, et des pics de remorquage ont été notés lorsque 94 °C et 124 °C entre 25 °C - 200 °C.

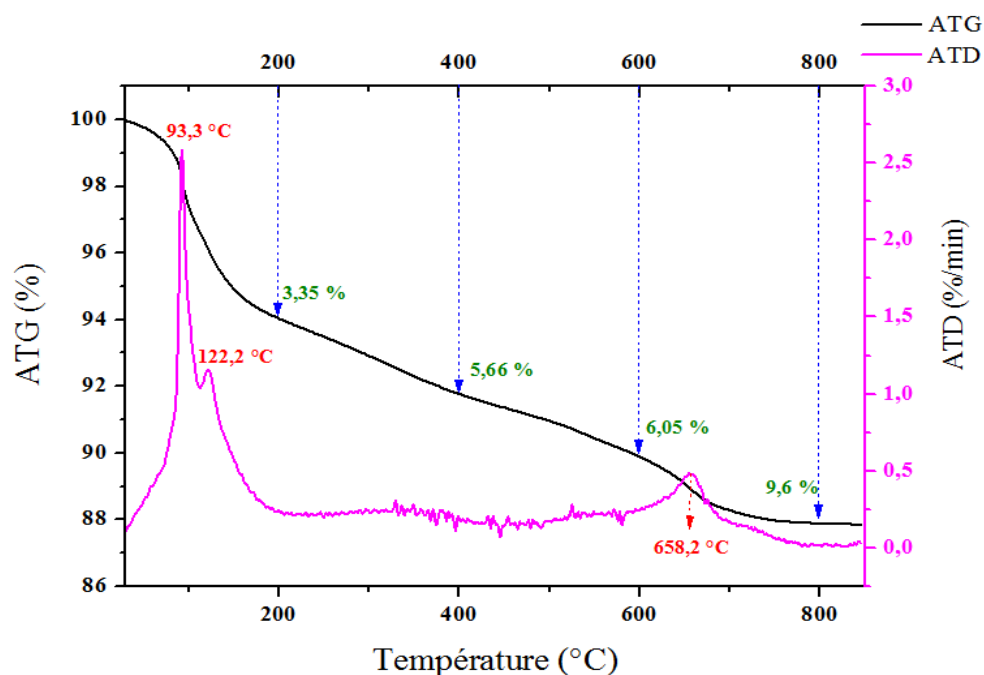
D'autres auteur sont également observé le pic d'environ 100 - 150 °C, qui en résulte à une perte de poids de zéolites phases [237]. Aussi, pour le PBR, plus de 400 °C ont mentionné une décomposition du carbonate de sodium obtenue dans la carbonatation atmosphérique de l'hydroxyde de sodium non réagi [238].



Analyse ATG-ATD sur la pâte du verre (PV).



Analyse ATG-ATD sur la pâte de la brique rouge (PBR).



Analyse ATG-ATD sur la pâte du verre et la brique (PVB).

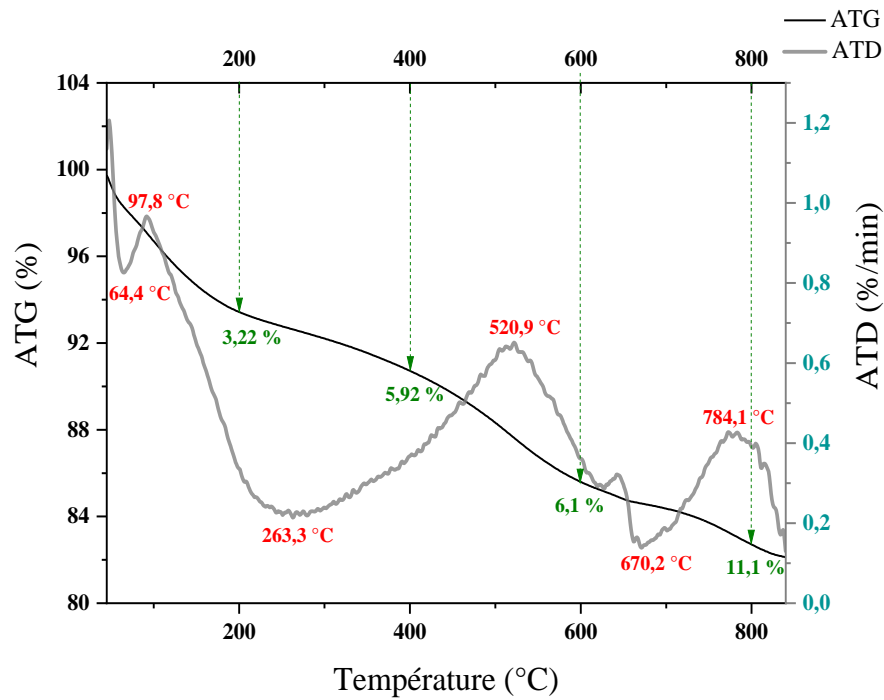
Fig V.42 : Analyse ATG-ATD sur les pâtes de géopolymères (PV, PBR et PVB).

V.6.4. Analyse de ATG-ATD sur les pâtes à base de laitier et de la brique :

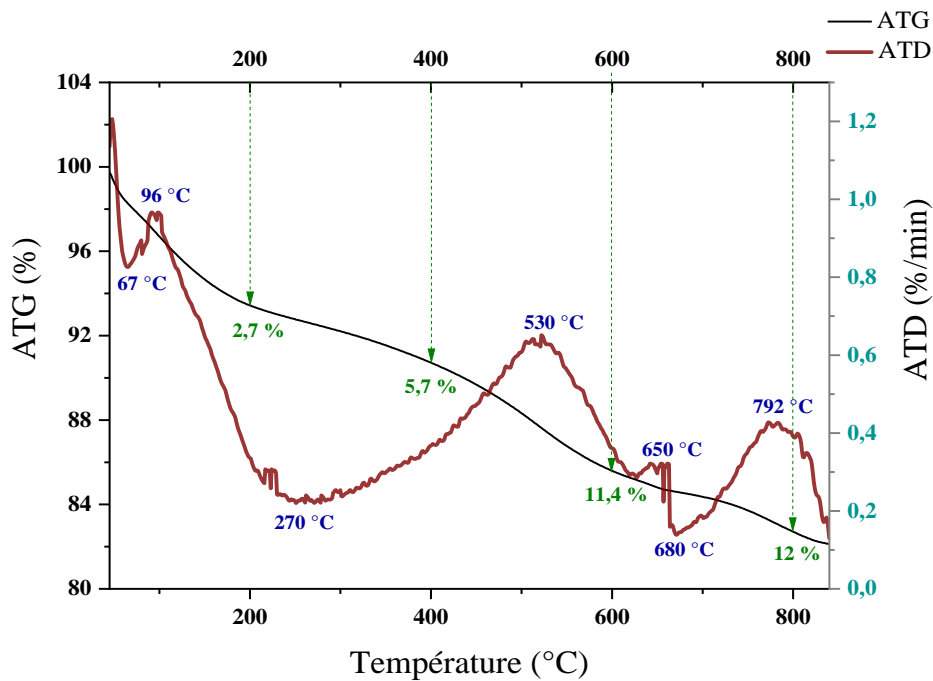
La figure (V.43) présente les résultats obtenus de l'ATG-ATD pour les échantillons des pâtes PL et PLG. On remarque pour les courbes de l'ATD qui sont mentionnent les différentes températures de changement de la phase et modifier les propriétés des matériaux est similaires entre eux. Même les courbes de l'ATG qui sont mentionnent aussi la perte de la masse de chaque température, enregistrent des proportions très proches entre ML et MLB.

La courbe de l'ATG pour la pâte PL indique un taux élevé de la perte de la masse à 800 °C jusqu'à 11%, par rapport à la pâte PLB qu'il est arrivée à 12%. Donc il y a eu un accroissement de la perte du poids d'environ 8% d'après l'usage de la brique dans la formulation de PLB. Pour la courbe de l'ATD mentionne la plus haute température du changement morphologique pour les pâtes PL et PLB c'est jusqu'à 784 °C et 792 °C, respectivement.

Pour la première phase entre (20 et 200 °C), les deux échantillons PL et PLB à base de laitier et de la brique indiquent un changement physique à 65 °C et 98 °C, c'est l'évaporation de l'eau qui est produite à partir la préparation des activateurs chimiques (NaOH/Na₂SiO₃) pour le mélange et la perte de la masse sa arrivé à 200 °C d'environ 3% pour les pâtes PL et PLB, c'est la température de départ des réactions interactive.



Analyse ATG-ATD sur la pâte de laitier (PL).



Analyse ATG-ATD sur la pâte de laitier (PLB).

Fig V. 43 : Analyse ATG-ATD sur les pâtes de géopolymères (PL et PLB).

Partie III

**Les résultats obtenus sur les pâtes et les mortiers de géopolymères
après la conservation dans des milieux agressifs**

V.7. LE COMPORTEMENT MECANIQUE DES PATES ET MORTIERS DE GEOPOLYMERES AUX MILIEUX AGRESSIFS

V.7.1. La résistance à la compression des pâtes (PV et PVB) :

La figure V.44 présente les différents résultats obtenus de la résistance à la compression aux milieux agressifs sur les pâtes de géopolymères à base du verre (100% - 90%) et de la brique (100% -10%). Premièrement, ont défini les abréviations qui sont notées sur l'histogramme, **Rt** c'est la résistance témoin à la compression qui obtenu à 28j au milieu ambiant (20 °C) après un étuvage à 60 °C pendant 24h, **Rmc** c'est la résistance au milieu chimique (Na₂SO₄) après une immersion totale pendant un mois et **Ref** c'est la résistance à la compression après une immersion partielle à l'eau de gâchage (essai d'efflorescence).

On observe, après l'essai d'efflorescence il y a eu une diminution légère de la résistance mécanique à la compression de la pâte PVB qui contient 10% de la brique d'environ 4% et une diminution remarquable de la résistance pour la pâte PV (100% verre) d'environ 56%, par rapport à la résistance témoin (**Rt**).

Aussi, pour le milieu chimique (Na₂SO₄) n'a pas donné une évaluation du comportement mécanique, nous avons remarqué une réduction significative de la résistance à la compression des pâtes PV et PVB d'environ 28% par rapport à la résistance mécanique obtenue à 28j (**Rt**). Même pour la pâte PBR (100% brique) les résistances mécaniques (**Rmc**, **Ref**) restent eues diminuées dans les deux milieux agressifs d'environ 10% et 51% respectivement par rapport au (**Rt**).

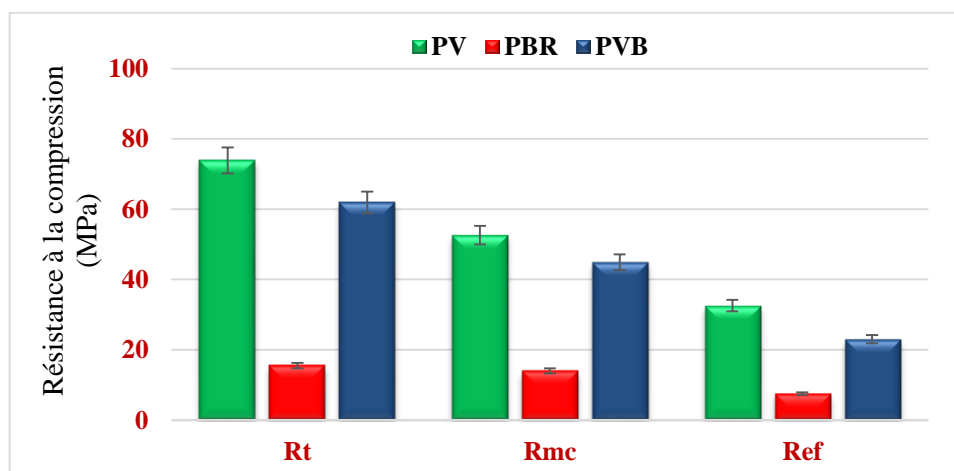


Fig V.44 : La résistance à la compression des pâtes (verre +brique) aux milieux agressifs.

Ont noté, que le milieu contenant l'eau de gâchage détérioré les propriétés mécaniques des pâtes géopolymères mélangées à la brique (PVB) nettement par rapport aux pâtes (PV), et qu'il y avait une réduction de la résistance mécanique d'environ 29%.

Par contre, le milieu chimique qui contenant la solution du sulfate de sodium (Na_2SO_4) de 5% a amélioré la résistance mécanique pour les pâtes PV d'environ 15% par rapport les pâtes PVB. Ainsi, la solution (Na_2SO_4) augmente l'efficacité du verre parce que c'est un matériau soda-calcaire, plus il est classé comme un activateur alcalin dans la formulation des géopolymères.

V.7.2. La résistance à la compression des pâtes (PL et PLB) :

La figure V.45 présente la variation de la résistance à la compression aux milieux agressifs des pâtes géopolymères à base de laitier et de la brique (PL et PLB).

La pâte PL (100% laitier) mentionne des valeurs de résistance mécanique aux deux milieux agressifs (**Rmc** et **Ref**) plus proches à la valeur de milieu ambiant (**Rt**). Il y a eu une petite réduction de résistance à la compression d'environ 6% et 16% par rapport **Rt**.

Par contre, pour les pâtes PLB à base de (90% laitier + 10% brique) indiquent des bons résultats mécaniques dans les deux milieux de conservation qui sont agressifs jusqu'à 204 MPa au milieu chimique (**Rmc**) et 110 MPa au milieu de l'eau de gâchage (**Ref**) par rapport au milieu ambiant (**Rt**) qui arrivé à 86 MPa, donc il y a eu un accroissement de résistance d'environ 58% et 22%, respectivement. C'est dû à l'utilisation de la brique rouge qui donne un effet positif et bien réagir d'après les résultats obtenus.

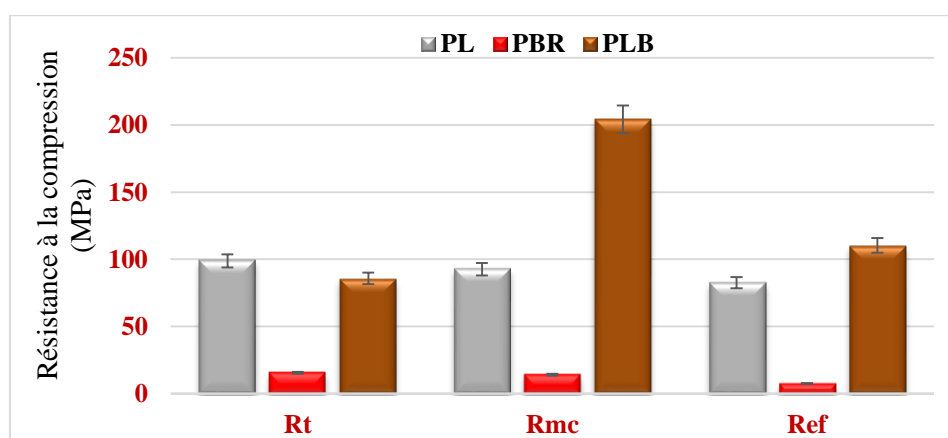


Fig V. 45 : La résistance à la compression des pâtes (laitier + brique) aux milieux agressifs.

V.7.3. La résistance à la compression des mortiers (MV et MVB) :

La figure V.46 présente les résultats obtenus de la résistance à la compression des mortiers géopolymères (verre + brique) après la conservation dans des différents milieux agressifs.

On remarque, le mortier MV mentionne la meilleure résistance à la compression au milieu chimique (**R_{mc}**) qui atteint de 26 MPa par rapport les autres mélanges MBR et MVB. Donc la conservation au milieu chimique sa gardait les propriétés mécanique de mortier MV par rapport le mortier MVB qui contient 10% de la brique est atteint de 10 MPa.

Ont noté que la résistance à la compression de mortier MBR n'a pas été affectée de manière significative dans le milieu chimique par rapport le milieu humide et par rapport aux deux éprouvettes précédentes (MV et MVB), il y a eu une diminution de résistance d'environ 15% pour le milieu chimique (**R_{mc}**) et 39% pour le milieu humide (**R_{ef}**) comparé avec (**R_t**).

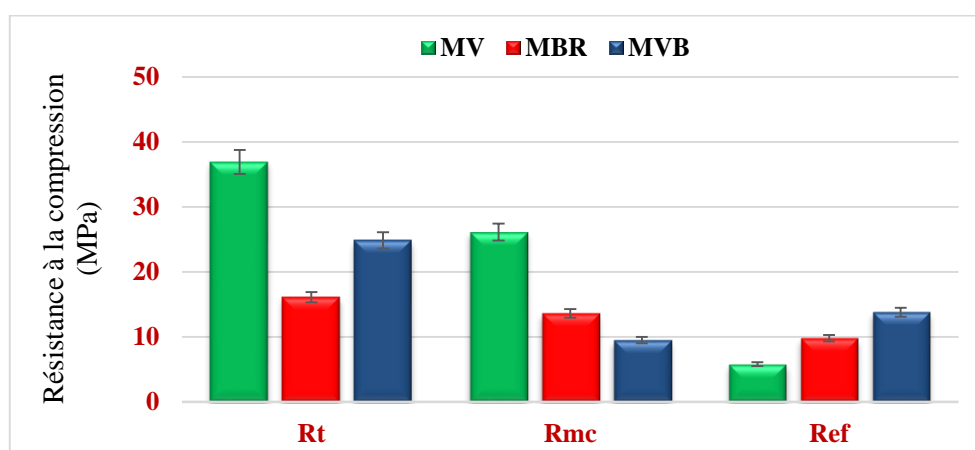


Fig V. 46 : La résistance à la compression des mortiers (verre +brique) aux milieux agressifs.

V.7.4. La résistance à la flexion des mortiers (MV et MVB) :

La figure V.47 présente les valeurs de la résistance à la flexion des mortiers à base du verre (100 – 90%) et de la brique (100-10%) (MV, MBR et MVB), après avoir été maintenu dans des milieux agressifs avec des propriétés différentes.

La conservation des éprouvettes de mortiers à l'air libre aux conditions climatiques ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $H = 50\%-60\%$) a contribué à donner une meilleure résistance mécanique à la flexion (**R_t**) par rapport les autres milieux qui contiennent l'eau de gâchage et la solution chimique (Na_2SO_4). On observe que la conservation des mortiers MV (100% verre) et MBR (100% brique) dans un milieu chimique, il a permis de réduire moins la résistance à la flexion d'environ

29% et 15% après la comparaison avec l'autre milieu agressif contenant l'eau de gâchage qui arrive jusqu'à 80% et 39%, respectivement, par rapport aux résultats obtenus à l'air libre.

Mais l'éprouvette du verre avec la brique (MVB), il donne des résultats contraires aux mélanges précédents, où l'utilisation de 10% de **BR** dans le mélange a diminué la résistance à la flexion dans les deux milieux agressifs, qui atteignant dans l'eau de gâchage (**Ref**) d'environ 44%, tandis que le milieu chimique (**Rmc**) avait dépassé la moitié et atteint 62% par rapport au conservation à l'air libre.

Donc, les deux mélanges MV et MBR sont donne des résultats acceptables de la résistance à la flexion, à partir de l'utilisation du sulfate de sodium (**Rmc**) car il contient une solution chimique comme un activateur qui peut créer une interaction entre les composants principaux de mélanges ((SiO₂, Na₂O et Al₂O₃) selon le tab V.1 (**partie I**) page 144) et préserver légèrement les propriétés mécaniques. Par contre, l'eau de gâchage a accéléré la dégradation des éprouvettes parce qu'elle contenait des quantités importantes de calcium (Ca²⁺), de sodium (Na⁺) et de chlorure (Cl⁻)...etc (nous avons mentionné les analyses détails selon les normes dans l'annexe) avant l'utilisation et a augmenté au fil du temps après la manipulation comme un milieu agressif.

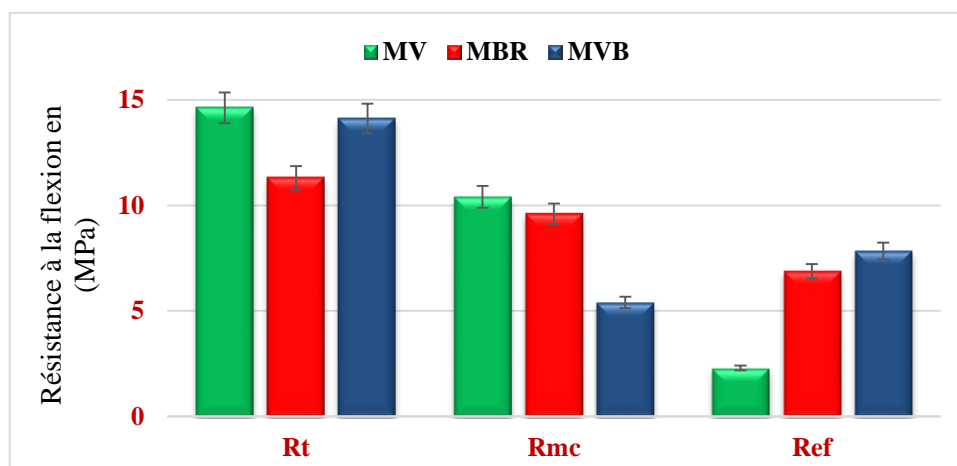


Fig V. 47 : La résistance à la flexion des mortiers (verre +brique) aux milieux agressifs.

