



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
People's Democratic Republic of Algeria
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministry of Higher Education and Scientific Research
جامعة عبد الحميد بن باديس - مستغانم
Abdelhamid Ibn Badis University - Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculty of Sciences and Technology
قسم هندسة الطرائق
Process Engineering Department of



Department of Process Engineering

The Date

Ref :...../U.M/F.S.T/2023

قسم هندسة الطرائق

التاريخ :

رقم :..... / ج.م.ك.ع.ت//2023

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option: Génie des procédés des matériaux

Thème

**Elaboration et caractérisation d'un ciment géopolymère
à base d'aluminosilicates**

Présenté par

1- BELHAMITI Yasmine

2- BEKHEDDA Chima

Soutenu le 18/06/ 2023 devant le jury composé de :

Président :	MAROUF Reda	Pr	Université de Mostaganem
Examineur :	MEKIBES Zohra	MCA	Université de Mostaganem
Rapporteur :	MOSTEFA Fouzia	MCB	Université de Mostaganem
Co rapporteur :	CHOUAIIH Abdelkader	Pr	Université de Mostaganem
Invité	HARICHANE Mahmoud	Responsable de secteur	Lafarge Holcim, Okaz - Sig, Mascara
Invité	RAYAH Omar	Ingénieur de production	Cimenterie de Zahana S.CI.Z, Zahana, Mascara

Année Universitaire 2022/2023

Remerciements

Nous voudrions exprimer toute notre profonde gratitude à notre encadrante Dr F. Mostefa pour sa patience et son aide dans nos travaux au niveau du laboratoire et pour le partage de ses connaissances et de son expérience.

Nous exprimons également toute notre reconnaissance à notre Co-encadrant le professeur Monsieur Abdelkader CHOUIH pour la confiance qu'il nous a fait pour élaborer ce travail, ainsi que pour sa patience, son aide, et ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter notre réflexion.

Nous tenons à remercier sincèrement les membres du jury le président monsieur Reda Marouf professeur à l'université de Mostaganem et l'examineur madame Zohra Mekibes maître de conférences A à l'université de Mostaganem pour leur présence et l'intérêt qu'ils portent à notre travail.

Nous tenons également à remercier le directeur du laboratoire de recherche « valorisation des matériaux » le professeur M. Bentouami pour son aide et sa gentillesse à mettre à notre disposition le laboratoire dont il est responsable.

Nos remerciements vont également au directeur de laboratoire de recherche « construction, transport & protection de l'environnement » le professeur Monsieur Mebrouki Abdelkader pour la facilité à l'accès au laboratoire. Nous remercions aussi Dr. Djafri Ahmed qui a eu l'amabilité de nous effectuer les analyses de diffraction de rayon X.

Et enfin nous voudrions passer un grand merci à tout le personnel administratif de l'université des sciences et technologie de Mostaganem, ainsi que le personnel de l'université Abdelhamid ibn Badis pour leurs efforts et leur sérieux en mettant à notre disposition toutes les commodités à la réussite de nos travaux.

Nous voudrions adresser particulièrement un remerciement chaleureux à toute la famille du génie des procédés, et à leur tête, le chef du département Madame Zohra Mekibes, la chef de filière madame Salima Attouti et à toute l'équipe, ainsi qu'à nos professeurs qui ont travaillé avec dévouement et beaucoup de professionnalisme pour nous inculquer les connaissances et des messages clairvoyants afin d'aimer cette filière ; Enfin nous tenons à remercier nos deux chères familles de nous avoir encouragé et soutenue tout au long de nos études.

Résumé

Cette recherche aborde l'élaboration d'un ciment géopolymère formulé à base de métakaolin et de pouzzolane naturelle ; Le métakaolin est obtenu à partir du kaolin calciné extrait de Tamazert d'Elmilia/Jijel, et afin de constituer un mélange binaire, on a également utilisé la pouzzolane naturelle venue du gisement de beni saf comme ajout , ainsi que deux solutions alcalines : l'hydroxyde de sodium NaOH et la solution silicaté pour stimuler la réaction de géopolymérisation.

La première partie de l'étude expérimentale démontre la préparation ainsi que la caractérisation des matières premières, d'ou la calcination de kaolin qui est faite à une température de 600C° ; cette partie a pour but d'analyser les phases cristallines par diffraction des rayons X du kaolin, métakaolin et de la pouzzolane. Il a été conclu que la calcination de kaolin à température de 600C° n'a pas été suffisante pour transformer toute la phase kaolinite ; et l'analyse de la pouzzolane naturelle a marqué un taux élevé d'oxyde ferrique ; mais d'après leurs degrés de cristallinité, le Mk et la PZ ont une activité pouzzolanique significative et méritent d'être utilisés en tant que précurseur dans la formulation du ciment géopolymères.

La deuxième partie du travail porte sur l'étude des pâtes géopolymères synthétisées avec MK/PZ. Des caractérisations physiques et mécaniques ont été fait pour arriver à des conditions optimales de formulation et de durcissement, permettant ainsi à obtenir un mortier géopolymère a hautes performances ; d'où plusieurs mélanges de mortier géopolymères ont été produits avec une consistance normalisée ; Néanmoins on a varié le rapport L/B (1,1.1 et 1.2) et le rapport massique MK/PZ (100/0, 75/25, 50/50) avec l'utilisation de deux solutions alcalines :

- l'hydroxyde de sodium (NaOH) avec une concentration de 8 mol.
- la solution silicatée avec un rapport de 2.39.

Les mélanges sont passés par un durcissement naturel pendant 3,7et 28 jours.

Les résultats obtenus montrent que le mortier géopolymère à base 100%MK a donné la meilleure résistance mécanique en comparaison avec les mortiers ayant une substitution de 25% à 50% de la masse de MK par la pouzzolane naturelle ; contrairement au test de maniabilité, l'incorporation de la pouzzolane a diminué considérablement l'ouvrabilité du mélange.

Finalement, il est possible de développer cette recherche avec les mêmes précurseurs en faisant intervenir plusieurs paramètres et analyses chimiques.

Sommaire

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale	1
Chapitre 1 : Généralités sur les géopolymères	3
I.1 Définition.....	4
I.2 Historique	4
I.3 Les matériaux constructifs des géopolymères	5
I.3.1 Les matières premières aluminosilicates (précurseurs)	5
I.3.2 Les solutions activatrices	10
I.4 Propriétés des liants géopolymères.....	12
I.4.1 Propriétés à L'état frais.....	12
I.4.2 Propriétés à l'état durci	13
I.5 Domaine d'application des géopolymères.....	14
I.6 Les avantages et les inconvénients des liants géopolymères.....	16
I.6.1 Les avantages des liants géopolymères.....	16
I.6.2 Les inconvénients des liants géopolymères	18
Chapitre 2 : Chimie des géopolymères	19
II.1 Terminologie et nomenclature des géopolymères	20
II.2 La structure chimique des géopolymères	20
II.3 Le mécanisme réactionnel des géopolymères	22
II.4 Les paramètres qui influent sur la géopolymérisation.....	25
II.4.1 Rapports molaires $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$:	25
II.4.2 Rapport solide/liquide :.....	27
II.4.3 Effet de la concentration des solutions :	27
Chapitre 3 : synthèse et caractérisations des géopolymères	29
III.1 Matériaux utilisés dans la synthèse des géopolymères.....	30
III.1.1 Matériaux aluminosilicates	30
III.1.2 Les solutions activatrices	31
III.1.3 Le sable normalisé	31
III.2 La Préparation des matières premières	32
III.2.1 Préparation du kaolin	32

III.2.2 Les solutions activatrices	33
III.2.3 Sable normalisé	33
III.3 Préparations des mortiers géopolymères	34
III.3.1 Mode d'emploi	35
III.3.2 Mode de durcissement	36
III.4 Les essais physiques	37
III.4.1 Essais de maniabilité	37
III.5 Les essais mécaniques	37
III.5.1 Résistance à la traction par flexion	38
III.5.2 Résistance à la compression	39
III.6 Les Analyses chimiques	40
III.6.1 La diffraction des rayons x	40
Chapitre 4 : Résultats et discussions	41
IV.1 Caractérisations des matières premières	42
IV.1.1 Analyse minéralogiques :	42
IV.2 Propriétés des géopolymères à l'état frais	45
IV.2.1 Ouvrabilité	45
IV.3 Propriétés des géopolymères à l'état durci	48
IV.3.1 Les essais mécaniques	48
Conclusion générale	52
Références bibliographique	54
Annexes :	59

Liste des figures

Figure I- 1:Diagramme ternaire CaO, Al ₂ O ₃ , SiO ₂ des matières premières de géopolymère [10,11]	5
Figure I- 2:Cycle thermique de la calcination d'un kaolin [12]	6
Figure I- 3:Immeuble en béton géopolymère à Lipetsk, Russie, 1994	15
Figure I- 4: Immeuble à l'université du Queensland.....	15
Figure I- 5:Parpaings à base de béton géopolymère.....	16
Figure II- 1:Tétraèdres SiO ₄ et AlO ₄ [4] [11]	20
Figure II- 2:Classe des différents géopolymères en fonction du rapport molaire Si/Al [4,11]	21
Figure II- 3:Le modèle structural proposé par DAVIDOVITS [4]	21
Figure II- 4:le modèle proposé par duxson et all [45].....	22
Figure III- 1:La pouzzolane naturelle broyée.....	31
Figure III- 2:a-b le kaolin avant et après le broyage ; c le metakaolin.....	32
Figure III- 3:Courbe granulométrique du sable normalisé.....	34
Figure III- 4:Les moules prismatiques lors de remplissage de la pate géopolymère	36
Figure III- 5:Exemple sur les éprouvettes réalisées	36
Figure III- 6:Essai de traction par flexion	38
Figure III- 7:Essai de la résistance a la compression	39
Figure IV- 1:Spectre DRX du kaolin	42
Figure IV- 2:Spectre DRX du métakaolin.....	43
Figure IV- 3:Spectre DRX de la pouzzolane naturelle	44
Figure IV- 4:Le temps d'écoulement en fonction de la proportion MP pour le rapport L/B=1.1	45
Figure IV- 5:Le temps d'écoulement en fonction de la proportion en MP pour le rapport L/B=1.2	46
Figure IV- 6:Le temps d'écoulement en fonction de la matière première pour chaque rapport	47
Figure IV- 7:La résistance a la compression en fonction de MP pour 3 durées avec le rapport L/B =1.2	48
Figure IV- 8:La résistance a la compression en fonction de la MP pour 3 durées avec le rapport L/B=1.1	49
Figure IV- 9:La résistance a la compression en fonction de la MP pour 3 différents rapports de L/B a 7 jours	50
Figure IV- 10:La résistance a la compression en fonction de MP pour 3 différents rapports de L/B pour 28 jours	51

Liste des tableaux

Tableau I- 1:La composition minéralogique (%) de laitier	8
Tableau I- 2:La composition minéralogique des différentes classes de cendre volante (%) [20]9	
Tableau III- 1:La composition massique de différents mélanges de mortier élaboré	35
Tableau III- 2:Les étapes de malaxage.....	35
Tableau III- 3:Résultat de maniabilité.....	37
Tableau A- 1:Résultats de contrainte pour les essais de la résistance à la compression et flexion par traction	59

Liste des abréviations

Si : Silicium

Al : Aluminium

MK : Metakaolin

PZ : Pouzzolane naturelle

L/B ou L/S : Rapport entre la quantité du liquide et celle des solides

NaOH : Hydroxyde de sodium

SS : Solution silicaté

SN : Solution de l'hydroxyde de sodium

SS/SN : Rapport entre la masse de la solution silicaté et celle de la solution NaOH

Rc : Résistance a la compression

DRX : Diffraction des rayons X

RM : Rapport molaire

MP : Matière première

Introduction générale

La population mondiale a connu une croissance très rapide ces dernières années, cette dernière a créé une demande très large d'habitation et d'infrastructure, ou la fabrication de la matière première de construction qui est l'ingrédient clé du béton est aussi suffisamment fabriqué pour subvenir aux besoins.

Le ciment portland est obtenu par la cuisson du calcaire et de l'argile qui donne un produit final appelé le clinker, l'obtention du clinker nécessite une température de 1400°C , Ce qui génère des quantités énormes de dioxyde de carbone dans l'Aire, d'ailleurs la production d'une tonne de ciment portland génère l'émission de quasiment une tonne de CO_2 , selon l'association mondiale du ciment (GCCA), Quatorze milliards de mètres cubes de béton sont coulés chaque année qui vaut la production de 150 tonnes par seconde, par conséquent les dernières statistiques de GCCA ont déclaré que 7% des émissions mondiales de dioxyde de carbone (CO_2) sont émis par les cimenteries [1]. Cependant ces émissions ont un impact sur notre environnement notamment le réchauffement climatique, ce qui nous a poussé à penser de trouver une solution pour réduire ce dernier.

Cette recherche a pour but de pallier cette problématique environnementale en cherchant la meilleure formulation pour réussir un nouveau ciment avec des hautes performances mécaniques et physique et minimiser l'impact sur l'environnement, dans ce cadre que les géopolymères sont envisagés, car ils présentent une alternative pertinente plus durable et écologique par rapport au ciment portland traditionnel, en plus que le ciment géopolymère a une empreinte carbone plus faible, ce qui lui rendra plus intéressant comme alternative plus écologique et respectueuse pour l'environnement; néanmoins, ses propriétés mécaniques et physiques, précisément sa résistance mécanique et thermique, qui peuvent atteindre en seulement quelques jours dans des conditions naturelles, avec le bénéfice de l'utilisation directe des sources d'aluminosilicates naturelles comme les argiles et les scories volcanique, sans passer par la cuisson, contrairement au ciment portland; ce qui en fait un choix plus économiques en réduisant l'énergie fossile fournit lors de la préparation du clinker qui nécessite une température de 1400°C ; ceci amène à utiliser le métakolin et la pouzzolane naturelle dans notre étude, en raison de sa disponibilité et son abondance en Algérie, et ainsi offrir un produit de qualité avec des matières premières locales et moins coûteuses.

Le metakaolin est le résultat d'une cuisson de kaolin et afin d'évaluer l'influence du traitement thermique sur les propriétés finales du matériau, il est employé dans notre élaboration comme matière première principale et dominante, incluant dans quelques mélanges une proportion variante de pouzzolane naturelle pour enrichir le mélange en silicates et en aluminates ainsi d'autres composants présents en petite quantité ; le mécanisme réactionnel de la géopolymérisation se base sur l'activation d'une quantité bien contrôlée de matière première sèche riche en silicates et en aluminates par une solution basique, tandis que la recherche a pour but de trouver la quantité de solution adéquate pour cette quantité normalisée de matière première sèche pour finalement réussir une alternative cimentaire de haute qualité .

Pour atteindre notre objectif qui est la synthèse d'un nouveau géopolymère, le présent travail a été réalisé en suivant plusieurs étapes qu'on va les résumer comme suit :

1. La préparation des matières premières (étuvage, broyage, calcination, caractérisation,)
2. L'élaboration des différentes pâtes géopolymère en valorisant le metakaolin et la pouzzolane naturelle.
3. Etudier le mortier géopolymère en deux temps différents :
 - A l'état frais : le test de maniabilité a été effectué juste après le malaxage du mortier pour étudier son ouvrabilité, d'une part avec l'optimisation de la teneur en MK et PZ, d'autre part en variant le rapport L/B
 - A l'état durcis : afin d'évaluer l'évolution de la résistance à la compression résultante, on a effectué les tests de compression à 3, 7 et 28 jours sur différents mélanges en jouant sur les deux paramètres précédents.

Notre mémoire se divise en deux parties principales, une partie théorique qui comporte deux chapitres ; Le premier chapitre contient des généralités sur les géopolymères, d'où on a défini le géopolymère et ses matières premières, ainsi que leurs propriétés et les domaines d'application ; Le deuxième chapitre nommé « Chimie des géopolymères », où nous avons décrit le mécanisme réactionnel et les paramètres qui influent sur la structure des géopolymères. La deuxième partie expérimentale comporte deux chapitres, le premier reporte la synthèse et la caractérisation des géopolymères, où on a montré la préparation des matières premières utilisées lors de la synthèse de géopolymère, et les essais effectués ; Les différents résultats obtenus et leurs discussions sont regroupés dans le deuxième chapitre. Ce travail terminera par une conclusion générale et quelques perspectives.

