

Rhéologie des matrices hybrides composées de ciment et d'ajouts cimentaires activés

Rheology of hybrid matrices composed of cement and alkali-activated supplementary cementitious materials

Thèse présentée pour obtenir le grade de :

Ph. D. de l'Université de Sherbrooke

Docteur de CY Cergy Paris Université

Spécialité : Génie civil

Spécialité : Génie civil

Yasser RIFAAI

Soutenue le 30 Septembre 2020 devant le jury composé de :

Sofiane AMZIANE	Rapporteur	Professeur à l'Université Clermont Auvergne
Tohoué Monique TOGNONVI	Rapporteuse	Maître-Assistant à l'Université Peleforo Gon Coulibaly
William WILSON	Rapporteur	Professeur à l'Université de Sherbrooke
Rafik BELARBI	Examineur	Professeur à l'Université de La Rochelle
Mahfoud BENZERZOUR	Examineur	Professeur à l'Institut Mines Télécom Lille Douai
Salima AGGOUN	Co-directrice de thèse	MCF HDR à CY Cergy Paris Université
Ammar YAHIA	Directeur de thèse	Professeur à l'Université de Sherbrooke
El-Hadj KADRI	Directeur de thèse	Professeur à CY Cergy Paris Université

Résumé

Face aux préoccupations environnementales liées à la production du ciment Portland, la recherche d'alternatives pour une construction plus durable s'avère une nécessité. En effet, la production du ciment est responsable de l'augmentation du potentiel de réchauffement global (PRG), ce qui remet en question sa grande utilisation de point de vue environnemental. Dans cette perspective, ce projet de doctorat s'inscrit dans l'optique de la réduction de l'impact environnemental des matériaux de construction, notamment les bétons fluides à rhéologie adaptée. Les ajouts cimentaires activés se présentent comme l'une des alternatives intéressantes pouvant réduire l'impact environnemental de la construction. Cependant, l'introduction de ces matériaux dans le secteur de construction confronte des difficultés de compréhension de leurs mécanismes de prise et de durcissement.

Ainsi, l'objectif principal de cette thèse est d'étudier l'impact de l'activateur alcalin sur le comportement rhéologique et les mécanismes de prise des cendres volantes et de poudre de verre activées ainsi que des matrices hybrides composées de ciment et d'ajouts cimentaires activés. Plus spécifiquement, cette étude vise à améliorer les performances rhéologiques et les caractéristiques viscoélastiques de ces matrices afin de les incorporer dans la matrice des bétons fluides, notamment le béton autoplaçant. Le couplage des mesures rhéologiques avec la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et la microstructure permet de comprendre les différents mécanismes régissant le comportement à l'état frais des matrices étudiées. Les résultats obtenus ont permis d'identifier les concentrations optimales de l'activateur alcalin pour obtenir les meilleures performances rhéologiques, tout en prenant en considération les performances à l'état durci requises. La méthodologie utilisée dans cette étude a permis également de lier les performances rhéologiques au processus de géopolymérisation afin d'établir une meilleure compréhension de l'état frais de ces matériaux. Finalement, l'incorporation des pâtes optimisées dans la matrice d'un béton autoplaçant a été également évaluée. Le béton autoplaçant à base de matrice hybride a montré des performances rhéologiques et mécaniques prometteuses, ainsi qu'un potentiel de réchauffement global inférieur à celui du béton autoplaçant conventionnel. Ces résultats montrent que l'utilisation de ce nouveau type de béton autoplaçant propose une solution intéressante de point de vue environnemental, tout en maintenant les performances rhéologiques et mécaniques requises.

Mots clés : Géopolymère, Matrice hybride, Rhéologie, Viscoélasticité, Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), Spectroscopie de masse (ICP-MS), Microscopie électronique à balayage (MEB), Analyse du cycle de vie.

Abstract

With the increase of the environmental concerns related to the production of Portland cement, the search for alternatives to achieve sustainable and rational construction is becoming a necessity. Indeed, the production of cement is responsible for the increase in global warming potential (GWP), which questions its widespread use from an environmental point of view. In this perspective, this study aims at reducing the environmental impact of building materials, in particular self-consolidating concrete (SCC). Geopolymers are one of the interesting alternatives that can reduce the environmental impact of construction. However, the incorporation of these materials in the construction markets faces difficulties as long as the understanding of their setting and hardening mechanisms is still a hot topic.

The main objective of this thesis is to evaluate the impact of alkaline activator on the setting mechanisms and rheological behaviour of alkali-activated fly ash, alkali-activated glass powders, and hybrid matrices composed of cement and geopolymers. This study aims to assess the rheological properties and viscoelastic characteristics of these matrices and evaluate the feasibility of incorporating them to design SCC. Coupling the rheological properties with other measures, including Fourier-transform infrared spectroscopy and microstructure, makes it possible to define different mechanisms governing the fresh state of the investigated matrices. The obtained results allowed to identify the optimal concentrations of the alkaline activator to achieve the required rheological properties and mechanical performance. In addition, the methodology used in this study allowed to correlate the rheological properties to the geopolymerization process. This allowed better understanding of the fresh state of these materials. Finally, the incorporation of the optimized pastes into the matrix of SCC was also evaluated. Self-consolidating concrete based on hybrid matrix has shown promising rheological and mechanical performances, as well as a lower global warming potential than conventional SCC proportioned with cementitious materials. These results proved that the use of hybrid SCC offers an interesting solution from an environmental point of view, while achieving the required rheological and mechanical performances.

Keywords: Geopolymer, Hybrid matrix, Rheology; Viscoelasticity, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Mass spectroscopy (ICP-MS), Scanning electron microscope (SEM), Life-cycle assessment (LCA).

Remerciements

Je tiens sincèrement à remercier mon directeur de thèse le professeur Ammar Yahia pour ses conseils, sa disponibilité et son encadrement tout au long de ce projet de thèse. Nos discussions fructueuses m'ont permis d'avancer dans mes travaux de thèse.

Je tiens aussi à remercier mon directeur de thèse le professeur El-Hadj Kadri et ma co-directrice de thèse Madame Salima Aggoun pour leur disponibilité et leur suivi durant ma formation doctorale.

Mes remerciements vont aux collègues et stagiaires du groupe de recherche de l'Université de Sherbrooke dont les échanges et/ou assistances au laboratoire m'ont beaucoup aidé pendant mon doctorat, en particulier Younes Zouaoui, Dima Youness, Masoud Hosseinpoor, Aghiles Begriche, Toufik Fantous, et Jafar Rashidi. Je tiens aussi à remercier les techniciens de laboratoire du groupe béton, en particulier Rajko Vojnovic et Josée Bilodeau. Un remerciement particulier à mon collègue Baba Issa Ouro Koura, avec qui j'ai partagé tous les moments de ma thèse.

Je tiens également à remercier mes collègues de CY Cergy Paris Université pour tous les moments que nous avons partagés, en particulier Emna Bouali, Martin Vigroux, Georges Roufael, Susanna Romagnosi Abdelaziz Hasnaoui, Mohammed Nouali, Anne-Claire Slama, Imene Bentegri et Pablo Torres. Je tiens également à remercier Annelise Cousture pour sa disponibilité et son aide au laboratoire de la microscopie.

Enfin, mes remerciements vont à ma famille, pour qui les mots seraient superflus. Leur soutien et leur amour m'ont permis d'avancer et de tenir bon tout au long de ma thèse. Sans eux, je ne serais pas la personne que je suis aujourd'hui et je n'aurais jamais pu réussir.

Table des matières

Résumé	i
Abstract	ii
Remerciements.....	iii
Table des matières	iv
Liste des figures	xi
Liste des tableaux	xviii
Chapitre 1 : Introduction et contextes environnemental et économique de l'étude	20
1.1. Introduction générale	20
1.2. Problématique	21
1.3. Objectifs de la thèse.....	22
1.4. Originalités de la thèse	22
1.5. Organisation de la thèse.....	24
1.6. Contextes environnemental et économique de l'étude	25
1.6.1. Réchauffement climatique	25
1.6.2. Effet de serre et consommation énergétique	26
1.6.3. Production du ciment	27
1.6.4. Impact environnemental de la construction	28
1.6.5. Conclusion	30
1.7. Références	31
Chapitre 2 : Etat de l'art	33
2.1. Les géopolymères	33
2.1.1. Historique et définitions.....	33
2.1.2. Caractéristiques des géopolymères	35
2.1.3. Processus de géopolymérisation	39