V.7.5. La résistance à la compression des mortiers (ML et MLB) :

La figure V.48 présente les différentes résistances à la compression des mortiers géopolymères (laitier + brique) après l'immersion dans des milieux agressifs.

On observe que les résultats obtenus sur les mortiers (ML et MLB) sont contrairement aux résultats des pâtes (PL et PLB), le mortier ML indique la meilleure valeur de résistance à

la compression qui atteint jusqu'à 115 MPa dans le milieu chimique (Na_2SO_4) par rapport les autres milieux et les autres mélanges de mortiers (MLB et MBR).

Même remarque pour le mortier MLB, il est mentionné une bonne valeur de résistance mécanique après l'immersion total au milieu chimique (**Rmc**) par une augmentation d'environ 32% et 18% par rapport au milieu ambiant (**Rt**) et au milieu humide (**Ref**), respectivement. C'est dû à la bonne cohésion entre les grains de laitier et de la brique avec le sable après l'activation alcaline à 60 °C pendant 24h.

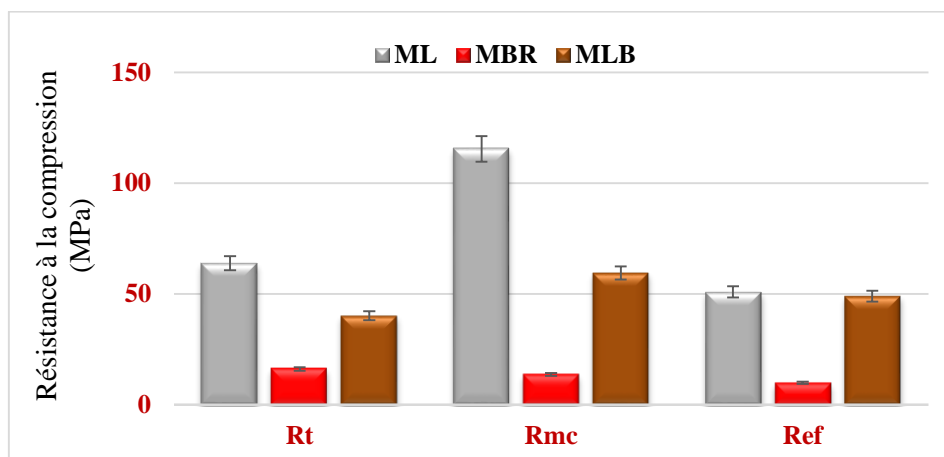


Fig V.48 : La résistance à la compression des mortiers (laitier + brique) aux milieux agressifs.

V.7.6. La résistance à la flexion des mortiers (ML et MLB) :

La figure V.49 présente les valeurs de la résistance à la flexion des mortiers sont des mélanges entre le laitier (100 – 90%) et la brique (100-10%) (ML, MBR et MLB), après avoir été conservé dans des milieux agressifs avec des caractéristiques divergentes.

Le milieu chimique (**Rmc**) à base du sulfate de sodium, a grandement assisté à améliorer la résistance à la flexion des mélanges ML et MLB d'environ 45% et 32%, respectivement par rapport au milieu témoin (l'air libre) (**Rt**). Par contre, le milieu humide (**Ref**) il a permis le développement de la résistance à la flexion au mortier MLB de 18%, et a eu comme conséquence une réduction de la résistance mécanique au mortier ML d'environ 16%, par rapport aux éprouvettes témoins.

Pour le mortier MBR, on remarque une diminution permanente de la résistance à la flexion dans les deux milieux agressifs.

Ainsi grâce à la composition chimique obtenue après l'activation alcaline des mortiers ML et MLB selon les analyses de **FRX** ((Tab V.1) **partie I** (page 144)), on observe que leur

teneur élevée en SiO_2 de 36% et 38% plus le taux moyenne de Na_2O d'environ 9% et 7% respectivement, aidait à améliorer la résistance à la flexion dans un milieu contenant du sulfate de sodium (Na_2SO_4) qui augmente beaucoup plus la réactivité dans la matrice géopolymère après le durcissement.

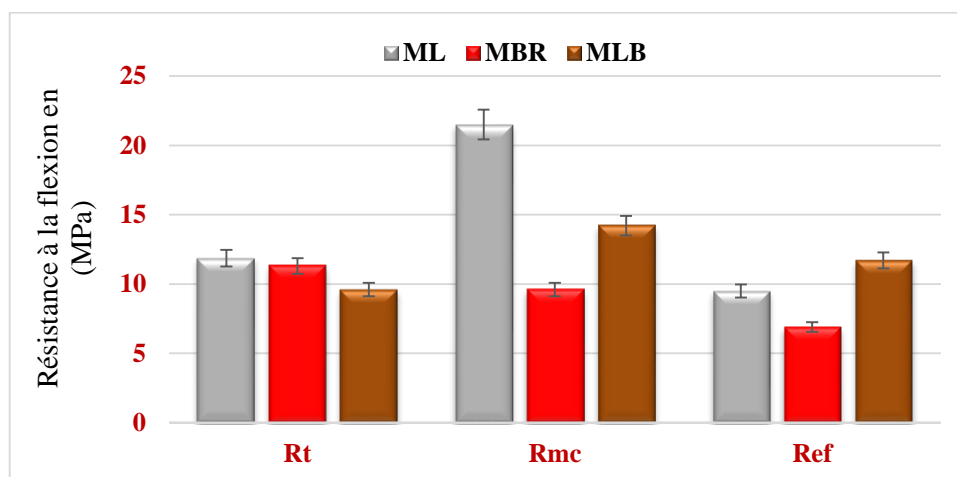


Fig V. 49 : La résistance à la flexion des mortiers (laitier +brique) aux milieux agressifs.

V.8. LE COMPORTEMENT PHYSIQUE DES PATES ET MORTIERS DE GEOPOLYMERES AUX MILIEUX AGRESSIFS

V.8.1. La perte de la masse des pâtes de géopolymères après la cure aux milieux agressifs :

La figure V.50 indique le taux de perte de la masse obtenue dans chaque mélange à base du verre et de laitier mixés avec 10% de la brique (PV, PL, PBR, PVB et PLB), qui mesure à partir la variation des masses volumiques avant et après l'immersion aux milieux agressifs.

Ont note que l'éprouvette PBR (100% brique) mentionne le taux le plus élevé de perte de la masse dans le milieu chimique (**mc**) de Na_2SO_4 qui arrivent jusqu'à 12% par rapport les autres pâtes de géopolymères soit par le verre ou par le laitier. Mais, dans le milieu humide (**ef**) la pâte PBR présente une faible proportion de perte de la masse d'environ 2% surtout comparativement à aux pâtes PV et PVB.

D'autre part, l'eau de gâchage (**ef**) a entraîné une augmentation remarquable de perte de la masse, pour les pâtes du verre avec la brique rouge (PV, PVB) d'environ 11% et 20% respectivement par rapport le milieu chimique. Plus, l'utilisation de 10% de **BR** dans le mélange PVB a contribué à une diminution significative de perte de la masse dans les deux milieux agressifs (**mc**) et (**ef**) d'environ 32% et 24% respectivement, par rapport au pâte témoin du verre (PV).

Par contre, les pâtes à base de laitier et de la brique (PL, PLB) présentent des faibles taux de perte de la masse qui ne dépasse pas de 2% maximum dans les deux milieux agressifs.

On constate, que le changement de la nature du milieu de conservation à partir de chimique (Na_2SO_4) à humide (l'eau de gâchage) a conduit à une réduction considérable d'environ 42% de perte de la masse pour l'éprouvette PL (100% laitier). Mais lorsqu'on remplace 10% de laitier par la brique (PLB), il a vu une forte augmentation de perte de la masse par rapport la pâte témoin de laitier (PL) d'environ 50% dans le milieu de l'eau de gâchage (Δ_{ef}), ce pourcentage peut être expliqué par la différence de la finesse entre les deux matériaux utilisés, ce qui peut entraîner une mauvaise corrélation entre les grains.

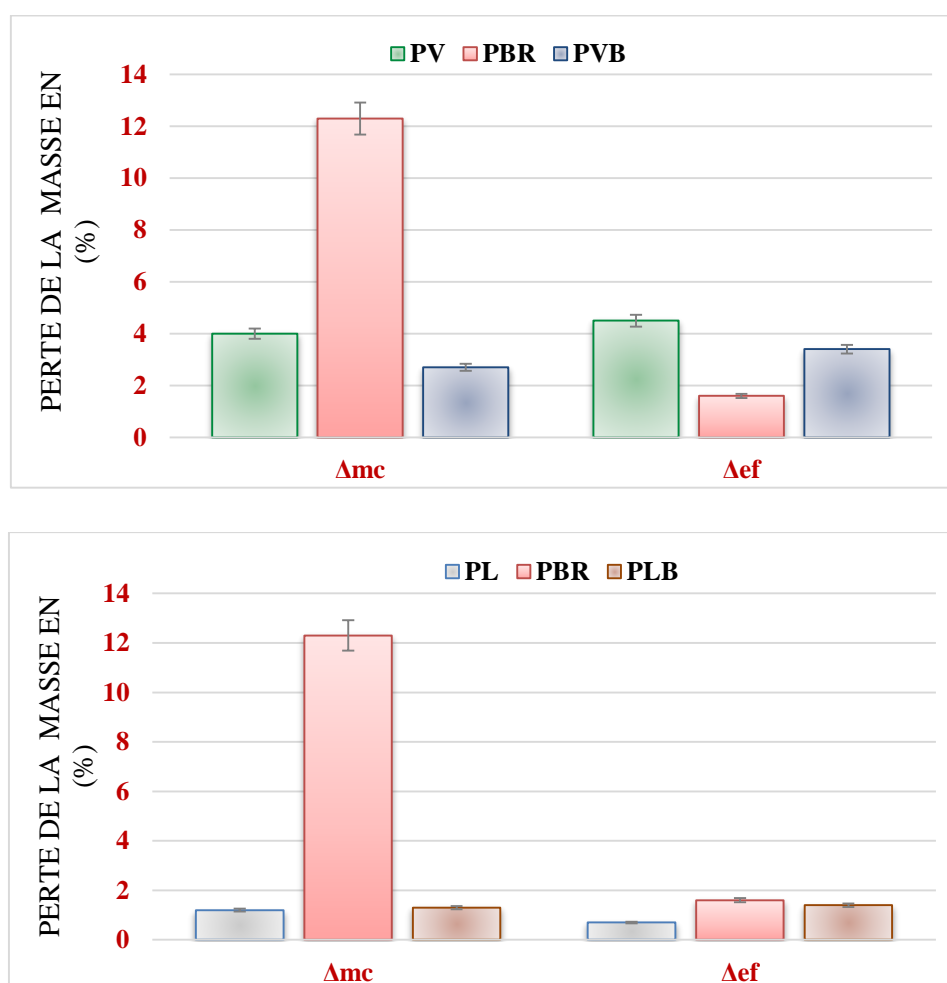


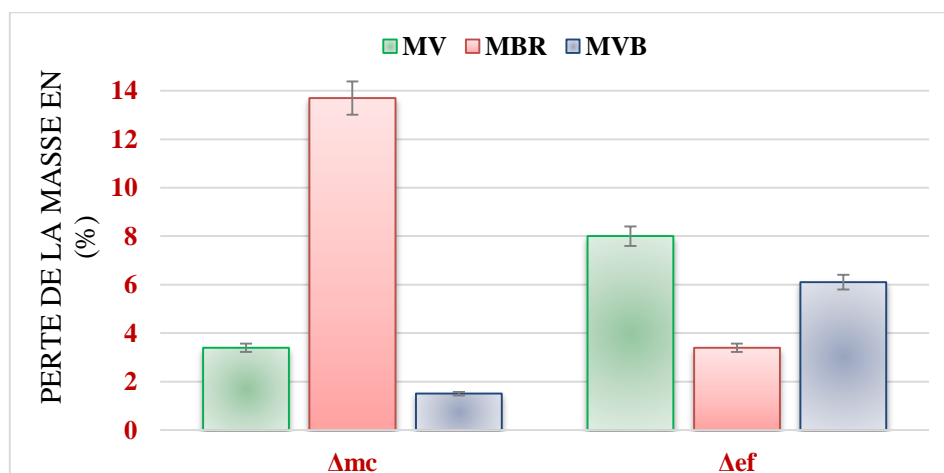
Fig V. 50 : La perte de la masse des pâtes géopolymères aux milieux agressifs.

V.8.2. La perte de la masse des mortiers de géopolymères après la cure aux milieux agressifs :

La figure V.51 présente le taux de perte de la masse obtenue de chaque éprouvette de mortier à base du verre et de laitier mélangés avec 10% de la brique (MV, ML, MBR, MVB et MLB), qui a été mesuré après l'immersion aux différents milieux agressifs.

On consigne que le milieu soutenu par l'eau de gâchage (Δ_{ef}) augmente de la façon très élevée le taux de perte de la masse dans les éprouvettes MV et MVB d'environ 58% et 75%, respectivement, c'est-à-dire même après l'utilisation de 10% de **BR** par rapport le milieu chimique à base du sulfate de sodium (Δ_{mc}). Mais lorsqu'on compare le mortier du verre (MV) et le verre avec la brique (MVB) entre eux dans le même milieu, on remarque une réduction notable de perte de la masse jusqu'à 56% au milieu chimique (Δ_{mc}) et 24% au milieu humide, c'est dû à l'effet du remplacement de 10% du verre par 10% de la brique, plus l'agrandissement de la finesse de la brique par rapport le verre qui peut renforcer la texture de la matrice géopolymère des mortiers.

Pour les éprouvettes de mortiers à base de (laitier + brique) (MLB), la figure V.51 indique un accroissement de perte de la masse dans les deux milieux agressifs (chimique et l'eau de gâchage), après l'usage de 10% de la brique d'environ 78% et 32%, respectivement par rapport aux mortiers à base de laitier (ML). Cela peut s'expliquer par la différence de composition chimique entre la brique et le laitier, ainsi que par la nature de la matière de sorte que le laitier est un matériau actif, facile de réagir par rapport la brique qui est inerte et cela peut conduire à sa dégradation dans la matrice de mortier.



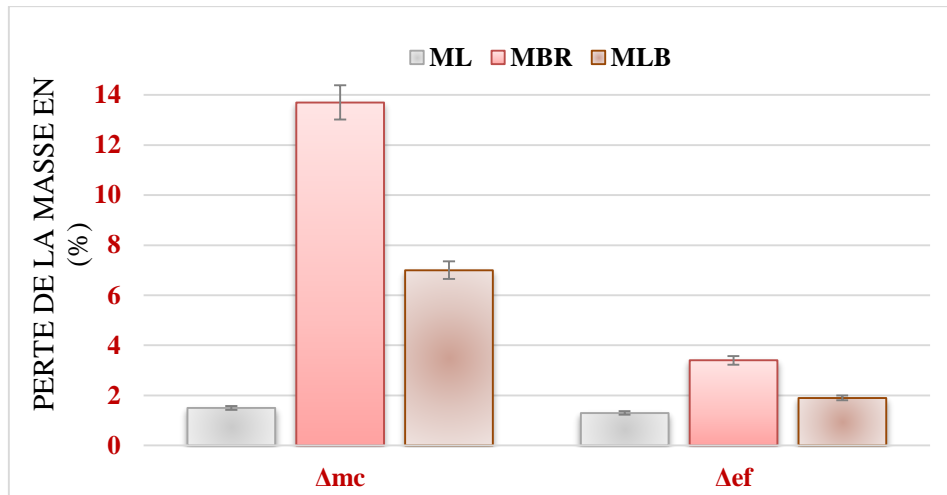


Fig V. 51 : La perte de la masse des mortiers géopolymères aux milieux agressifs.

La figure V.52 présente des photos sur des pâtes et des mortiers géopolymères après une immersion totale dans une solution chimique pendant 1 mois, ce qui montre l'effet de l'attaque du sulfate de sodium (Na_2SO_4) sur la matrice des éprouvettes, qui apparaissent sous forme des plaques blanches avec des mousses intenses au niveau de surfaces spécifiques des pâtes et des mortiers, surtout les mélanges du verre avec la brique (PV, PVB, MV et MVB).

Aussi, il a également été observé que la solution du sulfate de sodium a créé une sorte de détérioration et de fragilité dans les cônes de certains éprouvettes comme les mortiers de laitier (ML) et les mortiers de laitier avec 10% de la brique (MLB). Plus, des fissures superficielles et profonds au niveau des pâtes (laitier + brique) (PLB) et (100% brique) (PBR).

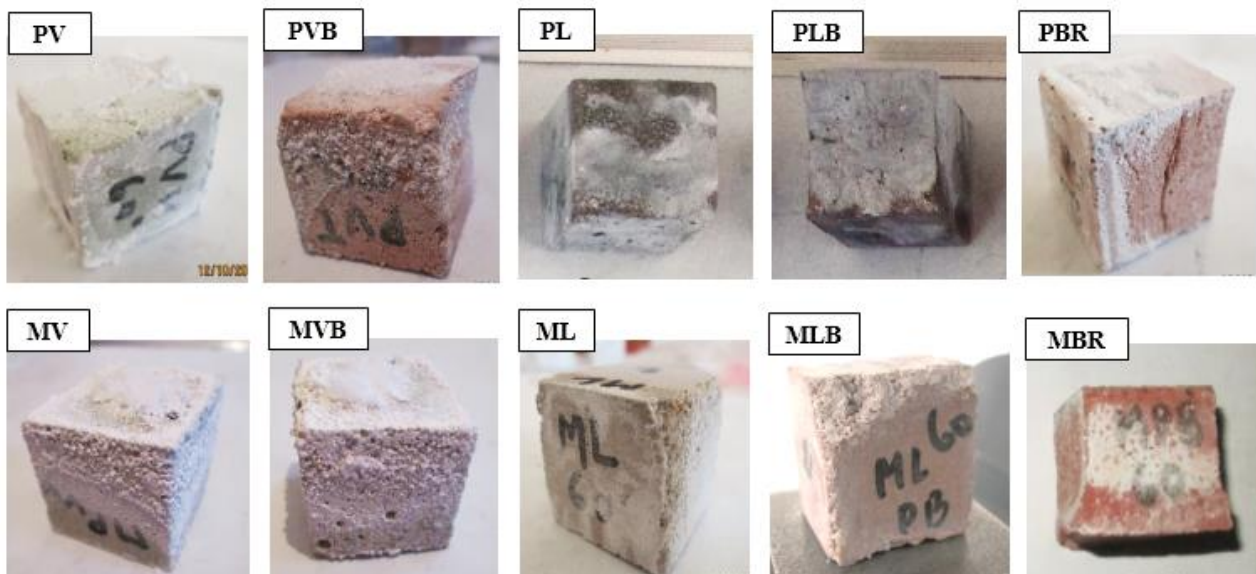
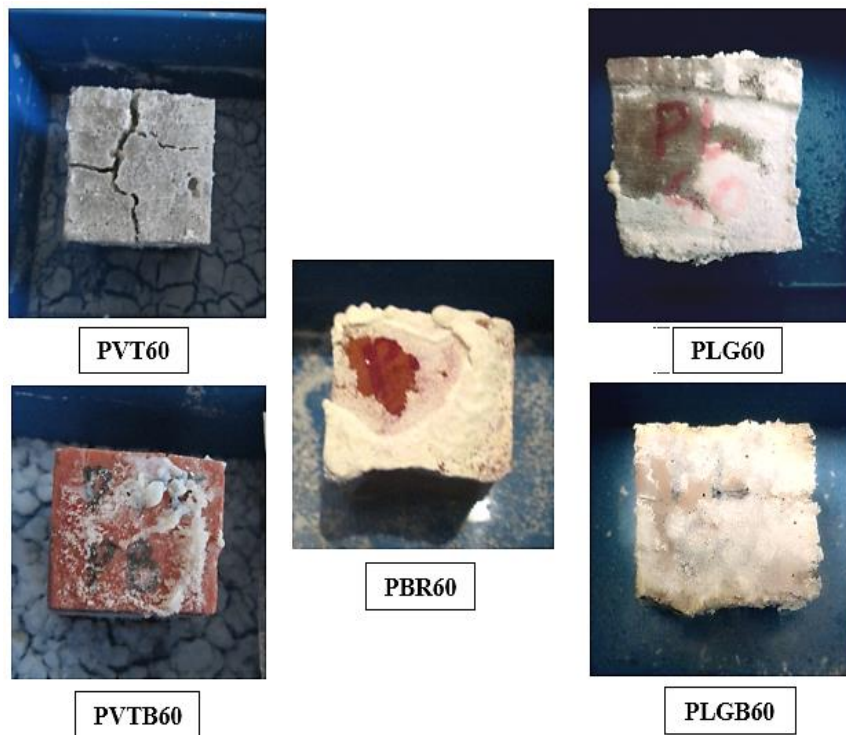
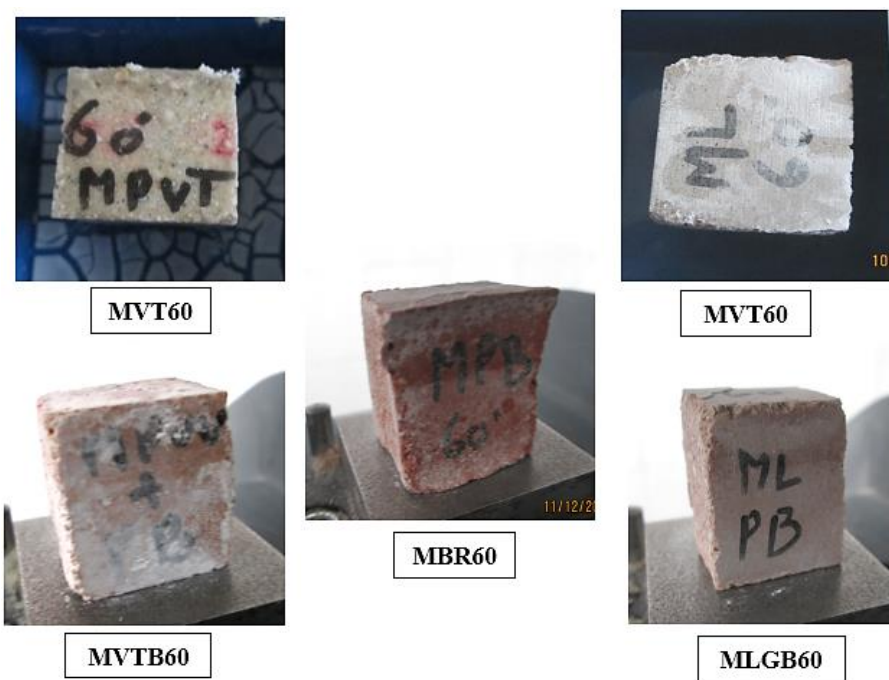


Fig V. 52 : Les éprouvettes des pâtes et des mortiers géopolymères après la cure au sulfate de sodium (Na_2SO_4).