Chapitre 1 : Généralités sur les géopolymères

I.1 Définition

le terme géopolymère a été introduit par l'ingénieur français J.DAVIDOVITS ; le géopolymère représente un matériau semblable au polymère thermodurcissable mais inorganique et se compose principalement d'un aluminosilicate amorphe activé par une solution alcaline ; cette réaction résulte d'un liant hydraulique artificiel utilisé comme un gel de construction ; L'aluminosilicate comporte majoritairement la silice SiO_2 et l'alumine Al_2O_3 ; Le géopolymère a été découvert comme un alternatif cimentaire parce qu'il possède des propriétés chimiques et mécaniques très importantes.[2]

Les géopolymères sont de formule générale : $M^{+}_n\{(\text{SiO}_2)_z, \text{AlO}_2\}_n, w\text{H}_2\text{O}$

Z : rapport molaire si/Al

M⁺: un cation monovalent

n : le degré de polymérisation

Les géopolymères se présente sous une structure polymérique soit une succession de tétraèdre SiO_2 et Al_2O_3 selon le rapport Si/Al [3]

I.2 Historique

L'ingénieur français J. DAVIDOVITS était responsable d'un laboratoire de recherche de textile en France, et a concentré ses recherches sur la découverte d'un matériau de construction qui résiste au feu, et ayant la composition des éléments minéraux telle que la silice en 1973, car Il avait remarqué que les incendies en France de 1970 à 1973 se sont aggravées en raison d'un produit décoratif fait en polyester qui est une matière organique. [3] J. DAVIDOVITS a découvert qu'il y a des réactions minérales similaires à des réactions de polymérisations des matériaux organiques, d'où l'élaboration des premiers géopolymères vers les 1973 à 1976 et qui était destiné pour être un élément de construction. [4] Les premiers géopolymères élaborés avaient la structure d'un composite constitué d'une matrice de copeaux de bois recouverte par un géopolymère qui a été synthétisé à partir d'un mélange de Kaolinite, quartz, et d'une solution d'hydroxyde de sodium sous une température de [130-200°C]. [5]

Les recherches sur les géopolymères ont progressé lentement, et vers 1990, les premiers travaux fondateurs sur les géopolymères à base de metakaolin ont été publiés, et jusqu'à aujourd'hui, les recherches sur la géopolymérisation sont soumis à des modifications, faite sur les matières ou sur les conditions pour obtenir de meilleur produit. [6]

I.3 Les matériaux constructifs des géopolymères

Les géopolymères sont des polymères inorganiques pouvant être obtenue par activation alcaline d'un aluminosilicate ; Donc pour synthétiser des géopolymères, on a deux types de matières premières : les aluminosilicates et les solutions alcalines.

I.3.1 Les matières premières aluminosilicates (précurseurs)

Les aluminosilicates utilisées pour la synthèse de géopolymères, doivent être riche en silice (SiO_2) et en oxyde d'aluminium (Al_2O_3); le choix de la matière première dépend de plusieurs facteurs, car elle détermine les propriétés du produit géopolymère final, telles que les propriétés mécaniques, la haute résistance à la compression, le faible retrait, la faible conductivité thermique et la résistance aux acides [7,8] En outre, le choix de la matière première, dépend également de leur disponibilité sur le marché et de leur coût. Les aluminosilicates peuvent être naturels (kaolin, micas, andalousite, spinelle, illite, scories volcaniques) ou synthétiques (metakaolin, cendres volantes, sous-produits calcines ou résidus d'exploitation industrielle) [9,10] chacune ayant des teneurs massique en SiO_2 et Al_2O_3 différentes et un taux de CaO très faible comme montre la figure I-1

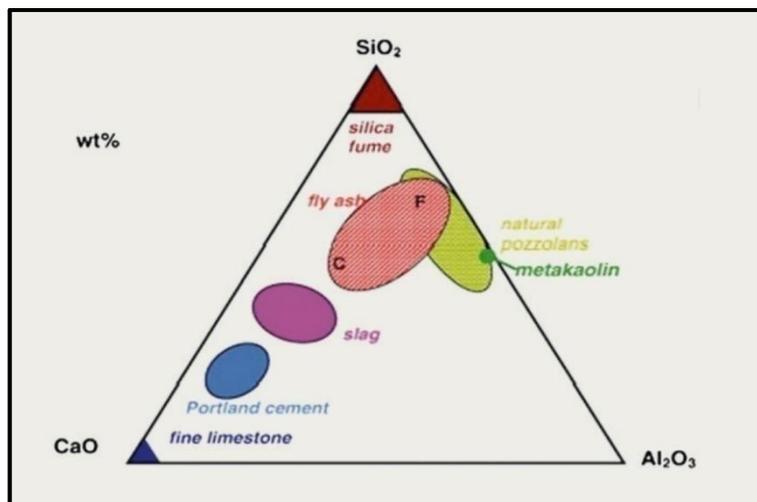


Figure I- 1:Diagramme ternaire CaO , Al_2O_3 , SiO_2 des matières premières de géopolymère [10,11]

Ainsi pour assurer le processus, la matière première doit répondre à certains critères comme la nature du précurseur, ses compositions chimique et minéralogique, sa structure interne (amorphe/cristalline, ordonnée/désordonnée), sa morphologie, sa finesse et sa granulométrie, qui ont été souvent rapportés comme étant des facteurs déterminants pour la formulation des géopolymères. Parmi les matériaux aluminosilicates les plus utilisés, nous avons :

I.3.1.1 Le metakaolin (MK)

Le metakaolin est un matériau pouzzolanique qui représente une excellente source d'alumine et de silice ; il a une grande réactivité au contact des solutions alcalines par rapport à d'autres matériaux aluminosilicates ; ce qui accélère et améliore le processus de géopolymérisation [3,11]. Le Metakaolin est obtenu par un traitement thermique approprié du kaolin à des températures spécifiques comprises entre 500 et 900 °C. [12] selon cette réaction qui était proposée par Biljana et al. [3,11] :



Le kaolin est calciné selon un processus rapide appelé calcination flash, ou selon un processus lent, dans des fours rotatifs d'usine ou des fours de laboratoire ; Cela provoque des changements dans sa structure interne et conduit à la destruction de sa structure cristalline ; Lorsque la température augmente, le kaolin libère d'abord de l'eau physiquement liée autour de lui à environ 100°C ; Lorsque la température atteint 450 à 500°C, l'eau liée chimiquement commence à s'échapper sous forme de groupes hydroxyle (OH), et cette étape dure jusqu'à une température d'environ 900°C ; Ce phénomène est appelé déshydroxylation ; à partir de 1000°C, le metakaolin commence à se transformer pour devenir de la mullite. [12,13] comme montre la figure I-2

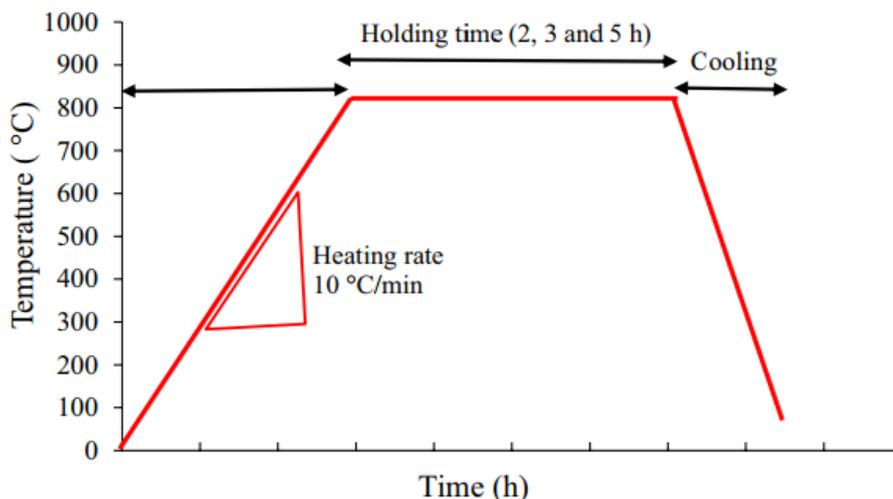


Figure I- 2: Cycle thermique de la calcination d'un kaolin [12]

La déshydroxylation est un phénomène endothermique qui se produit avec certains minéraux argileux (phyllosilicates) lorsque les groupes hydroxyle disparaissent en laissant derrière eux des cations réactifs de silice et d'alumine ; ce processus s'accompagne généralement d'une transformation partielle ou complète de la matière d'une phase cristalline à une phase amorphe ; ainsi, la réaction de déshydroxylation varie d'une matière à l'autre ; cela dépend principalement de la structure (ordonnée/désordonnée) de la composition chimique et de la composition minérale du matériau [12] ; en dehors de l'influence des paramètres de matériau, même les conditions de la calcination, telles que la température, la durée de chauffage, la vitesse de chauffage, et la vitesse de refroidissement, doit être prise en considération. [3]

I.3.1.2 Le laitier de haut fourneau

Le laitier du haut fourneau est un sous-produit de l'industrie sidérurgique et se compose de silicate de calcium et d'alumine [3,14] ; Il est obtenu à partir de la réaction du minerai de fer avec du coke et du calcaire dans un haut-fourneau ; sa faible densité lui permet de flotter au-dessus du métal en fusion ; ainsi, le laitier offre une solution environnementale et économique, puisque chaque tonne de fonte produit 200 à 400kg de laitier. [3] on distingue plusieurs types de laitier selon le procédé de refroidissement.

- Refroidissement rapide

À la sortie du haut - fourneau, le laitier en fusion subit un refroidissement très brutal, par arrosage violent et abondant d'eau sous forte pression et plongé dans une piscine à eau ; c'est l'étape de granulation ; Ce laitier vitrifié est appelé laitier granulé [15]. L'objectif de cette opération est d'éviter la recristallisation de matériau qui a déjà une structure désordonnée et qui est plus ou moins amorphe sous l'action de la fusion [16] ; le laitier vitrifié a une structure vitreuse, ce qui lui confère une hydraulicité latente [16] ; il est mieux valorisé et son utilisation dans la fabrication du ciment est très répandue partout dans le monde

- Refroidissement lent

Le laitier cristallisé est issu d'une procédure lente de refroidissement, ce qui permet au matériau de se recristalliser ; Le processus d'obtention de ce type de laitier ne nécessite que de faibles quantités d'eau mais son principal inconvénient est qu'il présente une certaine hétérogénéité ; Contrairement au laitier granulé, le laitier cristallisé a une forme minéralogique stable et son pouvoir hydraulique est très faible ; il est utilisé, dans les mortiers et les bétons, comme granulats en substitution du sable ou du gravier. [3]

En Algérie, l'usine sidérurgique d'El-Hadjar (Annaba) produit une grande quantité de laitier, environ 700 000 tonnes/an ; Ce laitier reste jusqu'à présent un produit non reconnu en Algérie et pratiquement non utilisé, sauf dans des domaines très spécifiques, malgré que sa valorisation dans le domaine de la construction reste très ancienne [17], L'efficacité du laitier comme un ajout cimentaire ou dans la composition de géopolymères varie d'un pays à l'autre. Comme montre le tableau suivant :

Tableau I- 1:La composition minéralogique (%) de laitier

Source / Eléments	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O
France [18]	42.3	35.9	11.2	8.0	0.3	/	0.5	0.2
Algérie[17]	42.2	42.2	5.85	4.72	1.9	1.54	0.43	0.12

I.3.1.3 La cendre volante

Les cendres volantes sont des matériaux pouzzolanique issues de la combustion du charbon dans des centrales thermiques et les grandes chaudières industrielles, les cendres volantes ont été utilisées avec succès dans le domaine de la construction dans le monde entier depuis plus de 50 ans ; Il est généralement admis que leur utilisation comme ajouts, favorise la durabilité du béton .[19] Selon la norme ASTM, il existe 3 types de cendres volantes, à savoir la classe F, la classe C et la classe N, en fonction de sa teneur principale en matière constitutive. [11, 13, 20,21] Les cendres volantes de classe F et de classe C sont couramment utilisées comme matériau de remplacement total ou partiel du ciment dans les mortiers ou les bétons en raison de leur caractéristiques pouzzolanique ; La principale différence entre eux, c'est leur teneur en calcium (Ca) où les cendres volantes de classe F contiennent moins de 10 % de Ca, tandis que la teneur en Ca des cendres volantes de classe C est plus élevée, plus de 10 % [20] ; La composition chimique des cendres volantes de classe F et de classe C est indiquée dans le tableau I-2 [20]

Chapitre 1 : Généralités sur les géopolymères

Tableau I- 2:La composition minéralogique des différentes classes de cendre volante (%)[20]

Les classes / éléments	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂
CV F	2.09	65.43	23.14	0.07	1.46	0.69	1.04	0.2	1.35
CV C	12.65	4.75	17.89	0.55	59.11	0.86	0.65	0.12	0.92

Par ailleurs, des recherches antérieures ont montré que les cendres volantes de classe F peuvent être utilisées comme matériau de remplacement à 100 % du ciment en raison de leur teneur élevée en silicate (Si) et en aluminat (Al) ; la réaction entre Si et Al, et l'activateur alcalin forme une matrice géopolymère ; Cependant, le principal problème de l'utilisation de cendres volantes de classe F est son besoin de températures élevées pour accélérer la réaction du géopolymère afin d'atteindre son intégrité structurelle pendant le processus de durcissement ; Cela pourrait être dû à la faible teneur en Ca dans la matière première des cendres volantes de classe F ; En revanche, l'utilisation de cendres volantes de classe C, qui a une teneur en Ca plus élevée (Ca > 10%), est supposé être en mesure de surmonter le problème de la température élevée. [20,21]

I.3.1.4 La pouzzolane naturelle

Les pouzzolanes sont des matériaux à structure amorphe ; d'après ASTM C125, la pouzzolane est définie comme un matériau siliceux ou silico-alumineux, qui possède en soi peu ou pas de propriétés cimentaires, mais sous sa forme fine, et en présence d'humidité, il réagit chimiquement avec l'hydroxyde de calcium à température ordinaire pour former des composés possédant des propriétés cimentaires [22] [23] [24]. Selon la norme ASTM C 618-91, la pouzzolane est divisée en plusieurs classes, la Classe N : c'est la Pouzzolane qui dérive de matériaux naturels tels que le trass, les diatomées, l'argile, le kaolin et la bentonite ainsi qu'elle est utilisée comme adjuvant minéraux dans le ciment Portland.[25,26],d'après la norme ASTM C 618, cette pouzzolane doit avoir une teneur minimale de 70% en SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃, alors que la teneur de pouzzolane naturelle algérienne est de 76%, bien que l'importance de la teneur (SiO₂ + Al₂O₃) soit soulignée par le fait que les phases vitreuses actives sont généralement plus riches en silice et en alumine. [26].

L'Algérie est riche en gisements de tuf volcanique ; Certains d'entre eux sont actuellement utilisés comme pouzzolanes par les cimenteries locales dans la production de ciment Portland ; notant qu'un gros dépôt de roches pyroclastiques se trouve au nord-ouest de l'Algérie avec des réserves de pouzzolane estimées à 16 MT [22]

Les cimenteries algériennes utilisent la pouzzolane dans la fabrication du ciment par au moins huit des quatorze ; Ces cimenteries ajoutent généralement entre 15 à 20 % de la pouzzolane naturel. [26]

I.3.2 Les solutions activatrices

Les solutions alcalines, ou les activateurs, sont le deuxième composant essentiel pour la synthèse des liants géopolymères ; De manière générale, les solutions utilisées pour activer un précurseur aluminosilicate sont des hydroxydes alcalins (NaOH ou KOH), des silicates alcalins (Na_2SiO_3 , K_2SiO_3) ou un mélange des deux types pour contrôler les niveaux d'alcalinité [27] ; Plusieurs études ont montré que la géopolymérisation est plus rapide lorsque la solution alcaline contient du silicate de sodium ou de potassium par rapport aux solutions alcalines contenant uniquement une solution hydroxydes alcalin.[8,28,29]

De tous ces activateurs, les solutions d'hydroxyde de sodium et de silicate de sodium sont les plus utilisées dans la littérature ; Les activateurs de potassium sont rarement utilisés, en partie parce qu'ils sont rares sur le marché, et en partie, à cause de leur prix relativement élevé. [3] De plus, l'utilisation d'une solution d'hydroxyde de sodium facilite la géopolymérisation et améliore la résistance à la compression des géopolymères par rapport à l'hydroxyde de potassium. [27]

I.3.2.1 Hydroxyde de sodium

L'hydroxyde de sodium (NaOH) ou la soude caustique est un solide cristallin blanc et translucide largement utilisé dans les industries de procédés chimiques ; le NaOH est fabriqué à grande échelle depuis de nombreuses années à partir de matières premières facilement disponibles et est utilisé dans de nombreux procédés industriels ; Pour la production de NaOH, il y a plusieurs méthodes ; la plus courante, est la production de NaOH à partir de chlorure de sodium (NaCl) appelé l'électrolyse de saumure ,ce processus comprend trois étapes principales : (1) purification de la saumure ; (2) électrolyse; et (3) la récupération du produit

La dilution de NaOH est une réaction exothermique où il convient de prendre des précautions particulières durant la préparation, donc les solutions d'activation sont généralement préparées 24 heures avant leur utilisation dans la formulation des liants géopolymères pour éviter tous les problèmes liés au dégagement de chaleur [3]

I.3.2.2 La solution silicatée

Le silicate de sodium est une substance chimique importante avec une formule $\text{SiO}_2 \cdot n\text{Na}_2\text{O}$ où n représente le rapport molaire. La composition essentielle des silicates solubles est l'oxyde de métal alcalin M_2O , de silice SiO_2 et d'eau ; M_2O désigne soit Na_2O ou K_2O . Le rapport molaire silicates commerciaux se situe en pratique dans la plage de 0,4 à 4,0 pour les silicates de sodium.