2.1.4. Différence entre « matériau d'activation alcaline » et « géopolymère »	39
2.2. Activateurs alcalins.....	42
2.2.1. Hydroxyde alcalin	42
2.2.2. Silicate alcalin	46
2.3. Matières premières : poudres aluminosilicates.....	51
2.3.1. Métakaolin	52
2.3.2. Cendres Volantes	53
2.3.3. Laitier de haut-fourneau.....	55
2.3.4. Poudre de verre	57
2.4. Paramètres de formulation relatifs aux géopolymères	58
2.4.1. Revue de littérature	58
2.4.2. Conclusion	61
2.5. Rhéologie des géopolymères	62
2.5.1. Géopolymère à base de métakaolin	62
2.5.2. Géopolymère à base de cendres volantes.....	65
2.5.3. Activation alcaline des poudres de verre	70
2.5.4. Géopolymère à base de laitier de haut fourneau	70
2.6. Les performances mécaniques et durabilité des géopolymères.....	72
2.6.1. Comparaison entre les performances mécaniques et durabilité des bétons à base de géopolymères et les bétons conventionnels	72
2.6.2. Effet des paramètres de formulation et de cure sur les performances mécaniques des géopolymères.....	73
2.7. Effet des superplastifiants sur la rhéologie des pâtes et bétons à base de géopolymères	78
2.8. Impact environnemental des géopolymères	81
2.9. Exemples d'utilisation des géopolymères dans le domaine de la construction.....	82
2.9.1. Poutre préfabriquée.....	82
2.9.2. La piste de l'aéroport de Brisbane (Australie).....	82

2.9.3. Traverse de chemin de fer.....	82
2.10. Le béton autoplaçant.....	83
2.10.1. Principe et caractéristiques.....	83
2.10.2. Béton autoplaçant à base de géopolymère	84
2.11. Rhéologie des matériaux cimentaires	85
2.11.1. Lois de comportement.....	86
2.11.2. Rhéométrie	87
2.11.3. Rhéométrie rotationnelle.....	87
2.11.4. Rhéométrie oscillatoire	87
2.12. Conclusion	89
2.13. Références	90
Chapitre 3 : Matériaux et méthodes.....	96
3.1. Choix des matériaux	96
3.1.1. Précurseurs et liants	96
3.1.2. Sable et gros granulats	97
3.1.3. Activateur alcalin	98
3.2. Programme expérimental.....	98
3.2.1. Phase 1 : Revue de littérature.....	98
3.2.2. Phase 2 : Rhéologie et mécanisme de prise des cendres volantes et des matrices hybrides en présence de NaOH.....	99
3.2.3. Phase 3 : Rhéologie et cinétique de prise des pâtes de poudre de verre et des matrices hybrides en présence de NaOH	100
3.2.4. Phase 4 : Rhéologie du béton autoplaçant à base de géopolymère utilisé pour la préfabrication	100
3.3. Procédures expérimentales	102
3.3.1. Préparation de la solution d'activation alcaline	102
3.3.2. Préparation des pâtes et des bétons	103
3.3.3. Mesures effectuées sur les pâtes	105

3.3.4. Mesures effectuées sur les bétons	112
3.4. Conclusion	115
3.5. Références	116
Chapitre 4 : Géopolymère à base de cendres volantes	119
4.1. Avant-propos	119
4.2. Résumé	119
4.3. Abstract.....	120
4.4. Introduction	120
4.5. Experimental program	123
4.5.1. Materials and mixture proportions.....	123
4.5.2. Tests methods.....	125
4.6. Results and discussions	129
4.6.1. Effect of NaOH concentration on the initial setting time of Fly ash-based geopolymer	129
4.6.2. Flow curves and apparent viscosities.....	130
4.6.3. Strain sweep measurements	133
4.6.4. Build-up kinetics	134
4.6.5. Chemistry of the pore solution of geopolymers.....	136
4.6.6. Fourier Transform InfraRed spectroscopy	137
4.6.7. Discussions	139
4.6.8. Optimal NaOH concentration - Deflection point.....	141
4.6.9. Effect of temperature	143
4.7. Conclusions	145
4.8. References	147
Chapitre 5 : Matrice hybride composée de ciment et de cendres volantes.	155
5.1. Avant-propos	155
5.2. Résumé	155

5.3. Abstract.....	156
5.4. Introduction	156
5.5. Experimental program	157
5.5.1. Material and mixture proportion.....	157
5.5.2. Tests methods.....	158
5.6. Results and discussion	159
5.6.1. Optimization of NaOH concentration	159
5.6.2. Rheological parameters.....	161
5.6.3. Strain sweep results.....	162
5.6.4. Time sweep results.....	163
5.6.5. Compressive strength.....	163
5.7. Conclusions	164
5.8. References	165

Chapitre 6 : Activation alcaline des poudres de verre et des matrices

binaires	167
6.1. Avant-propos	167
6.2. Résumé	167
6.3. Abstract.....	168
6.4. Introduction	169
6.5. Materials and test methods	171
6.5.1. Materials	171
6.5.2. Mixture proportioning and mixing procedures	173
6.5.3. Rheological measurements	175
6.5.4. Mass spectrometry of the pore solution	177
6.5.5. Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR).....	177
6.5.6. X-ray diffraction and scanning electron microscopy (SEM).....	178
6.5.7. Compressive strength.....	179

6.6. Results and discussions	179
6.6.1. Optimization of NaOH concentration	179
6.6.2. Characteristics of glass powder	181
6.6.3. Rheological behavior of glass-powder activated matrices.....	182
6.6.4. Mass spectrometry of the pore solution of alkali-activated glass powder	190
6.6.5. Fourier Transform InfraRed spectroscopy	191
6.6.6. Scanning Electron Microscopy (SEM)	192
6.6.7. Discussions	193
6.7. Binary systems.....	195
6.7.1. GP – FA binary system	195
6.7.2. GP – GU binary system	197
6.7.3. Compressive strength development	199
6.8. Conclusions	200
6.9. References	201
Chapitre 7 : Béton autoplaçant à base de géopolymère	210
7.1. Introduction	210
7.2. Paramètres de formulation.....	212
7.3. Résultats et discussions	217
7.3.1. Ouvrabilité et propriétés rhéologiques.....	217
7.3.2. Résistance à la compression.....	220
7.3.3. Explications et discussions	222
7.3.4. Résistance à la pénétration des ions chlorure	224
7.3.5. Résistance aux cycles de gel – dégel	225
7.3.6. Analyse du cycle de vie	229
7.4. Conclusions	235
7.5. Références	236
Conclusion générale et perspectives	239

Conclusion générale	239
➤ Géopolymère à base de cendre volantes	239
➤ Activation alcaline des poudres de verre	240
➤ Système hybride : Ciment – Cendres volantes	241
➤ Système hybride : Ciment – poudre de verre	241
➤ Système hybride : Cendres volantes – poudre de verre.....	242
➤ Béton autoplaçant à base de géopolymère et de matrice hybride.....	242
Perspectives	243

Liste des figures

Figure 1.1 : Moyenne mondiale des anomalies de la température en surface, combinant les terres émergées et les océans [5].	26
Figure 1.2 : Total annuel des émissions anthropiques de GES par groupes de gaz entre 1970 et 2010 [5].	27
Figure 1.3 : Émissions anthropiques mondiales de CO ₂ [5].	27
Figure 1.4 : Ligne de production du ciment [9].	29
Figure 1.5 : La demande en énergie pour la production de chaque matériau utilisé dans la construction de 1 m ² de plancher brut [10].	30
Figure 1.6 : Taux d'émission en CO ₂ dû à la fabrication de chaque matériau utilisé dans la construction de 1 m ² de plancher brut [10].	30
Figure 2.1 : Rénovation d'une route en utilisant le ciment PYRAMENT © [3].	33
Figure 2.2 : Poutre préfabriquée à base du géopolymère [4].	34
Figure 2.3 : Vue de l'Université de Queensland en Australie [4].	34
Figure 2.4 : Nombre de publications incluant le terme "géopolymère" dans le titre, le résumé ou les mots-clés sur Scopus [5].	35
Figure 2.5 : Représentation linéaires des oligomères polysialates selon le degré de polymérisation [5].	36
Figure 2.6 : Représentation réelle des oligomères polysialates [6].	36
Figure 2.7 : Réaction de géopolymérisation [6].	36
Figure 2.8 : Simulation graphique des poly(sialate) et poly(sialate-siloxo) et leurs structures tridimensionnelles [6].	37
Figure 2.9 : La coordination du réseau tridimensionnelle Q ⁴ (mAl) [7].	37
Figure 2.10 : Modèle proposé de la structure d'un géopolymère K-Poly(sialate-siloxo) [6].	38
Figure 2.11 : Modèle proposé pour un géopolymère Na-Polysialate [8].	38
Figure 2.12 : Processus de géopolymérisation [10].	39
Figure 2.13 : Modèle simplifié de la structure chimique d'un géopolymère [11].	40
Figure 2.14 : Modèle simplifié de la structure chimique du gel formé lors de l'activation alcaline du laitier de haut fourneau [9].	40
Figure 2.15 : Comparaison entre l'expansion due à la réaction entre les alcalins et les granulats dans le cas d'un ciment Portland et un géopolymère Poly(sialate-siloxo) selon ASTM C227 [6].	41