Les Pâtes Géopolymères



Les Mortiers Géopolymères

Fig V.53: Les éprouvettes des pâtes et des mortiers de géopolymères après l'essai d'efflorescence.

La figure V.53 présente les photos obtenues après l'essai d'efflorescence sur les pâtes et les mortiers de géopolymères après l'immersion dans l'eau de gâchage jusqu'à l'absorption total de la quantité d'eau (selon le protocole de l'essai **chapitre IV**), on remarque qu'il y a des changements superficiels autour de chaque éprouvette, il y a une apparition des taches blanches légères dans les mortiers (ML, MVTB et MBR, MLB). Aussi, des mousses qui ont causé des surfaces rugueuses au niveau des pâtes (PVT, PBR, PVTB et PL, PLG).

V.8.3. PH mètre des pâtes de géopolymères après l'essai d'efflorescence :

Le tableau V.5 en dessous présente les valeurs obtenues à partir la mesure de PH mètre sur les différentes pâtes de géopolymères et la poudre de chaque matière première utilisée au cours de formulation.

On observe que toutes les matières utilisées (verre, brique et laitier) pour la formulation des mélanges géopolymères sont du type basique, car la valeur obtenue de PH est supérieure à 7.

Pour les pâtes de géopolymères, on fait les mesures de PH mètre avant et après l'immersion à l'eau pour l'essai d'efflorescence. On remarque, que les valeurs obtenues de PH de chaque mélange sont supérieures par rapport les matières à l'état initial, donc il y a eu une augmentation de PH mètre après l'activation chimique surtout dans le cas d'utiliser le silicate de sodium parce qu'il est augmenté la solubilité, plus il est caractérisé par un PH mètre très élevé jusqu'à 14.

Aussi, les valeurs de PH des pâtes sont très proches entre eux et l'utilisation de 10% de la brique rouge aux mélanges PVB et PLB sa augmenté le PH légèrement d'environ 5%.

Mais après l'immersion à l'eau (essai efflorescence) il y a eu une diminution remarquable de PH surtout pour la pâte PL (100% laitier) d'environ 8% par rapport la pâte témoin de milieu ambiant. Le PH des mélanges contient 10% des briques (PLB et PVB) restent supérieures par rapport (PV et PL).

Tab V.5 : PH mètre des poudres et des pâtes de géopolymères avant et après l'essai d'efflorescence.

Matières premières	Verre (T)	Laitier (G)	Brique (R)	Verre + B	Laitier + B
PH mètre	10	9	8,7	9,4	8,3

Les pâtes géopolymères	PV	PL	PBR	PVB	PLB
PH mètre (milieu ambiant)	10,4	11	10	10,	10,8
PH mètre (essai efflorescence)	10,2	10	9,8	10,5	10,1

V.8.4. PH mètre des mortiers de géopolymères après l'essai d'efflorescence :

Le tableau V.6 en-dessous présente les valeurs obtenues de PH mètre des différents mortiers de géopolymères avant et après l'essai d'efflorescence.

Nous avons noté que toutes les valeurs obtenues de PH sur les mortiers (MV, ML, MBR, MVB et MLB) sont basiques aussi comme les pâtes de chaque mélange. Mais dans ce cas l'utilisation de 10% de la brique a réduit le PH mètre après l'activation alcaline pour le mortier MVB d'environ 5% et pour le mortier MLB reste stable.

Aussi, après l'essai d'efflorescence on observe une petite réduction de PH mètre, presque tous les mélanges de mortiers par rapport aux valeurs de milieu ambiant.

C'est-à-dire l'essai d'efflorescence ne permet pas de réduire la valeur de PH mètre en dessous de 7 et de convertir les matériaux en acides conduisant à la fragilité et la perte de ses propriétés, selon les substances sélectionnées et le degré de concentration des activateurs utilisés.

Tab V.6 : PH mètre des poudres et des mortiers de géopolymères avant et après l'essai d'efflorescence.

Matières premières	Verre (T)	Laitier (G)	Brique (R)	Verre + B	Laitier + B
PH mètre	9,9	9	8,7	9,4	8,3
Les mortiers géopolymères	MV	ML	MBR	MVB	MLB

PH mètre (milieu ambiant)	10,8	10,6	9,8	10,5	10,6
PH mètre (essai efflorescence)	10	9,9	9,5	10,5	9,8

V.9. LE COMPORTEMENT MINERALOGIQUE ET MICROSTRUCTURALE DES PATES DE GEOPOLYMERES AUX MILIEUX AGRESSIFS

V.9.1. L'analyse de DRX sur les pâtes (verre +brique) au milieu agressif (Na_2SO_4) :

La figure V.54 présente la courbe obtenue de l'analyse de diffraction de rayon X sur les pâtes PV et PVB après une immersion totale au milieu chimique (Na_2SO_4) pendant un mois.

Les analyses sont définies dans un intervalle de 2θ entre (10° à 70°), l'échantillon PVB indique les trois composants tels que (coesite, quartz et l'ettringite) comme des pics majeurs et principaux, où ils ont donné la plus grande intensité entre (20° et 30°). La coesite ($\text{Si}_{16}\text{O}_{32}$) et le quartz (Si_3O_6) sont toujours disponibles dans la composition minéralogique avant et après l'activation alcaline parce qu'ils constituent la plus grande proportion dans la matrice géopolymère du verre avec la brique.

L'ettringite se caractérise par une formule chimique ($\text{Al}_4\text{Ca}_{12}\text{O}_{48}\text{S}_6$) contient l'élément de sulfure (S) qui a pris à partir la solution chimique du sulfate de sodium (Na_2SO_4), il apparait dans les pics 23° et 34° . Pour le composant de calcite($\text{Ca}_6\text{C}_6\text{O}_{18}$), il apparait entre (30° à 50°) se caractérise par des pics d'intensité moyenne par rapport aux restes composants.

L'échantillon de PV mentionne des faibles pics après l'utilisation de Na_2SO_4 comme un milieu agressif, il indique les deux composants Albite ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$) et anorthite ($\text{Ca}_8\text{Si}_{16}\text{Al}_{16}\text{O}_{64}$) entre (20° à 45°) comme des composants majeurs, sont similaires aux formules chimiques et contiennent les éléments nécessaires pour formuler une matrice géopolymère, plus la coesite qui est caractérisé par une formule chimique presque comme le quartz.

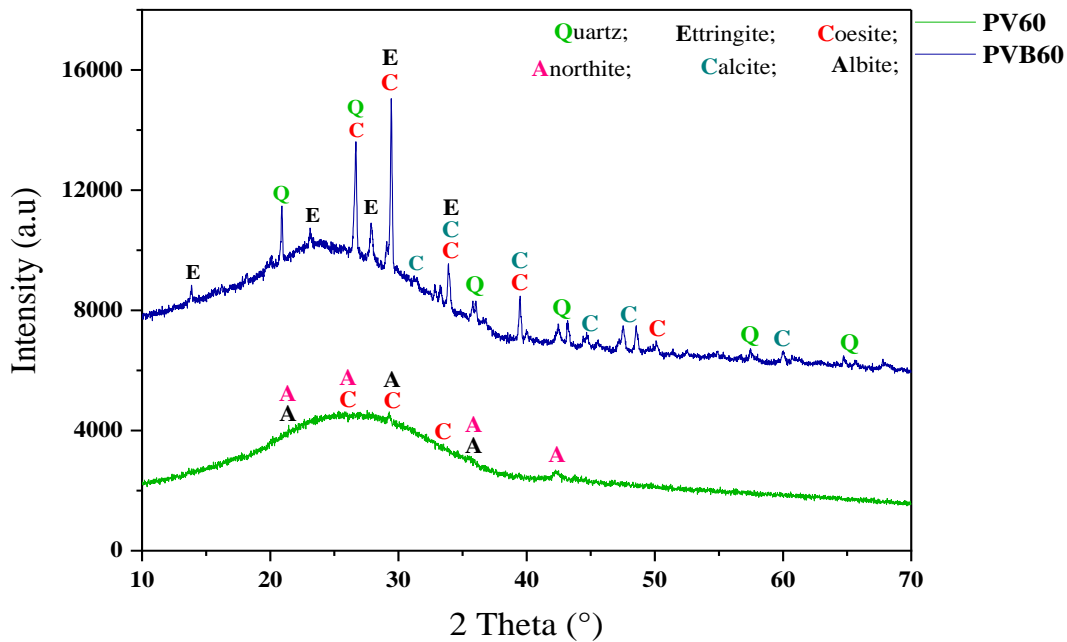


Fig V.54 : Analyse de **DRX** sur des pâtes du verre et de la brique au milieu chimique (Na_2SO_4).

V.9.2. L'analyse de DRX sur les pâtes (laitier + brique) au milieu agressif (Na_2SO_4) :

La figure V.55 présente la courbe de **DRX** de deux pâtes géopolymères à base de laitier (100% et 90%) mixés avec la brique rouge (100% et 10%) après le passage au milieu chimique pendant 30 jours.

Les résultats des deux échantillons (PL et PLB) de **DRX** sont définies dans un intervalle entre (10° et 70°). Le composant de calcite mentionne le plus grand pic à (29°) dans les deux mélanges (PL et PLB), parce que l'oxyde de calcium (CaO) c'est l'élément major dans la composition chimique de laitier. Puis, le quartz par des pics de fortes intensités entre (20° et 35°).

L'échantillon PLB indique aussi, les deux composants albite et anorthite dans un intervalle entre (20° à 50°) par des pics de différents d'intensités, où ils communs aux deux éléments principaux c'est Al et Si.

L'échantillon PL mentionné deux nouveaux composants après l'immersion c'est la milarite ($\text{K}_2\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Be}_4\text{Si}_{24}\text{O}_{60}$) qui enregistre la plus forte intensité et pic avec la calcite à 29° et la melilite ($\text{Na}_8\text{Ca}_{23}\text{Si}_{16}\text{O}_6$) indique des faibles pics de différentes intensités à 23° , 33° et 57° .

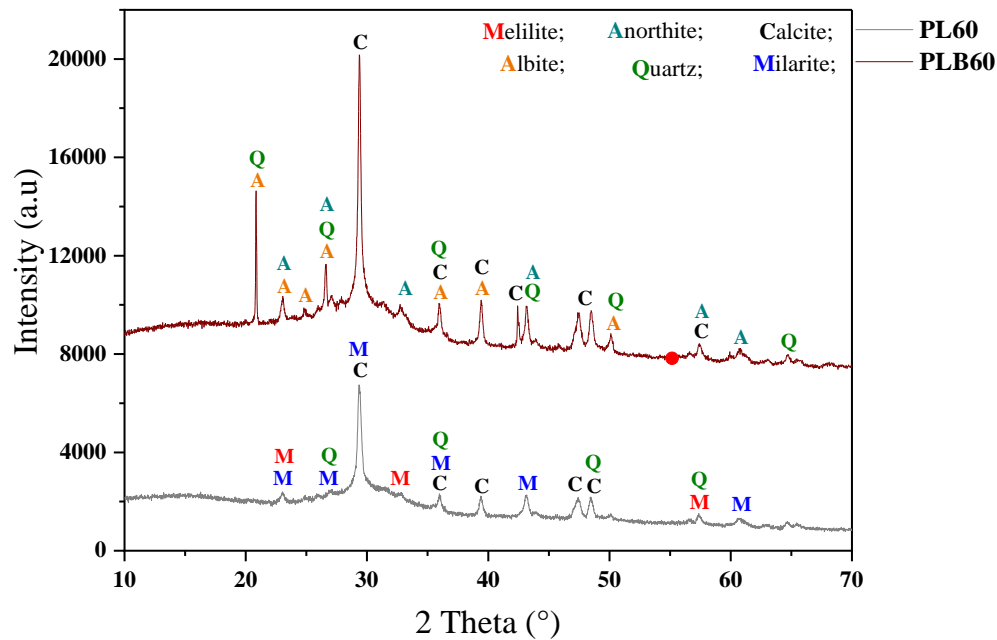


Fig V.55: Analyse de **DRX** sur des pâtes de laitier et de la brique au milieu chimique (Na_2SO_4).

V.9.3. Essai de MEB sur les pâtes de géopolymères après l'essai d'efflorescence :

La figure V.56, la figure V.57 et la figure V.58 en dessous présentent des photos de **MEB** (microélectronique à balayage) sur des pâtes de géopolymères à base du verre transparent (PV) et de laitier granulé (PL) avec des pâtes mixtes par 10% de la brique (PVB et PLB). Après la réalisation de l'essai d'efflorescence qui est pris de 14 jours maximum aux majorités des éprouvettes pour absorber une quantité d'eau de 40 ml dans des petits récipients en plastique, conservé à température ambiante avec une humidité de 50% à 60%.

La figure V.56 présent l'efflorescence par des photos de **MEB** sur les pâtes PV et PVB (verre + brique) par un agrandissement de $10\ \mu\text{m}$ (1000X). On observe dans la photo de PV qu'il y a beaucoup des fissures de différentes tailles au niveau de la matrice géopolymère, par contre l'échantillon PVB représente des microfissures moins distribuées sur la matrice par rapport PV. C'est dû à la présence de la brique par 10% qui plus fines par rapport le verre.

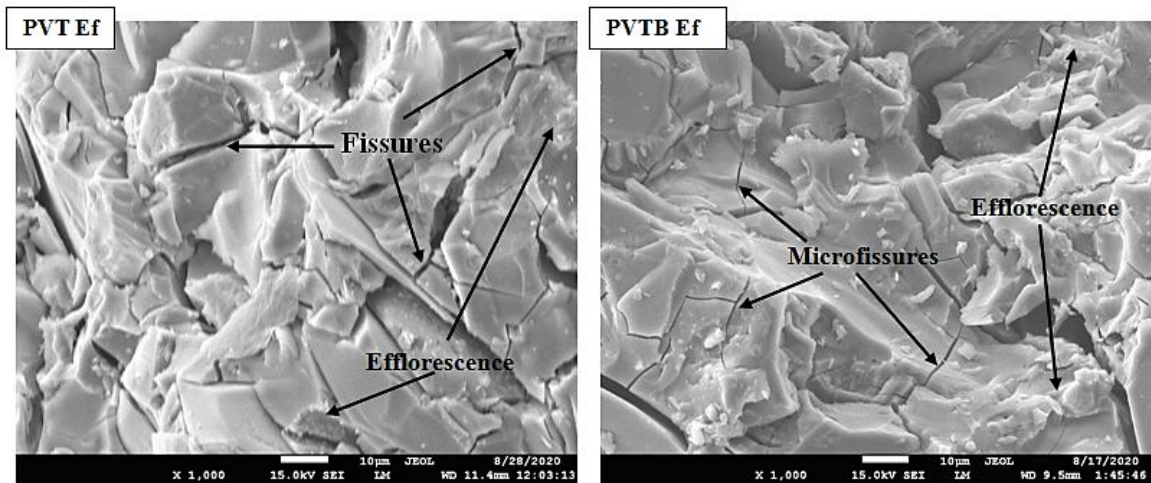


Fig V.56 : Photo de **MEB** sur des pâtes du verre et de la brique (essai efflorescence).

La figure V.57 présent le phénomène d'efflorescence sur la pâte PBR (100% brique) par une photo de **MEB** sur une échelle de 10 µm (500X). On remarque une matrice désordonnée contient des microfissures avec des zones d'efflorescence se forme des roches et des taches superficielles.

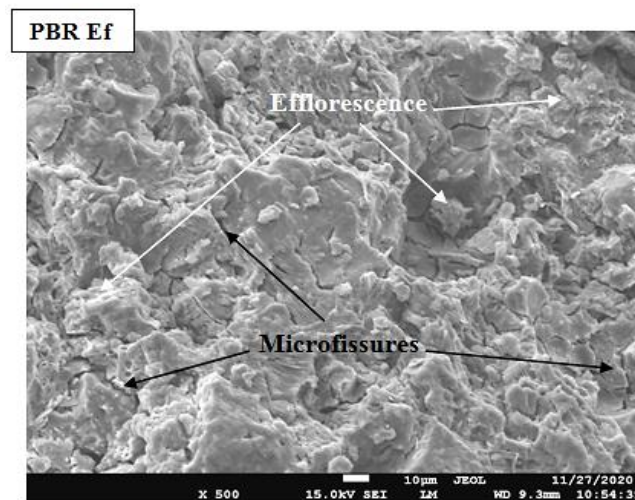


Fig V.57 : Photo de **MEB** sur la pâte de la brique (essai efflorescence).

La figure V.58 présente des photos de **MEB** sur les pâtes (PL et PLB) après l'essai d'efflorescence, on observe une mousse superficielle au niveau de la matrice dans les deux échantillons (PL et PLB) qui peut remplir les fissures entre les grains surtout la pâte PLB par rapport la pâte PL qui contient des pores volumineux de différentes dimensions, si pour sa l'échantillon PLB mentionne une bonne résistance mécanique à la compression contrairement au PL.

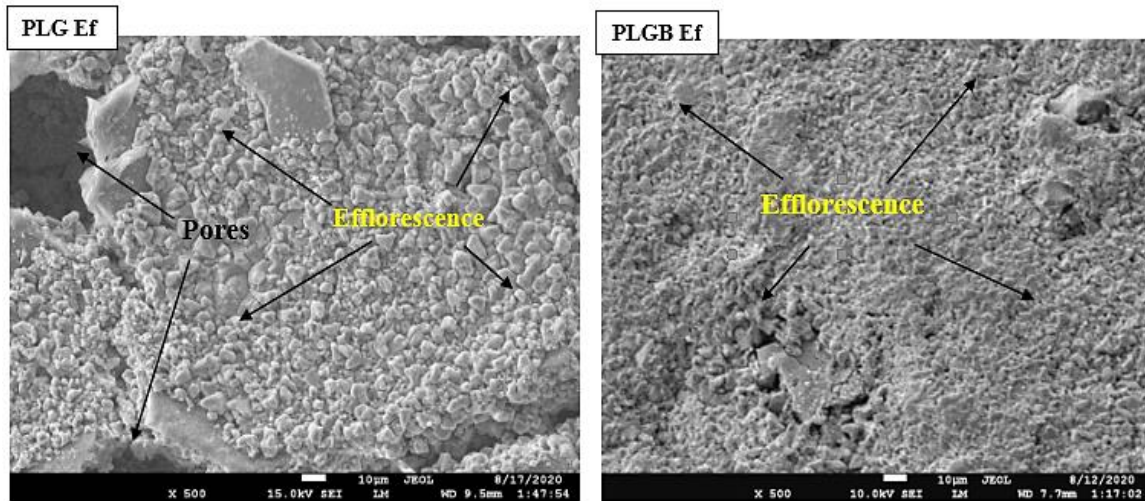


Fig V.58 : Photo de **MEB** sur les pâtes de laitier et de la brique (essai efflorescence).