Le silicate de sodium est obtenu par deux processus, soit par un procédé de four ou un procédé hydrothermal ; Le silicate alcalin est obtenu par fusion de sable primaire et de carbonate de soude ou du carbonate de potassium à 1350-1450°C, selon la réaction :



- La production des silicates de sodium dans un procédé au four

La décomposition thermique du carbonate commence déjà autour de 390°C, Howarth et al ont montré que la production de verre de silice sodique se produit à 650°C en 16 heures. La réaction de décarbonatation est complète à 700°C, bien en dessous de 852°C (le point de fusion du carbonate de sodium) ; D'après Nigli le carbonate de potassium nécessite une température de décarbonatation plus élevée ; Le mélange de matières premières est fondu en continu à une température de 1400 °C - 1500 °C, pour assurer une fusion rapide et complète avec une viscosité à l'état fondu suffisamment faible pour fournir un flux continu de verre fondu depuis le four ; Le verre fondu est coulé dans des moules et refroidi avec de l'eau pulvérisée ; La proportion de sable par rapport aux alcalines dans le four détermine le rapport molaire $\text{MR SiO}_2 / \text{M}_2\text{O}$ dans le produit. [4]

- La production hydrothermale des silicates de sodium

Le procédé hydrothermal implique la dissolution directe de sable ou d'autres produits siliceux dans de la soude caustique NaOH ou dans de l'hydroxyde de potassium KOH ; La réaction a lieu à l'intérieur d'autoclaves spécialement conçus pour résister aux conditions de travail extrêmement agressives [4]

I.4 Propriétés des liants géopolymères

Les géopolymères sont un alternatif cimentaire a cause de leurs propriétés satisfaisantes, soit utilisé comme un liant hydraulique ou élément essentiel dans un mélange pour obtenir un mortier, béton, ou une matrice pour la construction d'un matériau composite.

On cite quelque propriété fondamentale [3].

- Durcissement rapide.
- Resistance au feu jusqu'à 1000°C
- Aucun Rejet de gaz toxiques en cas de chauffage
- Bonne tenue à l'attaque chimique dans les milieux acides
- Faible conductivité thermique.

I.4.1 Propriétés à L'état frais

À l'état frais d'un mélange qui contient le liant géopolymère (mortier, béton), on s'intéresse de deux propriétés importantes

I.4.1.1 Malléabilité et viscosité du mélange :

C'est la facilité de mis en forme d'un mélange géopolymère, ce qui dépend de précurseur utilisée. Ainsi les conditions de préparation de liant géopolymère, d'ailleurs on cite trois facteurs qui gèrent l'ouvrabilité du mélange : La finesse de mouture, quantité utilisée, la viscosité de la solution alcaline. On note que L'ouvrabilité augmente proportionnellement avec la quantité d'eau contenue dans le mélange, mais si elle dépasse la quantité limitée (excès d'eau) ça va endommager la qualité et les propriétés du mélange [30].

I.4.1.2 Temps de prise :

C'est un phénomène très important pour un mélange de construction tel que le mortier, car un temps de pris très rapide gêne la mise en forme lors de la construction, ainsi qu'un temps de prise prolongé a une action tardive au durcissement de la pate. Le temps de prise des produits cimentaire géopolymérique dépend de la nature minéralogique et la proportion des matières premier utilise, d'ailleurs qu'ils ont remarqué que pour chaque type d'aluminosilicate le temps de prise des géopolymères obtenus diffère valeurs significativement [3]

I.4.2 Propriétés à l'état durci

I.4.2.1 Les Propriétés physico-chimiques

- Densités : la densité du mortier et du béton ne représente pas le même paramètre, car la densité du mortier est le rapport entre le volume des particules solide et le volume total par contre celle du béton et une mesure de son poids unitaire. La densité du mortier est un facteur important de résistance et de perméabilité qui dépend essentiellement de la nature et la structure chimique du mélange activé ainsi les granulats utilise, les géopolymères à base de metakaolin (MK) sont plus légers que ceux qui à base du laitier et des cendres volants [31]
- Perméabilité :est un paramètre important pour les ciments mais en tant que béton ou mortier a l'état durci ; parce qu'il représente la capacité de passage d'un fluide a travers une surface solide ça peut endommager la structure quand la pénétration est faite par des fluides toxiques qui peuvent provoquer des attaques chimiques, d'ou le béton ou le mortier choisi dans le domaine de génie civil est celui qui possède une compacité maximale. En effet la perméabilité dépend de la structure de précurseur et la solution utilisée, tandis que elle reste toujours inexact ; parce que les recherches sur les géopolymères et leurs caractéristiques prennent toujours lieu, en changeant les conditions et les matières utilisées provoque un écart assez important aux structures de géopolymères obtenues, ce qui devient difficile de retirer un résultat bien précis. [32]

I.4.2.2 Propriétés mécaniques

La résistance mécanique de géopolymère est le paramètre le plus important pour le domaine génie civil, car la construction repose sur la résistance du mortier à l'état durci qui lui permet de maintenir sa forme quoi que ce soit la force de déformation appliquée, il est préférable d'avoir une résistance assez importante mais a jeune âge, ce qui le cas pour le béton géopolymère

- Resistance a la compression : D'après les recherches faites sur les produits géopolymères les résultats de leurs résistances à la compressions a jeune âge 4 à 7 jours sont comparable aux ceux du ciment portland. Si la résistance à la compression est faible par rapport aux normes de construction, la Compression appliquées sur les bétons durcis peut entrainer une dilatation inélastique du volume qui conduit au développement des microfissures. [33]

I.4.2.3 Propriétés thermiques

Les mortiers et les bétons géopolymères résistent à des haute températures en gardent leurs caractéristiques rapport au béton portland. D'autre part, les composite géopolymères fibrés maintien environ 60% de la résistance a la traction après L'exposition au feu à 800°C. [34] Tandis que Hosan a montre que les géopolymères fibrés font une rétention de 59%, et 44% de la résistance à la flexion quand ils sont soumis a une température de 800°C et 1050°C [35]

I.4.2.4 Propriétés de durabilité

- Retrait de séchage : Le retrait par séchage provient de la pression capillaire élève entre la zone sèche et humide du réseau de micropores qui commence au début de la réaction de géopolymérisation et provoque l'avancement de cette dernière, donc plus le retrait de séchage est important plus la génération des microfissures avance. Le béton géopolymère à base de MK possède un retrait de séchage relativement supérieur au béton à base de ciment portland [36]

I.5 Domaine d'application des géopolymères

D'un point de vue technique les géopolymères ont une vaste utilisation à raison de leur propriété physique, chimique et mécanique ; Ils peuvent être utilisé comme un alternatif cimentaire dans le domaine de construction des bâtiments, des réhabilitations, les ouvrages d'arts, automobile, aérospatial...etc. [5] ; aussi pour l'usage spécifique comme la restauration des monuments et la décoration...etc. ; leur utilisation, non seulement, en génie civil et dans l'architecture mais aussi en médecine et en métallurgie [3] ainsi que pour la gestion des déchets nucléaire et radioactif. [37,38]

- Nous allons citer quelques structures réalisées avec les ciments géopolymère
- La société russe Tsentr Metallurgremont en 1986 et 1994 a construit les premiers bâtiments en béton géopolymères, comme la figure I-3 indique ; le bâtiment en géopolymère qui a été construit en 1994 à Lipetsk en Russie, se compose d'environ 20 étages, le béton a été produit avec un rapport d'eau / Solide de 0.35, sable de quartz et de gravillons de dolomite et de calcaire ; Il a atteint 25 MPa résistance à compression, et il est en service jusqu'à présent. [11]



Figure I- 3: Immeuble en béton géopolymère à Lipetsk, Russie, 1994

- à L'université de Queensland, en 2013 un centre de recherche et d'innovation a été construit à base de géopolymère obtenu par un mélange de laitier et de cendres volants. [39]



Figure I- 4: Immeuble à l'université du Queensland

- L'équipe de recherche de l'université de Toulouse (France), a fabriqué des parpaings à base de béton géopolymère en 2015 [10]

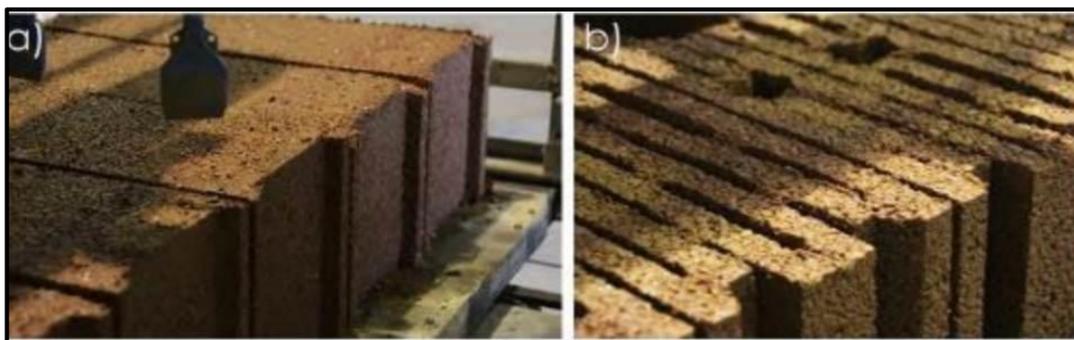


Figure I- 5: Parpaings à base de béton géopolymère

- Les géopolymères ont été utilisées dans des travaux pour la construction d'un pont en Australie [13]
- Réalisation des infrastructures routière en 1984 à MAGNITOGORSK en Russie, deux morceaux de route de 5 et 6 kilomètre de longueur ont été réalisés avec un béton géopolymère, le béton utilisé atteignait 30MPa pour une épaisseur entre 25 et 50 cm Selon l'intensité du trafic, des échantillons ont été prélevés sur site en 1999 pour une examinations, d'ou ils trouvaient la résistance à la compression égale 86,1 MPa, avec le taux d'absorption d'eau de 8%, [3]

I.6 Les avantages et les inconvénients des liants géopolymères

I.6.1 Les avantages des liants géopolymères

I.6.1.1 Avantages écologiques

Le ciment géopolymère est une bonne alternative cimentaire, car il est obtenu par l'activation d'un précurseur qui peut réduire considérablement l'impact environnemental ; le ciment portland causait un grand problème de génération de CO₂ dans l'atmosphère, ainsi la consommation de combustibles, en raison du besoin d'énergie thermique pour le processus de fabrication.

L'émission de CO₂ lors de la fabrication du ciment portland subdivise en deux parties :

- Gaz carbonique venant de la décarbonatation : représente 61% d'émission totale en CO₂



- Gaz carbonique dégagé lors de la combustion : représenté 39% d'émission totale

Malgré que le ciment portland se compose principalement par des matières naturelle (l'argile et le calcaire), les réactions mis en jeu pour l'obtention du produit final génèrent des quantités énorme de CO₂ ; parmi le CO₂ causé par les activités humaines, 5% relève des industries cimentaires, sachant que la production d'un kilogramme de ciment provoque le départ de 0,83 kg de CO₂. [40] ; Par contre le ciment géopolymère qui, lors de sa fabrication, ne provoque pas le départ de Co₂, à part le CO₂ qui provient de la calcination du précurseur ; et puisque les recherches restent toujours concentrés sur l'obtention du ciment géopolymères sans générer le CO₂, on pense à éliminer la partie de calcination précurseur, non seulement pour réduire l'émission en CO₂, mais aussi pour ne pas fournir de l'énergie; on note que l'énergie consommé pour fabriquer une tonne de ciment portland est $E_p = 4700$ MJ/tonne, mais le ciment géopolymères 2715 MJ/tonne ; qui peut être réduite par rapport au précurseur utilisé. [3]

I.6.1.2 Avantages techniques

Les ciments géopolymères sont les meilleurs pour l'utilisation spécifique car ils possèdent des propriétés mécaniques et chimiques très importants ; les géopolymères peuvent être utilisé dans un mélange du béton, mortier ou comme une matrice pour la construction d'un matériau composite ; Les géopolymères possèdent beaucoup de points techniques, en citant les plus importants [13]:

- prise rapide
- module d'élasticité inférieure
- meilleure résistance mécanique
- Porosité à l'eau plus basse.
- Module d'élasticité dynamique, inférieur.
- Meilleure résistance thermique.
- Résistance en milieu acide
- Très faible conductivité thermique

I.6.2 Les inconvénients des liants géopolymères

I.6.2.1 Inconvénients techniques

Le temps de prise et l'ouvrabilité de la pâte à l'état frais sont très importantes, qui changent par rapport au précurseur utilisé ; d'un point de vue technique, c'est difficile de satisfaire tous les paramètres pour un seul précurseur, donc chaque formation peut satisfaire quelque besoin technique, alors que chaque géopolymère obtenu, aura un usage spécifique.[3] ; le retrait par séchage des bétons géopolymère est relativement supérieur au béton à base de ciment portland, comme il peut diminuer ou augmenter par rapport à l'aluminosilicate utilisé.[41]

I.6.2.2 Inconvénients écologiques

Bien que l'émission en CO₂ lors de la production des géopolymères est moindre, par rapport au ciment portland, mais elle pose toujours un problème à long terme ; Par ailleurs, le départ de CO₂ pour les géopolymères diffère d'un précurseur à un autre, en fonction de la température et le temps de calcination demandés ; On prend en considération aussi l'énergie fournie par la combustion des énergies fossiles. [42]

Chapitre 2 : Chimie des géopolymères

II.1 Terminologie et nomenclature des géopolymères

Le terme géopolymère a été utilisé pour la première fois par DAVIDOVITS dans les années 1970 pour désigner les matériaux d'aluminosilicate activés par les alcalis ; Selon DAVIDOVITS, la partie "géo-" fait référence au grec « Gaia », qui signifie terre, car les géopolymères sont principalement constitués d'oxyde d'aluminium et de silicium, qui sont les matériaux les plus courants de la croûte terrestre ; D'autres auteurs attribuent le préfixe "géo" à la relation constitutive du liant avec les matériaux géologiques tels que la pierre naturelle et/ou les minéraux [2] ; les matériaux géopolymères sont des aluminosilicates désignés sous le terme poly (sialate). Sialate est l'abréviation de silicon-oxo-aluminate.

II.2 La structure chimique des géopolymères

Le géopolymère a une structure amorphe à semi-cristalline avec des réseaux tridimensionnels ; il est constitué des tétraèdres de SiO_4 et AlO_4 liés alternativement par des atomes d'oxygènes (figure II-1) ; la présence de l'aluminium (Al) comme ion formateur du réseau provoque un déficit de charge ; Cette charge est compensé par les cation (K^+ , Na^+ ...etc.), dont leur présence est essentielle pour des raisons de neutralité de la structure de sialate [8] [28]

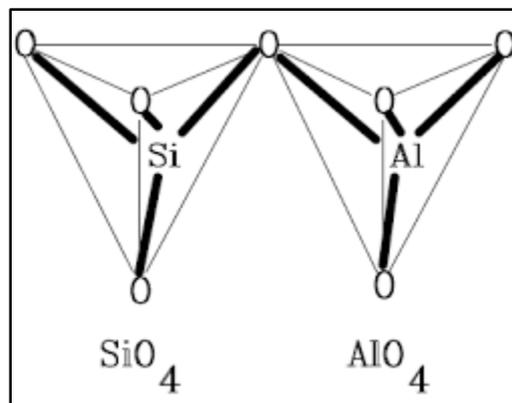


Figure II- 1:Tétraèdres SiO_4 et AlO_4 [4] [11]

La formule empirique des polysialates est la suivante :[28]



Ou M :est un cation tel que le potassium, ou le sodium.

n : est un degré de polymérisation.

z : est le rapport molaire Si/Al peut être 1, 2 ou 3. Et w : la quantité d'eau dans le matériau.

Chapitre 2 : Chimie des géopolymères

DAVIDOVITS a classifié la forme des oligomères en trois classes qui varient en fonction de z .