Figure 2.16 : Evolution de la viscosité des solutions d'hydroxydes alcalins à 25°C en fonction de leurs concentrations [1].	42
Figure 2.17 : Enthalpie de réaction des différents hydroxydes alcalins [1].	43
Figure 2.18 : Pastille de NaOH : produit commercialisé [12].	44
Figure 2.19 : Structure cristalline du NaOH [12].	44
Figure 2.20 : Variation de la concentration massique maximale (en%) de l'hydroxyde de sodium en fonction de la température [12].	45
Figure 2.21 : Pastille de KOH : produit commercialisé [14].	45
Figure 2.22 : Variation de la concentration massique maximale (en%) de l'hydroxyde de potassium en fonction de la température [14].	46
Figure 2.23 : Silicate de sodium : forme anhydre [16].	47
Figure 2.24 : Graphe de cristallisation isotherme à 25°C et à la pression ambiante des silicates de sodium hydratés [1].	48
Figure 2.25 : Partition des compositions possibles de Na ₂ O-SiO ₂ -H ₂ O selon les produits obtenus [1,17].	49
Figure 2.26 : Variation de la viscosité de Na ₂ SiO ₃ en fonction la concentration massique (en%) de Na ₂ O. Le rapport massique Si ₂ O/Na ₂ O est indiqué sur chaque courbe [1].	50
Figure 2.27 : Variation de la viscosité de K ₂ O ₃ Si en fonction la concentration massique de K ₂ O. Le rapport massique Si ₂ O/K ₂ O est indiqué sur chaque courbe, et le rapport molaire est indiqué entre parenthèse [1].	51
Figure 2.28 : Diagramme ternaire CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ des matériaux cimentaires [18].	52
Figure 2.29 : Diffractogramme du métakaolin (produit commercial : Metastar 402, Imerys, UK) : essai de la diffraction aux rayons X [1].	53
Figure 2.30 : Diffraction des rayons X des cendres volantes classe F [23].	55
Figure 2.31 : Production de la fonte et récupération du laitier de haut fourneau [24].	56
Figure 2.32 : Courbes granulométriques du ciment Portland et deux types de laitiers [27]. ..	57
Figure 2.33 : Résistance à la compression à 7 jours (en MPa) des différents échantillons de géopolymères à base de métakaolin en fonction des ratios molaires Na/Al et Si/Al [28].	59
Figure 2.34 : Microstructure et résistance à la compression des différents échantillons en fonction des rapport Si/Al et Na/Al [28].	60
Figure 2.35 : Effet des ratios molaires sur la résistance à la compression (en MPa) [29].	60
Figure 2.36 : Résistance à la compression des échantillons à base de métakaolin en fonction du ratio Si/Al [32].	61

Figure 2.37 : Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la déformation pour une pâte de ciment ordinaire ($E/C = 0,4$) [39].	63
Figure 2.38 : Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la déformation pour une pâte de géopolymère ($H_2O/Na_2O = 15$) [36].	63
Figure 2.39 : Variation de la viscosité de plusieurs solutions de silicate (a) Différents H_2O/Na_2O et $SiO_2/Na_2O = 1,06$. (b) Différents SiO_2/Na_2O et $H_2O/Na_2O = 16$ [36].	64
Figure 2.40 : L'influence du type de l'activateur et sa concentration sur la viscosité de la pâte de cendres volantes [40].	65
Figure 2.41 : L'influence du type de l'activateur et ses caractéristiques sur la viscosité d'une pâte de cendres volantes [40]. ($n = Na_2O/\text{quantité totale des cendres volantes}$; $M_s = SiO_2/Na_2O$).	66
Figure 2.42 : L'influence de la concentration de NaOH et KOH sur le seuil de cisaillement et la viscosité plastique [40].	67
Figure 2.43 : L'influence de M_s et n sur les propriétés rhéologiques de cendres volantes (rapport liquide/solide = 0,25) en présence de silicate de potassium K [40].	68
Figure 2.44 : L'influence de M_s et n sur les propriétés rhéologiques de cendres volantes (rapport liquide/solide = 0,25) en présence de silicate de sodium Na [40].	68
Figure 2.45 : L'étalement mesuré d'un système composé de ciment + Cendres volantes [41].	69
Figure 2.46 : La résistance à la compression d'un système composé de ciment + cendres volantes [41].	69
Figure 2.47 : L'influence de la teneur en poudre de verre sur la résistance du mortier à base de Poudre de verre et de cendres volantes, ayant subi des cures à 50°C et 75°C [42].	70
Figure 2.48 : Seuil de cisaillement et viscosité d'une pâte de laitier activée [37].	71
Figure 2.49 : L'influence de la température de la cure et du temps sur la résistance à la compression d'un géopolymère à base de cendres volantes [43].	73
Figure 2.50 : L'influence de la température de la cure et du temps sur le retrait d'un géopolymère à base de cendres volantes [43].	74
Figure 2.51 : Effet de la concentration de NaOH sur la résistance à la compression à 7 jours d'un géopolymère à base de cendres volantes [45].	76
Figure 2.52 : Effet de la concentration de NaOH sur le temps de prise d'un géopolymère à base de cendres volantes [45].	77
Figure 2.53 : Effet de la concentration de NaOH et du temps de cure sur la résistance à la compression à 7 jours d'un mortier de géopolymère à base de cendres volantes [46].	77

Figure 2.54 : Emissions CO ₂ normalisées par rapport aux émissions d'un béton conventionnel (OPC) [15].	81
Figure 2.55 : Photo aérienne de la piste de l'aéroport de Brisbane [50].	82
Figure 2.56 : Traverses de chemin de fer fabriquées à base de cendres volantes [51].	83
Figure 2.57 : Exemple de composition d'un béton autoplaçant [53].	84
Figure 2.58 : Exemple de composition d'un béton conventionnel [53].	84
Figure 2.59 : Différents comportements et fluides.	86
Figure 2.60 : Exemple d'étude de balayage en déformation [58].	88
Figure 3.1 : Courbes granulométriques du sable et des gros granulats utilisés dans les bétons.	98
Figure 3.2 : Protocole de malaxage d'une pâte selon ASTM C1738.	104
Figure 3.3 : Système coaxial utilisé dans les mesures rhéologiques.	106
Figure 3.4 : Protocole de rhéologie rotationnelle des pâtes.	106
Figure 3.5 : Protocole expérimental du balayage de temps.	108
Figure 3.6 : Schéma d'un ICP-MS [7].	109
Figure 3.7 : Schéma de principe de fonctionnement d'un FTIR [13].	110
Figure 3.8 : Schéma simplifié de principe du microscope électronique à balayage [14].	111
Figure 3.9 : Principe de la diffraction des rayons X [16].	112
Figure 4.1 : Proposed model for a Na-Polysialate geopolymer [9].	122
Figure 4.2 : The shear protocol used to determine the flow curves.	126
Figure 4.3 : Protocol of time sweep measurements [50].	127
Figure 4.4 : Flow curves of fly ash-based geopolymers at different NaOH concentrations (a) at large scale shear rate and (b) at small shear rate values.	130
Figure 4.5 : Evolution of Bingham modified parameters of fly ash-based geopolymer activated at different NaOH concentrations.	132
Figure 4.6 : Variations of the apparent viscosity of geopolymers activated at different NaOH concentration (a) at large scale shear rate and (b) at small shear rate values.	132
Figure 4.7 : Evolution of storage modulus with the shear strain of geopolymers activated at different NaOH concentrations.	133
Figure 4.8 : Evolution of storage modulus and critical strain of geopolymers activated at different NaOH concentrations.	134
Figure 4.9 : Time sweep measurements: (a) Evolution of G' with rest time (b) Evolution of the phase angle with rest time.	135

Figure 4.10 : Evolution of percolation time and rigidification rate of fly ash-based geopolymers activated at different NaOH concentrations.	136
Figure 4.11 : Evolution of silicon and aluminum concentrations with time.	136
Figure 4.12 : FTIR spectroscopy of geopolymer activated at 2 mol/L of NaOH.....	138
Figure 4.13 : FTIR spectroscopy of geopolymer activated at 14 mol/L of NaOH.....	138
Figure 4.14 : Evolution of the yield stress of geopolymer with NaOH concentration.	141
Figure 4.15 : Evolution of the storage modulus of geopolymer with NaOH concentration.	142
Figure 4.16 : Evolution of the rigidification rate of geopolymer with NaOH concentration.	142
Figure 4.17 : Evolution of the yield stress of geopolymers using 2 mol/L of NaOH and different curing temperatures.	143
Figure 4.18 : Evolution of the storage modulus of geopolymer using 2 mol/L of NaOH with different curing temperatures.	144
Figure 4.19 : Evolution of the rigidification rate using 2 mol/L of NaOH with temperature.	144
Figure 5.1 : Protocol of rheological measurements.....	158
Figure 5.2 : Time sweep protocol.....	159
Figure 5.3 : Initial setting time of hybrid matrix cement-fly ash.	160
Figure 5.4 : Evolution of Bingham modified parameters with NaOH concentration (a) Yield stress (b) Plastic viscosity.	161
Figure 5.5 : Evolution of viscoelastic properties with NaOH concentration (a) critical strain (b) Storage modulus ($\gamma < \gamma_{critical}$).....	163
Figure 5.6 : Evolution of the rigidification rate with NaOH concentration.	163
Figure 5.7 : Evolution of compressive strength with age.....	164
Figure 6.1 : The variation of the NaOH solutions viscosities with their corresponding concentrations.....	173
Figure 6.2 : Mixing protocol in accordance with the ASTM C1738-14 specification.....	174
Figure 6.3 : Protocol used for time sweep measurements [53].	177
Figure 6.4 : Initial setting time of the binary system cement-glass powder.....	181
Figure 6.5 : XRD diffractogram of studied glass powder.	182
Figure 6.6 : Flow curves of alkali-activated glass powder using different NaOH concentrations (a) at large scale shear rate and (b) at small shear rate values.....	183
Figure 6.7 : Variation of the rheological Bingham parameters of the alkalis-activated glass powder suspensions with NaOH concentrations.	184