V.9.4. Essai de MEB sur les pâtes de géopolymères après l'immersion au (Na_2SO_4) :

La figure V.59 indique les photos de **MEB** des pâtes PV et PVB après une immersion totale au sulfate de sodium pendant un mois.

Ont noté, que l'échantillon PVB représente une texture grossière se forme des blocs par rapport l'échantillon PV et moins fissurée, le PV aussi présente des zones planes et des zones désordonnées.

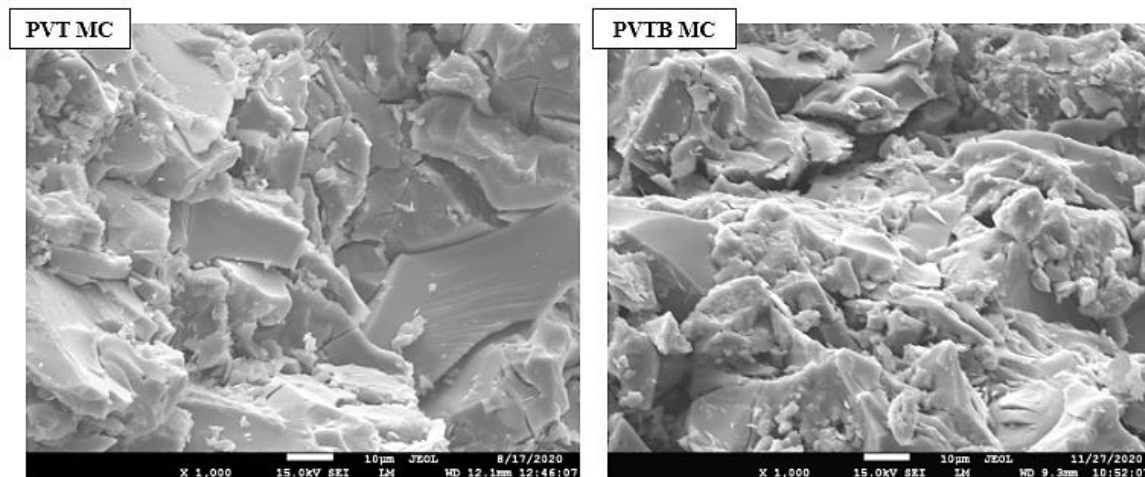


Fig V.59 : Photo de **MEB** sur les pâtes du verre et de la brique (milieu agressif Na_2SO_4).

La figure V.60 indique les photos de **MEB** des pâtes PL et PLB après une immersion totale au sulfate de sodium pendant un mois. Ont vu des microfissures légères sur la matrice de PL et PLB, avec une mousse et des pics surfaciques surtout au niveau de la pâte PLB.

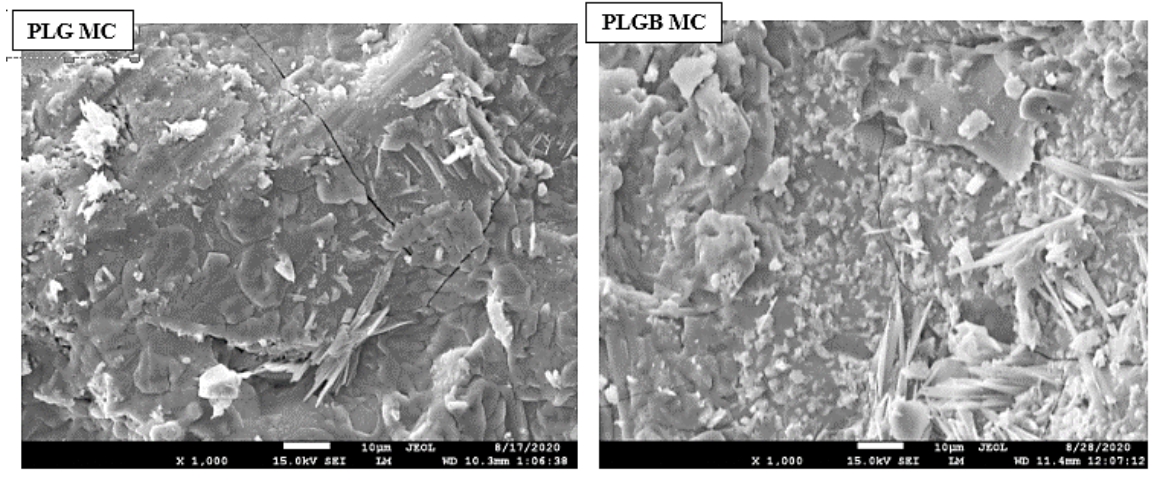


Fig V.60 : Photo de MEB sur les pâtes de laitier et de la brique (milieu agressif Na₂SO₄).

Conclusion générale

La conclusion c'est dernier la partie et la plus importante de notre travail, englobant les principaux points de chaque étape, soit théorique, soit pratique. Et contient un résumé sur les résultats obtenus à partir de tous les mélanges de géopolymères étudiés (*pâtes et mortiers*), dans plusieurs comportements (*physique, mécanique, microstructure et durabilité...*) d'après l'utilisation de nouvelle technique d'activation alcalin pour valoriser et réduire le volume des résidus minéraux. Plus des perspectives à la fin pour évaluer l'idée de l'activation alcaline au futur industrielle.

Dans notre recherche, nous avons sélectionné trois types des résidus minéraux d'origine industrielle (verre, laitier et brique), plus mixtes entre inerte et active. Avec deux types des activateurs alcalins (NaOH et Na_2SiO_3), pour élaborer des pâtes et des mortiers de géopolymères définis comme suit :

- ✚ 100% du verre transparent (PV, MV) ; 90% verre + 10% brique (PVB, MVB) ;
- ✚ 100% de laitier granulé (PL, ML) ; 90% laitier + 10% brique (PLB, MLB) ;
- ✚ 100% de la brique rouge (PBR, MBR) ;

Pour réaliser trois parties (I, II et III) de différents comportements et nous avons déduit les conclusions suivantes :

- Le remplacement du verre et de laitier par la brique rouge ont entraîné des changements significatifs tant dans l'état frais et l'état durci ;
- La température d'activation et de séchage ainsi que l'ajout de la brique peut avoir un impact important sur le temps de prise des pâtes à base du verre.
- Une température plus basse peut prolonger le temps de prise, tandis qu'un ajout spécifique de la brique peut accélérer le début de prise, c'est dû à la surface spécifique à et la composition chimique ;
- En comparant le laitier et le verre, on conclut que l'utilisation de laitier présente des avantages en termes de préparation plus rapide pendant l'activation alcaline à l'état frais par rapport au processus de fabrication du verre, qui nécessite un traitement thermique intensif pour le séchage ;
- La température d'étuvage à 60 °C, est la température optimale dans tous les mélanges réalisés soit des pâtes ou des mortiers de géopolymères ;
- L'utilisation de la brique dans le processus d'activation a également contribué à diminuer la densité des éprouvettes au jeune âge et à long terme et à donner des pâtes et des mortiers plus légers dans les deux températures d'étuvages (40 °C et 60 °C), surtout avec le verre ;
- Il semble que toutes les éprouvettes de pâtes de laitier avec la brique aient donné des densités volumiques similaires à la densité initiale de la matière première avant l'activation alcaline, cela suggère que le processus d'activation alcaline n'a pas un effet significatif sur la densité volumique de ce type des pâtes ;

- Les mortiers géopolymères à base du verre et de laitier avec la brique, présentent une réduction significative de retrait à court terme et faible à long terme, donc il y a une stabilité du volume remarquable à long terme ;
- L'utilisation de la brique rouge, améliore la résistance à la compression des pâtes de laitier à long terme, par contre avec le verre il y a une réduction remarquable après l'étuvage à **60 °C** pendant 24h ;
- Le pourcentage de la brique dans les mélanges augmente le taux d'absorption et de porosité à **40 °C** et **60 °C** par rapport les éprouvettes témoins. Mais la variation de la température de séchage de **40 °C** à **60 °C** pendant l'activation chimique, a contribué à réduire le taux d'absorption même après avoir utilisé de la brique dans les deux mélanges des mortiers et des pâtes à base du verre et de laitier, ce qui a contribué à améliorer le comportement mécanique de la résistance à la flexion et à la compression ;
- La stabilisation de la concentration de solution (**NaOH**) par 10M, le rapport molaire de solution (**Na₂SiO₃**) par 2,5 selon les études précédentes, ont grandement aidé à maintenir la résistance mécanique en améliorant les réactions minéralogiques et la solubilité chimique entre les particules des matières premières et les activateurs alcalins pour produire le gel d'aluminosilicates de sodium ((**N**)-**A**-**S**-**H**) ou les silicates de calcium d'aluminates de sodium ((**N**)-**C**-**A**-**S**-**H**) ;
- La température de **60 °C** augmente le taux de solubilité et la dissolution de (**SiO₂**) dans les pâtes du verre avec la brique, par rapport à **40 °C** pour la géopolymérisation ;
- La température de **60 °C** augmente le taux d'hydratation de (**CaO**) dans les pâtes de laitier avec la brique, par rapport à **40 °C** pour l'alcalinité ;
- Pour les analyses minéralogiques, microstructures (**DRX** et **MEB**), les deux composants majeurs dans les pâtes du verre et de brique c'est le quartz et la coesite, pour le laitier et la brique c'est le quartz aussi avec la calcite. Les photos de **MEB** indiquent que l'utilisation de la brique va désordonner la matrice géopolymères surtout avec le verre parce que il y a une variété de la finesse, qui permet de créer des pores de différentes dimensions, par contre avec le laitier c'est moins proues.
- Après l'utilisation de la brique, la résistance à la compression des pâtes géopolymères entre **PV** et **PVB** augmente dans l'intervalle thermique (**400 °C** et **600 °C**), on peut noter ça comme une phase de changement pour faire des autres réactions alcalines ;
- La cure de pâtes de laitier avec la brique à **800 °C** fait réduire la résistance à la compression d'une façon brusque par rapport à la température ambiante **20 °C**, ceci est dû au changement

brusque de température qui a un impact considérable sur les résultats obtenus qui peut être traduit par la modification morphologique et minéralogique ;

- Le mortier à base de la brique indique une excellente résistance à la compression à **800 °C** parce que c'est un matériau réfractaire, par rapport aux mortiers du verre avec la brique qui présentent des bonnes valeurs à **600 °C**, parce qu'il y avait une fusion entre les grains, ce qui a conduit à un changement physique (réduction de pourcentage des vides) ;
- La température de **100 °C** pendant 24h représente la chaleur optimale dans tous les mélanges pour l'évaporation de la quantité d'eau dans la matrice géopolymère ;
- Tous les mortiers à base du verre et de brique, donnent des bonnes résistances à la flexion à certaine haute température à (**100 °C**, **200 °C** et **800 °C**), cette variation thermique dû à la nature des matériaux choisies pour cette étude ;
- Les mortiers à base de laitier et de brique mentionne des résultats très appréciable entre eux à la flexion dans les deux températures **400 °C** et **800 °C**, c-à- d une stabilité mécanique après l'usage de la brique rouge ;
- La porosité a atteint son maximum pour les pâtes du verre et la brique à la température de **800 °C**, ce qui a entraîné un changement de couleur et la forme et l'apparition des bulles ;
- Les facteurs mentionnés, tels que les activateurs alcalins de silicate de sodium (Na_2SiO_3) avec de l'hydroxyde de sodium (NaOH), la température et le temps de stockage des éprouvettes, peuvent en effet influencer la résistance mécanique des pâtes et des mortiers, en particulier dans le contexte de la réaction de durcissement des géopolymères ;
- A partir des températures élevées utilisées, la seule température qui a mentionné la meilleure résistance des pâtes de laitier avec la brique, c'est la température de **400 °C** ;
- Le remplacement de laitier par la brique dans la pâte, augmente la porosité à la haute température à partir de **100 °C** jusqu'à **600 °C** par rapport à la pâte de laitier, c'est grâce à la composition chimique de la brique qu'est riche par la silice qui peut soluble et faire des changements morphologiques ;
- L'introduction de **10%** de la brique rouge au mortier à base du verre et de laitier a fait réduire progressivement la porosité à l'eau entre (**200 °C** à **800 °C**), par rapport aux mortiers témoins, c'est grâce à la différence de la finesse et les caractéristiques minéralogiques entre les matériaux qui peut calciner ou fusionner pour diminuer la création des pores ;
- Les mortiers à base du verre avec la brique, indiquent un phénomène d'expansion, par rapport aux mortiers à base de laitier avec la brique ils présentent un retrait dans l'intervalle thermique (**100 °C** à **800 °C**) ;

- L'effet de remplacement de laitier par la brique se réduit le volume des mortiers, à **600 °C** et **800 °C**, par rapport les mortiers du verre avec la brique ;
- L'introduction de **10%** de la brique dans le verre diminue la perte de masse des mortiers d'une façon significative par rapport le laitier il y a une réduction légère, c'est dû à la capacité de la brique qui peut résister la température élevée ;
- Toutes les pâtes géopolymères à base du verre et le laitier avec la brique ont donné deux intervalles de transformation différents qui sont analysés par **ATD**, le premier entre (**64 °C** à **124 °C**) présentent l'évaporation d'eau entre les particules, le deuxième présente le changement de la phase qui est indiqué par la fusion comme la matière du verre à partir de **655 °C** ou par la calcination comme la matière de la brique à **637 °C** et le laitier à partir de **520 °C** jusqu'à **784 °C** ce qui a entraîné des pores volumineux et des fissures profondes au niveau superficielles et structurales dans les liants géopolymères ;
- L'essai d'efflorescence ne permet pas de réduire la valeur du pH des matériaux géopolymères en dessous de 7, ce qui entraînerait une fragilité et une perte de leurs propriétés, donc tous les mélanges restent basiques après l'immersion à l'eau ;
- Ont noté, que le milieu contenant de l'eau de gâchage a permis de maintenir les propriétés mécaniques des pâtes géopolymères du verre mixé par la brique de la façon claire par rapport aux pâtes du verre ;
- La solution (**Na₂SO₄**) a augmenté l'efficacité du verre dans le comportement mécanique par rapport le verre avec la brique, parce que c'est un matériau soda-calcaire, en plus le sulfates de sodium classé comme un activateur alcalin dans la formulation des géopolymères ;
- Les pâtes (laitier + brique) ont mentionné une meilleure résistance à la compression dans les deux milieux agressifs (chimique, l'eau de gâchage) par rapport au pâte de laitier, c'est dû à l'effet de la brique qui peut créer des interactions internes selon les conditions de conservation ;
- On a noté que la résistance à la compression de mortier (100% brique) n'a pas été affectée de manière significative dans le milieu chimique par rapport au milieu de l'eau ;
- Le mortier **MLB** mentionne un accroissement de résistance à la compression au milieu chimique par rapport au milieu ambiante, c'est dû à la bonne cohésion entre les grains avec le sable après l'activation alcaline à 60 °C pendant 24h ;
- Le milieu chimique à base du sulfate de sodium, il améliore la résistance à la flexion des mortiers (laitier + brique) par rapport à l'air libre et à l'eau de gâchage, par contre les mortiers (verre + brique) ;

- Le mortier du verre a été affectée par le milieu chimique et indique une réduction de résistance mais le mortier (verre + brique) a été affectée par l'eau à partir une diminution remarquable de résistance à la flexion ;
- le changement de la nature du milieu agressif à partir de (Na_2SO_4) à l'eau de gâchage a conduit à une diminution considérable de perte de masse pour la pâte de laitier ;
- Le remplacement de laitier par la brique, il augmente la perte de masse dans le milieu de l'eau par rapport au pâte de laitier, qui peut expliquer par une dégradation interne au niveau de la matrice géopolymère entre les deux matériaux utilisés ;
- Les mortiers (verre + brique) indiquent une perte de masse élevée au milieu de l'eau par rapport au milieu chimique, car il contient de grandes quantités de sulfate (SO_4^{-2}), de chlorures (Cl) et est de calcaire (CaCO_3) selon les résultats de l'analyse (annexe), mais l'usage de la brique a été réduire la perte de masse dans les deux milieux agressifs par rapport aux mortiers du verre, c'est grâce à l'agrandissement de la finesse de la brique par rapport au verre. Par contre la brique, augmente la perte de masse des mortiers (laitier + brique) dans les deux milieux agressifs l'eau et chimique par rapport au mortier de laitier, qui peut expliquer par une dégradation chimique dans la matrice de mortier ;

Pour les photos de **MEB**, la pâte du verre contient beaucoup des fissures de différentes tailles au niveau de la matrice géopolymère, par contre la pâte (verre + brique) représente des microfissures moins distribuées sur la matrice. C'est dû à la présence de la brique qui plus fines par rapport au verre. Par contre, les pâtes (laitier + brique) après l'essai d'efflorescence, nous avons observé une mousse superficielle au niveau de la matrice dans les pâtes, qui peut remplir les fissures entre les grains et éviter la réduction de la résistance mécanique.

D'après les travaux exécutés, on conclut que l'utilisation de résidus minéraux qui nous avons choisi par la méthode d'activation en génie civil permet de valoriser ces matériaux qui seraient autrement considérés comme des déchets. Cela contribue à réduire la quantité de résidus envoyés en décharges, à économiser des ressources naturelles et à diminuer l'empreinte environnementale de l'industrie des matériaux de construction.

Toutefois, il est essentiel de prendre en compte les propriétés spécifiques de chaque résidu minéral et de s'assurer qu'il est utilisé de manière appropriée, conforme aux normes algériennes et européennes pour produire des liants alternatifs.

Perspectives :

- ❖ Publier d'autres articles scientifiques sur l'activation alcaline à partir des résultats obtenus ;
- ❖ Réaliser une formulation de béton géopolymère à partir des proportions utilisées dans les matières premières qu'on a choisies (verre, laitier et brique) dans la formulation des pâtes et des mortiers ;
- ❖ Utiliser des autres activateurs alcalins avec des variétés de concentrations et des rapports molaires ;
- ❖ Créer des autres formulations des mélanges par d'autres types de résidus industriels avec une variation des proportions pour valoriser le taux maximal de déchets au niveau du terrain ;
- ❖ Tenter d'établir des relations avec les entreprises industrielles sur l'idée de réaliser des mini-projets pour activer l'idée d'activation chimique et d'exploitation des résidus minéraux en Algérie afin d'être des nouveaux liants alternatifs.

Références Bibliographiques



- [1] Agence national de déchets (AND), Exercice (2020) « rapport sur l'état de la gestion des déchets en Algérie », PP (63-66), PP (94-96).
- [2] Kioupi, D., Skaropoulou, A., Tsvivilis, S., & Kakali, G. (2020) "Valorization of brick and glass CDWs for the development of geopolymers containing more than 80% of wastes". *Minerals*, 10(8), 672.
- [3] Rincón A., Giacomello G., Pasetto M. & Bernardo E. (2017) "Novel 'inorganic gel casting' process for the manufacturing of glass foams". *Journal of the European Ceramic Society*, 37, 2227-34.
- [4] Mohajerani A., Vajna J., Cheung T. H. H., Kurmus H., Arulrajah A. & Horpibulsuk S. (2017) "Practical recycling applications of crushed waste glass in construction materials: A review". *Constr. Build. Mater*, 156, 443-67.
- [5] Farcomeni A., Serranti S. & Bonifazi G. (2008) "Non-parametric analysis of infrared spectra for recognition of glass and glass ceramic fragments in recycling plants". *Waste Manage*, 28, 557-64.
- [6] Report on solid waste management in Algeria, April (2014) D-waste, consultant for Sweep-Net in cooperation with GiZ.
- [7] Almenares R. S., Vizcaíno L. M., Damas S., Mathieu A., Alujas A. & Martirena F, (2017) "Industrial calcination of kaolinitic clays to make reactive pozzolans". *Case studies in construction materials*, 6, 225-32.
- [8] Sedira, N. (2021) "Novel waste-based alkali-activated binders by combining mining and other mineral waste", doctorate thesis, university Beira Interior, Portugal.
- [9] KBOB, IPB. (2017) « Fiche d'information concernant la gestion immobilière durable, Conférence de coordination des services de la construction et des immeubles des maîtres d'ouvrage publics (KBOB) », communauté d'intérêts des maîtres d'ouvrage professionnels privés (IPB).
- [10] Siddique, R., Singh, G., (2011) "Utilization of waste foundry sand (WFS) in concrete manufacturing" *Resour. Conserv. Recycl.* 55, 855–892.
- [11] Ding, Y., Dai, J. G., & Shi, C. J. (2016) "Mechanical properties of alkali-activated concrete: A state-of-the-art review". *Construction and Building Materials*, 127, J.L. Provis, J.S.J. Van Deventer, (2013) "Alkali Activated Materials: State-Of-The-Art Report, RILEM TC 224-AAM", Springer Science & Business Media.
- [12] J.L. Provis, J.S.J. Van Deventer, (2013) "Alkali Activated Materials: State-Of-The-Art Report, RILEM TC 224-AAM", Springer Science & Business Media.
- [13] C. Shi, A.F. Jiménez, A. Palomo, (2011) "Cement and Concrete Research New cements for the 21st century: the pursuit of an alternative to Portland cement". *Cement Concr, Res*, (41) 750-763.
- [14] D. E. Angulo-Ramírez, R. Mejía de Gutiérrez, and F. Puertas, (2017) "Alkali-activated Portland blast-furnace slag cement: Mechanical properties and hydration," *Constr. Build. Mater*, vol. 140, pp. 119–128.
- [15] A. Palomo, M. W. Grutzeck, and M. T. Blanco, (1999) "Alkali-activated fly ashes: A cement for the future," *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, pp. 1323–1329.