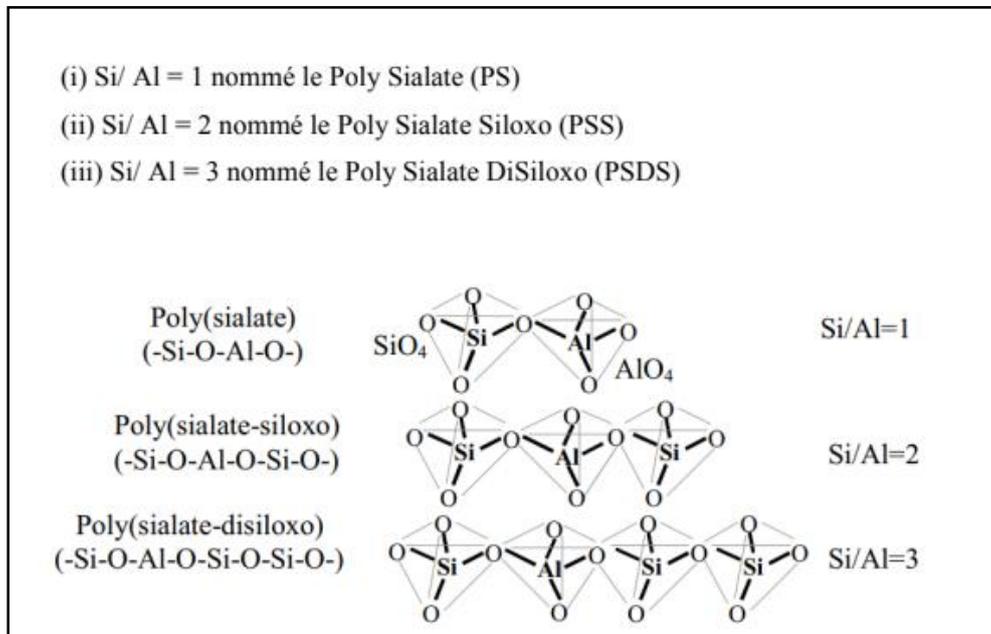


Figure II- 2: Classe des différents géopolymères en fonction du rapport molaire Si/Al [4,11]

Comme montre la figure II-2 que la nomenclature des géopolymères dépend du rapport molaire, et la valeur de ce rapport affecte non seulement les propriétés physico-chimiques mais même la structure du géopolymère. [43]

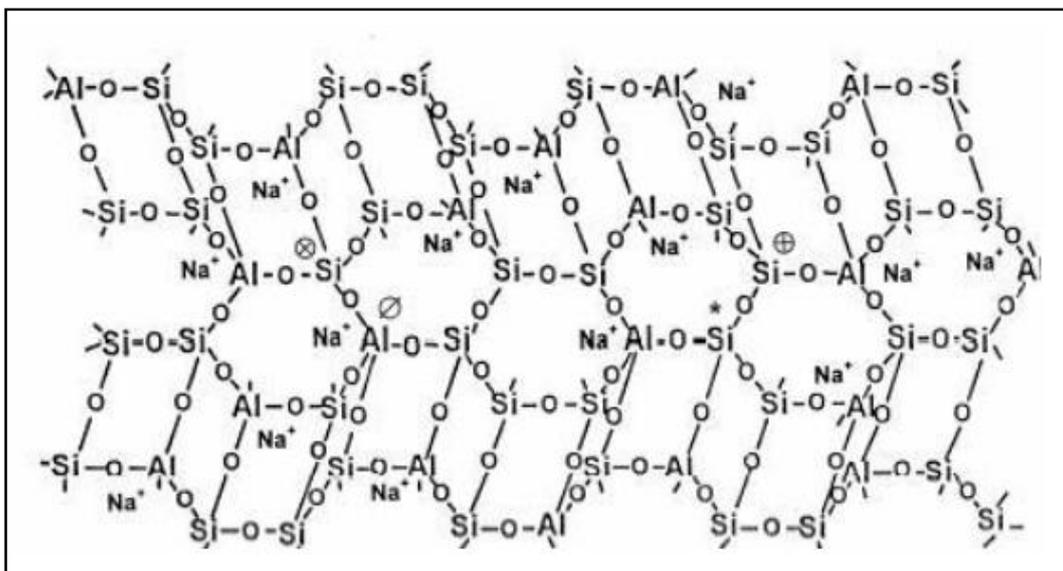


Figure II- 3: Le modèle structural proposé par DAVIDOVITS [4]

II.3 Le mécanisme réactionnel des géopolymères

Le mécanisme exact de la géopolymérisation reste mal compris ; les principales raisons sont la variété des réactions mises en jeu, leur rapidité et leur simultanéité ; Cela fait de la géopolymérisation un processus complexe difficile à décrire avec précision ; Par conséquent, de nombreuses recherches ont été menées aujourd'hui afin de mieux le comprendre [44]

Le premier modèle a été proposé par Glukhovsky dans les années 1950, qui a proposé un mécanisme général d'activation alcaline des matériaux, y compris la silice et l'alumine activée, et a divisé le processus en trois étapes. [45] :

- destruction-coagulation
- coagulation-condensation
- condensation-cristallisation

Puis vient le modèle proposé par Duxson et al qui indique dans figure II-4

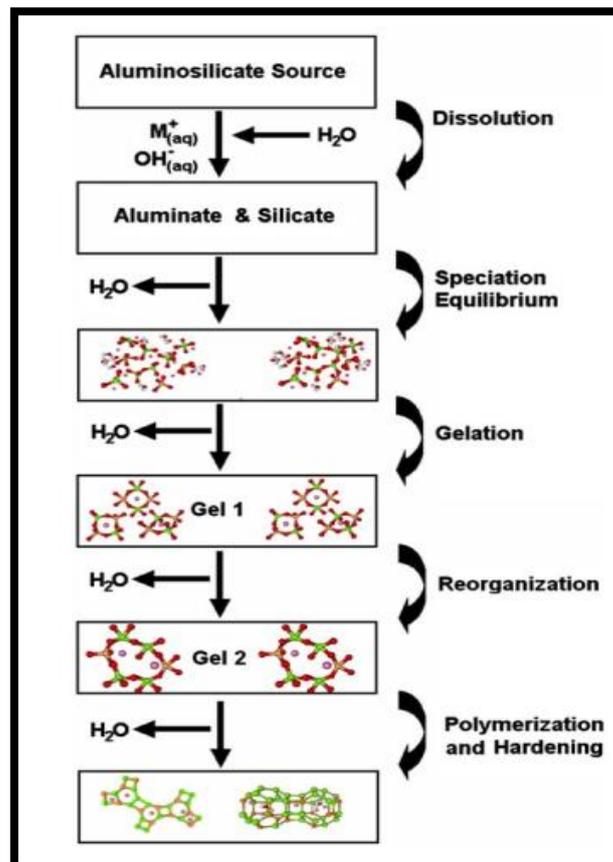
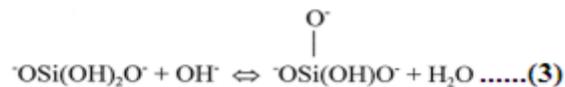
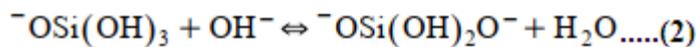
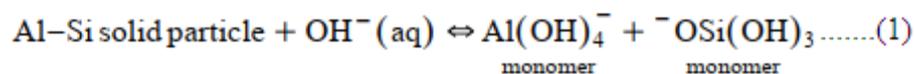


Figure II- 4:le modèle proposé par duxson et all [45]

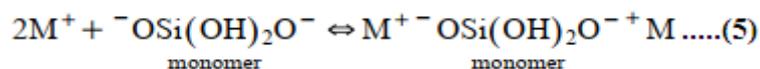
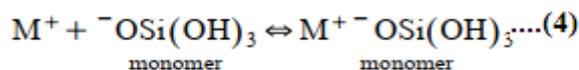
Chapitre 2 : Chimie des géopolymères

La transformation des matières premières aluminosilicates en géopolymère dépend de plusieurs facteurs tels que le type de minéral d'aluminosilicate, le rapport solide/liquide et la concentration de silicate et d'alcalin ; Selon plusieurs articles, le mécanisme de la géopolymérisation peut être résumé en cinq étapes : [46]

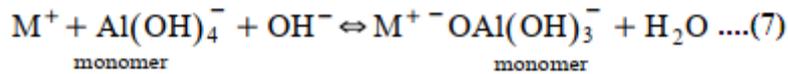
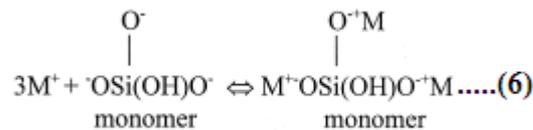
Le processus de géopolymérisation commence par l'hydratation, d'Al et de Si à partir de matériaux Al-Si en solution alcaline sous forme de produits de réaction hydratés avec NaOH ou KOH, la forte concentration d'OH⁻ dans le système introduit la rupture des liaisons Si-O-Si, Si-O-Al et Al-O-Al. Cela conduit à un enrichissement en aluminates et silicates en solution comme montre la réaction (1), puis l'hydratation chimique se poursuit et des ions d'orthosilicate divalent et d'orthosilicate trivalent se forment comme montre la réaction (2) et (3). [44,8]



Une fois en solution, les espèces libérées par dissolution sont incorporées dans la phase aqueuse en formant un mélange complexe de cations et d'anions qui rentre dans un ensemble des réactions électrostatiques physique où le cation métal alcalin M réagit avec les espaces formés dans les réactions 1 à 3, afin d'atteindre l'équilibre de répulsion électrostatique de Coulomb ; comme montre les réaction de 4 à 7. [8,45]



Chapitre 2 : Chimie des géopolymères



L'étape suivante est la restructuration où les monomères formés commencent à interagir pour former des dimères, qui à leur tour interagissent avec un autre monomère pour former des trimères, des tétramères, etc ; cette étape conduit à la formation d'un gel ; ce dernier est obtenu par la condensation des oligomères qui forment un large réseau, sachant que Duxson et al l'ont noté « gel 1 » parce que il est riche en aluminium, et Cela, peut être attribué à la concentration d'aluminium plus élevée dans la solution pendant les premières heures car les liaisons Al-O sont plus faibles que Si-O dans la poudre réactive d'aluminosilicate [46] ; Alors que la réaction continue avec plus de silicium de la source initiale passe en solution, pour cela la concentration de silicium augmentant dans la solution et dans la phase de gel2. Lorsque que la solution atteint une composition critique, les oligomères polycondensent et forment un gel de structure amorphe constitué de liaisons Si-O-Si et Si-O-Al .Au cours de ce processus de polycondensation, le système continue de se réorganiser et de se condenser ; en effet, la connectivité du réseau de gel augmente, d'où résulte la formation d'un réseau tridimensionnel ; ainsi que à partir de ce processus il y a l'émigration de l'eau qui a été utilisée lors de la dissolution, qui est aussi joue le rôle de milieu réactionnel et réside dans les pores du gel.

Dans les structures d'alumino-silicate, le silicium est toujours avec une coordinance de 4, tandis que les ions aluminium peuvent être avec une coordinance de 4 ou 6 ; C'est possible que le nombre de coordination de l'aluminium dans les matières premières aient un effet sur sa liaison éventuelle dans la matrice.

II.4 Les paramètres qui influent sur la géopolymérisation

D'après plusieurs études réalisées sur la synthèse des géopolymères avec des caractéristiques bien déterminées, il nécessite une connaissance approfondie de tous les paramètres qui peuvent affecter le résultat final, et qui sont généralement [3]:

- ✓ Les caractéristiques de la matière (sa nature et son type, sa composition chimique et minéralogique, sa finesse et sa distribution granulométrique, sa réactivité et donc l'état de sa microstructure: cristallin/amorphe, ordonnée/désordonnée, rapports molaires Si/Al etc.)
- ✓ Les caractéristiques de la solution alcaline: type (NaOH, KOH.etc), leur concentration...etc
- ✓ Le mélange: solide (précurseur) / activateur (rapport massique, rapports molaires ...etc.)
- ✓ Les conditions et la méthode de travail (La méthode et la durée de malaxage, le mode et les conditions de durcissement (température ambiante ou température élevée, temps de cure, humidité relative,...etc.)

II.4.1 Rapports molaires $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$:

L'étude statistique des paramètres permettant d'obtenir des géopolymères à base de metakaolin montre que la composition molaire des oxydes (notamment SiO_2 et Al_2O_3) contenus dans le matériau aluminosilicate joue un rôle très important dans le développement du comportement du liant du géopolymère [28] ; Ainsi que Xu et Deventer ont étudié la géopolymérisation de 15 minerais naturels de composition et de minéralogies différentes ; La solubilité des minéraux dans la solution alcaline de silicate semble avoir une influence directe sur la résistance à la compression du géopolymère, plus le solide est soluble, plus la résistance du géopolymère diminue.[8]

Le rapport Si/Al désigne le rapport des masses molaires des SiO_2 et Al_2O_3 ; Mehse a noté que la formulation optimale qui a abouti aux meilleurs résultats a été pour un rapport molaire Si/Al de l'ordre de 2,75[13] ; Duxson et al montrent que les géopolymères à ratio Si/Al>1,65 sont plus denses et plus homogènes, et leurs pores sont plus fins. [45]

De Silva et al ont étudié la cinétique de la géopolymérisation et ont conclu qu'une augmentation du rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ augmente le temps de prise.[47] Donc d'après ces études et d'autres études, on peut conclure que les propriétés d'un géopolymère peuvent

Chapitre 2 : Chimie des géopolymères

être considérablement modifiées par des changements relativement mineurs dans les concentrations de Si et d'Al pendant la synthèse.

En outre, des modifications mineures du rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ peuvent altérer fortement les propriétés des géopolymères ; Sagoe-Crentsil et Wang ont étudié le processus de dissolution du metakaolin et la réaction de condensation pendant la géopolymérisation, et plus précisément le mécanisme de spéciation de l'aluminium investigué par RMN MAS du ^{27}Al . [48] ; il ont montré que pour des rapports $\text{Si}/\text{Al} \leq 1$, la présence d'aluminates $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ est détectée aux premiers instant de la réaction ; Tandis qu'à des rapports $\text{Si}/\text{Al} \geq 3$, la présence de ces mêmes espèces n'est pas détectée ; Ainsi qu'ils ont suggéré que la réaction de condensation entre les aluminates $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ et les silicates en solution est assez rapide, et qu'ils sont consommés dès qu'ils sont en contact ; Mais comme le temps de condensation augmente avec le rapport Si/Al , ils ont noté que le processus de condensation se déroule en deux étapes ; une condensation rapide entre les espèces d'aluminates et silicates suivie d'une condensation lente impliquant exclusivement des espèces silicatées [48,49]

Par ailleurs zhang a montré que le rapport Na/Al dans le processus de géopolymérisation a une influence plus prononcée sur l'étendue de la géopolymérisation du metakaolin, que la température et le rapport Si/Al [50]. Rahier et Al. ont montré par calorimétrie différentielle à balayage que pour chaque atome d'aluminium présent dans le Metakaolin de la pâte de géopolymère, un cation de la solution alcaline doit être présent ; Puisque l'aluminium est coordonné dans une structure tétraédrique et qu'il est chargé négativement, on peut dire donc que la présence de Na^+ à un rapport 1 sur 1 est nécessaire pour compenser la charge négative introduite par les groupes AlO_4^- . ; si le rapport $\text{Na}/\text{Al} < 1$, il reste du metakaolin n'ayant pas réagi dans le mélange qui résulte d'une réduction de la résistance, et dans le cas contraire, l'excès en solution est distribué de façon homogène dans le mélange et ne contribue pas à une meilleur résistance ; Donc, pour que la réaction soit complète, il faut un rapport Na/Al (soit égale à 1) ; cette valeur du ratio Na/Al correspond à la meilleure résistance mécanique possible du géopolymère. [50,51]

En plus, Kaddami a noté que le rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ mérite également d'être étudié ; il donne également une idée de la quantité d'eau présente dans le système, puisque l'eau est un milieu essentiel pour les réactions de géopolymérisation ; Cette eau est également liée à la porosité

finale du matériau ; cependant, lorsqu'elle est trop élevée, elle ralentit la géopolymérisation et va diminuer la résistance mécanique du matériau final. [51]

II.4.2 Rapport solide/liquide :

Le rapport solide/liquide est un facteur important pour déterminer la qualité finale du géopolymère formulé ; Ce rapport est similaire au rapport eau/ciment lors de l'utilisation de ciment Portland pour fabriquer des pâtes, des mortiers et du béton ; Zu Hua et al ont montré que lorsque le rapport S/L est faible, il accélère la dissolution et l'hydrolyse mais gêne la polycondensation [52] ; En revanche, Jaya et al. ont montré que la résistance à la compression des géopolymères à base de metakaolin augmente avec l'augmentation du rapport S/L et diminue après avoir atteint le point optimal (rapport S/L de 0,8), car la surface du géopolymère avec un rapport S/L optimisé était plus homogène et compacte et moins poreux par rapport aux autres. [53]

II.4.3 Effet de la concentration des solutions :

Le géopolymère peut être classé comme un polymère inorganique créé par la réaction entre le sodium hydroxyde (NaOH) ou hydroxyde de potassium (KOH) et silicate de sodium (Na_2SiO_3) ou silicate de potassium (K_2SiO_3) avec des matériaux aluminosilicates solides[54] ; l'hydroxyde de sodium et le silicate de sodium sont couramment utilisés dans les études, ainsi qu'il est bien connu que la concentration de MOH ($\text{M} = \text{Na}^+$ ou K^+) a de grands effets sur les propriétés mécaniques des géopolymères à base de metakaolin ou d'autre aluminosilicate.

Selon des études antérieures, une concentration au-dessus de 10 M induit une vitesse de polymérisation plus faible, ce qui engendre une diminution de la résistance ; En outre, une teneur plus élevée en activateur alcalin donne une meilleure résistance à la compression ; La molarité de la solution de NaOH joue un rôle vital dans la résistance du géopolymère[54] ; Yao et al ont montré que la vitesse d'évolution de la chaleur de réaction augmente avec la concentration de solution de NaOH et diminue après avoir atteint un point optimal ((NaOH)=1.44g)[55] ; en plus Rashidah et al et Azzahran Abdullah et al ont montré que pour avoir de meilleures propriétés de résistance du géopolymère a base de cendre volant, il y a une concentration de NaOH optimal qui égale à 12M .