Figure 6.8 :Variation of the storage modulus with the shear strain of alkali-activated glass powder using different NaOH concentrations.....	186
Figure 6.9 :Variation of the critical strain and the storage modulus of alkali-activated glass powder using different NaOH concentrations.....	186
Figure 6.10 : Shear stress variation of a cement paste ($\phi = 0.442$) (a) at large-scale strain values and (b) at small strain values.	187
Figure 6.11 : Shear stress variation of a fly ash-based geopolymer at 7 mol/L of NaOH ($\phi = 0.442$) (a) at large-scale strain values and (b) at small strain values.	187
Figure 6.12 : Shear stress variation of alkali-activated glass powder using different NaOH concentrations (a) at large-scale strain values and (b) at small strain values.	188
Figure 6.13 : (a) Evolution of G' and (b) Evolution of the phase angle with rest time.	189
Figure 6.14 : Variation of silicon concentrations in terms of time for the alkalis-activated glass powder using 2 mol/L of NaOH.....	190
Figure 6.15 : FTIR spectroscopy of alkali-activated glass powder using 2 mol/L of NaOH.	191
Figure 6.16 : SEM images of alkali-activated glass powder at 2 mol/L of NaOH after 28 days of age.	192
Figure 6.17 : Variation of yield stress (a) and plastic viscosity (b) in terms of NaOH concentration of FA, GP and GP-FA systems.....	195
Figure 6.18 : Variation of the storage moduli in terms of NaOH concentration of FA, GP and GP-FA systems.....	196
Figure 6.19 : Variation of yield stress (a) and plastic viscosity (b) in terms of NaOH concentration of GP and GP-GU systems.	197
Figure 6.20 : Variation of the storage moduli in terms of NaOH concentration of GP and GP-GU systems.	198
Figure 7.1 : Courbes d'écoulement des BAP étudiés.....	218
Figure 7.2 : Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction du temps à un faible taux de cisaillement ($V = 0,006$ tps).	220
Figure 7.3 : Valeurs de résistance à la compression des BAP étudiés soumis à une cure humide.	221
Figure 7.4 : Valeurs de résistance à la compression des BAP étudiés soumis à une cure à 45°C.....	221
Figure 7.5 : Images MEB de (a) poudre de verre activée et (b) géopolymère à base de cendres volantes à faible concentration de NaOH.....	224

Figure 7.6 : Le PRG par m ³ des différents bétons étudiés (cure humide pour 100GU, 50GU – 50FA et 50GU – 50GP ; cure à 45°C pour 100FA).	229
Figure 7.7 : Le PRG par m ³ des différents bétons étudiés (cure humide pour 100GU; cure à 45°C pour 100FA, 50GU – 50FA et 50GU – 50GP).	230
Figure 7.8 : Analyse comparative de l'incertitude entre les PRG des matrices hybrides.	231
Figure 7.9 : Le PRG par MPa des différents bétons étudiés (cure humide pour 100GU, 50GU – 50FA et 50GU – 50GP ; cure à 45°C pour 100FA).	232
Figure 7.10 : Corrélation de l'étalement, T ₅₀ , la résistance à la compression à 1 jour et les valeurs de PRG. Les diamètres des cercles représentent la valeur de PRG obtenue par m ³ de chaque mélange.	233
Figure 7.11 : Corrélation de l'étalement, T ₅₀ , la résistance à la compression à 7 jours et les valeurs de PRG. Les diamètres des cercles représentent la valeur de PRG obtenue par m ³ de chaque mélange.	234
Figure 7.12 : Corrélation de l'étalement, T ₅₀ , la résistance à la compression à 28 jours et les valeurs de PRG. Les diamètres des cercles représentent la valeur de PRG obtenue par m ³ de chaque mélange.	234

Liste des tableaux

Tableau 1-1 : Production mondiale de ciment durant l'année 2016 [6].	28
Tableau 2-1 : Composition du métakaolin [19].	52
Tableau 2-2 : Classification des cendres volantes [21].	54
Tableau 2-3 : Composition chimique des cendres volantes classe F [22].	54
Tableau 2-4 : Les compositions chimiques possibles pour les laitiers de haut fourneau [25].	56
Tableau 2-5 : Composition chimique de la poudre de verre (% en masse).	58
Tableau 2-6 : valeurs de seuil de cisaillement pour les différents matériaux étudiés [36].	62
Tableau 2-7 : Effet du malaxage sur le temps de prise d'une pâte de laitier en présence de silicate de sodium [37].	72
Tableau 2-8 : Comparaison des performances entre le béton à base de géopolymères et le béton conventionnel [33].	73
Tableau 2-9 : Influence de la cure sur la résistance à la compression des géopolymères à base de cendres volantes et de laitier selon plusieurs études [44].	75
Tableau 2-10 : Effet du ratio Liquide/Solide sur la résistance à la compression à 28 jours d'un géopolymère à base de cendres volantes [47].	78
Tableau 2-11 : Quelques résultats de l'effet des superplastifiants sur la pâte des cendres volantes [49].	80
Tableau 2-12 : Quelques lois de comportement rhéologique [57].	86
Tableau 3-1 : Compositions chimiques des précurseurs utilisés.	97
Tableau 3-2 : Caractéristiques physiques des poudres utilisées.	97
Tableau 3-3 : Performance relative d'un béton autoplaçant pour la préfabrication [1].	101
Tableau 3-4 : Formulations typiques des BAP pour la préfabrication.	102
Tableau 3-5 : Mesures effectuées sur les bétons à l'état frais	113
Tableau 4-1 : Chemical characteristics of used fly ash.	124
Tableau 4-2 : The investigated NaOH concentrations characteristics and the final solid molar ratios.	125
Tableau 4-3 : Wavelengths corresponding to different bonds of fly ash-based on geopolymer.	128
Tableau 4-4 : Initial setting time of fly ash-based geopolymer mixtures.	129
Tableau 4-5 : Pseudoplastic index values (coefficient C) of various geopolymer paste mixtures.	130
Tableau 4-6 : Build-up indices of various geopolymer mixtures.	134

Tableau 5-1 : Initial setting time of fly ash and cement paste mixtures.	160
Tableau 5-2 : Concentrations of NaOH and final solid molar ratios.	161
Tableau 5-3 : Pseudoplastic behavior (constant C) of fly ash and hybrid paste mixtures. ...	162
Tableau 6-1 : Chemical composition of cement, glass powder, and fly ash.	172
Tableau 6-2 : Physical characteristics of the used precursors.	172
Tableau 6-3 : Mixture proportioning of the investigated mixtures.	175
Tableau 6-4 : Corundum characteristics.	179
Tableau 6-5 : Initial setting time of the alkali-activated glass powder and GU suspensions.	180
Tableau 6-6 : NaOH concentrations and final solid molar ratios.	181
Tableau 6-7 : XRD analysis of the investigated glass powder.	182
Tableau 6-8 : Pseudoplastic index values of alkali-activated glass powder.	183
Tableau 6-9 : Storage moduli of cement paste and fly ash-based geopolymer mixtures.	185
Tableau 6-10 : Build-up indices of various alkali-activated glass powder and other suspensions.	189
Tableau 6-11 : Specific wavelengths bonds of alkali-activated glass powder.	192
Tableau 6-12 : Build-up indices of the FA, GP and GP-FA systems.	196
Tableau 6-13 : Build-up indices of GP and GP – GU systems.	198
Tableau 6-14 : The compressive strength of the investigated mixtures.	199
Tableau 7-1 : Les sources de données utilisées pour modéliser le cycle de production des différents composants.	212
Tableau 7-2 : Effet des différents adjuvants sur l'ouvrabilité des suspensions étudiées.	214
Tableau 7-3 : Compositions des bétons autoplaçants étudiés.	215
Tableau 7-4 : Proportions des bétons autoplaçants étudiés.	216
Tableau 7-5 : Propriétés à l'état frais des BAP.	217
Tableau 7-6 : Paramètres de Bingham des BAP étudiés.	218
Tableau 7-7 : Valeurs maximales de contrainte de cisaillement et du taux de rigidification à faible cisaillement ($V = 0,006$ tps).	220
Tableau 7-8 : Perméabilité aux ions chlorures des bétons étudiés.	225
Tableau 7-9 : Les facteurs de durabilité des BAP étudiés.	225
Tableau 7-10 : Les résultats des mesures de la résistance aux cycles gel-dégel (1/2).	227