- [16] Davidovits, J. (2017) “Geopolymers : Ceramic-like inorganic polymers”. *J. Ceram. Sci. Technol*, 8, 335–350.
- [17] Zhang, X.; Bai, C.; Qiaoa, Y.; Wang, X.; Jia, D.; Li, H.; Colombo, P. (2021) “Porous geopolymer composites: A review”. *Compos. Part (A) Appl. Sci. Manuf.*, 150, 106629.
- [18] Cheng, T.W.; Chiu, J.P. (2003) “Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag”. *Miner. Eng*, 16, 205–210.
- [19] Amran, M.; Fediuk, R.; Murali, G.; Avudaiappan, S.; Ozbakkaloglu, T.; Vatin, N.; Karelina, M.; Klyuev, S.; Gholampour, A. (2021) “Fly Ash-Based Eco-Efficient Concretes: A Comprehensive Review of the Short-Term Properties”. *Materials*, 14, 4264.
- [20] T. Luukkonen, Z. Abdollahnejad, J. Yliniemi, P. Kinnunen, and M. Illikainen, (2018) “One-part alkali-activated materials: A review,” *Cem. Concr. Res.* vol. (103), no. July (2017), pp (21–34
- [21] Tchadjé Noubissié, L. (2012) « Comportement thermique des géopolymères obtenus à partir d'une argile kaolinite » (Doctoral dissertation, Université de Yaoundé 1).
- [22] Davidovits J., (2002) “Geopolymer Conference: 30 years of successes and failures in geopolymer applications”. Market trends and potential breakthroughs (October 28-29), Melbourne (Australia), 16 p.
- [23] Davidovits J., (1991) “Geopolymers: Inorganic polymeric new materials”. *Journal of Thermal Analysis*, 37, (1633-1656).
- [24] Davidovits, J. & Codi. S. A, (1979) “Synthesis of New High-Temperature Geo-Polymers for Reinforced Plastics/Composites”. *Annu. Pac. Tech. Conf. Tech. Dis p 4*, (151-154).
- [25] Bourlon, A. (2010). « Physico-chimie et rhéologie de géopolymères frais pour la cimentation des puits pétroliers », Doctoral dissertation, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI).
- [26] Dawczyński, S., Cieśla, P., Górski, M., & Krzywoń, R. (2019) “Research on strength properties of geopolymer based on tungsten mine waste and recycled ground glass”. *Millenium*, 8, (13-20).
- [27] Yunsheng Z., Wei S. and Zonglin L., (2010) “Composition design and microstructural characterization of calcined kaolin-based geopolymer cement,” *Applied Clay Science*, 47, (271-275).
- [28] F. Saidat, (2013) « Activation chimique du métakaolin dans une matrice cimentaire », Thèse de doctorat, de l'université de Toulouse III-Paul Sabatier.
- [29] E.F. Aglietti, J.M. Porto Lopez, E. Pereira, (1986) “mechanochemical effects in Kaolinite Grinding I. Textural and physicochemical aspects”, *International journal of mineral processing* 16, PP (125-133).
- [30] Tognonvi, M. T., Zidol, A., Aïtcin, P. C., & Tagnit-Hamou, A. (2015) “Aging of glass powder surface”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 427, 175-183.
- [31] Pascual, A. B., Tognonvi, M. T., & Tagnit-Hamou, A. (2014) « Waste glass powder-based alkali-activated mortar ». *Int. J. Res. Eng. Technol*, 3(13), 32-36.

- [32] Robayo, R. A., Mulford, A., Munera, J., & de Gutiérrez, R. M. (2016) “Alternative cements based on alkali-activated red clay brick waste”. *Construction and Building Materials*, (128), 163-169.
- [33] F. Jacquemont, (2014) « accélération du durcissement des liants à base de laitier de haut fourneau pour les produits préfabriqués en béton », thèse doctorat, université Lille (1).
- [34] Perumal, P., Piekkari, K., Sreenivasan, H., Kinnunen, P., & Illikainen, M. (2019) “One-part geopolymers from mining residues–Effect of thermal treatment on three different tailings”. *Minerals Engineering*, 144, 106026.
- [35] Samson, G., & Cyr, M. (2016) « Mousses de géopolymères: optimization des performances thermomécaniques », *Academic Journal of Civil Engineering*, 34(1), 832-840.
- [36] Duran-Suarez, J., Villegas, M. A., Peralbo-Cano, R., & Gomes, J. C. (2019). New casting glass technique through the use of geopolymers. In *MATEC Web of Conferences* (Vol. 274, p. 03004). EDP Sciences.
- [37] Louvel, S. (2021) « Optimisation d'un matériau à activation alcaline à base de laitier et de sol argileux », Doctoral dissertation, Université Normandie.
- [38] Mahmoodi, O., Siad, H., Lachemi, M., Dadsetan, S., & Şahmaran, M. (2022) “Optimized application of ternary brick, ceramic and concrete wastes in sustainable high strength geopolymers”, *Journal of Cleaner Production*, 130650.
- [39] Adesina, A., & Das, S. (2021) “Performance of engineered cementitious composites incorporating crumb rubber as aggregate”. *Construction and Building Materials*, 274, 122033.
- [40] Hasnaoui, A., Ghorbel, E., & Wardeh, G. (2019) “Optimization approach of granulated blast furnace slag and metakaolin based geopolymer mortars”. *Construction and Building Materials*, 198, 10-26.
- [41] Liew Y. M., Kamarudin H., Mustafa Al Bakri A. M., Luqman M., Khairul Nizar I. and Heah C. Y., (2011) “Investigating the possibility of utilization of kaolin and the potential of metakaolin to produce green cement for construction purposes,” *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 5, (441-449).
- [42] Pascual, A. B. (2014) « élaboration de nouveaux liants minéraux pour la formulation de bétons écologiques et durables », mémoire de Maitrise, université Sherbrooke, Canada.
- [43] Shi, C. J. Krivenko, P. V. Roy, D. M. (2006) “Alkali-Activated Cements and Concretes”, Taylor & Francis, 376 p.
- [44] Turner. L. K, Collins. F. G, (2013) “carbon dioxide equivalent (CO₂-e) emissions: A comparison between geopolymer and OPC cement concrete”, *Construction and building materials*, volume 43, numéro 0, pp 125-130.
- [45] Murgier. S, Zanni. H, Gouvenot. D, (2004) “Blast furnace slag cement : A ²⁹Si and ²⁷Al NMR study”, *Comptes Rendus Chimie*, volume 7, numéro 3-4, p. 389-394.

- [46] Mclellan. B. C, Williams. R. P, Lay. J, Van Riessen. A, Corder G. D, (2011) “costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary Portland cement”, *Journal of Cleaner Production*, volume 19, numéro 9–10, p. 1080-1090.
- [47] <https://www.techno-science.net/glossaire-definition/Sulfate-de-sodium.html>
- [48] Z. Abdollahnejad, T. Luukkonen, M. Mastali, P. Kinnunen, M. Illikainen, (2019) “Development of one-part alkali-activated ceramic/slag binders containing recycled ceramic aggregates,” *J. Mater. Civ. Eng.* 31 (2) 04018386.
- [49] Riedmiller, J., McIlhatton, M., & Zuern, S. (2013) « PCI Geofug, un nouveau produit à base de technologie géopolymère », *l'actualité chimique*, (374).
- [50] Marchand, B. (2019) « Performance et durabilité de traitements de puits de stockage de gaz à base de coulis de géopolymères », (Doctoral dissertation, Ecole centrale de Lille).
- [51] Gharzouni, A., Ouamara, L., Sobrados, I., & Rossignol, S. (2018) “Alkali-activated materials from different aluminosilicate sources: Effect of aluminum and calcium availability”. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 484, 14-25.
- [52] Dikko, B. K., Elimbi, A., Cyr, M., Manga, J. D., & Kouamo, H. T. (2015) “Effect of the rate of calcination of kaolin on the properties of metakaolin-based geopolymers”, *Journal of Asian Ceramic Societies*, 3(1), 130-138.
- [53] D. S. Perera, O. Uchida, E. R. Vance, and K. S. Finnie, (2007) “Influence of curing schedule on the integrity of geopolymers”, *J. Mater. Sci.* vol. 42, no. 9, pp, 3099–3106.
- [54] Pouhet, R. (2015) « Formulation and durability of metakaolin-based geopolymers », Doctoral dissertation, Université Paul Sabatier-Toulouse III.
- [55] Duxson, P., Fernández-Jiménez, A., Provis, J. L., Lukey, G. C., Palomo, A., Deventer, J. S.J., (2007) “Geopolymer technology: the current state of the art”. *Journal of Materials Science*, 42(9): 2917-2933.
- [56] Rivera, J. F., Cuarán-Cuarán, Z. I., Vanegas-Bonilla, N., & de Gutiérrez, R. M. (2018) “Novel use of waste glass powder: Production of geopolymeric tiles”. *Advanced Powder Technology*, 29 (12), 3448-3454.
- [57] Samson, G., Cyr, M., & Gao, X. X. (2017) “Formulation and characterization of blended alkali-activated materials based on flash-calcined metakaolin and fly ash and GGBS”. *Construction and Building Materials*, 144, 50-64.
- [58] Stoleriu, S., Vlasceanu, I. N., Dima, C., Badanoiu, A. I., & Voicu, G. (2019) “Alkali activated materials based on glass waste and slag for thermal and acoustic insulation”. *Materiales de Construcción*, 69 (335), e194-e194.
- [59] Dupuy, C., Havette, J., Gharzouni, A., Texier-Mandoki, N., Bourbon, X., & Rossignol, S. (2019) “Metakaolin-based geopolymer: Formation of new phases influencing the setting time with the use of additives”. *Construction and Building Materials*, 200, 272-281.
- [60] T.-C. Ling, C.-S. Poon, H.-W. Wong, (2013) “Management and recycling of waste glass in concrete products: Current situations in Hong Kong”, *Resour. Conserv. Recycl.* (70) 25–31.

- [61] M. Bignozzi, A. Saccani, L. Barbieri, I. Lancellotti, (2015) “Glass waste as supplementary cementing materials: The effects of glass chemical composition”, *Cem. Concr. Compos.* (55) 45–52.
- [62] Y. Jani, W. Hogland, (2014) “Waste glass in the production of cement and concrete—A review”, *J. Environ. Chem. Eng.* (2) 1767–1775.
- [63] Kioupis, D., Skaropoulou, A., Tsivilis, S., & Kakali, G. (2020) “Valorization of brick and glass CDWs for the development of geopolymers containing more than 80% of wastes”. *Minerals*, 10(8), 672.
- [64] T. Tho-In, V. Sata, K. Boonserm, P. Chindaprasirt, (2018) “Compressive strength and microstructure analysis of geopolymer paste using waste glass powder and fly ash”, *J. Cleaner Prod.* 172 2892–2898.
- [65] G.S. Islam, M. Rahman, N. Kazi, (2017) “Waste glass powder as partial replacement of cement for sustainable concrete practice”, *Int. J. Sustain. Built Environ.* (6) 37–44.
- [66] S. Zhang, A. Keulen, K. Arbi, G. Ye, (2017) “Waste glass as partial mineral precursor in alkali-activated slag/fly ash system”, *Cem. Concr. Res.* (102) 29–40.
- [67] M. Vafaei, A. Allahverdi, (2016) “High strength geopolymer binder based on waste glass powder”, *Adv. Powder Technol.* (28), 215–222
- [68] Samarakoon, M. H., Ranjith, P. G., & De Silva, V. R. S. (2020) “Effect of soda-lime glass powder on alkali-activated binders: Rheology, strength and microstructure characterization”. *Construction and Building Materials*, (241), 118013.
- [69] R.M. Novais, G. Ascensão, M. Seabra, J. Labrincha, (2016) “Waste glass from end-of-life fluorescent lamps as raw material in geopolymers”, *Waste Manage.* (52) ,245–255.
- [70] J.-X. Lu, Z.-H. Duan, C.S. Poon, (2017) “Fresh properties of cement pastes or mortars incorporating waste glass powder and cullet”, *Constr. Build. Mater.* (131) 793–799.
- [71] R.M. Novais, G. Ascensão, M. Seabra, J. Labrincha, (2016) “Waste glass from end-of-life fluorescent lamps as raw material in geopolymers”, *Waste Manage.* (52) ,245–255.
- [72] G. Kastiukas, X. Zhou, J. Castro-Gomes, (2017) “Preparation conditions for the synthesis of alkali-activated binders using tungsten mining waste”, *J. Mater. Civ. Eng.* (29) 04017181.
- [73] H. Maraghechi, S. Salwocki, F. Rajabipour, (2017) “Utilisation of alkali activated glass powder in binary mixtures with Portland cement, slag, fly ash and hydrated lime”, *Mater. Struct.* (50) 16.
- [74] Kuranchie, F. A., Shukla, S. K., & Habibi, D. (2014) “Utilisation of iron ore mine tailings for the production of geopolymer bricks. *International Journal of Mining, Reclamation and Environment*, 30(2), 92-114.
- [75] Rifaai, Y. (2020) « Rhéologie des matrices hybrides composées de ciment et d'ajouts cimentaires activés », Doctoral dissertation, CY Cergy Paris Université.

- [76] Rovnaník, P., Řezník, B., & Rovnaníková, P. (2016) “Blended alkali-activated fly ash/brick powder materials”. *Procedia Engineering*, (151), 108-113.
- [77] Payne, J.; Joussein, E.; Gautron, J.; Doudeau, J.; Rossignol, S. (2017) “Feasibility of producing geopolymer binder based on a brick clay mixture”. *Ceram. Int.*, 43, 9860–9871.
- [78] G. Habert, J.B. d’Espinose de Lacaillerie, N. Roussel, (2011) “An environmental evaluation of geopolymer based concrete production: reviewing current research trends”, *J. Cleaner Prod.* (19) 1229–1238.
- [79] A. Allahverdi, E.N. Kani, (2013) “Use of construction and demolition waste (CDW) for alkali-activated or geopolymer cements”, *Handbook of recycled concrete and demolition waste*. Wood head Publishing Series in Civil and Structural Engineering, Chapter 18, pp. 439–475.
- [80] Mao, Y., Muhammad, F., Yu, L., Xia, M., Huang, X., Jiao, B., ... & Li, D. (2019) “The solidification of lead-zinc smelting slag through bentonite supported alkali-activated slag cementitious material”. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16(7), 1121.
- [81] M. Reinholdt (2001) « Synthèse en milieu fluoré et caractérisation de Phyllo silicate de type Montmorillonite. Etude Structurale par Spectroscopies d’Absorption des Rayons X et de Résonance Magnétique Nucléaire », Thèse de Doctorat, Université de Haute Alsace.
- [82] Ogundiran, M.; Nugteren, H.; Witkamp, G. (2013) “Immobilization of lead smelting slag within 12 spent aluminate-fly ash based geopolymers”. *J. Hazard. Mater.*, (248), 29–36.
- [83] Sedira, N., & Castro-Gomes, J. (2020) “Effect of activators on hybrid alkaline binder based on tungsten mining waste and ground granulated blast furnace slag”. *Construction and Building Materials*, (232), 117176.
- [84] Sedira, N., & Castro-Gomes, J., (2020) “Low liquid-to-solid ratio of mining waste and slag binary alkali-activated material”, *KnE Engineering*, 202-213.
- [85] P. S. Humbert, J. P. Castro-Gomes, & H. Savastano, (2019) “Clinker-free CO₂ cured steel slag based binder: Optimal conditions and potential applications”. *Construction and Building Materials*, (210) 413–421.
- [86] Huang, X.; Huang, T.; Li, S.; Muhammad, F.; Xu, G.J.; Zhao, Z.Q.; Yu, L.; Yan, Y.J.; Li, D.W.; Jiao, B. (2016) “Immobilization of chromite ore processing residue with alkali-activated blast furnace slag-based geopolymer”. *Ceram. Int.*, 42), 9538–9549.
- [87] Malolepszy, J.; Deja, J. (1994) “Immobilization of heavy metal ions by the alkali activated slag cementitious materials”. *Stud. Environ. Sci.* (60), 519–524.
- [88] Gao, X.; Yuan, B.; Yu, Q.L.; Brouwers, H.J.H. (2017) “Characterization and application of municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ash and waste granite powder in alkali activated slag”. *J. Clean. Prod.*, (164), 410–419.
- [89] D’Angelo, G., Fumo, M., Merino, M. D. R., Capasso, I., Campanile, A., Iucolano, F., ... & Liguori, B. (2021) “Crushed Bricks: Demolition Waste as a Sustainable Raw Material for Geopolymers”. *Sustainability*, 13(14), 7572.

- [90] R. Redden, N. Neithalath, (2014) “Microstructure, strength, and moisture stability of alkali activated glass powder-based binders,” *Cem. Concr. Compos.*, (45), 46–56.
- [91] Bouzidi, N., Sekhri, A., & Sahraoui, K. (2017) « Caractérisations physico-chimiques et valorisation des sédiments de dragage de port Bejaïa dans le domaine des géo polymères », Doctoral dissertation, Université de Bejaia.
- [92] Rahier, H., Denayer, J. F., & Van Mele, B. (2003) “Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses Part IV Modulated DSC study on the effect of particle size of metakaolinite on the production of inorganic polymer glasses”. *Journal of Materials Science*, 38(14), 3131-3136.
- [93] Nodehi, M., Ozbakkaloglu, T., Gholampour, A., Mohammed, T., & Shi, X. (2022) “The effect of curing regimes on physico-mechanical, microstructural and durability properties of alkali-activated materials: A review”, *Construction and Building Materials*, 321, 126335.
- [94] A. Narayanan, P. Shanmugasundaram, (2017) “An experimental investigation on fly ash-based geopolymer mortar under different curing regime for thermal analysis”, *Energy Build.* (138) 539–545.
- [95] M. Dong, M. Elchalakani, A. Karrech, (2020) “Development of high strength one-part geopolymer mortar using sodium metasilicate” *Constr. Build. Mater.*, 236.
- [96] J.L. Provis, (2018) “Alkali-activated materials”, *Cem. Concr. Res.* 114, 40–48.
- [97] B. Nematollahi, J. Sanjayan, J. Qiu, E.H. Yang, (2017) “Micromechanics-based investigation of a sustainable ambient temperature cured one-part strain hardening geopolymer composite”, *Constr. Build. Mater.* 131 552–563.
- [98] S. Aydin, B. Baradan, (2012) “Mechanical and microstructural properties of heat cured alkali-activated slag mortars”, *Mater. Des.* 35 374–383.
- [99] F. Winnefeld, M. Ben Haha, G. Le Saout, M. Costoya, S.-C. Ko, B. (2015) “Lothenbach, Influence of slag composition on the hydration of alkali-activated slags”, *J. Sustain. Cem. Based Mater.* (4) 85–100.
- [100] M. Dong, M. Elchalakani, A. Karrech, (2020) “Development of high strength one-part geopolymer mortar using sodium metasilicate”, *Constr. Build. Mater.* (236) 117611.
- [101] P. Chindaprasirt, U. Rattanasak, S. Taebuanhuad, (2013) “Role of microwave radiation in curing the fly ash geopolymer”, *Adv. Powder Technol.* 24 (3) 703–707.
- [102] S. Song, D. Sohn, H.M. Jennings, T.O. Mason, (2000) “Hydration of alkali-activated ground granulated blast furnace slag”, *J. Mater. Sci.* 35 (1) 249–257.
- [103] A. Nis, I. Altindal, (2021) “Compressive strength performance of alkali activated concretes under different curing conditions”, *Period. Polytech. Civ. Eng.* 65 (2) 556–565.
- [104] B.S. Gebregziabihier, R. Thomas, S. Peethamparan, (2015) “Very early-age reaction kinetics and microstructural development in alkali-activated slag”, *Cem. Concr. Compos.* 55 91–102.
- [105] M. Nodehi, (2021) “A comparative review on foam-based versus lightweight aggregate- based alkali-activated materials and geopolymer”, *Innov. Infrastruct. Solut.* 6 (4) 231.
- [106] Zuhua, Z., Xiao, Y., Huajun, Z., & Yue, C. (2009) “Role of water in the synthesis of calcined kaolin-based geopolymer”. *Applied clay science*, 43(2), 218-223.