Chapitre 2 : Chimie des géopolymères

Ainsi que H.T.Ng a noté que lorsque le NaOH est suffisant pour assurer un équilibre de charge pour la substitution de Si tétraédrique par Al, la résistance à la compression optimale est obtenue. [56]

Chapitre 3 : synthèse et caractérisations des géopolymères

III.1 Matériaux utilisés dans la synthèse des géopolymères

Dans cette étude nous avons utilisé deux types de matières premières pour l'élaboration des géopolymères :

- Matériaux d'aluminosilicates : Kaolin naturel et la pouzzolane naturelle de Beni saf
- Solution d'activation : la solution alcaline de l'Hydroxyde de sodium (KOH) et la solution silicates

III.1.1 Matériaux aluminosilicates

III.1.1.1 Kaolin

En Algérie il existe plusieurs gisements d'argile blanche tel que les gisements de Béchar nommé Tabelbala, Celui de Guelma djebel Debbagh et de Jijel Djebel de tamazert. [3]

L'argile utilisée dans notre étude est obtenue d'une usine spécialisée par la fabrication du papier appelée « s.o.n.i.c » qui est située au nord-ouest de la ville de Mostaganem, cette argile blanche extraite du gisement qui se situe à djebel tamazert à la wilaya de Jijel, et transformée par l'entreprise SOALKA des kaolins d'EL-Milia, et Après la clôture de la SONIC il y avait une quantité d'argile (Kaolin) stocké et non utilisée, une quantité a été transférée vers l'université de science et technologie Abdelhamid ibn Badis pour qu'elle soit étudiée et utilisée

III.1.1.2 La pouzzolane naturelle

Lors de cette étude, on a utilisé deux types de pouzzolane naturelle extraite de Beni Saf qui se situe à l'ouest de l'Algérie ; le gisement s'étend sur 30 km de cote, entre Cap de Sidi Mohammed el Ouardani au sud ouest et Beni Saf ; Les scories volcaniques subdivisent, par rapport le mode en coulées basaltiques, qui influence sur sa composition, ainsi que sur sa structure et sa cristallinité ; La proportion en oxyde Ferreux et Ferrique peut être retenue approximativement avec la couleur de la scorie volcanique ; la provenance de la coloration est l'oxydation du Fer ; de ce fait, les pouzzolanes en noirs présente une qualité plus médiocre que celle rouge ; L'utilisation de la pouzzolane dans le mélange change le résultat considérablement, Car à température ambiante, elle peut réagir avec hydroxyde de calcium Ca(OH)_2 et former des composés liants [57] Dans nos mélanges on a introduit 2 types de pouzzolane : une scorie un peu grise et l'autre rouge ; Elles sont introduites sous forme d'une

Chapitre 3 : Synthèse et caractérisations des géopolymères

poudre avec un diamètre inférieure à $80\mu\text{m}$, résultante d'un concassage, broyage et finalement passer au tamisage ; Les 2 poudres sont mélangé à l'aide des mains pour bien les homogénéiser, afin d'obtenir une poudre équilibrée en oxyde ferreux et ferrique, qui est indiqué dans la figure III-1



Figure III- 1:La pouzzolane naturelle broyée

III.1.2 Les solutions activatrices

Les solutions activatrices sont le deuxième composant essentiel des liants géopolymères synthétiques ; généralement, les solutions utilisées pour activer les précurseurs d'aluminosilicate sont des hydroxydes alcalins, des silicates alcalins ou un mélange des deux types pour contrôler l'alcalinité, comme on a fait dans nos mélanges.

III.1.3 Le sable normalisé

Le sable normalisé est un sable naturel qui contient une proportion importante de silice ; Il est propre avec des grains arrondis ; La préparation de sable normalisé dans un mélange de mortier ou de béton a un rôle très importants grâce à la granulométrie différentes des grains, qui a la capacité d'homogénéiser le mélange et augmenter le contact interne entre les composants du mélange, ainsi pour minimiser le vide entre eux, ce qui résulte une bonne compacité ; La composition granulométrique du sable déterminé par tamisage est conforme à l'exigence des normes. NF EN 196-1.

III.2 La Préparation des matières premières

III.2.1 Préparation du kaolin

Le kaolin est une bonne source naturelle riche en silicates et en aluminates, qui se trouve dans la nature sous forme d'un minéral argileux appelée la Kaolinite ; celle-ci ne peut pas être élaborée directement après son extraction, car il faut éliminer l'excès d'humidité et diminuer son diamètre ; dans notre processus, voici les étapes suivantes :

- Séchage : le Kaolin a une capacité importante d'absorber l'humidité, pour cela on doit passer par un séchage pour faciliter la fragmentation et éviter la formation des grumeaux ; pour cela, on l'a maintenu dans une étuve à une température de 45°C pendant 30 minutes comme montre l'étape (a) dans la figure III-2
- Concassage : manuel : Pour faciliter le broyage, on a concassé les petites morceaux du kaolin à l'aide d'un marteau afin d'obtenir des morceaux plus petits.
- Broyage : Après le concassage manuel du Kaolin et afin de diminuer son diamètre qui va aider à optimiser le traitement thermique (calcination) et ainsi faciliter l'homogénéisation entre les composants du mortier, et pour augmenter la surface du contact entre eux, on a broyé le kaolin à l'aide d'un broyeur dans le laboratoire pédagogique des travaux publique de université Abdelhamid ibn Badis .
- Tamisage : pour une bonne précision dans les diamètres ; on a tamisé manuellement, pour tirer seulement ceux qui un diamètre inférieure on égale a $80\mu\text{m}$. comme montre l'étape (b) dans la figure III-2

Et afin d'obtenir le metakaolin, on a calciné le kaolin obtenu dans l'étape précédente, sous une Température de 600°C pendant 5 heures avec une élévation de 10°C à chaque minute dans un four à moufle [4]. Comme montre l'étape (c) dans la figure III-2

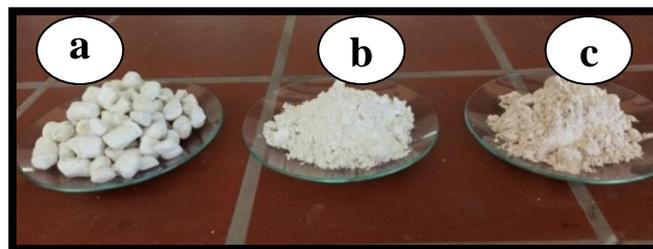


Figure III- 2:a-b le kaolin avant et après le broyage ; c le metakaolin

Chapitre 3 : Synthèse et caractérisations des géopolymères

III.2.2 Les solutions activatrices

III.2.2.1 La solution d'hydroxyde de sodium NaOH

Notre solution a été préparée 24h avant la formulation du mélange, car la solubilité de la soude caustique est une réaction exothermique ; pour cela on a été obligé de la laisser refroidir pour dégager toute la chaleur formée ; on a pris toutes les précautions pendant la préparation de la solution ; La soude caustique utilisée dans notre solution est caractérisée par : une pureté de 99% et une masse volumique de 1.32g/cm^3

La solution a été préparée dans le laboratoire n°1 qui est dirigé par le professeur monsieur BENTOUHAMI à l'université Abdelhamid ibn Badis ; La molarité de la solution résultante était de 8 moles dans laquelle 1 litre d'eau distillée a été mélangé avec 320 grammes de soude caustique dans un bécher où il a été placé sous agitation jusqu'à ce que le mélange est devenu transparent, puis on a introduit la solution dans une fiole pour ajuster le trait de jauge à l'aide d'une pissette, et enfin, on a laissé refroidir pendant 24h

III.2.2.2 La Solution silicaté :

La solution silicate stimule l'activation de géopolymérisation ; elle est appelée silicaté car elle se compose d'une solution de silicate de sodium ou de potassium (NaSiO_3 , K_2SiO_3) bien homogénéisée ; La solution utilisée dans nos mélanges revient à l'usine ADWAN qui se situe dans la Zone industrielle de Fornaka.

III.2.3 Sable normalisé

La préparation de sable normalisé dans un mélange de mortier ou de béton a un rôle très importants ; dans notre étude, on a préparé le sable normalisé à partir de sable des dunes venus de l'usine "ADWAN". On a pris donc de chaque intervalle de diamètre une quantité bien précise selon la norme NF EN 12620+A1 pour avoir un indice d'homogénéisation appréciable de 2.43, qui représente l'appartenance à la courbe obtenue, dans le fuseau des normes qu'est indiqué ci-dessous. (figure III-3)

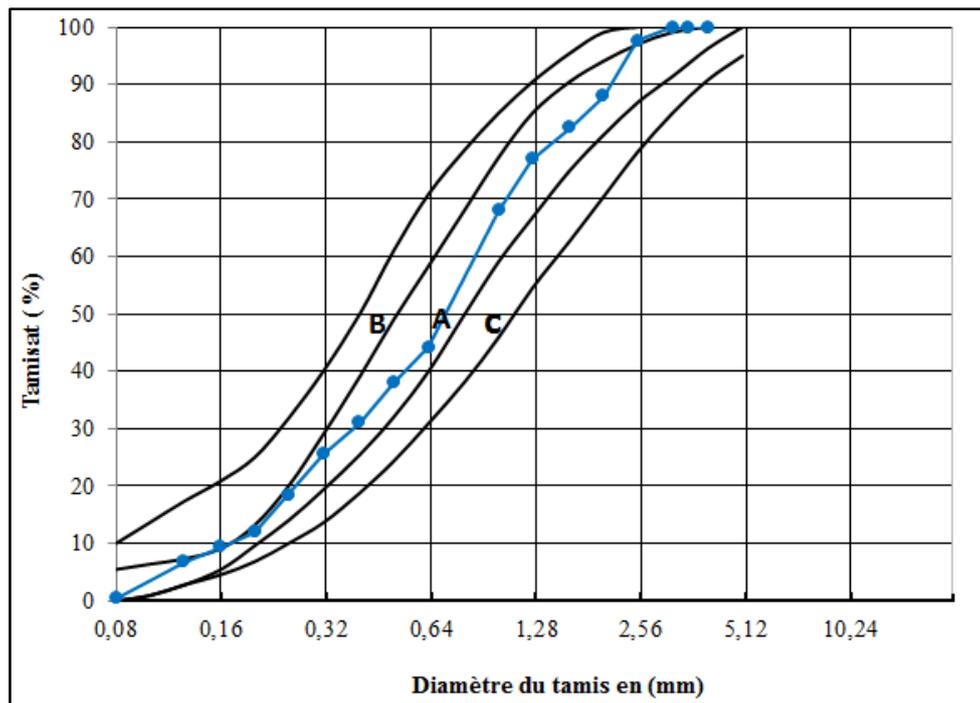


Figure III- 3: Courbe granulométrique du sable normalisé

III.3 Préparations des mortiers géopolymères

Le mortier est un mélange de liant de sable normalisé et d'un liquide ; le mortier géopolymère est basé sur l'utilisation d'un précurseur qui est la source d'alumine et de silicate comme un liant ; dans notre étude, on a utilisé le metakaolin et la pouzzolane naturelle avec un rapport bien défini de la quantité de solution silicaté par la solution basique.

Dans notre étude on a préparé différents mélanges a fin d'étudier l'influence de 2 paramètres sur les propriétés du mortier (L/B, le pourcentage de liant) ; Donc on a fixé la concentration de la solution NaOH à 8 moles, le rapport de la solution silicate 2,39 et le rapport SS/SSN 2.5 D'autre part on a changé le rapport L/B qui représenté la quantité du liquide par rapport a la quantité des matières premières sèches (MK, PZ) ; Le rapport varie de 1 jusqu'a 1, 2 ; et pour étudier l'influence des MP sèches, d'où on a utilisé des proportions différents de chaque mélange qui varie entre 100% de MK jusqu'a 50% de la quantité totale des matières sèches, et de la pouzzolane naturelle de 0% jusqu'a 50%

Les quantités utilisées sont mesurées en gramme pour chaque mélange et sont représentés dans le tableau Suivant (calculé conformément aux précisions selon la Norme EN 196-1.)

Chapitre 3 : Synthèse et caractérisations des géopolymères

Tableau III- 1:La composition massique de différents mélanges de mortier élaboré

Insigne du mortier	Mélanges précurseurs en %	Rapport solide/liquide	Rapport SS/SSN	Proportion en masse (g)				
				MK	PZ	Sable norm alisé	Solution activatrice	
							SN	SS
MG1	100%MK/0PZ	L/B=1.2	SS/SN=2.5	450	0	1350	154.3	385.7
MG2	75%MK/25%PZ			337.5	112.5	1350	154.3	385.7
MG3	50%MK/50%PZ			225	225	1350	154.3	385.7
MG4	100%MK/0PZ	L/B=1.1		450	0	1350	141.4	353.5
MG5	75%MK/25%PZ			337.5	112.5	1350	141.4	353.5
MG6	50%MK/50%PZ			225	225	1350	141.4	353.5
MG7	75%MK/25%PZ	L/B=1		337.5	112.5	1350	128.6	321.4
MG8	50%MK/50%PZ			225	225	1350	128.6	321.4

III.3.1 Mode d'emploi

On a préparé nos mélanges dans le laboratoire des travaux publics dans l'université de science et de technologie à Mostaganem on a utilisé un malaxeur à deux vitesses rapide et lente, une balance précise au gramme, et des moules à mortier

Premièrement , on a mis le mélange des deux Solutions silicaté et basique, préalablement pesé et bien homogénéisé dans un bécher ; puis verser la quantité de matière première dans la cuve du malaxeur ; Juste après, on a mis le malaxeur en marche à vitesse lente pendant 30 secondes, puis on a introduit régulièrement le sable normalisé ; la suite des opérations de malaxage sont récapitulées dans le tableau ci-dessous :

Tableau III- 2:Les étapes de malaxage

Opération	Introduction de liquide	Introduction de la matière sèche	Démarrage	Introduction du sable	Changement de la vitesse	Raclage de la cuve	redémarrage
Durée			30S		30S	75S	60S
Etat de malaxeur	Arrêt		Vitesse lente		Vitesse rapide	arrêt	Vitesse rapide

Le mortier prêt est versé en première couche jusqu'à la moitié dans des moules prismatique de dimensions $16 \times 4 \times 4 \text{ cm}^3$, puis on applique une vibration manuelle de 60 coups pour

Chapitre 3 : Synthèse et caractérisations des géopolymères

dégager le maximum de bulles d'air, ensuite on ajoute la deuxième couche jusqu'à remplir les moules en appliquant une autre vibration manuelle de 60 coups pour assurer le compactage des deux couches. (figure III-4)



Figure III- 4:Les moules prismatiques lors de remplissage de la pate géopolymère

III.3.2 Mode de durcissement

Dans notre étude, on a suivi le mode de durcissement naturel dans le laboratoire à température ambiante d'environ 25°C ; les éprouvettes ont été étudié selon trois durée de durcissement naturel 3 ,7 et 28 jours afin d'étudier l'évolution de la réaction de la géopolymérisation ainsi que la résistance qui résulte.

Le résultat obtenu après le durcissement est montre dans la figure III-5

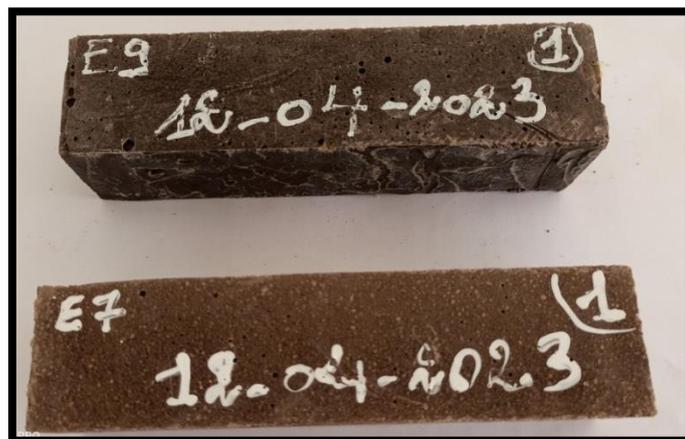


Figure III- 5:Exemple sur les éprouvettes réalisées

III.4 Les essais physiques

III.4.1 Essais de maniabilité

La maniabilité est un test effectué sur un mortier à l'état frais ; ce test vise en évaluant le temps d'écoulement dans un couloir vibrant à déterminer l'écoulement des mortiers ; Une fois le malaxage terminé, on verse dans le moule quatre couches à peu près égales de mortier frais ; Il est recommandé de piquer chaque couche à l'aide d'une tige métallique prévue à cet effet, pour la compacter (six fois par couche) ; Après un remplissage complet, on utilise une règle pour niveler la surface libre ; Le vibreur et le chronomètre doivent être mis en marche en même temps que l'on retire la cloison amovible, afin de mesurer le temps d'écoulement ; cet essai se fait avec un dispositif qui s'appelle le maniabilimètre conformément à la norme NF P18-452. [11,58]

Dans nos tests, nous avons effectué la maniabilité de différents mélanges, et les résultats sont présentés ci-dessous :

Tableau III- 3:Résultat de maniabilité

Les rapports	La proportion de MP sèche	Le temps d'écoulement (second
L/S=1,2 ; ss/ssn=2,5	100%MK/0%PZ	4.2
	75MK/25%PZ	1.49
	50%MK/50%PZ	0.8
L/S=1,1 ; ss/ssn=2,5	100%MK/0%PZ	8.5
	75MK/25%PZ	4.79
	50%MK/50%PZ	1.75

III.5 Les essais mécaniques

La résistance mécanique est une propriété indispensable pour un matériau de construction structurel ; D'après plusieurs recherches, J. Davidovits prouve que les géopolymères atteignent généralement environ 70% de leur résistance final, dans les quatre premières heures après le durcissement ; tandis que le ciment Portland atteint cette résistance au moins après 28 jours ; Cela suggère que ces liants peuvent économiser du temps, de l'énergie et de l'eau et se traduire par des pratiques de construction plus rentables.[11]

Chapitre 3 : Synthèse et caractérisations des géopolymères

III.5.1 Résistance à la traction par flexion

L'essai à traction par flexion est un test qui mesure la résistance à la flexion d'un matériau en appliquant une force de traction à une extrémité du matériau et en mesurant la qualité de flexion qui se produit ; La mesure de la résistance en flexion par traction des mortiers a été réalisée à l'aide d'une presse hydraulique (Figure III- 6) conformément à la norme NF EN 196-1 ; la résistance à la traction par flexion se fait sur des éprouvettes parallélépipédiques de dimension $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ contenant les différents mélanges de mortier qui ont été coulées selon la norme EN196-1 ; et qu'ils ont été démoulées après deux jours et laissées à l'air libre ; Ces éprouvettes ont subi des essais mécaniques à 3, 7 et 28 jours de durcissement . [59] [3]

Cet essai a été réalisé dans l'université de Mostaganem



Figure III- 6:Essai de traction par flexion

Chapitre 3 : Synthèse et caractérisations des géopolymères

III.5.2 Résistance à la compression

Selon la norme EN-196-1 La résistance à la compression est une mesure de la charge axiale appliquée à la surface d'une éprouvette du mortier, elle est exprimée en MPa.