Chapitre 1 : Introduction et contextes environnemental et économique de l'étude

1.1. Introduction générale

Actuellement, le béton demeure parmi les matériaux les plus utilisés dans le domaine de la construction. En effet, la majorité des ouvrages, tels que les bâtiments, ponts, barrages, etc., sont construits en béton, puisque ce dernier présente des caractéristiques mécaniques nécessaires pour résister aux différentes sollicitations imposées par l'ouvrage. Il est reporté qu'on produit 190 m³ de béton par seconde [1], soit 6 milliards de m³ par an. La production mondiale du ciment augmente ainsi de plus en plus pour répondre aux besoins exponentiels de la construction. D'un point de vue environnemental, la production d'une tonne de ciment provoque l'émission de 0,7 à 0,8 de tonne de dioxyde de carbone [2], [3] qui est l'un des gaz responsables de l'effet de serre et du réchauffement climatique.

Cette problématique soulève un défi réel pour les producteurs de ciment et pour les gouvernements nationaux qui cherchent à réduire les émissions des gaz à effet de serre (GES) et d'assurer un développement durable capable de respecter et préserver l'environnement. De ce fait, trouver une solution à court terme est indispensable pour répondre à cette problématique et permettre de réduire les émissions des GES. La substitution totale ou partielle du ciment par d'autres matériaux à faible impact environnemental se présente comme une alternative très intéressante. Récemment, plusieurs chercheurs se sont intéressés aux matériaux pouvant remplacer le ciment dans la matrice du béton, tout en maintenant voire améliorant ses caractéristiques à court et à long terme. Les géopolymères sont des liants obtenus à base de certains déchets industriels en utilisant des activateurs alcalins. Il est reporté que ces liants pouvaient être considérés comme des solutions alternatives très prometteuses pour des constructions durables.

L'utilisation des sous-produits industriels comme un liant remplaçant éventuellement le ciment permet de diminuer les émissions CO₂ par rapport à un liant composé entièrement de ciment Portland. Bien que les activateurs alcalins nécessaires dans le processus de géopolymérisation émettent une quantité considérable de CO₂ pendant leur production, l'empreinte CO₂ du produit final (le béton géopolymère) reste très inférieure à celle du béton conventionnel. Ceci présente

un avantage écologique pour le développement et la conception des nouveaux matériaux pour la construction.

Les propriétés physiques et chimiques des géopolymères leur procurent une utilisation plus large que celle des ciments Portland. Leur grande résistance au feu et leur faible perméabilité permettent d'élargir la gamme d'utilisation de ces matériaux, notamment dans les structures nécessitant un confinement (stockage des déchets toxiques), ou une résistance au feu (tunnels). Cette large gamme d'utilisation pousse les chercheurs à concentrer leurs efforts dans le but de comprendre la chimie et les mécanismes de géopolymérisation et de prise.

1.2. Problématique

Le remplacement total ou partiel du ciment dans le béton fluide à rhéologie adaptée, tel que le béton autoplaçant, par un autre matériau ayant un faible impact environnemental s'avère très bénéfique. Ceci réduirait de façon considérable l'impact environnemental de cette classe de béton. Néanmoins, cette solution alternative reste délicate à mettre en place, à cause des exigences rhéologiques des bétons autoplaçants. Le remplacement du ciment par d'autres matériaux ne répond pas souvent au cahier de charges et peut présenter des incompatibilités avec les adjuvants utilisés.

Dans cette étude, il s'agit de concevoir une matrice activée pour formuler les bétons fluides à rhéologie adaptée Cette matrice sera constituée entièrement de géopolymère (remplacement total du ciment) ou bien d'un mélange de ciment et de géopolymère (matrice hybride : remplacement partiel du ciment par un géopolymère). En effet, les premières études sur les géopolymères ont montré des résultats satisfaisants en termes de performances mécaniques et de durabilité. Cependant, d'autres propriétés, notamment celles à l'état frais, restent à explorer et à approfondir scientifiquement afin de répondre à certaines interrogations. On peut citer :

- La rhéologie des géopolymères est-elle adaptée pour une utilisation dans les bétons fluides à rhéologie adaptée, tel que le béton autoplaçant ?
- La chimie des géopolymères est-elle compatible avec les différents adjuvants conçus pour les bétons de ciment ?
- Quels paramètres de formulation doit-on optimiser pour adapter la rhéologie des géopolymères à celle des bétons fluides ?

- L'impact environnemental de cette nouvelle matrice serait-il favorable pour une éventuelle application industrielle ?

1.3. Objectifs de la thèse

Ce projet de recherche vise à étudier la faisabilité de l'utilisation des géopolymères dans une matrice de béton fluide à rhéologie adaptée. Pour ce faire, une étude approfondie sur les mécanismes de prise et le comportement rhéologique à l'état frais, en tenant compte des paramètres de formulation de ces matériaux, est nécessaire. Ainsi, les objectifs spécifiques de cette étude sont :

- L'optimisation d'une combinaison de matériaux pouvant constituer des précurseurs pour la formation de géopolymères.
- L'étude quantitativement et qualitativement des caractéristiques rhéologiques des pâtes de géopolymères et des pâtes composées de ciment et de géopolymères (les matrices hybrides).
- L'étude des caractéristiques viscoélastiques des pâtes de géopolymères ainsi que leur processus de structuration au cours du temps.
- L'étude de la rhéologie et des performances mécaniques et de durabilité des bétons à base de géopolymères et de matrices hybrides.
- L'étude de l'impact environnemental du béton à base de géopolymère développé au cours de ce projet en effectuant une analyse de cycle de vie.

1.4. Originalités de la thèse

Les processus chimiques gouvernant le comportement à l'état frais des géopolymères sont très divers. En effet, ils dépendent de plusieurs paramètres, en particulier de la nature et de la composition du précurseur ainsi que de l'activateur alcalin choisi. Ainsi, la définition d'un ensemble de théories expliquant le processus de géopolymérisation et le comportement rhéologique de ces matériaux devient plus difficile. Dans le cas des suspensions à base de géopolymère, la majorité des études se concentre sur la détermination des courbes d'écoulement ainsi que les modèles rhéologiques les mieux adaptées pour les décrire. Cependant, pour une meilleure évaluation des mécanismes de prise et leur impact sur les propriétés rhéologiques des géopolymères, il est nécessaire de mener une étude approfondie sur ces matériaux. Ceci

permettra de mieux comprendre le processus de géopolymérisation et son impact sur l'évolution de la rhéologie de ces matériaux. Le couplage de la caractérisation rhéologique avec d'autres mesures chimiques a permis de mieux comprendre les mécanismes régissant l'état frais des géopolymères. Ceci a permis d'optimiser les paramètres de formulation qui conduisent aux meilleures performances rhéologiques et mécaniques, notamment les propriétés d'écoulement et viscoélastiques.

Dans cette optique, cette étude vise à évaluer l'effet de la concentration de l'activateur sur le comportement rhéologique, viscoélastique et de structuration des différents mélanges étudiés. L'utilisation des techniques de caractérisation chimique (spectroscopie, microstructure, etc.) permettrait de générer des théories expliquant le comportement à l'état frais des géopolymères étudiés. De plus, l'introduction d'une matrice hybride permet également d'évaluer l'effet de chaque phase sur le comportement général du système. En général, d'après la littérature scientifique, les silicates alcalins sont connus pour être les meilleurs activateurs puisqu'ils fournissent une source de silice supplémentaire pour la matrice de géopolymère, ce qui conduit à des meilleures performances mécaniques. Dans notre cas, l'introduction des poudres de verre pourrait être un potentiel remplaçant des silicates alcalins, puisqu'elles contiennent plus de 70% de SiO_2 . Ainsi, on pourra évaluer la faisabilité de cet éventuel remplacement dans le but d'éviter d'utiliser les silicates alcalins, qui sont connus pour avoir un impact environnemental supérieur à celui des hydroxydes alcalins.

Les matrices hybrides composées de ciment et de géopolymères sont également une alternative très intéressante dans le but de concevoir une matrice ayant un impact environnemental inférieur à celui d'un béton conventionnel. Ainsi, cette étude contribuerait à la compréhension du comportement à l'état frais des matrices hybrides, ainsi qu'à l'analyse des aspects chimiques de la coexistence de deux types de précurseurs ayant des processus de prise différents.