- [107] Arioz, O., Bzeni, D. K., Zangy, R. R., & Arioz, E. (2020) “Properties of slag-based geopolymer pervious concrete for ambient curing condition”, In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Vol. 737, No. 1, p. 012068.
- [108] Apithanyasai, S., Supakata, N., & Papong, S. (2020) “The potential of industrial waste: using foundry sand with fly ash and electric arc furnace slag for geopolymer brick production”. *Heliyon*, 6(3), e03697.
- [109] Tho-In, T., Sata, V., Boonserm, K., Chindaprasirt, P., (2018) “Compressive strength and microstructure analysis of geopolymer paste using waste glass powder and fly ash,” *J. Cleaner Prod.* 172, 2892–2898.
- [110] Torres-Carrasco, M., Puertas, F., (2017) “Waste glass as a precursor in alkaline activation: Chemical process and hydration products”. *Constr. Build. Mater.* 139, 342–354.
- [111] Ulugöl, H., Kul, A., Yıldırım, G., Şahmaran, M., Aldemir, A., Figueira, D., & Ashour, A. (2021). “Mechanical and microstructural characterization of geopolymers from assorted construction and demolition waste-based masonry and glass,” *Journal of Cleaner Production*, 280, 124358.
- [112] Saeli, M., Senff, L., Tobaldi, D. M., Carvalheiras, J., Seabra, M. P., & Labrincha, J. A. (2020) “Unexplored alternative use of calcareous sludge from the paper-pulp industry in green geopolymer construction materials,” *Construction and Building Materials*, 246, 118457.
- [113] Abdullahi, M., Odigure, J.O., Kovo, A.S., Abdulkareem, A.S., (2016) “Characterization and predictive reaction model for cement-sand-kaolin composite for CO₂ sequestration”. *J. CO Util.* (16), 169E181μ.
- [114] Humbert, P. S., & Castro-Gomes, J. (2019) “CO₂ activated steel slag-based materials: A review”. *Journal of Cleaner Production*, (208), 448-457.
- [115] Jang, J.G., Kim, G.M., Kim, H.J., Lee, H.K., (2016) “Review on recent advances in CO₂ utilization and sequestration technologies in cement-based materials”. *Construct. Build. Mater.* (127), 762e773.
- [116] Sanjay Kumar and Rakesh Kumar, (2014) “Geopolymer: Cement for low carbon economy”, *The Indian Concrete Journal*, Vol. 88, Issue 7, pp. 29-37.
- [117] El Idrissi, A. C. (2017) « Matériaux alcali-activés : caractérisations physicochimiques et mécaniques ». *Academic Journal of Civil Engineering*, 35(1), 488-495.
- [118] Tognonvi, T. M., Petlitckaia, S., Gharzouni, A., Fricheteau, M., Texier-Mandoki, N., Bourbon, X., & Rossignol, S. (2020) “High-temperature, resistant, argillite-based, alkali-activated materials with improved post-thermal treatment mechanical strength.” *Clays and Clay Minerals*, 68(3), 211-219.
- [119] R. Xiao, Y. Ma, X. Jiang, M. Zhang, Y. Zhang, Y. Wang, B. Huang, Q. He, (2020) “Strength, microstructure, efflorescence behavior and environmental impacts of waste glass geopolymers cured at ambient temperature”, *J. Clean. Prod.* 252, 119610.

- [120] I. Ismail, S.A. Bernal, J.L. Provis, R. San Nicolas, S. Hamdan, J.S.J. Van Deventer, (2014) "Modification of phase evolution in alkali-activated blast furnace slag by the incorporation of fly ash", *Cem. Concr. Compos.* (45), 125-135.
- [121] J.L. Bell, P.E. Driemeyer, W.M. Kriven, (2009) "Formation of ceramics from metakaolin based geopolymers. Part II: K-based geopolymer", *J. Am. Ceram. Soc.* 615 (25058) 607–615.
- [122] C. Kuenzel, L.M. Grover, L. Vandeperre, A.R. Boccaccini, C.R. Cheeseman, (2013) "Production of nepheline / quartz ceramics from geopolymer mortars", *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2) 251–258.
- [123] Bheel, N., Awoyera, P., Shar, I. A., Abbasi, S. A., & Khahro, S. H. (2021) "Synergic effect of millet husk ash and wheat straw ash on the fresh and hardened properties of Metakaolin-based self-compacting geopolymer concrete". *Case Studies in Construction Materials*, 15, e00729.
- [124] Perumal, P., Piekkari, K., Sreenivasan, H., Kinnunen, P., & Illikainen, M. (2019) "One-part geopolymers from mining residues–Effect of thermal treatment on three different tailings". *Minerals Engineering*, 144, 106026.
- [125] Zanelli. C, Raimondo. M, Guarini. G, and Dondi. M, (2011) "The vitreous phase of porcelain stoneware: composition, evolution during sintering and physical properties". *Journal of Non-Crystalline Solids* (357) : 3251–3260.
- [126] García Ten FJ (2005) « Descomposición Durante la Cocción del Carbonato Cálcico Contenido en el Soporte Crudo de los Azulejos ». PhD thesis, Universitat Jaume I, Castelló, Spain.
- [127] S. Ahmari and L. Zhang, (2012) "Production of eco-friendly bricks from copper mine tailings through geopolymerization", *Construction and Building Materials*, (29), pp. 323–331.
- [128] Kuranchie, F. A., Shukla, S. K., & Habibi, D, (2016) "Utilization of iron ore mine tailings for the production of geopolymer bricks". *International Journal of Mining, Reclamation and Environment*, 30(2), 92-114.
- [129] Datsiou, K. C. Saleh, E. Spirrett, F. Goodridge, R. Ashcroft, I. Eustice, D, (2019) "Additive manufacturing of glass with laser powder bed fusion", *J Am Ceram Soc*, (102), 4410-4414.
- [130] Centre technique et de promotion des laitiers sidérurgiques, (2004) "Laitier de Haut-Fourneau Vitriifié (granulés ou bouletés)".
- [131] Euroslag. Euroslag. [Online]. <http://www.euroslag.org/pages/blasts slags.html>.
- [132] Wolters, T, (2010) « Interactions avec l'environnement de géopolymères à base de laitier », université de Liège, mémoire de fin d'étude.
- [133] Solar Navigator. [Online]. http://www.solarnavigator.net/history/wealden_iron_industry.htm
- [134] H. Wan, Z. Shui, and Z. Lin, (2004) "Analysis of geometric characteristics of GGBS particles and their influences on cement properties" *Cement and Concrete Research*, no. (34).

- [135] Rincón Romero, A., Toniolo, N., Boccaccini, A. R., & Bernardo, E. (2019) “Glass-ceramic foams from ‘weak alkali activation’ and gel-casting of waste glass/fly ash mixtures”, *Materials*, 12(4), 588.
- [136] Qu, B., Jiménez, A. F., Palomo, A., Martín, A., & Pastor, J. Y. (2020) “Effect of high temperatures on the mechanical behaviour of hybrid cement”. *Materiales de Construcción*, 70(337), e213-e213.
- [137] Scrivener, K.; Snellings, R.; Lothenbach, B. (2016) “A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials”, CRC Press, New York.
- [138] Alonso, C.; Fernandez, L. (2004) “Dehydration and rehydration processes of cement paste exposed to high-temperature environments”, *J. Mater. Sci.* 39 [9], 3015–3024.
- [139] Fernández-Jiménez, A.; Garcia-Lodeiro, I.; Maltseva, O.; Palomo, A. (2018) “Hydration mechanisms of hybrid cements as a function of the way of addition of chemicals”, *J. Am. Ceram. Soc.* (102), 427–436.
- [140] Rivera, J.F.; Mejía, J.M.; Mejía de Gutierrez, R.; Gordillo, M. (2014) “Hybrid cement based on the alkali activation of by-products of coal”, *Revista de la Construcción*, 13 [2], 31–39.
- [141] Alahrache, S.; Winnefeld, F.; Champenois, J.-B.; Hesselbarth, F.; Lothenbach, B. (2016) “Chemical activation of hybrid binders based on siliceous fly ash and Portland cement”, *Cem. Concr. Compos.* (66), 10–23.
- [142] Abdulkareem, O. A., Al Bakri, A. M., Kamarudin, H., Nizar, I. K., & Ala’eddin, A. S. (2014) “Effects of elevated temperatures on the thermal behavior and mechanical performance of fly ash geopolymer paste, mortar and lightweight concrete”. *Construction and building materials*, (50), 377-387.
- [143] Temuujin, J., Rickard, W., & Van Riessen, A. (2013) “Characterization of various fly ashes for preparation of geopolymers with advanced applications”. *Advanced Powder Technology*, 24(2), 495-498.
- [144] Sitarz, M., Hager, I., & Kochanek, J. (2018) “Effect of High temperature on mechanical properties of geopolymer mortar”. In *MATEC Web of Conferences Vol (163)*, (p 06004), EDP Sciences.
- [145] Sedira, N., & Castro-Gomes, J. (2019) “Effects of EAF-Slag on alkali-activation of tungsten mining waste: mechanical properties”. In *MATEC Web of Conferences (Vol. 274, p. 01003)*, EDP Sciences.
- [146] F. Pacheco-Torgal, J. Castro-Gomes, and S. Jalali, (2009) “Tungsten mine waste geopolymeric binder: Preliminary hydration products investigations,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 23, pp. 200–209.
- [147] Dawczyński, S., Cieśla, P., Górski-marcin, M., & Krzywoń-rafal, R. (2017) “Impact of recycled ground glass addition on strength properties of tungsten mine waste geopolymeric binder”.

- [148] Giosuè, C., Mobili, A., Di Perna, C., & Tittarelli, F. (2019) “Performance of lightweight cement-based and alkali-activated mortars exposed to high-temperature”, *Construction and Building Materials*, 220, 565-576.
- [149] Çelikten, S., Sarıdemir, M., & Deneme, İ. Ö. (2019) “Mechanical and microstructural properties of alkali-activated slag and slag + fly ash mortars exposed to high temperature”. *Construction and Building Materials*, (217), 50-61.
- [150] Garcia-Lodeiro, I., Aparicio-Rebollo, E., Fernández-Jimenez, A., & Palomo, A. (2016) “Effect of calcium on the alkaline activation of aluminosilicate glass”. *Ceramics International*, 42(6), 7697-7707.
- [151] Nematollahi, B.; Sanjayan, J. (2014) “Effect of different superplasticizers and activator combinations on workability and strength of fly ash based geopolymer”. *Mater. Des*, 57, 667–672.
- [152] Alhawat, M.; Ashour, A.; Yildirim, G.; Aldemir, A.; Sahmaran, M. (2022) “Properties of geopolymers sourced from construction and demolition waste: A review”. *J. Build. Eng*, 50, 104104.
- [153] Wong, C.L.; Mo, K.H.; Alengaram, U.J.; Yap, S.P. (2020) “Mechanical strength and permeation properties of high calcium fly ash-based geopolymer containing recycled brick powder”. *J. Build. Eng*, 32, 101655.
- [154] Badanoiu, A.; Al Saadi, T.; Stoleriu, S.; Voicu, G. (2015) “Preparation and characterization of foamed geopolymers from waste glass and red mud”, *Constr. Build. Mater.* (84), 284–293. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.03.004>.
- [155] Nazari, A.; Sanjayan, J.G. (2016) “Handbook of Low Carbon Concrete”; Butterworth-Heinemann: Oxford, UK.
- [156] Migunthanna, J., Rajeev, P., & Sanjayan, J. (2022) “Waste Clay Bricks as a Geopolymer Binder for Pavement Construction”. *Sustainability*, 14(11), 6456.
- [157] Reig, L.; Tashima, M.M.; Borrachero, M.V.; Monzó, J.; Cheeseman, C.R.; Payá, J. (2013) “Properties and microstructure of alkali-activated red clay brick waste”. *Constr. Build. Mater*, 43, 98–106.
- [158] Singh, B.; Rahman, M.R.; Paswan, R.; Bhattacharyya, S.K. (2016) “Effect of activator concentration on the strength, ITZ and drying shrinkage of fly ash/slag geopolymer concrete”. *Constr. Build. Mater*, 118, 171–179.
- [159] Austroads. (2016) “Specification of Geopolymer Concrete”: General Guide; Austroads: Sydney, Australia.
- [160] Silva, G.; Castañeda, D.; Kim, S.; Castañeda, A.; Bertolotti, B.; Ortega-San-Martin, L.; Nakamatsu, J.; Aguilar, R. (2019) “Analysis of the production conditions of geopolymer matrices from natural pozzolana and fired clay brick wastes”. *Constr. Build. Mater*, 215, 633–643.
- [161] Robayo-Salazar, R.A.; Mejía-Arcila, J.M.; de Gutiérrez, R.M. (2017) “Eco-efficient alkali-activated cement based on red clay brick wastes suitable for the manufacturing of building materials”. *J. Clean. Prod.* 166, 242–252.

- [162] Tuyan, M.; Andiç-Çakir, Ö.; Ramyar, K. (2018) “Effect of alkali activator concentration and curing condition on strength and microstructure of waste clay brick powder-based geopolymer”. *Compos. Part B Eng*, 135, 242–252.
- [163] Fořrt, J.; Novotný, R.; Vejmelková, E.; Trník, A.; Rovnaníková, P.; Keppert, M.; Pommer, V.; Cerný, R. (2019) “Characterization of geopolymers prepared using powder red brick”. *J. Mater. Res. Technol*, 8, 6253–6261.
- [164] Rovnaník, P.; Bayer, P.; Rovnaníková, P. (2013) “Characterization of alkali-activated slag paste after exposure to high temperatures”, *Constr. Build. Mater.* 47,1479–1487.
- [165] Bakharev, T. (2006) “Thermal behaviour of geopolymers prepared using class F fly ash and elevated temperature curing”, *Cem.Concr.Res.* 36 [6], 1134–1147.
- [166] Abd Razak, S. N., Shafiq, N., Guillaumat, L., Wahab, M. M. A., Farhan, S. A., Husna, N., & Ismail, F. I. (2021) “Effect of Heating Duration at High Temperature on the Strength and Integrity of Fly Ash-Based Geopolymer Concrete”. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 945, No. 1, p. 012063). IOP Publishing.
- [167] Duxson, P.; Fernández-Jiménez, A.; Provis, J.L.; Lukey, G.C.; Palomo, A.; van Deventer, J.S.J. (2007) “Geopolymer technology: the current state of the art”, *J. Mater. Sci.* 42, 2917–2933.
- [168] N. Dararatana, F. Seidi, D. Crespy, (2018) « pH-Sensitive polymer conjugates for anticorrosion and corrosion sensing », *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (24) 20876–20883.
- [169] Assi, L. N., Carter, K., Deaver, E., & Ziehl, P. (2020) “Review of availability of source materials for geopolymer/sustainable concrete”. *Journal of Cleaner Production*, 263, 121477.
- [170] S. Guo, Q. Dai, R. Si, (2019) “Effect of calcium and lithium on alkali-silica reaction kinetics and phase development”, *Cem. Concr. Res.* 115 220–229.
- [171] P. Topark-Ngarm, P. Chindaprasirt, V. Sata, (2015) “Setting time, strength, and bond of high-calcium fly ash geopolymer concrete”, *J. Mater. Civ. Eng.* 27 (7) 04014198.
- [172] F. Collins, J.G. Sanjayan, (2000) “Cracking tendency of alkali-activated slag concrete subjected to restrained shrinkage”, *Cem. Concr. Res.* 30 (5) 791–798.
- [173] M. Sufian Badar, K. Kupwade-Patil, S.A. Bernal, J.L. Provis, E.N. Allouche, (2014) “Corrosion of steel bars induced by accelerated carbonation in low and high calcium fly ash geopolymer concretes”, *Constr. Build. Mater.* (61) 79–89.
- [174] A. Saludung, T. Azeyanagi, Y. Ogawa, K. Kawai, (2021) “Effect of silica fume on efflorescence formation and alkali leaching of alkali-activated slag”, *J. Clean. Prod.* (315) 128210.
- [175] F Skvara, L. Kopecký, L. Myskova, V. I.T. (2009) “Smilauer, L. Alberovska, L. Vinsova, Aluminosilicate polymers – Influence of elevated temperatures, efflorescence”, *Ceram. – Silikaty* 53 (4) 276–282.
- [176] J. Davidovits, (2020) “Geopolymer Chemistry and Applications”. 5-th edition, no. April. Geopolymer Institute.

- [177] F. Pacheco-Torgal, J. Castro-Gomes, S. Jalali, (2008) “Alkali-activated binders: a review. Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products”, *Constr. Build. Mater.* 22 (7) 1305–1314.
- [178] J. L. Provis and van Deventer Jannie S. J, RILEM (2014) “Report on alkali activated material”.
- [179] X. Ren, L. Zhang, (2019) “Experimental study of geopolymer concrete produced from waste concrete”, *J. Mater. Civ. Eng.* 31 (7) 04019114.
- [180] R.J. Thomas, D. Lezama, S. Peethamparan, (2017) “On drying shrinkage in alkali- activated concrete: Improving dimensional stability by aging or heat-curing”, *Cem. Concr. Res.* 91 13–23.
- [181] J. He, J. Zhang, Y. Yu, G. Zhang, (2012) “The strength and microstructure of two geopolymers derived from metakaolin and red mud-fly ash admixture: a comparative study”, *Constr. Build. Mater.* 30 80–91.
- [182] G. Gorhan, R. Aslaner, O. S. inik, (2016) “The effect of curing on the properties of metakaolin and fly ash-based geopolymer paste”, *Compos. Part B Eng.* 97 329–335.
- [183] S. Singh, G.D. Ransinchung, S. Debbarma, P. Kumar, (2018) “Utilization of reclaimed asphalt pavement aggregates containing waste from Sugarcane Mill for production of concrete mixes”, *J. Clean. Prod.* 174 42–52.
- [184] S. Debbarma, G.D. Ransinchung, S. Singh, S.K. Sahdeo, (2020) “Utilization of industrial and agricultural wastes for productions of sustainable roller compacted concrete pavement mixes containing reclaimed asphalt pavement aggregates”, *Resour. Conserv. Recycl.* (152) 104504.
- [185] S. Debbarma, S. Singh, and G. D. R. R.N, (2019) “Laboratory Investigation on the Fresh, Mechanical, and Durability Properties of Roller Compacted Concrete Pavement Containing Reclaimed Asphalt Pavement Aggregates,” *Transp. Res. Rec.*, vol. 2673, no. 10, pp. 652–662.
- [186] R. Navarro, E.G. Alcocel, I. Sanchez, P. Garces, E. Zornoza, (2018) “Mechanical properties of alkali activated ground SiMn slag mortars with different types of aggregates”, *Constr. Build. Mater.* (186) 79–89.
- [187] D. P. Bentz, W. J. Weiss, (2011) “Internal Curing: A 2010 State-of-the- Art Review,” *Civ. Eng.*, no.
- [188] S. E. Wallah, (2009) “Drying Shrinkage of Heat-Cured Fly Ash-Based Geopolymer Concrete,” *Mod. Appl. Sci.*, vol. 3, no. 12.
- [189] K. Sagoe-Crentsil, T. Brown, A. Taylor, (2013) “Drying shrinkage and creep performance of geopolymer concrete”, *J. Sustain. Cem. Mater.* 2 (1) 35–42.
- [190] M. Fernández-Bertos, S.J.R. Simons, C.D. Hills, P.J. Carey, (2004) « A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement- based materials and sequestration of CO₂ », *J. Hazard. Mater.* 112 193–CO205.
- [191] M. Palacios, F. Puertas, Effect of carbonation on alkali-activated slag paste, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (10) (2006) 3211–3221.