La mesure de la résistance en compression des mortiers a été réalisée à l'aide d'une presse hydraulique (Figure III- 7) conformément à la norme NF EN 196-1 ; la résistance à la rupture en compression se fait par un essai de compression uni-axiale sur la première et la deuxième pièce obtenue par l'essai de la flexion [11, 3, 59,60]

Les essais d'écrasement ont été réalisés à l'université de Mostaganem, les résultats trouvés sont indiqués dans le tableau A-1



Figure III- 7:Essai de la résistance a la compression

III.6 Les Analyses chimiques

III.6.1 La diffraction des rayons x

La diffraction des rayons X est une technique puissante pour résoudre de nombreux problèmes industriels et technologiques, dès lors que les matériaux considérés sont cristallins ; elle peut être en effet utilisée pour le suivi de production dans une usine dans les cimenteries, les fabriques de céramique, aussi dans l'industrie pharmaceutique ; Cela sert notamment à vérifier que l'on a bien obtenu le produit sous la forme cristallographique désirée ou qu'on n'a pas fabriqué une autre molécule de même formule, mais de forme différente

Par ailleurs, la DRX est basé sur la diffraction des rayons X par un cristal ; Lorsque les rayons X frappent un cristal, ils sont diffractés, ce qui signifie qu'ils sont réfléchis dans différentes directions ; Cette diffraction est causée par l'interaction des rayons X avec les atomes du cristal ; En collectant les rayons X diffractés, on peut déterminer la structure cristalline de l'échantillon.

- Le principe de DRX

Cette technique est basée sur les interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde ; L'interaction rayons X – matière peut s'expliquer par les équations de Maxwell décrivant le couplage entre les champs électrique et magnétique de l'onde incidente et les charges des électrons et du noyau d'un atome ; L'utilisation des rayons X pour l'étude de la matière présente plusieurs avantages, notamment, leurs longueurs d'onde qui sont du même ordre de grandeur que les distances interatomiques ; Lorsque les rayons X atteignent les plans réticulaires des réseaux cristallins, soit ils entrent en contact avec les nuages électroniques des atomes constituant ce plan, soit ils ne rencontrent pas d'obstacle et peuvent continuer jusqu'au plan suivant ; Ces plans sont séparés par des distances caractéristiques qui dépendent de la nature du matériau analysé (distances réticulaires

Chapitre 4 : Résultats et discussions

IV.1 Caractérisations des matières premières

IV.1.1 Analyse minéralogiques :

IV.1.1.1 L'analyse de diffraction des rayons X

- **Le kaolin**

La technique DRX a nous permet d'étudier les phases cristallines présentes dans le kaolin utilisé dans notre projet, le spectre obtenu est illustré dans la figure ci-dessous (figure IV-1), le kaolin contient les minéraux de quartz, kaolinite, muscovite, calcite, hématite et cinnabarite, d'où on a remarqué que notre kaolin se constitue exclusivement du quartz, qui a marqué plusieurs pics nettement celui le plus intense (27°), ainsi qu'il comporte deux autres phases importantes, la kaolinite $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$, et la muscovite $[KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2]$, ces dernières sont les phyllosilicates, qui après leur déshydroxylation, apportent au matériau le désordre cristallin et l'amorphisation, ce qui lui favorise l'activité pouzzolanique [3], par conséquent cette analyse nous a prouvé que le kaolin est une bonne source d'aluminosilicate, avec un degré d'amorphisation à l'état naturel important qui est de l'ordre de 85%, en revanche le kaolin de tamazert présente un bon choix de matériau qui peut être utilisé pour l'élaboration d'un ciment géopolymère.

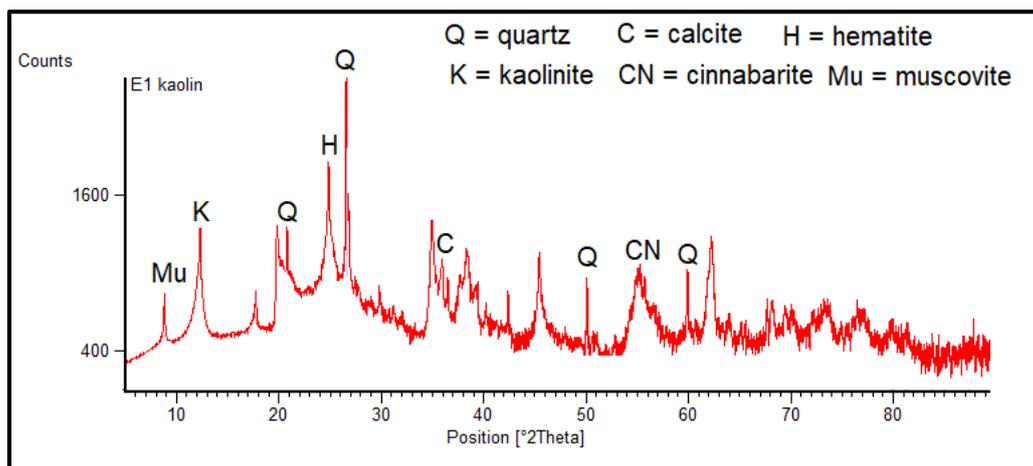


Figure IV- 1: Spectre DRX du kaolin

- **Le métakaolin**

Le spectre d'analyse minéralogique par diffraction des rayons x du métakaolin est illustré dans la figure IV-2, on a observé qu'il a eu un changement de phases après l'avoir calciné à température de 600C° ,ou il ya l'existence des phases minéralogiques : kaolinite ,quartz ,hématite ,illite .il est également observé que la présence de kaolinite a marqué plus de pics que dans le kaolin avec une intensité plus élevée, ce qui justifie ca transformation partielle en métakaolin ,d'autre part la forte présence du quartz même après la calcination s'exprime par la difficulté de décomposition du quartz a cette température, en fin malgré la calcination insuffisante du métakaolin, mais il a atteint un taux d'amorphisation de 92%, ce qui nous va aider à réaliser un géopolymère à petit cout et minimiser l'impact environnemental

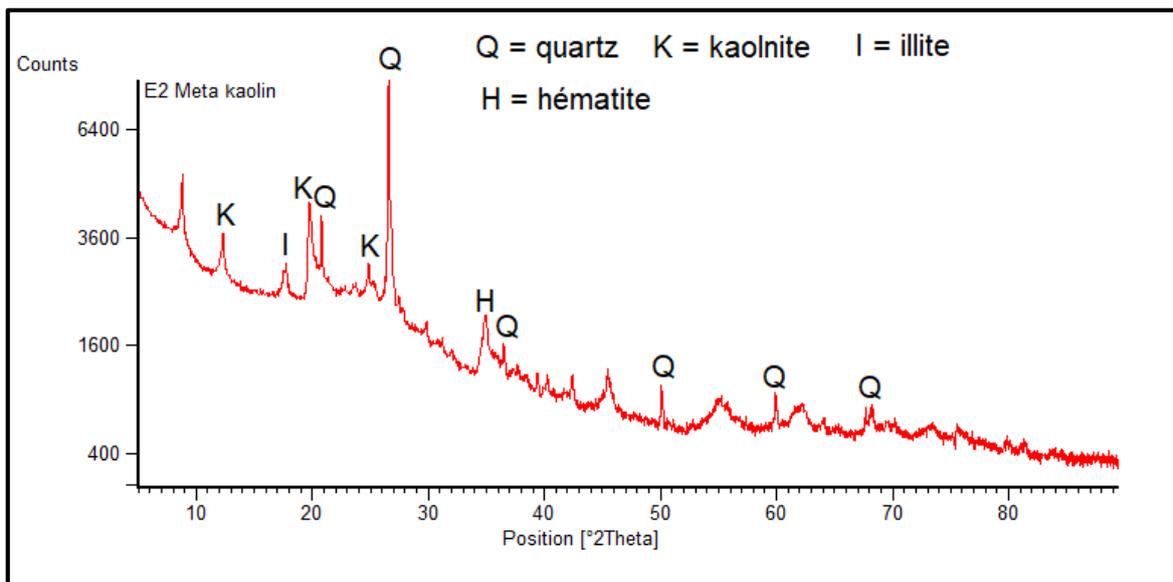


Figure IV- 2: Spectre DRX du métakaolin

- **La pouzzolane naturelle**

L'analyse minéralogique par diffraction des rayons x de la pouzzolane naturelle est présentée dans la figure ci-dessous (Figure IV-3), la lecture du spectre a montré l'existence de trois phases minéralogiques, ou le pic le plus intense est celui de dioxyde de silicium (SiO_2) (28°), ce qui favorise l'utilisation de la pouzzolane comme une source riche en silice, en outre sa forte teneur en oxyde ferrique qui est illustrée dans le spectre par plusieurs pics, notamment celui le plus intense (36°), il est aussi observée la présence de quelques traces de carbonate de calcium (CaCO_3), l'apport supplémentaire en oxyde ferrique rends l'utilisation de la pouzzolane comme un précurseur très délicate, mais nous pensons pour formuler un mélange binaire avec une proportion variantes afin de trouver la formulation qui donnera un résultat optimal.

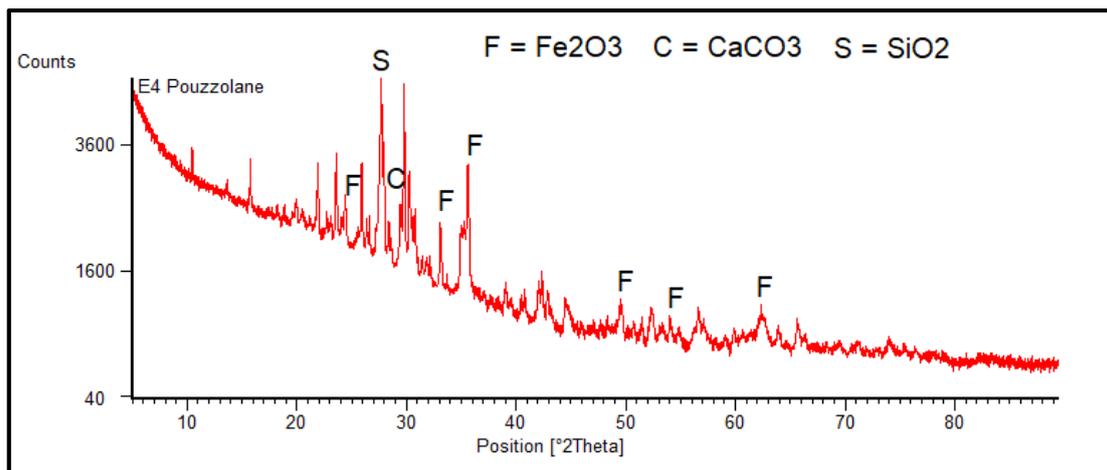


Figure IV- 3: Spectre DRX de la pouzzolane naturelle

IV.2 Propriétés des géopolymères à l'état frais

IV.2.1 Ouvrabilité

IV.2.1.1 Essais de maniabilité

Un mortier géopolymère est dit maniable, s'il est facilement transportable, placé, compacté et fini sans aucune ségrégation, la maniabilité est une mesure du mortier fraîchement mélangé qui désigne l'ouvrabilité de mélange. [3]

L'ouvrabilité des mortiers a base de ciment portland est contrôlée généralement par le rapport E/C .tandis que les mortiers géopolymères est contrôlés par le rapport L/B qui représente la quantité de liquide utilisé par la quantité des précurseurs, ce rapport joue un rôle dominant dans le contrôle de l'ouvrabilité de mortier, néanmoins les proportions des matières premières ainsi sa finesse de mouture. [11]

Nos tests de maniabilité ont été effectués sur des mortiers ayant une consistance normalisé en changeant la proportion des Matières premières et le rapport L/B afin d'étudier sa variance d'ou les résultats obtenus sont présentés dans le tableau A-1

IV.2.1.1.1 L'influence de la proportion des matières premières :

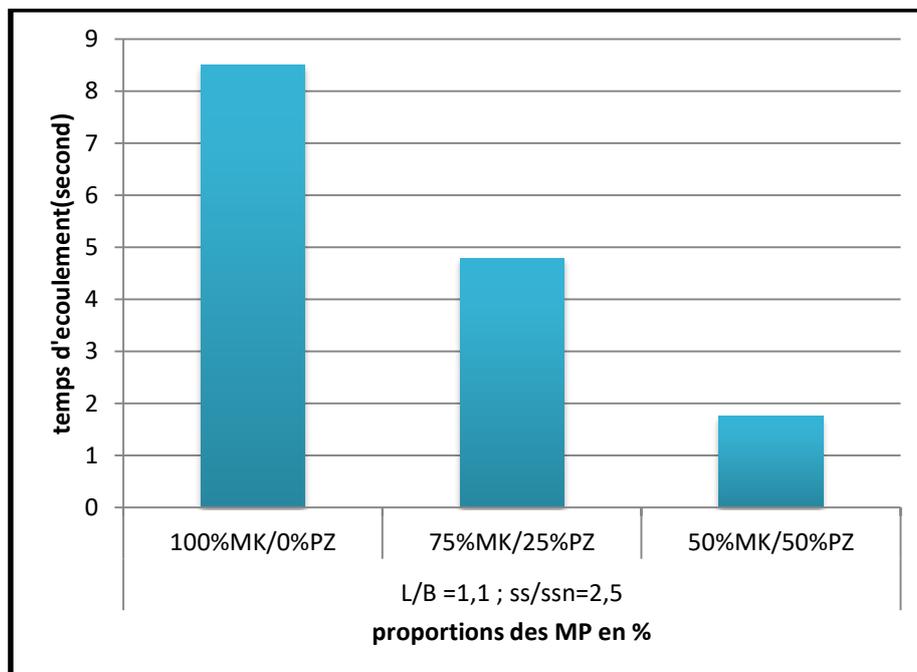


Figure IV- 4:Le temps d'écoulement en fonction de la proportion MP pour le rapport L/B=1.1

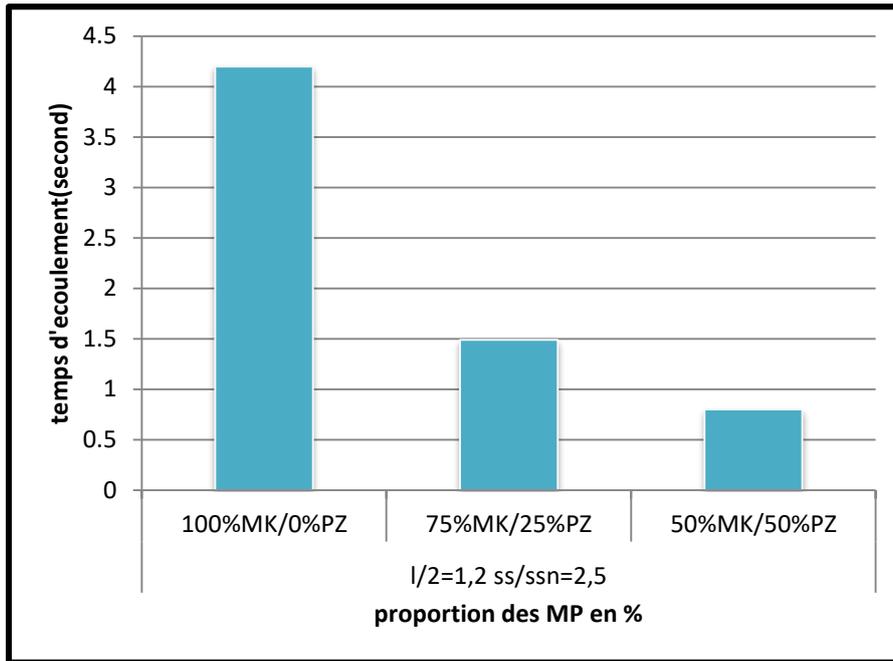


Figure IV- 5:Le temps d'écoulement en fonction de la proportion en MP pour le rapport L/B=1.2

La Figure IV-4 montre la variation de la maniabilité en fonction de la proportion de MK et PZ. D'où on a fixé le rapport L/B = 1.1, le mélange 100%MK/0%PZ a donné un temps d'écoulement maximal en outre on a remarqué que le mélange binaire de 75%MK/25%PZ a marqué une diminution de 44% d'autre part le 2^{ème} mélange binaire 50%MK/50%PZ a marqué une diminution de 79% par rapport au témoin (100MK/0PZ). l'ouvrabilité a diminué considérablement avec l'inclusion de la PZ, ce qui signifie que l'incorporation de la pouzzolane naturelle dans le mélange change remarquablement l'écoulement de la pate géopolymère, Cette diminution est due a la forte demande de MK en liquide grâce a sa surface spécifique élevé et dispersée et sa teneur importante en silice 52%[11][18] , par contre la pouzzolane y compris seulement 42%[61], on note que la silice augmente la viscosité et réduit l'écoulement du mortier grâce a sa structure flocculante qui retient un volume important de liquide ou encore la présence importante de très fins particules ayant des interactions colloïdales, de fait que la finesse des particules des metakaolin remplissent en partie les interstices entre eux et lubrifient ainsi ces dernières lors de l'écoulement .[61] Ce qui a été confirmé dans les 2^{ème} tests qui sont représentés dans Figure IV-5, d'où elle montre la variation de temps de l'écoulement de 3 différents mélanges en fonction de la proportion de la matière première, en prenant le rapport L/B = 1.2 , ce qui a donné une valeur maximal de temps d'écoulement pour le mélange 100%MK/0%PZ , pas ailleurs la mélange binaire de 75%MK/25%PZ a présenté une diminution de 65%, ainsi qu'on a observé une diminution de 80% pour le 2^{ème} mélange binaire de 50%MK/50PZ . Par rapport au témoin (100MK/0PZ).