La finalité de ce projet réside dans la compréhension de l'état frais et du comportement rhéologique de certains géopolymères et de matrices hybrides en vue d'une utilisation dans les bétons fluides à rhéologie adaptée, notamment les bétons autoplaçants. De plus, une analyse de cycle de vie du BAP à base de géopolymère est réalisée pour quantifier son impact environnemental afin de justifier son utilisation par rapport à un béton autoplaçant conventionnel.

1.5. Organisation de la thèse

Cette thèse est composée de sept chapitres présentés comme suit :

- **1^{er} chapitre** : Il permet de mettre en évidence la pertinence du sujet traité et présenter la problématique, les objectifs et les originalités de la thèse. De plus, ce chapitre présente les contextes environnementaux et économiques de l'étude sont présentés afin de mettre en avant la plus-value de ce projet de recherche.
- **2^{ème} chapitre** : Cette partie résume l'état de l'art des connaissances sur les géopolymères et les paramètres influençant leurs comportements à l'état frais et à l'état durci. En plus, les différentes utilisations à base de géopolymères sont également présentées. Ceci permettrait de définir les points nécessitant une étude approfondie, dans le but de contribuer à la compréhension générale de ces matériaux, et de leurs éventuelles utilisations dans le domaine de la construction.
- **3^{ème} chapitre** : Ce chapitre présente la méthodologie et les matériaux utilisés. Il comporte une description détaillée des protocoles expérimentaux utilisés dans cette étude.
- **4^{ème} chapitre** : Ce chapitre traite de l'effet de la concentration de l'hydroxyde de sodium (NaOH) sur le comportement rhéologique et viscoélastique des suspensions des cendres volantes.
- **5^{ème} chapitre** : Ce chapitre évalue l'effet de la concentration de de l'hydroxyde de sodium (NaOH) sur le comportement rhéologique et viscoélastique de la matrice hybride composée de ciment et de cendres volantes.
- **6^{ème} chapitre** : De façon similaire que la partie précédente, ce chapitre présente l'effet de la concentration de l'hydroxyde de sodium sur le comportement rhéologique des suspensions de poudres de verre. En plus, deux types de matrices binaires sont étudiées (Poudre de verre – Cendres volantes ; Poudre de verre – Ciment).
- **7^{ème} chapitre** : Cette partie présente les résultats à l'état frais et à l'état durci des bétons à base des matrices optimisées dans les 3 chapitres précédents. L'analyse du cycle de vie de ces bétons permet de justifier leur valeur environnementale pour une éventuelle utilisation dans le domaine de la construction.

Les chapitres 4, 5 et 6 sont présentés sous forme d'articles scientifiques publiés ou soumis dans des journaux scientifiques de la façon suivante :

- **Le 4^{ème} chapitre** est composé : d'un article scientifique publié dans Constr. Build. Mater. Y. Rifaai, A. Yahia, A. Mostafa, S. Aggoun, and E. Kadri, "Rheology of fly ash-based geopolymer : Effect of NaOH concentration," Constr. Build. Mater., vol. 223, pp. 583–594, 2019.
- **Le 5^{ème} chapitre** est composé : d'un article scientifique publié dans RILEM Bookseries : Rifaai Y., Yahia A., Mostafa A., Aggoun S., Kadri EH. (2020) "Rheological and Mechanical Properties of Alkali-Activated Hybrid Matrix for Self-consolidating Concrete". In Mechtcherine V., Khayat K., Secrieru E. (eds) Rheology and Processing of Construction Materials. RheoCon 2019, SCC 2019. RILEM Bookseries, vol 23. Springer.
- **Le 6^{ème} chapitre est composé d'un article scientifique soumis en Mai 2020 à la revue Cement and Concrete Composites** : Y. Rifaai, A. Yahia, S. Aggoun, and E. Kadri, "Visco-Elastoplastic properties and compressive strength of NaOH Alkali-Activated Glass Powder" Cement and Concrete Composites.

1.6. Contextes environnemental et économique de l'étude

1.6.1. Réchauffement climatique

Le réchauffement climatique est le phénomène de l'augmentation de la température moyenne de la terre, et ce en prenant en considération la température des océans et de l'air. Cette augmentation n'est pas naturelle, du moment qu'elle n'est pas due aux phénomènes naturels comme l'activité volcanique [4].

En 1988, l'ONU a créé le « Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC) », c'est un organisme intergouvernemental entre pays membres de l'ONU, pour synthétiser et rapporter les études sur le climat et sur le réchauffement climatique afin de constituer une base pour les politiques de sensibilisation et pour les politiques écologiques pouvant être efficace, à court et à long terme, pour remédier à ce phénomène néfaste.

Dans son rapport de 2014, le GIEC a rapporté que la température terrestre a augmenté considérablement ces dernières années (**Figure 1.1**). Il s'agit de l'écart positif ou négatif entre la température enregistrée lors d'une année et la moyenne de la température entre 1986 et 2005.

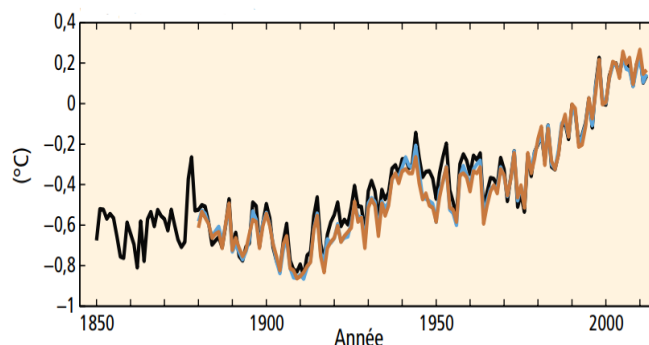


Figure 1.1 : Moyenne mondiale des anomalies de la température en surface, combinant les terres émergées et les océans [5].

La **Figure 1.1** montre que l'écart de la température enregistré chaque année et la température moyenne entre 1986 et 2005 a augmenté considérablement, allant d'une valeur négative (environ $-0,6$ °C en 1900) jusqu'à des valeurs positives (environ $+0,2$ °C en 2010). Cette augmentation est liée essentiellement à l'augmentation de la concentration des gaz à effet de serre dans l'atmosphère terrestre.

1.6.2. Effet de serre et consommation énergétique

L'effet de serre est un phénomène naturel. Il s'agit du phénomène de blocage du rayonnement infrarouge terrestre vers l'atmosphère par des gaz appelé les gaz à effet de serre. Ces gaz existent de façon naturelle dans l'atmosphère, mais l'activité humaine peut augmenter leur concentration. On peut citer en particulier le CO_2 comme étant l'un des gaz qui influence le plus le phénomène de l'effet de serre. Ainsi, l'augmentation de la concentration du gaz CO_2 dans l'atmosphère accentue l'effet de serre, et donc aggrave le réchauffement climatique.

L'activité humaine, notamment pendant le 20^{ème} siècle, a contribué à une augmentation exponentielle des émissions des gaz à effet de serre. Ces émissions sont généralement dues à une demande gigantesque en énergie fossiles (combustion du charbon, pétrole ou le gaz naturel).

Le GIEC donne dans son rapport annuel de 2014 quelques informations concernant les émissions des gaz à effet de serre, montrant une augmentation de 1,3%/an entre 1970 et 2000, et une augmentation de 2,2%/an entre 2000 et 2010. On remarque en particulier une augmentation de 10% d'émission CO_2 due à l'énergie fossile (**Figure 1.2**).

Si on considère le CO_2 comme étant le principal gaz à effet de serre, le rapport indique une augmentation des émissions de ce gaz à environ 30 giga tonne par année entre 1950 et 2010.

La grande partie de cette augmentation est due à l'énergie fossile, et l'énergie destinée à la production du ciment (**Figure 1.3**).

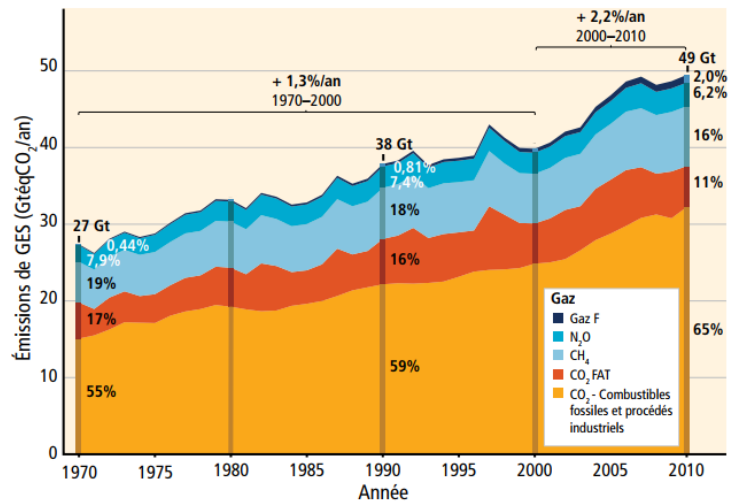


Figure 1.2 : Total annuel des émissions anthropiques de GES par groupes de gaz entre 1970 et 2010 [5].