- [192] G. Huang, Y. Ji, J. Li, Z. Hou, C. Jin, (2018) “Use of slaked lime and Portland cement to improve the resistance of MSWI bottom ash-GBFS geopolymer concrete against carbonation”, *Constr. Build. Mater.* 166 290–300.
- [193] Z. Abdollahnejad, M. Mastali, M. Falah, K.M. Shaad, T. Luukkonen, M. Illikainen, (2021) “Durability of the reinforced one-part alkali-activated slag mortars with different fibers”, *Waste Biomass Valoriz.* 12 (1) 487–501.
- [194] J. Zhang, C. Shi, Z. Zhang, Z. Ou, (2017) “Durability of alkali-activated materials in aggressive environments: a review on recent studies”, *Constr. Build. Mater.* 152 598–613.
- [195] M.A. Longhi, Z. Zhang, E.D. Rodríguez, A.P. Kirchheim, H. Wang, (2019) “Efflorescence of alkali-activated cements (geopolymers) and the impacts on material structures: a critical analysis”, *Front. Mater.* (6) 1–13.
- [196] E. Najafi Kani, A. Allahverdi, J.L. Provis, (2012) “Efflorescence control in geopolymer binders based on natural pozzolan”, *Cem. Concr. Compos.* 34 (1) 25–33.
- [197] A. Allahverdi, E. Najafi Kani, K.M.A. Hossain, M. Lachemi, (2015) “Methods to Control Efflorescence in Alkali-Activated Cement-Based Materials”, Wood head Publishing Limited.
- [198] L. Srinivasamurthy, V.S. Chevali, Z. Zhang, H. Wang, (2021) “Phase changes under efflorescence in alkali activated materials with mixed activators”, *Constr. Build. Mater.* 283 122678.
- [199] H. Maghsoodloorad, A. Allahverdi, (2016) “Efflorescence formation and control in alkali-activated phosphorus slag cement”, *Int. J. Civ. Eng.* 14 (6) 425–438.
- [200] J. Temuujin, A. van Riessen, R. Williams, (2009) “Influence of calcium compounds on the mechanical properties of fly ash geopolymer pastes”, *J. Hazard. Mater.* 167 (1–3) 82–88.
- [201] R.K. Preethi, B.V. Venkatarama Reddy, (2020) “Experimental investigations on geopolymer stabilized compressed earth products”, *Constr. Build. Mater.* 257 119563.
- [202] I. Fernandes, M. Pericao, P. Hagelia, F. Noronha, M.A. Ribeiro, J. Maia, (2012) « Identification of acid attack on concrete of a sewage system », *Mater. Struct.* 45 (3) 337–350.
- [203] A. Wang, Y. Zheng, Z. Zhang, K. Liu, Y. Li, L. Shi, D. Sun, (2020) « The durability of alkali-activated materials in comparison with ordinary portland cements and concretes: a review », *Engineering* (6) 695–706.
- [204] M.A.M. Ariffin, M.A.R. Bhutta, M.W. Hussin, M.M. Tahir, N. Aziahc, (2013) « Sulfuric acid resistance of blended ash geopolymer concrete », *Constr. Build. Mater.* 43 80–86.
- [205] De Oliveira, L. B., de Azevedo, A. R., Marvila, M. T., Pereira, E. C., Fediuk, R., & Vieira, C. M. F. (2022) « Durability of geopolymers with industrial waste ». *Case Studies in Construction Materials*, 16, e00839.
- [206] M. Vafaei, A. Allahverdi, (2017) « Durability of geopolymer mortar based on waste-glass powder and calcium aluminate cement in acid solutions », *J. Mater. Civ. Eng.* 29 (10), 04017196.

- [207] T. Bakharev, Resistance of geopolymer materials to acid attack, *Cem. Concr. Res.* 35 (4) (2005) 658–670.
- [208] Hwang, C.-L.; Dantie Yehualaw, M.; Vo, D.-H.; Huynh, T.-P. (2019) “Development of high-strength alkali-activated pastes containing high volumes of waste brick and ceramic powders”, *Constr. Build. Mater.*, (218), 519–529.
- [209] Pan, Z., Tao, Z., Cao, Y., Wuhner, R., Murphy, T. (2018) « Compressive strength and microstructure of alkali activated fly ash/slag binders at high temperature ». *Cement and Concrete Composites*, 86 : 9-18.
- [210] Boumediene, M. E. H. S. A. S, (2022) ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DES MATÉRIAUX GÉOPOLYMÈRES ÉTUVÉS, (Doctoral dissertation), université de Mohamed Boudiaf (M’sila).
- [211] Tifo. E, Elimbi. A, Manga. JD, Tchamba. AB (2015) “Red ceramics produced from mixtures of Kaolinite clay and waste glass”. *Braz J Sci Technol* 4:113.
- [212] Shah, K. W., & Huseien, G. F. (2020) “Bond strength performance of ceramic, fly ash and GBFS ternary wastes combined alkali-activated mortars exposed to aggressive environments”. *Construction and Building Materials*, 251, 119088.
- [213] B.N, MKCC5207, (2017) Certificate of analysis: sodium silicate solution ($\text{Na}_2\text{O}_7\text{Si}_3$), SIGMA-ALDRICH, USA.
- [214] EN-196-1, (2006) Methods for testing of cement: mechanical strength, AFNOR.
- [215] Bulletin technique 4, « Le Conseil Canadien des Systèmes d’Isolation et de Finition Extérieure (SIFE) / (416) 499-4000 (technique d’efflorescence) », Février 2006.
- [216] He, R ; Dai, N ; Wang, Z. (2020) “Thermal and Mechanical Properties of Geopolymers Exposed to High Temperature. A Literature Review”, *Adv. Civil Eng*, 7532703.
- [217] H. Kühl, (1930) “Slag cement and process of making the same”, US Patent 900, 939.
- [218] Aldawsari, S., Kampmann, R., Harnisch, J., & Rohde, C. (2022) « Setting time, microstructure, and durability properties of low calcium fly ash/slag geopolymer: a review ». *Materials*, 15(3), 876.
- [219] <https://www.infociments.fr/betons/notion-de-retrait>.
- [220] Ding, Y., Li, H., Zhang, H., Li, S., Zhang, X., Hua, S., ... & Tong, Y. (2022) « Shrinkage and durability of waste brick and recycled concrete aggregate stabilized by cement and fly ash ». *Materials*, 15(10), 3684.
- [221] Tebbal, N., Maza, M., & Rahmouni, Z. E. A. (2022) « Use of a Full Factorial Design to Study the Relationship between Water Absorption and Porosity of GP and BW Mortar Activated ». *Advances in Civil Engineering*.
- [222] Khale, D. Chaudhary, R. (2007), “Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: A review”, *J. Mater. Sci*, 42, 729-746.

- [223] Komnitsas, K. Zaharaki, D. Vlachou, A. Bartzas, G. and Galetakis, M. (2015), “Effect of synthesis parameters on the quality of construction and demolition wastes (CDW) geopolymers,” *Adv. Powder Technol*, vol. 26, no. 2, pp. 368–376.
- [224] Luhar, S., Cheng, T. W., Nicolaidis, D., Luhar, I., Pantias, D., & Sakkas, K. (2019) “Valorisation of glass waste for development of Geopolymer composites–Mechanical properties and rheological characteristics: A review”, *Construction and Building Materials*, 220, 547-564.
- [225] Hardjito D, Cheak C C and Lee I C H (2004) “Strength and Setting Time of Low Calcium Fly Ash- based Geopolymer Mortar”. *Mod. Appl. Sci.*, 2(4): pp 3-11
- [226] Arioz, O., Bzeni, D. K., Zangy, R. R., & Arioz, E. (2020) “Properties of slag-based geopolymer pervious concrete for ambient curing condition”, In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 737, No. 1, p. 012068), IOP Publishing.
- [227] Nguyen, T. H. Y., Cao, N. T., Ngoc, T. D. M., & Huynh, T. P. (2022) “Experimental Evaluation on Engineering Properties and Drying Shrinkage of No-Cement Mortar Produced by Alkaline Activation of Fly Ash-Slag Mixtures”. *Engineering Journal*, 26(3), 17-28.
- [228] F. Collins and J. G. Sanjayan, (2001) “Microcracking and strength development of alkali activated slag concrete,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 23, pp. 345-352.
- [229] Rashad, A.M., Essa, G.M., Abdel-Gawwad, H.A. (2022) “An investigation of alkali-activated slag pastes containing recycled glass powder under the effect of elevated temperatures. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(19) : 28647-28660.
- [230] Ramagiri, K.K., Kar, A. (2020) « Effect of high temperature on the microstructure of alkali-activated binder ». *Materials Today : Proceedings*, 28 : 1123-1129.
- [231] Criado, M., Aperador, W., Sobrados, I. (2016) « Microstructural and mechanical properties of alkali activated Colombian raw materials ». *Materials*, 9(3) : 158.
- [232] Sedira, N., Castro-Gomes, J., Magrinho, M. (2018) « Red clay brick and tungsten mining waste-based alkaliactivated binder: Microstructural and mechanical properties ». *Construction and Building Materials*, 190 : 1034-1048.
- [233] Ramagiri, K.K., Kar, A. (2020) « Effect of high temperature on the microstructure of alkali-activated binder ». *Materials Today: Proceedings*, 28: 1123-1129.
- [234] Valášková, M., Martynková, G.S., Smetana, B., Študentová, S. (2009). Influence of vermiculite on the formation of porous cordierites. *Applied Clay Science*.
- [235] Škvára, F., Kopecký, L., Šmilauer, V., Bittnar, Z. (2009) “Material and structural characterization of alkali activated low-calcium brown coal fly ash ». *Journal of Hazardous Materials*, 168(2-3) : 711-720.
- [236] Fořt, J., Novotný, R., Vejmelková, E., Trník, A., Rovnaníková, P., Keppert, M., Pommer, V., Černý, R. (2019) “Characterization of geopolymers prepared using powdered brick. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(6): 6253-6261.

[237] Duxson, P., Fernández-Jiménez, A., Provis, J.L., Lukey, G.C., Palomo, A., van Deventer, J.S. (2007) « Geopolymer technology: The current state of the art ». *Journal of Materials Science*, 42(9): 2917-2933.

[238] Lemougna, P.N., MacKenzie, K.J., Melo, U.C. (2011) Synthesis and thermal properties of inorganic polymers (Geopolymers) for structural and refractory applications from volcanic ash. *Ceramics International*, 37(8) : 3011-3018.

[239] Omri, I. Y., Rahmouni, Z. E. A., & Tebbal, N. (2022) « Studying the Effect of High Temperature on the Content of Glass and Brick Waste Binders after Alkaline Activation ». *Annales de Chimie-Science des Matériaux* (Vol. 46, No. 3, pp. 117-125).

Les normes utilisées:

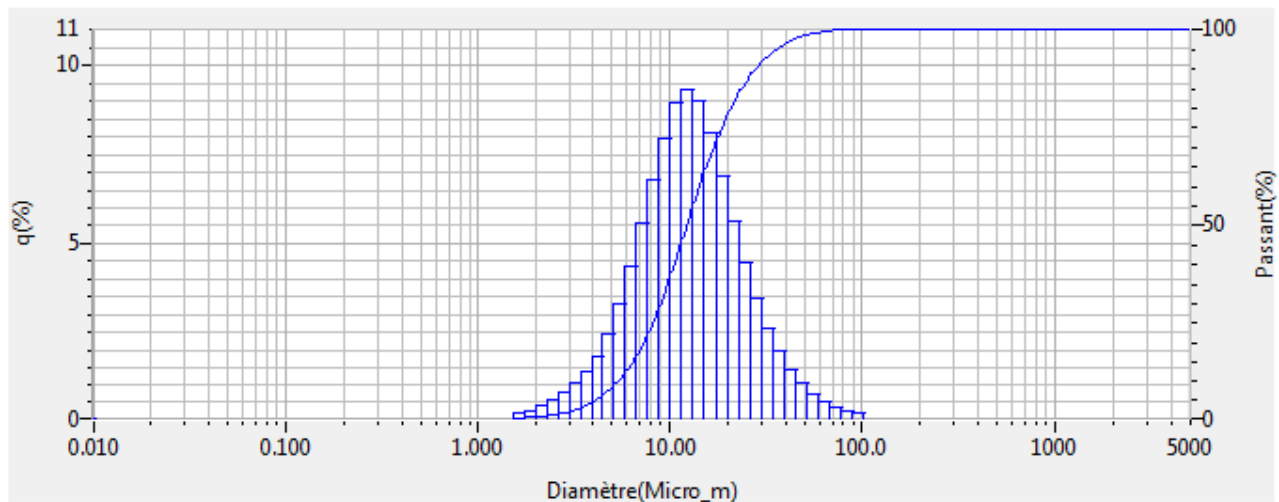
- ❖ **NF EN 12620**: Granulats pour béton: analyse granulométrique, AFNOR, 2008.
- ❖ **NF P15-435**: Méthodes d'essais des ciments - Détermination de la masse volumique, AFNOR, 2001.
- ❖ **NF P18-554**: Granulats - Mesures des masses volumiques, de la porosité, du coefficient d'absorption et de la teneur en eau des gravillons et cailloux, AFNOR, 1990.
- ❖ **EN 196-6**: Méthodes d'essai des ciments - Partie 6 : détermination de la finesse, AFNOR, 2012.
- ❖ **NF EN 196-3 (P15-473)**: Méthodes d'essais des ciments - Partie 3 : détermination du temps de prise et de la stabilité. AFNOR, 2006.
- ❖ **NF P15-433**: Méthodes d'essais des ciments - Détermination du retrait et du gonflement. AFNOR, 1994.
- ❖ **NF P18-459**: Béton - Essai pour béton durci - Essai de porosité et de masse volumique. AFNOR, 2010.
- ❖ **EN-196-1**: Methods for testing of cement: mechanical strength. AFNOR, 2006.
- ❖ **EN P18-555**: Granulats - Mesures des masses volumiques, coefficient d'absorption et teneur en eau des sables, AFNOR, 1990.

Annexes



HORIBA Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer LA-960

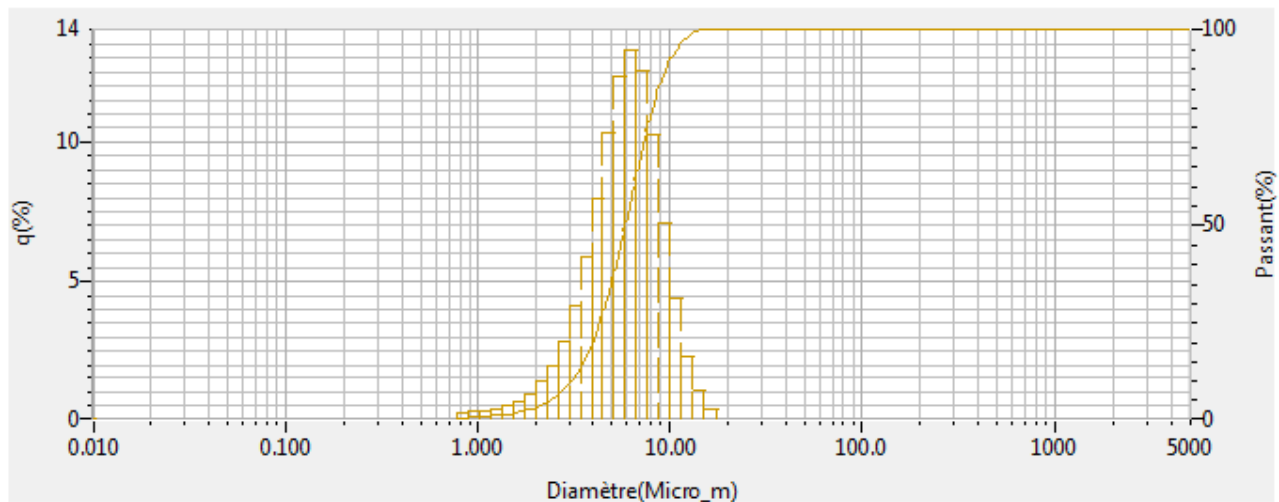
Sample Name	: Arqile rouge	Diamètre médian	: 12.44869Microns
ID#	: 202010281426109	Diamètre moyen	: 15.28339Microns
Nom des données	: 202010281426109	Ecart-type	: 11.0418Microns
Transmission(R)	: 89.8 (%)	Moyenne géo. diamètre	: 12.4190Microns
Transmission(B)	: 88.9 (%)	Ecart type géo.	: 1.9043Microns
Vitesse circulation	: Non-actif	Diamètre Mode	: 12.3850Microns
Vitesse agitation	: Non-actif	Span	: Non-actif
Ultra-sons	: 01:08 (7)	Diamètre pour % cumulé	: (1)10.00 (%) - 5.4973Microns
Type de distribution	: Auto		: (2)50.00 (%) - 12.4487Microns
Base de distribution	: Volume		: (3)90.00 (%) - 28.1232Microns
Indice réfraction(R)	: brique		: (4)30.00 (%) - 9.0985Microns
	[brique(1.550 - 0.000i),water(1.333)]		: (5)40.00 (%) - 10.7223Microns
Indice réfraction(B)	: brique		: (6)60.00 (%) - 14.4483Microns
	[brique(1.550 - 0.000i),water(1.333)]		: (7)70.00 (%) - 16.9995Microns
Material	: arqile rouge		
Source	:		
Lot Number	:		



No.	Diamètre(Micro_m)	q(%)	Passant(%)	No.	Diamètre(Micro_m)	q(%)	Passant(%)	No.	Diamètre(Micro_m)	q(%)	Passant(%)	No.	Diamètre(Micro_m)	q(%)	Passant(%)
1	0.011	0.000	0.000	26	0.339	0.000	0.000	51	10.097	7.904	36.064	76	300.518	0.000	100.000
2	0.013	0.000	0.000	27	0.389	0.000	0.000	52	11.565	8.893	44.957	77	344.206	0.000	100.000
3	0.015	0.000	0.000	28	0.445	0.000	0.000	53	13.246	9.295	54.252	78	394.244	0.000	100.000
4	0.017	0.000	0.000	29	0.510	0.000	0.000	54	15.172	8.981	63.233	79	451.556	0.000	100.000
5	0.020	0.000	0.000	30	0.584	0.000	0.000	55	17.377	8.075	71.308	80	517.200	0.000	100.000
6	0.022	0.000	0.000	31	0.669	0.000	0.000	56	19.904	6.851	78.159	81	592.387	0.000	100.000
7	0.025	0.000	0.000	32	0.766	0.000	0.000	57	22.797	5.573	83.732	82	678.504	0.000	100.000
8	0.029	0.000	0.000	33	0.877	0.000	0.000	58	26.111	4.405	88.137	83	777.141	0.000	100.000
9	0.034	0.000	0.000	34	1.005	0.000	0.000	59	29.907	3.407	91.544	84	890.116	0.000	100.000
10	0.039	0.000	0.000	35	1.151	0.000	0.000	60	34.255	2.573	94.122	85	1019.515	0.000	100.000
11	0.044	0.000	0.000	36	1.318	0.000	0.000	61	39.234	1.906	96.028	86	1167.725	0.000	100.000
12	0.051	0.000	0.000	37	1.510	0.000	0.000	62	44.938	1.372	97.400	87	1337.481	0.000	100.000
13	0.058	0.000	0.000	38	1.729	0.113	0.113	63	51.471	0.958	98.358	88	1531.914	0.000	100.000
14	0.067	0.000	0.000	39	1.981	0.200	0.314	64	58.953	0.651	99.009	89	1754.613	0.000	100.000
15	0.076	0.000	0.000	40	2.269	0.327	0.641	65	67.523	0.433	99.443	90	2009.687	0.000	100.000
16	0.087	0.000	0.000	41	2.599	0.494	1.134	66	77.339	0.278	99.720	91	2301.841	0.000	100.000
17	0.100	0.000	0.000	42	2.976	0.703	1.838	67	88.583	0.173	99.893	92	2636.467	0.000	100.000
18	0.115	0.000	0.000	43	3.409	0.968	2.805	68	101.480	0.107	100.000	93	3019.738	0.000	100.000
19	0.131	0.000	0.000	44	3.905	1.312	4.118	69	116.210	0.000	100.000	94	3458.727	0.000	100.000
20	0.150	0.000	0.000	45	4.472	1.778	5.895	70	133.103	0.000	100.000	95	3961.532	0.000	100.000
21	0.172	0.000	0.000	46	5.122	2.411	8.307	71	152.453	0.000	100.000	96	4537.433	0.000	100.000
22	0.197	0.000	0.000	47	5.867	3.253	11.559	72	174.616	0.000	100.000	97	5000.000	0.000	100.000
23	0.225	0.000	0.000	48	6.720	4.310	15.869	73	200.000	0.000	100.000				
24	0.259	0.000	0.000	49	7.697	5.527	21.396	74	229.075	0.000	100.000				
25	0.296	0.000	0.000	50	8.816	6.764	28.160	75	262.376	0.000	100.000				