IV.2.1.1.2 Influence du rapport liquide /solide (L/B)

Permis les majeurs problèmes dans la formulation de la pate géopolymère c'est de trouver une normalisation qui peut satisfaire toutes les performances mécaniques et physiques, l'un des paramètres très important pour en contrôler c'est le rapport L/B, qui représente la quantité de la solution activatrice par rapport la quantité des précurseurs utilisés, ce dernier joue un rôle prépondérant pour réussir la réaction géopolymère de but de cheminer la réaction vers l'équilibre chimique.

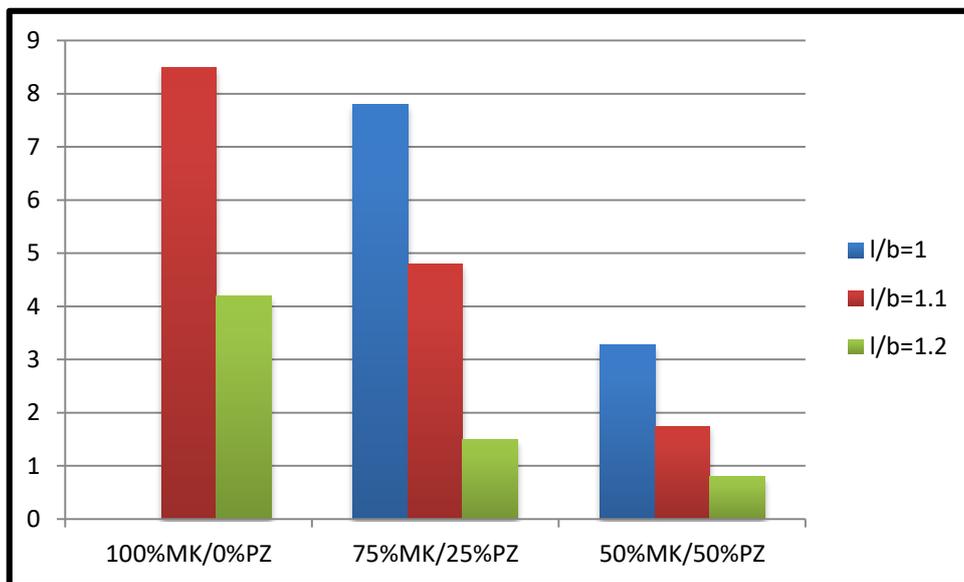


Figure IV- 6:Le temps d'écoulement en fonction de la matière première pour chaque rapport

A fin d'étudier l'influence du rapport L/B sur le temps d'écoulement du mortier géopolymère, On a réalisé un test de maniabilité pour chaque rapport ($l/b = 1.1$; $l/b=1.2$), en variant les proportions des matières premières de 100% MK jusqu'à 50% ainsi de 0% PZ jusqu'à 50%. Ce qui est représenté par Figure IV- 6, on a observé globalement que le temps d'écoulement a marqué une chute considérable environ de plus de 50% pour les 3 proportions lors de la diminution du rapport l/b , cette différence s'explique par l'augmentation de la quantité de liquide avec un pourcentage de 16% ; qui a crée un déséquilibre entre la quantité de liquide et de solide, par conséquent ca a favorisé une dissolution plus rapide de l'aluminosilicate dans un milieu alcalin[63]

IV.3 Propriétés des géopolymères à l'état durci

IV.3.1 Les essais mécaniques

IV.3.1.1 Résistance à la compression

La résistance à la compression est une propriété indispensable pour un matériau de construction structurel. Le géopolymère peut généralement atteindre environ 70 % de sa résistance finale dans les 3 premiers jours de durcissement naturel (température ambiante), alors que le ciment Portland peut atteindre sa résistance finale au moins après 28 jours [16]. Cela suggère que les liants géopolymères ont le potentiel d'économiser du temps en conduisant à une pratique de construction plus rapide.

IV.3.1.1.1 Influence de la teneur en PZ

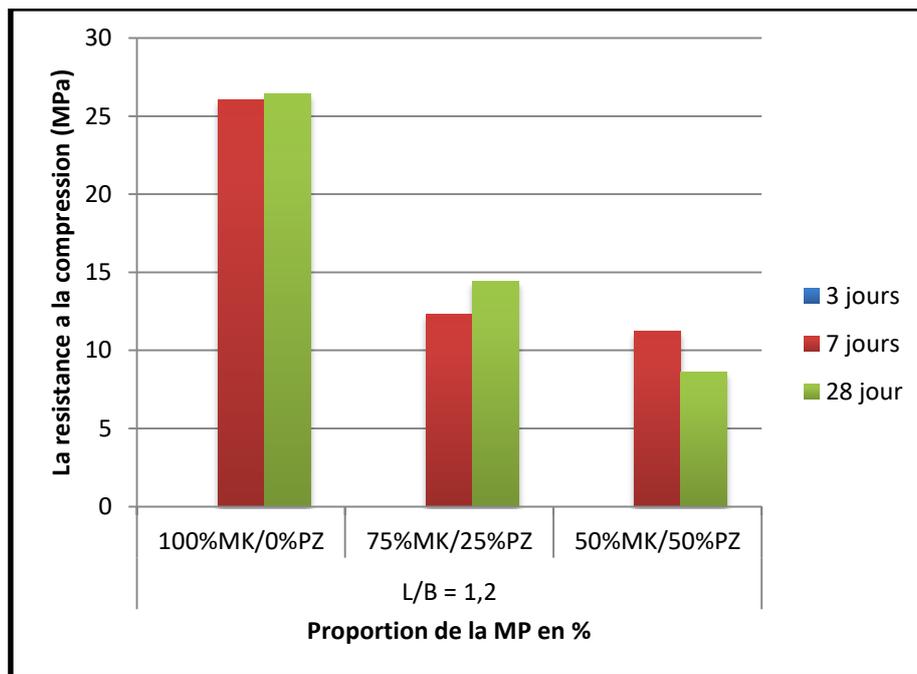


Figure IV- 7: La résistance à la compression en fonction de MP pour 3 durées avec le rapport L/B =1.2

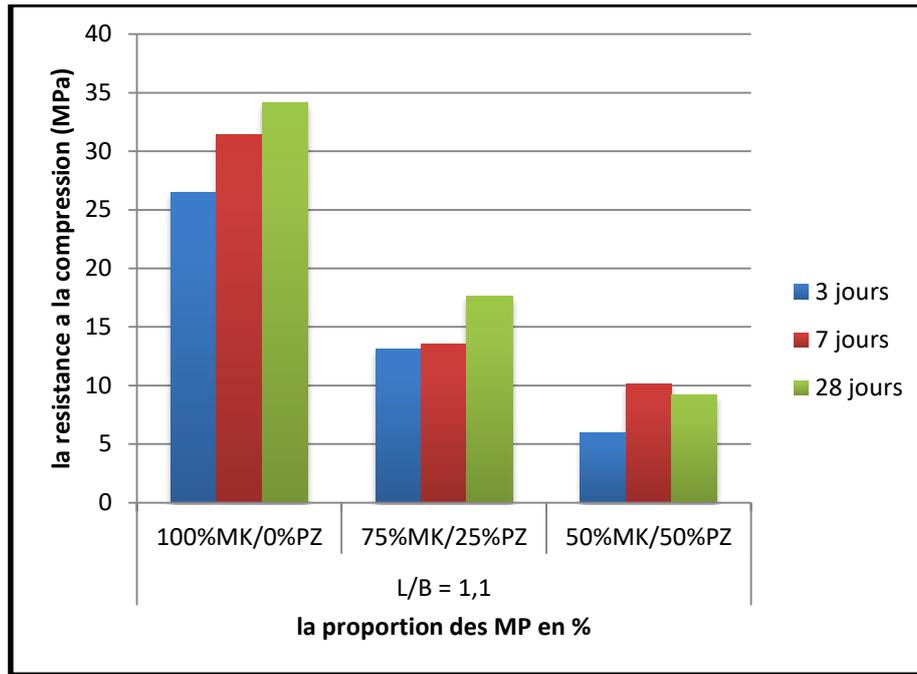


Figure IV- 8: La résistance à la compression en fonction de la MP pour 3 durées avec le rapport L/B=1.1

Les tracés graphiques représentent l'effet principal de la teneur en PZ sur la résistance à la compression de notre mortier géopolymère pour 3 différents intervalles de temps (3, 7 et 28 jours) de durcissement naturel à température ambiante. Figure IV- 7 montre la variation de la résistance à la compression en fonction de la teneur de la PZ et le temps de durcissement, en fixant le rapport SS/SN à 2.5 pour tous les mélanges, ainsi le rapport L/B à 1.2 pour les premiers mélanges.

La valeur de la résistance de mélange témoin (100MK/0%PZ) a atteint 26 MPA à 7 jours, en revanche le premier mélange binaire (75MK%/25%PZ) a marqué une baisse de 52%, ainsi quand on a substitué 50% de la masse de MK par la PZ cela a donné une diminution de 57 % par rapport à la valeur de la résistance du mélange témoin (100MK/0%PZ). En outre le mélange témoin (100%MK/0%PZ) a montré une incrémentation de 1% après 28 jours de la valeur de sa résistance par rapport à celle du 7^{ème} jours, par contre le mélange binaire 75%MK/25%PZ a incrémenté par 17% par rapport à sa résistance à 7 jours, par ailleurs le 2^{ème} mélange binaire 50%MK/50%PZ a chuté par 23% de sa résistance à 7 jours, il a également été constaté que la même évolution pour les autres mélanges avec le rapport L/B =1.1 (Figure IV-8), ce qui a renforcé l'étude de cheminement de la géopolymérisation.

Chapitre 4 : Résultats et discussions

Probablement cette descente est s'exprimé par la teneur en fer contenue dans la PZ qu'on a utilisée qu'est d'environ 8%[62],cette proportion a gêné la cinétique de la polycondensation lors la substitution de 25% de la masse de MK par la PZ, car la réaction de l'oxyde de fer dans un milieu alcalin peut avoir des effets négatifs si elle n'est pas contrôlée correctement, d'une part si la quantité d'oxyde de fer dépasse le point optimal cela peut entrainer un ralentissement réactionnel, c'est pour cela les mélanges qui contiennent 25% de PZ atteignent leur résistances maximales après 28 jours contrairement au témoin en seulement 7 jours.

D'autre part si la quantité de fer mis en jeu est excessive comme il est le cas dans notre 2eme mélange binaire 50%MK/50%PZ, affecte la stabilité de la structure de la chaîne géopolymère, d'après plusieurs sources possiblement que cette instabilité revient à la formation des ferro-sialate [64]qui entraînent des coupures de chaîne dans les ponts aluminosilicates qui forme des fissures structurales, cela résulte une dégradation de la résistance à la compression de la matrice cimentaire.[64][65]

IV.3.1.1.2 L'Influence du rapport l/b :

Un rapport solide/liquide incorrecte peut affecter la résistance finale d'une pâte géopolymère, il est donc important de le contrôler pour garantir le bon équilibre entre les différents matériaux réactifs, pour cela on s'intéresse dans notre élaboration de chercher la meilleure formulation qui donne un mortier géopolymère de qualité optimal.

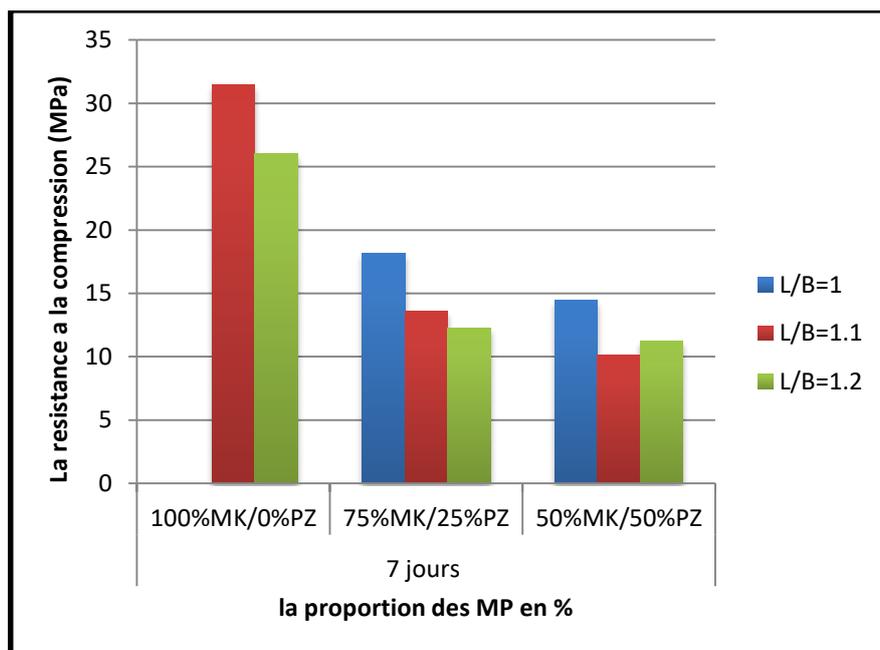


Figure IV- 9:La résistance à la compression en fonction de la MP pour 3 différents rapports de L/B à 7 jours

Chapitre 4 : Résultats et discussions

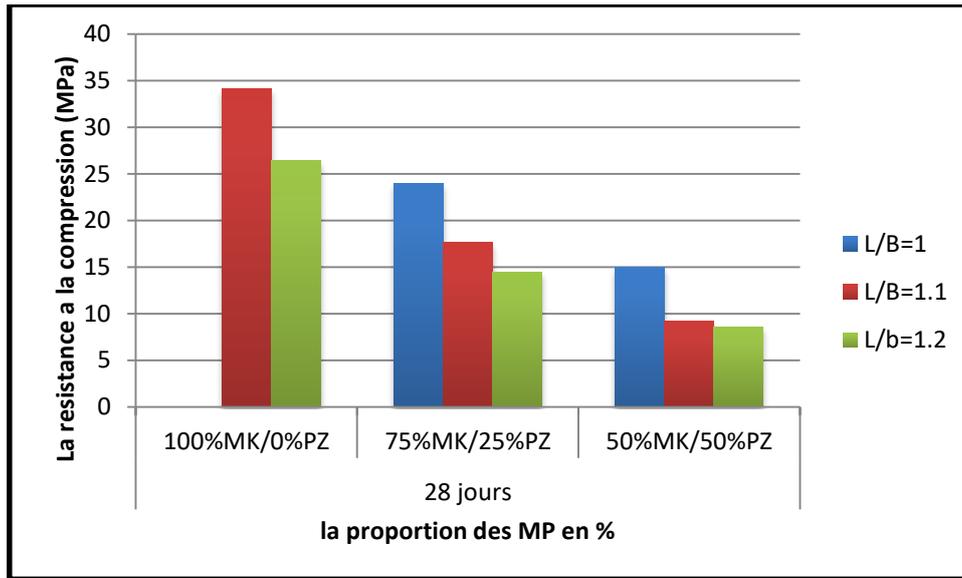


Figure IV- 10:La résistance a la compression en fonction de MP pour 3 différents rapports de L/B pour 28 jours

Les histogrammes (Figure IV- 9 et Figure IV-10) présentent l'impact de rapport liquide/solide sur la résistance de mortier géopolymère pour différents mélanges a 3,7 et 28 jours en fixant le rapport SS/SN a 2.5, on a globalement observé que plus le rapport augmente la résistance final diminue de la même façon pour les 3 proportions (0% , 25% et 50% de la quantité de PZ) ; ce qui signifie que une augmentation non contrôlé de rapport L/B alimente une quantité plus élevé de solution alcaline par rapport a la quantité des matières première sèches cette dernière provoque une augmentation d'eau et la teneur en cations Na^+ dans le système. Des études antérieures montre que les sites tétraédrique nécessite une certain concentration bien précise en ions Na^+ pour composer la charge négative résultantes de ces derniers, en revanche si le system comporte une surcharge provoque un déséquilibre, d'après la recherche de Ruiz sur le rapport solution alcaline/liant a montre que cette surcharge peut entrainer une porosité accrue de matériau, qui peut s'ensuivre par des fissures structurels cette dernière résulte une diminution de la résistance de mortier durcis.