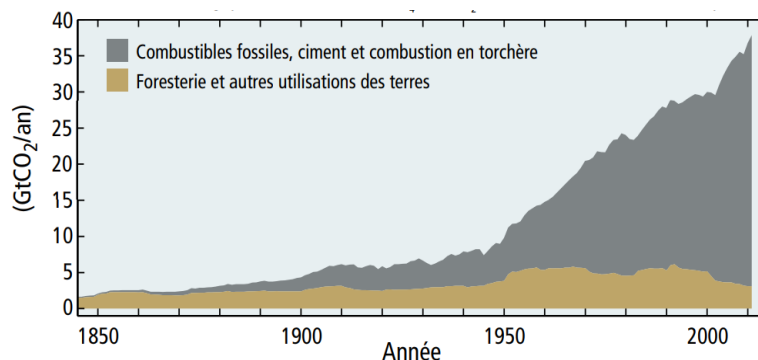


Figure 1.3 : Émissions anthropiques mondiales de CO₂ [5].

Ces chiffres montrent la gravité de la situation environnementale, puisque les émissions des gaz à effet de serre sont en croissance continue. Ceci nous pousse à une réflexion profonde sur nos consommations énergétiques, et surtout sur nos méthodes de construction ainsi que les matériaux utilisés. Ces matériaux nécessitent de grande quantité d'énergie pour être produits.

1.6.3. Production du ciment

Après la fin de la deuxième guerre mondiale, l'Europe a connu une grande vague de reconstruction de toutes les infrastructures, ce qui a augmenté considérablement la production des matériaux de construction, et le ciment en particulier, pour répondre à ce phénomène de construction. Récemment, d'autres forces économiques (Chine, Inde, etc.) ont provoqué une

augmentation de la production du ciment pour répondre à leurs besoins de développement. Au cours de l'année 2016, 4,2 milliards de tonnes de ciment ont été produits dans le monde dont 57 % par la Chine uniquement [6]. Les statistiques présentées dans le **Tableau 1-1** montrent la grande importance de l'industrie du ciment dans le monde.

Tableau 1-1 : Production mondiale de ciment durant l'année 2016 [6].

Pays	Production de ciment (en million tonnes)
Etats-Unis	85,9
Brésil	60
Chine	2410
Egypte	55
Inde	290
Indonésie	63
Iran	53
Japon	56
Corée du sud	55
Russie	56
Arabie Saoudite	61
Turquie	77
Vietnam	70
Reste du monde	810
Totale	4200

1.6.4. Impact environnemental de la construction

D'une façon générale, la production d'une tonne de ciment est directement responsable de l'émission d'une tonne de CO₂ [2, 7]. En effet, la ligne de production du ciment passe par plusieurs étapes comme présenté sur la **Figure 1.4**, cependant l'étape de la cuisson du clinker demeure la plus polluante. Cette étape se base sur la combustion de certaines sources d'énergie (charbon broyé, fioul, etc.) [8], ce qui constitue la source majeure des émissions CO₂ dans la ligne de production du ciment.

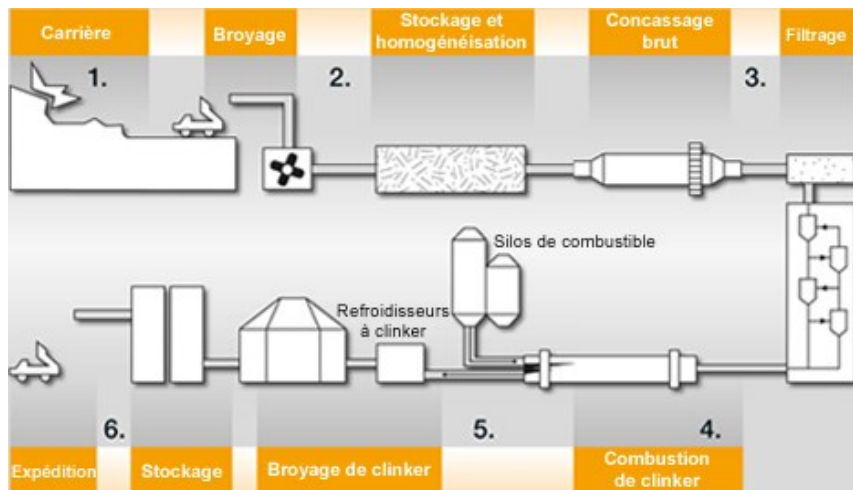


Figure 1.4 : Ligne de production du ciment [9].

Dans une étude d'analyse de cycle de vie, des chercheurs ont calculé la demande en énergie nécessaire et le taux de CO₂ émis pour la fabrication de chaque matériau utilisé pour la construire d'1 m² de plancher brut). Les résultats de cette étude ont permis de montrer que le ciment était classé 3^{ème} en demande d'énergie (**Figure 1.5**) mais le premier polluant en terme d'émission en CO₂ (**Figure 1.6**) [10]. Ces résultats confirment l'influence néfaste due à la fabrication du ciment sur l'environnement.

Dans cette perspective, le Programme des Nations Unies pour l'environnement (PNUE) préconise l'utilisation des sous-produits pour remplacer le ciment ainsi qu'une utilisation plus efficace du ciment Portland dans les mortiers et bétons afin de réduire l'empreinte CO₂ du béton [11].

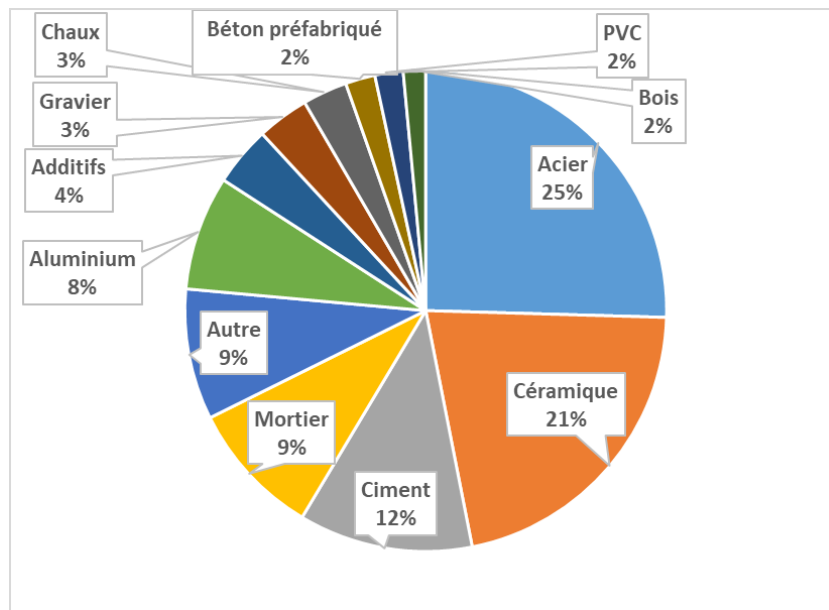


Figure 1.5 : La demande en énergie pour la production de chaque matériau utilisé dans la construction de 1 m² de plancher brut [10].

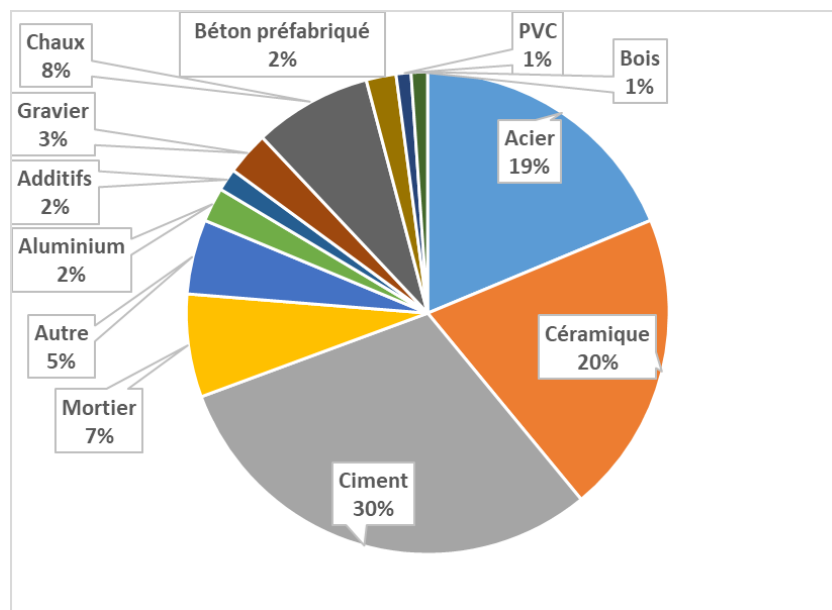


Figure 1.6 : Taux d'émission en CO₂ dû à la fabrication de chaque matériau utilisé dans la construction de 1 m² de plancher brut [10].