HORIBA Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer LA-960

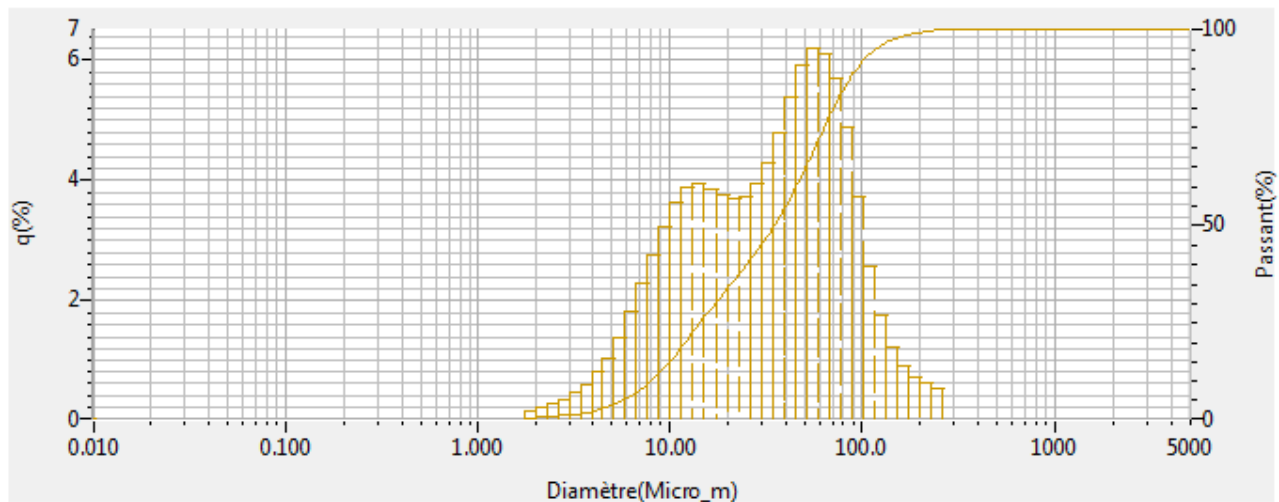
Sample Name	: laitier	Diamètre médian	: 5.91462Microns
ID#	: 202010281436110	Diamètre moyen	: 6.19869Microns
Nom des données	: 202010281436110	Ecart-type	: 2.6067Microns
Transmission(R)	: 80.4 (%)	Moyenne géo. diamètre	: 5.6255Microns
Transmission(B)	: 76.9 (%)	Ecart type géo.	: 1.5909Microns
Vitesse circulation	: Non-actif	Diamètre Mode	: 6.2853Microns
Vitesse agitation	: Non-actif	Span	: Non-actif
Ultra-sons	: 00:07 (5)	Diamètre pour % cumulé	: (1)10.00 (%) - 3.0941Microns
Type de distribution	: Auto		: (2)50.00 (%) - 5.9146Microns
Base de distribution	: Volume		: (3)90.00 (%) - 9.6919Microns
Indice réfraction(R)	: laitier		: (4)30.00 (%) - 4.6739Microns
	[laitier(1.650 - 0.000i),water(1.333)]		: (5)40.00 (%) - 5.2988Microns
Indice réfraction(B)	: laitier		: (6)60.00 (%) - 6.5554Microns
	[laitier(1.650 - 0.000i),water(1.333)]		: (7)70.00 (%) - 7.2984Microns
Material	: poudre		
Source	:		
Lot Number	:		



No.	Diamètre(Micro_m)	q(%)	Passant(%)	No.	Diamètre(Micro_m)	q(%)	Passant(%)	No.	Diamètre(Micro_m)	q(%)	Passant(%)	No.	Diamètre(Micro_m)	q(%)	Passant(%)
1	0.011	0.000	0.000	26	0.339	0.000	0.000	51	10.097	7.032	92.122	76	300.518	0.000	100.000
2	0.013	0.000	0.000	27	0.389	0.000	0.000	52	11.965	4.316	96.438	77	344.206	0.000	100.000
3	0.015	0.000	0.000	28	0.445	0.000	0.000	53	13.246	2.278	98.716	78	394.244	0.000	100.000
4	0.017	0.000	0.000	29	0.510	0.000	0.000	54	15.172	0.964	99.680	79	451.556	0.000	100.000
5	0.020	0.000	0.000	30	0.584	0.000	0.000	55	17.377	0.320	100.000	80	517.200	0.000	100.000
6	0.022	0.000	0.000	31	0.669	0.000	0.000	56	19.904	0.000	100.000	81	592.387	0.000	100.000
7	0.026	0.000	0.000	32	0.766	0.000	0.000	57	22.797	0.000	100.000	82	678.504	0.000	100.000
8	0.029	0.000	0.000	33	0.877	0.157	0.157	58	26.111	0.000	100.000	83	777.141	0.000	100.000
9	0.034	0.000	0.000	34	1.005	0.203	0.361	59	29.907	0.000	100.000	84	890.116	0.000	100.000
10	0.039	0.000	0.000	35	1.151	0.246	0.606	60	34.255	0.000	100.000	85	1019.515	0.000	100.000
11	0.044	0.000	0.000	36	1.318	0.328	0.934	61	39.234	0.000	100.000	86	1167.725	0.000	100.000
12	0.051	0.000	0.000	37	1.510	0.437	1.371	62	44.938	0.000	100.000	87	1337.481	0.000	100.000
13	0.058	0.000	0.000	38	1.729	0.595	1.965	63	51.471	0.000	100.000	88	1531.914	0.000	100.000
14	0.067	0.000	0.000	39	1.981	0.862	2.827	64	58.953	0.000	100.000	89	1754.613	0.000	100.000
15	0.076	0.000	0.000	40	2.269	1.231	4.108	65	67.523	0.000	100.000	90	2009.637	0.000	100.000
16	0.087	0.000	0.000	41	2.599	1.908	6.015	66	77.339	0.000	100.000	91	2301.841	0.000	100.000
17	0.100	0.000	0.000	42	2.976	2.815	8.830	67	88.583	0.000	100.000	92	2636.467	0.000	100.000
18	0.115	0.000	0.000	43	3.409	4.089	12.919	68	101.460	0.000	100.000	93	3019.738	0.000	100.000
19	0.131	0.000	0.000	44	3.905	5.802	18.721	69	116.210	0.000	100.000	94	3458.727	0.000	100.000
20	0.150	0.000	0.000	45	4.472	7.939	26.660	70	133.103	0.000	100.000	95	3961.532	0.000	100.000
21	0.172	0.000	0.000	46	5.122	10.274	36.935	71	152.453	0.000	100.000	96	4537.433	0.000	100.000
22	0.197	0.000	0.000	47	5.867	12.278	49.213	72	174.616	0.000	100.000	97	5000.000	0.000	100.000
23	0.226	0.000	0.000	48	6.720	13.194	62.407	73	200.000	0.000	100.000				
24	0.259	0.000	0.000	49	7.697	12.477	74.884	74	229.075	0.000	100.000				
25	0.296	0.000	0.000	50	8.816	10.206	85.090	75	262.376	0.000	100.000				

HORIBA Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer LA-960

Nom échantillon	: Silice	Diamètre médian	: 34.87098Microns
ID#	: 201907161559757	Diamètre moyen	: 45.39278Microns
Nom des données	: 201907161559757	Ecart-type	: 40.4211Microns
Transmission(R)	: 89.6 (%)	Moyenne géo. diamètre	: 30.3900Microns
Transmission(B)	: 90.7 (%)	Ecart type géo.	: 2.6041Microns
Vitesse circulation	: 5	Diamètre Mode	: 55.1997Microns
Vitesse agitation	: 5	Span	: Non-actif
Ultra-sons	: 00:14 (7)	Diamètre pour % cumulé	: (1)5.000 (%) - 5.9034Microns
Type de distribution	: Auto		: (2)10.00 (%) - 8.1043Microns
Base de distribution	: Volume		: (3)20.00 (%) - 12.1983Microns
Indice réfraction(R)	: Silice		: (4)30.00 (%) - 17.3172Microns
	[Silice(2.000 - 0.000i),water(1.333)]		: (5)40.00 (%) - 24.9945Microns
Indice réfraction(B)	: Silice		: (6)60.00 (%) - 45.4626Microns
	[Silice(2.000 - 0.000i),water(1.333)]		: (7)70.00 (%) - 56.9822Microns
Matériau	: Poudre		: (8)80.00 (%) - 71.4808Microns
Source	:		: (9)90.00 (%) - 94.7249Microns
Numéro de lot	:		



No.	Diamètre(Micro_m)	q(%)	Passant(%)	No.	Diamètre(Micro_m)	q(%)	Passant(%)	No.	Diamètre(Micro_m)	q(%)	Passant(%)	No.	Diamètre(Micro_m)	q(%)	Passant(%)
1	0.011	0.000	0.000	26	0.339	0.000	0.000	51	10.097	3.191	14.885	76	300.518	0.000	100.000
2	0.013	0.000	0.000	27	0.389	0.000	0.000	52	11.565	3.602	18.487	77	344.206	0.000	100.000
3	0.015	0.000	0.000	28	0.445	0.000	0.000	53	13.246	3.851	22.339	78	394.244	0.000	100.000
4	0.017	0.000	0.000	29	0.510	0.000	0.000	54	15.172	3.916	26.255	79	451.556	0.000	100.000
5	0.020	0.000	0.000	30	0.584	0.000	0.000	55	17.377	3.844	30.098	80	517.200	0.000	100.000
6	0.022	0.000	0.000	31	0.669	0.000	0.000	56	19.904	3.726	33.825	81	592.387	0.000	100.000
7	0.026	0.000	0.000	32	0.766	0.000	0.000	57	22.797	3.660	37.484	82	678.504	0.000	100.000
8	0.029	0.000	0.000	33	0.877	0.000	0.000	58	26.111	3.711	41.195	83	777.141	0.000	100.000
9	0.034	0.000	0.000	34	1.005	0.000	0.000	59	29.907	3.913	45.107	84	890.116	0.000	100.000
10	0.039	0.000	0.000	35	1.151	0.000	0.000	60	34.255	4.267	49.374	85	1019.515	0.000	100.000
11	0.044	0.000	0.000	36	1.318	0.000	0.000	61	39.234	4.764	54.138	86	1167.725	0.000	100.000
12	0.051	0.000	0.000	37	1.510	0.000	0.000	62	44.938	5.359	59.497	87	1337.481	0.000	100.000
13	0.058	0.000	0.000	38	1.729	0.000	0.000	63	51.471	5.880	65.377	88	1531.914	0.000	100.000
14	0.067	0.000	0.000	39	1.981	0.114	0.114	64	58.953	6.168	71.545	89	1754.613	0.000	100.000
15	0.076	0.000	0.000	40	2.269	0.160	0.273	65	67.523	6.069	77.614	90	2009.687	0.000	100.000
16	0.087	0.000	0.000	41	2.599	0.220	0.493	66	77.339	5.686	83.300	91	2301.841	0.000	100.000
17	0.100	0.000	0.000	42	2.976	0.300	0.793	67	88.583	4.868	88.168	92	2636.467	0.000	100.000
18	0.115	0.000	0.000	43	3.409	0.408	1.201	68	101.480	3.710	91.877	93	3019.738	0.000	100.000
19	0.131	0.000	0.000	44	3.905	0.557	1.758	69	116.210	2.555	94.433	94	3458.727	0.000	100.000
20	0.150	0.000	0.000	45	4.472	0.759	2.517	70	133.103	1.727	96.160	95	3961.532	0.000	100.000
21	0.172	0.000	0.000	46	5.122	1.028	3.546	71	152.453	1.209	97.369	96	4537.433	0.000	100.000
22	0.197	0.000	0.000	47	5.867	1.373	4.918	72	174.616	0.884	98.252	97	5000.000	0.000	100.000
23	0.226	0.000	0.000	48	6.720	1.788	6.707	73	200.000	0.686	98.938				
24	0.259	0.000	0.000	49	7.697	2.254	8.961	74	229.075	0.566	99.504				
25	0.296	0.000	0.000	50	8.816	2.732	11.693	75	262.376	0.496	100.000				



FICHE D'ANALYSES

CODES : /2019

NATURE ET LIEU DE PRELEVEMENT : EAU DISTILLEE

PRELEVEMENT Date : /
Heure : /
Par : /

ANALYSE Date : 01/04/2019
Heure : 10H30
Par : LABORATOIRE

MOTIF D'ANALYSE : /

A. PARAMETRES ORGANOLEPTIQUES			NORME A	Unité
A01	Couleur	CLAIR	/	Unité
A02	Odeur	BONNE	/	Dilut.
A03	Goût	BON	/	Dilut.
B. PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES			NORME A	Unité
B01	PH	07.15	6.5-9.2	
B02	Potentiel redox Eh	/	/	Mv
B03	Conductivité à 20°C	11	< 2800	μ s/cm
B04	Température	18.8	/	°C
B05	MES105°C	/	00	mg/l
B06	Oxygène dissous	/	<8	mg/l
B07	Salinité	00	/	‰
B08	Turbidité	0.16	<5	NTU
B09	CO ₂ Libre	/	/	mg/l
B10	CO ₂ Total	/	/	mg/l
B11	Résidu sec à 105 °C	/	< 2000	mg/l
B12	TDS	5	/	mg/l
C. PARAMETRES DE POLLUTION			NORME A	Unité
C01	Ammonium NH ₄ ⁺	00	0.05-0.5	mg /l
C02	Nitrite NO ₂	00	00-0.1	mg /l
C03	Nitrate NO ₃ ⁻	00	00-50	mg /l
C04	Phosphate PO ₄ ³⁻	00	00-0.5	mg /l
C05	Sulfures d'hydrogène	/	<0.0/	mg /l
C06	Mat. Oxyd. M. acide	/	< 3	mg /l

D. MINERALISATION			NORME A	Unité
D01	Calcium Ca ⁺⁺	00	75-200	mg/l
D02	Magnésium Mg ⁺⁺	00	<150	mg/l
D03	Chlorures CL ⁻	00	200-500	mg/l
D04	Sulfate SO ₄ ⁻²	00	200-400	mg/l
D05	Bicarbonate HCO ₃ ⁻	/	/	mg/l
D06	Carbonate CO ₃ ⁻²	00	/	mg/l
D07	SODIUM	00	/	mg/l
D08	Dureté totale (TH)	00	10-50	F°
D09	Dureté permanente	00	/	F°
D10	Titre alcalin (TA)	/	/	F°
D11	Titre alcalin complet	00	20-35	F°
E. PARAMETRES INDESIRABLES				
E01	Fer total	/	/	mg/l
E02	Fer Fe ⁺²	00	0-0.3	mg/l
E03	Fer Fe ⁺³	/	/	mg/l
E04	Manganèse Mn ²⁺	/	0-0.5	mg/l
E05	Aluminium Al ³⁺	/	<0.2	mg/l
F. PARAMETRES BACTERIOLOGIQUES			NORME A	Unité
F01	Germes totaux			
	A37°C	/	<500	C/ml
	A22°C	/	/	C/ml
F02	Coliformes totaux	/	03	C/100 ml
F03	Colibacilles	/	00	C/100 ml
F04	Streptocoques fécaux	/	00	C/100 ml
F05	Clostridium sulf-red	/	00	C/51
F06	Vibrions cholérique	/	00	C/51
F07	Salmonelle typhi	/	00	00
F08	Chlore résiduel libre	/	/	mg /l

DATE :

LE CHEF DE LABORATOIRE



FICHE D'ANALYSES

CODES : /2019

NATURE ET LIEU DE PRELEVEMENT : EAU POTABLE M'SILA

PRELEVEMENT Date : /
Heure : /
Par : /

ANALYSE Date : 01/04/2019
Heure : 10H30
Par : LABORATOIRE

MOTIF D'ANALYSE : /

A. PARAMETRES ORGANOLEPTIQUES			NORME A	Unité
A01	Couleur	CLAIR	/	Unité
A02	Odeur	BONNE	/	Dilut.
A03	Goût	BON	/	Dilut.
B. PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES			NORME A	Unité
B01	PH	7.44	6.5-9.2	
B02	Potentiel redox Eh	/	/	Mv
B03	Conductivité à 20°C	1033	< 2800	μ s/cm
B04	Température	19.5	/	°C
B05	MES105°C	/	00	mg/l
B06	Oxygène dissous	/	<8	mg/l
B07	Salinité	0.5	/	‰
B08	Turbidité	0.93	<5	NTU
B09	CO ₂ Libre	/	/	mg/l
B10	CO ₂ Total	/	/	mg/l
B11	Résidu sec à 105 °C	/	< 2000	mg/l
B12	TDS	467	/	mg/l
C. PARAMETRES DE POLLUTION			NORME A	Unité
C01	Ammonium NH ₄ ⁺	00	0.05-0.5	mg /l
C02	Nitrite NO ₂	00	00-0.1	mg /l
C03	Nitrate NO ₃ ⁻	24.3	00-50	mg /l
C04	Phosphate PO ₄ ³⁻	00	00-0.5	mg /l
C05	Sulfures d'hydrogène	/	<0.0/	mg /l
C06	Mat. Oxyd. M. acide	/	< 3	mg /l

D. MINERALISATION			NORME A	Unité
D01	Calcium Ca ⁺⁺	168	75-200	mg/l
D02	Magnésium Mg ⁺⁺	102	<150	mg/l
D03	Chlorures CL	206	200-500	mg/l
D04	Sulfate SO ₄ ⁻²	250	200-400	mg/l
D05	Bicarbonate HCO ₃ ⁻	244	/	mg/l
D06	Carbonate CO ₃ ⁻²	00	/	mg/l
D07	SODIUM	9.6	/	mg/l
D08	Dureté totale (TH)	42	10-50	F°
D09	Dureté permanente	22	/	F°
D10	Titre alcalin (TA)	00	/	F°
D11	Titre alcalin complet	20	20-35	F°
E. PARAMETRES INDESIRABLES				
E01	Fer total	/	/	mg/l
E02	Fer Fe ⁺²	00	0-0.3	mg/l
E03	Fer Fe ⁺³	/	/	mg/l
E04	Manganèse Mn ²⁺	/	0-0.5	mg/l
E05	Aluminium Al ³⁺	/	<0.2	mg/l
F. PARAMETRES BACTERIOLOGIQUES			NORME A	Unité
F01	Germes totaux			
	A37°C	/	<500	C/ml
	A22°C	/	/	C/ml
F02	Coliformes totaux	/	03	C/100 ml
F03	Colibacilles	/	00	C/100 ml
F04	Streptocoques fécaux	/	00	C/100 ml
F05	Clostridium sulf-red	/	00	C/51
F06	Vibrions cholérique	/	00	C/51
F07	Salmonelle typhi	/	00	00
F08	Chlore résiduel libre	/	/	mg /l

DATE :

LE CHEF DE LABORATOIRE

Certificate of Analysis

Product Name: Sodium hydroxide
puriss., meets analytical specification of Ph. Eur., BP, NF,
E524, 98-100.5 %, pellets

Product Number: 06203

Batch Number: SZBG0990V

Brand: Sigma-Aldrich

CAS Number: 1310-73-2

Formula: NaOH

Formula Weight: 40.00

TEST	SPECIFICATION	RESULT
assay	98.0-100.5	99.3 %
assay of Na ₂ CO ₃	≤ 0.5	< 0.5 %
aluminium (Al)	≤ 0.001	< 0.001 %
arsenic (As)	≤ 2	< 2 ppm
calcium (Ca)	≤ 0.001	< 0.001 %
iron (Fe)	≤ 10	< 10 ppm
mercury (Hg)	≤ 1	< 1 ppm
potassium (K)	≤ 0.1	< 0.1 %
lead (Pb)	≤ 0.5	< 0.5 ppm
heavy metals (as Pb)	≤ 20	< 20 ppm
chloride (Cl)	≤ 20	< 20 ppm
total N	≤ 0.0005	< 0.0005 %
phosphate (PO ₄)	≤ 0.001	< 0.001 %
silicate (as SiO ₂)	≤ 0.01	< 0.01 %
sulfate (SO ₄)	≤ 30	< 30 ppm
water insoluble matter + org. comp.	complying	complying
residual solvents	complying	complying
appearance of the solution	complying	complying

Certificate of Analysis

Identity, assay and impurities are complying to the monographs of the above mentioned pharmacopeias/codices.

Production Date 08.Apr.16
Rec. Retest Date 20.Sep.19
QC Release Date 21.Apr.16



Dr. Burkhard Vehre
Quality Management
Honeywell Speciality Chemicals Seelze GmbH

Honeywell Speciality Chemicals Seelze GmbH warrants that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: www.sigmaaldrich.com

Email USA: techserv@sial.com

Outside USA: eurtechserv@sial.com

Certificate of Analysis

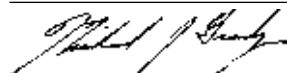
Product Name:

Sodium silicate solution - reagent grade

Product Number: 338443
Batch Number: MKCC5207
 Brand: SIGALD
 Formula: Na₂O7Si₃
 Quality Release Date: 10 FEB 2017

(NaOH)_x (Na₂SiO₃)_y • zH₂O

Test	Specification	Result
Appearance (Color)	Colorless	Colorless
Appearance (Form)	Liquid	Liquid
Titration by HCL % NaOH	13.4 - 14.4 %	13.7 %
Gravimetric Analysis % Si	12.0 - 13.0 %	12.6 %



Michael Grady, Manager
 Quality Control
 Milwaukee, WI US

composition
 Na₂O = 10,6%
 SiO₂ = 26,5%
 Ratio (SiO₂/Na₂O) = 2,5%
 Densité = 1,4 g/ml à 25 °C

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.