Conclusion générale

L'étude des paramètres qui influent sur le ciment géopolymère est certainement très utile pour satisfaire la meilleure formulation. Dans cette mémoire nous avons présenté l'influence de deux paramètres qui sont : la proportion de pouzzolane naturelle pour former un mélange binaire avec le métakolin, ainsi le rapport liquide/solide et sur deux propriétés très importantes du mortier : la première à l'état frais qui est l'ouvrabilité du mélange, et la deuxième à l'état durci : la résistance à la compression ,

Les résultats expérimentaux indiquent que :

1. Le kaolin algérien de gisement Djebel Tamazert, est un bon choix de matériau riche en silice et en alumine ,d'après les phases montrés par l'analyse DRX , il est amorphe a son état naturel avec un degré de 85% ,en revanche il présente une matière très abondante en Algérie et répondue pour l'élaboration d'un ciment géopolymère , mais d'après l'analyse DRX ,il a été partiellement calciné a une température de 600 C° ,ce qui lui a donné un taux d'amorphisation de 92% ,tandis qu'on a voulu effectuer une calcination avec une température moindre a fin de trouver une bonne formulation à faible cout ,d'où après avoir analyser les résultats des tests de maniabilité, le mélange 100%MK avait une consistance très ferme et difficile à manipuler ,alors on peut pas satisfaire une pate géopolymère maniable et facilement transportable avec seulement ce précurseur à cause de sa finesse très élevés ,d'autre part à l'état durci, il s'est rapproché a sa résistance a la compression maximale a seulement 7 jours ,et malgré l'insuffisance de traitement thermique qui a été prouvé par l'existence des pics kaolinite dans le spectre DRX de métakolin ,la pâte 100%MK a pu atteindre une valeur de 34 MPA, d'un point de vue technique nous pensons que ce n'était pas satisfaisant pour un ciment de construction mais ça peut être utiliser pour un revêtement ,on trouve qu'il peut atteindre une meilleure résistance à la compression en augmentant la température de calcination plus que 600 C° .
2. La pouzzolane naturelle de Beni-saf est une matière très abondante et riche en silice et en alumine ,ainsi quelle comporte une teneur importante de fer ,d'après l'analyse DRX le fer est le composant le plus dominant après l'alumine et la silice ,alors que probablement son utilisation comme précurseur pour élaborer un ciment ça va donner des résultats médiocres à cause de sa teneur élevée en fer ,ce qui a été validé dans les résultats des tests de maniabilité ,la pouzzolane augmente l'ouvrabilité du mélange significativement ,en

Conclusion générale

outre les valeurs de résistance à la compression des mortiers contenant la pouzzolane montraient un résultat impuissant, on trouve qu'elle peut être formulée un mortier binaire en substituant avec une proportion très étudiée et contrôlée, d'après nos résultats sur les tests de maniabilité et la résistance à la compression, on estime que la proportion de pouzzolane doit être strictement inférieure à 25% .

3. le rapport liquide/solide a un rôle très important lié avec l'activité des matières premières sèches et leur affinités avec le liquide, comme est le cas du kaolin contrairement à la pouzzolane, d'après l'étude faite sur l'influence du rapport L/B, on a pas pu avoir des valeurs précises, car il s'agit de la composition minéralogique des précurseurs utilisés pour arriver à une consistance utile en gardant l'équilibre chimique entre les composants .

Perspective :

En fin, notre recherche avait pour but de trouver une meilleure formulation qui peut satisfaire une bonne ouvrabilité et une meilleure résistance à court terme, on voit qu'on a pas arrivé à un résultat optimal parce que ça nécessite des analyses chimiques approfondies pour comprendre le mécanisme réactionnel, qui va permettre de choisir les bons précurseurs avec la bonne normalisation, on suppose que pour arriver à une formulation de qualité, il faut substituer une certaine quantité de métakolin par la pouzzolane mais cette proportion doit être strictement inférieure à 25%, ainsi de faire plusieurs analyses chimiques sur la pâte tels que : MEB, BET, Fluorescence X pour mieux comprendre le mécanisme réactionnel .

Références bibliographique

- [1] AFP, « le béton ciment troisième pays des émissions de gaz à effet de serre », GEO, 19 octobre 2021
- [2] A. Bourlon, « physicochimie et rhéologie de géopolymère frais pour la cimentation des puits pétroliers », thèse de doctorat, université pierre et marie curie, France, 2011.
- [3] B. mehsas, « Étude des propriétés des matériaux géopolymères étuvés », thèse de doctorat, Université Mohamed Boudiaf, M'sila, Algérie, 2022.
- [4] J. Davidovits, geopolymer chemistry and application, 3^e édition, institut geopolymer, saint Quentin, France, p632, 2011
- [5] J. Davidovits, « market trends and potential breakthroughs », 30 years of successes and failures in geopolymer application, 28-29 octobre 2002, Melbourne, Australia.
- [6] A. Cherki elidrissi, « géopolymérisation et activation alcaline des coulis d'injection : structuration, micromécanique et résistance aux sollicitations physico-chimique », Thèse de doctorat, université de Nantes, France, 2016.
- [7] G. Mucsi, M. Ambrus, « raw materials for geopolymerisation », International Multidisciplinary Scientific Conference, 20-21 April 2017, Hungary
- [8] H. Xu, J.S.J Van Deventer, « The Geopolymerisation of Alumino Silicate Minerals ». International Journal of Mineral Processing, 59, 247-266, 2000
- [9] K. Bouguermouh, « Elaboration et caractérisation de géopolymères à base de rejets siliceux issus du traitement du kaolin de TAMAZERT (Algérie) ». Thèse de Doctorat, Université de Bejaia, Algérie, 2017
- [10] R. Pouhet, « Formulation and durability of metakaolin-based geopolymers », thèse de doctorat, Université Paul Sabatier - Toulouse III, France, 2015.
- [11] E. Bouha, « formulation et étude d'un géopolymère accumulateur d'énergie thermique dans le cadre de l'éco-construction des bâtiments », thèse doctorale, université de Nouakchott, Paris, France, 2023.
- [12] B. Mehsas, et al « Development of supplementary cementitious materials from Algerian kaolin: elaboration of metakaolin and assessment of pozzolanicity ». Innovative Infrastructure Solutions, pp 2-12, 2021.
- [13] H. chenouf, « les liants géopolymères : synthèse bibliographique, mémoire de master, université Mohamed boudiaf, M'sila, Algérie, 2022
- [14] G. F. Huseien, et al « Effect of metakaolin replaced granulated blast furnace slag on fresh and early strength properties of geopolymer mortar », Ain Shams Engineering Journal, vol. 9, no 4, p. 1557-1566, 2016.

Références bibliographiques

- [15] D.le CORNEC « Étude de la structure des laitiers vitrifiés de hauts-fourneaux et de leur réactivité à l'eau en milieu basique » thèse doctorat, université Campus des Cordeliers – Sorbonne, Paris, France, 2019
- [16] M. Behim. « Sous produits industriels et développement durable : réactivité, rôle et durabilité des laitiers d'El Hadjar dans les matériaux à matrice cimentaire ». Thèse de Doctorat, Université d'Annaba, Algérie, 2005
- [17] A. Bougara, et all « Efficiency of granulated blast furnace slag replacement of cement according to the equivalent binder concept ». *Cement and Concrete Composites*, 32 , pp226-231, 2010.
- [18] A. Hasnaouiet all, « Optimization approach of granulated blast furnace slag and metakaolin based geopolymer mortars », *Construction and Building Materials* vol 198 ,pp10-26,2019.
- [19] P. R. Lustosa1, M. S. Magalhães «influence of fly ash on the compressive strength and young's modulus of concrete » ,3rd International Conference on Bio-Based Building Materials , 26-28 juin 2019 , Belfast, UK (821)
- [20]A. Wardhono , « Comparison Study of Class F and Class C Fly Ashes as Cement Replacement Material on Strength Development of NonCement Mortar », *The 2nd Annual Applied Science and Engineering Conference*,2018, Indonésie
- [21] A.Fauzia,et all « Study of Fly Ash Characterization as a Cementitious Material » *Procedia Engineering* vol148, pp487 – 493,2016
- [22] N. Kaid, M. Cyr , H. Khelaf, « Characterization of an Algerian natural pozzolan for its use in eco-efficient cement » *International Journal of Civil Engineering*, Vol. 13, No. 4A, *Transaction A: Civil Engineering*, December 2015
- [23] Ş. Yetgin,A.Çavdar, « Study of Effects of Natural Pozzolan on Properties of Cement Mortars » *JOURNAL OF MATERIALS IN CIVIL ENGINEERING* ,Vol. 18, No. 6, December 1, 2006.
- [24] T.Ni Ni Ko, N.Aye, « Experimental Research on Natural Pozzolan as Cement Replacement », *American Scientific Research Journal for Engineering, Technology, and Sciences* ,Vol44, N°1, pp 290-301 2018
- [25] H.Peornomo , « PRELIMINARY STUDY OF THE UTILIZATION OF THE FLY ASH FROM COAL-FIRED POWER PLANT FOR IMMOBILIZATION OF RADIOACTIVE WASTE » *Indonesian Journal of Chemistry*, vol 11 ,pp258-266.2011
- [26] Y. Senhadji , et all,« Influence of natural pozzolan, silica fume and limestone fine on strength, acid resistance and microstructure of mortar », *Powder Technology*, vol 254, pp314–323,2014.

Références bibliographiques

- [27] A.Esparham et al, « Effect of Various Alkaline Activator Solutions on Compressive Strength of Fly Ash-Based Geopolymer Concrete », *Journal of Civil Engineering and Materials Application*, vol 4, pp115-123,2020
- [28] J. Davidovits, « Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials ». *Journal of Thermal Analysis*, vol 37, pp1633-1656, 1991
- [29] H.Y Zhang et al, « Development of metakaolin–fly ash based geopolymers for fire resistance applications », *Construction and Building Materials* , vol 55, pp38–45,2014.
- [30] D.hardjito and B.V.Rangan, « development and properties of low calcium fly ash-based geopolymer concrete, research report, faculty of engineering », *curtin university of technology*, Perth, Australie,2005.
- [31] F.aslami et Z.asid, « Properties of Ambient-Cured Normal and Heavyweight Geopolymer Concrete Exposed to High Temperatures », *materials*, vol.12, N°5, PP740 ,2019.
- [32] J.L.Provis et J.S.J.Van Deventer, « alkali activated matériaux : state of the art report » , vol.13, *springer.science and businesses media*,2013.
- [33] Z.bazant,P,et azbolt.J, « compression failure of quasi brittle matériau,non » *microplanemodel*.vol 118 N°3,pp540-556,1992.
- [34] Lyon,R.E et al,. « resistant aluminosilicate composites, fire and materials » ,21 N°2,pp67-73,1997
- [35] hosan,U.A. « résiduel mechanical proprieties of steel fibre reinforced geopolymer concrete (SDRGC) after exposure to elevated temperatures », *construction and building materials*.vol114 N°4,PP 15-28,2016
- [36]castel,A,and foster,S.J « bond strength between blended slag and classe F fly ash geopolymer concrete with steel reinforcement ». *cement and concrete research*, vol72, pp48-53.2015.
- [37] C.Vincent, «étude de la synthèse de composites liquide organique /géopolymère en vue du conditionnement de déchets nucléaires », the doctorale, université blaise pascal, France, 2016.
- [38] C.frederic, « caractérisation de l'effet des irradiations sur les géopolymere », these doctorale, université pierre et marie curie, paris, France, 2015
- [39] R.bligh and T.glasby « development of géopolymère precast change », rapport , université of Queensland, 2014.
- [40] sandrine gauffinet, le ciment , « voyage physico-chimique au cœur d'une pâte de ciment », octobre 2016, ICBDIJON-France.
- [41] M.Mastali, et al , « drying shrinkage in alkali-activated binders » *construction and building materials*, vol 190, pp533-550,2018.

Références bibliographiques

- [42] A.B.pascual. « Élaboration de nouveaux liants minéraux pour la formulation de bétons écologiques et durables ». Thèse doctorale, université de Sherbrooke. Canada. 2014.
- [43] J. W. Phair et all, « Mechanism of Polysialation in the Incorporation of Zirconia into Fly Ash-Based Geopolymers », *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 39, No. 8, 2000
- [44] J.Aupoil « etude des mécanismes de dissolution/polycondensation lors de la géopolymérisation :reactivité du métakaolin et influence de la solution d'activation » ,thèse de doctorat, université PSL, Paris, France,2019.
- [45]P.Duxson et all, « Geopolymer technology: the current state of the art », *J Mater Sci*, Vol 42,pp2917–2933,2006.
- [46] N.Essaidi, « Formulation de liant aluminosilicaté de type géopolymère à base de différentes argiles Tunisiennes », thèse de doctorat, université de limoges, Tunisie, 2013.
- [47]P.De Silva. « kinetics of geopolymerization :role of Al₂O₃ and SiO₂ » ,*cement and concrete research*, vol 37,pp 512-518,2007.
- [48]K.Sagoe-crentsil,L.Weng, « Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part II. High Si/Al ratio systems »,*J Mater Sci* ,vol42 ,pp3007–3014,2006.
- [49] m.Merabetene « Elaboration de liants géopolymères à partir d'aluminosilicates et déchets naturels »thèse de doctorat, université d'Oran, Algérie, 2020
- [50] Z.Zhang et all, « quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. part2. thermodynamics of sodum silicate activation of metakaolin », *thermochimica acta*, vol565, pp 163-171 ,2013.
- [51] a.Kaddami, « Elaboration et étude des propriétés fonctionnelles de géopolymères moussés », thèse de doctorat, Paris , France,2019.
- [52] Z.Zuhua et al, « role of water in the synthesis of calcined kaolin-based geopolymer », *applied clay science*, vol 43,pp 218-223,2008.
- [53] N.Jaya et al, « Effect of Solid-to-liquid Ratios on Metakaolin Geopolymers », 4th Electronic and Green Materials International Conference, , Perlis, Malaysia,2018.
- [54] s.Azzahran et all, Effect of Alkali Concentration on Fly Ash Geopolymers , *Materials Science and Engineering*, , Malaysia,2018.
- [55] X.Yao et al, « geopolymerization process of allali-metakaolinite characterized by isothermal calorimetry », *thermochimica Acta*,vol 493,pp49-54,2009.
- [56] R.M.Hamidi, et all, « concentration of NaOH and the effect on the properties of fly ash based geopolymer »,*procedia engineering* ,vol 148,pp189-193,2016.

Références bibliographiques

- [57] L.Aouididi , caractéristique d'un ciment a basé de pouzzolane mémoire de master, université Mohamed boudiaf,M'sila , Algérie,2016
- [58] « AFNOR NF P18-452, Bétons – Mesure du temps d'écoulement des bétons et des mortiers au maniabilimètre, AFNOR Editions, 2017. »
- [59] R.Naar, « modélisation du comportement mécanique du béton par approche multi-physique (couplage chimie-mécanique) : application a la réaction alcali-silice », docteur de l'école nationale supérieure des mines de paris ,2009
- [60] Norme NF EN-196-1. Norme européenne EN 196-1 : 2006, "Méthodes d'essais des ciments -Partie 1: Détermination des résistances mécaniques," , 2006.
- [61] M.Benkaddoure, « Durabilité des mortiers à base de pouzzolane naturelle et de pouzzolane artificielle, Revue Nature et Technologie », N°01,pp 63-73,2009
- [62] M. Adjoudj et all, Effet de la fume de silice sur la rhéologie des mortiers en présence d'un superplastifiant, CIMDD'2013, 06 au 09 Mai, 2013,Boumardas,Algerie.
- [63] Y.D. ADUFU et all « Contribution à la formulation d'un béton géopolymère à température ambiante : propriétés physico mécaniques », 4e conférence internationale francophone Nouveaux Matériaux et Durabilité, Novembre 2022, France
- [64] J. Davidovits and R. Davidovits, « Ferro-sialate geopolymers »,Geopolymer Institute Library, www.geopolymer.org DOI:10.13140/RG.2.2.25792.89608/2
- [65] N.Gulmez et all , « Effects of iron powder on properties of geopolymers subjected to different curing regimes, Journal of Engineering & Materials Sciences », Vol. 28, pp. 393-408, August 2021.

Annexes

Annexes :

Tableau A- 1:Résultats de contrainte pour les essais de la résistance a la compression et flexion par traction

Insigne du mortier	Mélange précurseurs en %	Rapport liquide/solide	La résistance a la compression (MPa)			La résistance a la traction par flexion(MPa)		
			3jours	7jours	28Jours	3jours	7jours	28jours
MG1	100%MK/0PZ	L/B=1.2	/	26.0465	26.45	/	9.39	12.45
MG2	75%MK/25%PZ		/	12.294	14.42	/	7.31	7.84
MG3	50%MK/50%PZ		/	11.22	8.612	/	6.23	6.11
MG4	100%MK/0PZ	L/B=1.1	26.55	31.43	34.14	7.19	12.84	8.58
MG5	75%MK/25%PZ		13.08	13.56	17.22	7.32	7.30	10.44
MG6	50%MK/50%PZ		6.40	10.13	9.2	14.36	6.68	7.25
MG7	75%MK/25%PZ	L/B=1	11.82	18.166	24.15	6.62	10.59	11.79
MG8	50%MK/50%PZ		6.194	13.75	15.50	5.55	7.14	8.25