1.6.5. Conclusion

D'après toutes les informations rapportées dans les paragraphes précédents, il apparaît clairement que la construction est une industrie énergivore, consommant une grande quantité d'énergie. C'est une industrie responsable de la production d'une grande quantité de déchets et de beaucoup d'émissions de CO₂. Ce gaz fait partie des gaz à effet de serre dont l'évolution est grandissante de jour en jour menaçant la continuité de la vie sur la planète terre.

Ainsi, il est nécessaire de chercher et adopter d'autres solutions afin de limiter l'influence néfaste de la construction sur l'environnement. La solution inévitable est celle de la construction durable, à base de matériaux ayant un faible impact environnemental et ne nécessitant pas une grande énergie pour être produit ou extrait. Ainsi, l'utilisation de certains déchets dans la construction serait très bénéfique : d'une part, on aurait recyclé ces déchets en les utilisant comme des matériaux de construction et, d'autre part, on aurait diminué l'impact environnemental de la construction en réduisant les sources de pollution.

Références

- [1] Planetoscope, "Planetoscope - Statistiques Production mondiale de béton," 2018. [Online]. Available: <https://www.planetoscope.com/matieres-premieres/1374-production-mondiale-de-beton.html>.
- [2] M. Criado, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, and P. F. G. Banfill, "Alkali activated fly ash: Effect of admixtures on paste rheology," *Rheol. Acta*, vol. 48, no. 4, pp. 447–455, 2009.
- [3] P. Sanoop, P. Sivakumar, and G. Ravindra, "Study of Energy Use and CO2 Emissions in the Manufacturing of Clinker and Cement," *J. Inst. Eng. Ser. A*, vol. 101, pp. 221–232, 2020.
- [4] Wikipedia, "Réchauffement climatique — Wikipédia," 2017. [Online]. Available: https://fr.wikipedia.org/wiki/Réchauffement_climatique.
- [5] GIEC, "Changements climatiques 2014 : rapport de synthèse," 2014.
- [6] "USGS - Minerals Information: Cement," U.S. Department of the Interior and U.S. Geological Survey, 2017.
- [7] E. Gartner, "Industrially interesting approaches to 'low-CO2' cements," *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, no. 9, pp. 1489–1498, 2004.
- [8] Wikipedia, "Ciment — Wikipédia," 2017. [Online]. Available: https://fr.wikipedia.org/wiki/Ciment#L'économie_du_ciment.
- [9] Contitech, "Solution complète pour l'industrie du ciment – Systèmes de bandes transporteuses – ContiTech AG," 2018. [Online]. Available:

http://www.contitech.fr/pages/produkte/transportbaender/cbgindustry/zementindustrie_fr.html.

- [10] I. Zabalza Bribian, A. Valero Capilla, and A. Aranda Uson, "Life cycle assessment of building materials: Comparative analysis of energy and environmental impacts and evaluation of the eco-efficiency improvement potential," *Build. Environ.*, vol. 46, no. 5, pp. 1133–1140, 2011.
- [11] United Nations Environment Programme, "Eco-efficient cements: Potential, economically viable solutions for a low-CO₂ cement based industry," 2016.

Chapitre 2 : Etat de l'art

2.1. Les géopolymères

2.1.1. Historique et définitions

Le terme géopolymère a été abordé pour la première fois pendant les années 1970 par le scientifique français Prof. Joseph Davidovits. Il s'agit d'un matériau solide résultant de la réaction d'une poudre d'aluminosilicate avec une solution alcaline. Ces matériaux ont été développés initialement pour résister aux feux puisqu'ils présentent une résistance au feu meilleure que celle du ciment portland [1,2].

Ce n'est qu'au début des années 80 que l'entreprise Lone star Industries Inc. a développé le ciment Pyrament © qui est un mélange de géopolymère et de ciment Portland utilisé essentiellement dans la construction des pistes des bases aériennes américaine [3].



Figure 2.1 : Rénovation d'une route en utilisant le ciment PYRAMENT © [3].

Actuellement, on remarque un regain d'intérêt envers ces matériaux. Plusieurs entreprises ont en effet développé différents types de géopolymères selon leurs objectifs et les caractéristiques requises. Tout récemment, l'université de Queensland en Australie a construit l'un de ces bâtiments avec des poutres préfabriquées à base de géopolymères. Il s'agit d'un mélange de laitier de haut fourneau et des cendres volantes activé avec une solution alcaline.



Figure 2.2 : Poutre préfabriquée à base du géopolymère [4].



Figure 2.3 : Vue de l'Université de Queensland en Australie [4].

Dans la littérature scientifique, le nombre d'articles publiés traitant les géopolymères augmentent d'une année à l'autre (**Figure 2.4**). Ceci prouve le grand intérêt porté par les chercheurs à ces nouveaux matériaux.

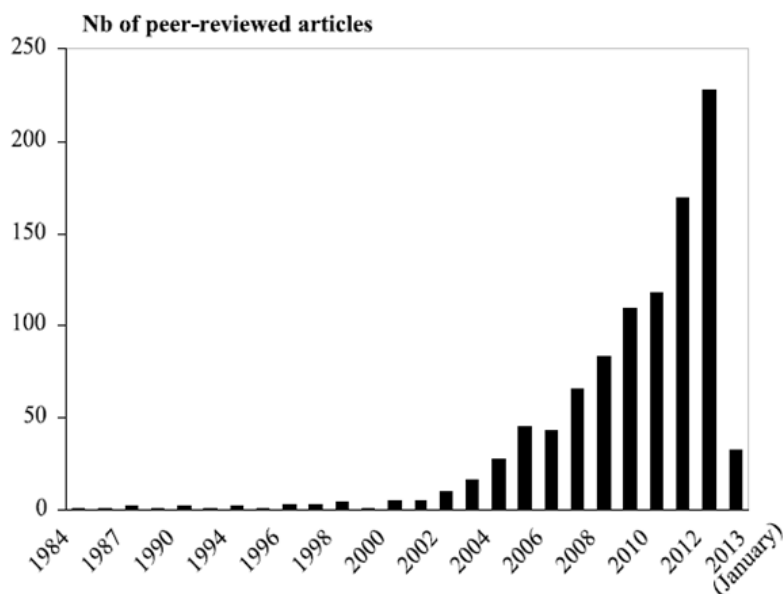


Figure 2.4 : Nombre de publications incluant le terme "géopolymère" dans le titre, le résumé ou les mots-clés sur Scopus [5].

2.1.2. Caractéristiques des géopolymères

Les géopolymères sont décrits comme étant un polymère inorganique formé à partir d'un assemblage de molécule SiO_4 et MAIO_4 (où le M correspond à l'alcalin K^+ ou Na^+). Cette analogie avec la structure d'un polymère organique a été établie par J. Davidovits pour décrire une forme représentative de la structure moléculaire d'un géopolymère. À partir des résultats de la diffraction aux rayons X et les résultats de la résonance magnétique nucléaire, on a pu établir la forme des molécules formant l'unité de base d'un géopolymère. Les molécules SiO_4 et MAIO_4 forment des tétraèdres qui se lient entre eux-mêmes pour former la grande chaîne géopolymérique. La liaison se fait en partageant l'atome d'oxygène, la présence des alcalins (K^+ ou Na^+) est obligatoire pour équilibrer la charge électrique de la structure [6] et ce à cause du remplacement du Si^{4+} par Al^{3+} [5].

La nomenclature choisie pour ces molécules est les polysialates, ayant la formule molécules suivante : $\text{M}_p\{(\text{SiO}_2)_z \text{AlO}_2\} \cdot w\text{H}_2\text{O}$ (**Figure 2.5**). M remplace l'alcalin K^+ ou Na^+ , et p décrit le degré de polymérisation.

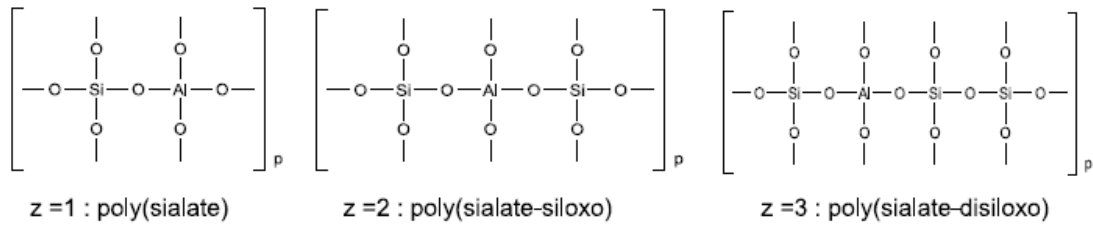


Figure 2.5 : Représentation linéaires des oligomères polysialates selon le degré de polymérisation [5].

La forme réelle de ces oligomères est montrée sur la **Figure 2.6**:

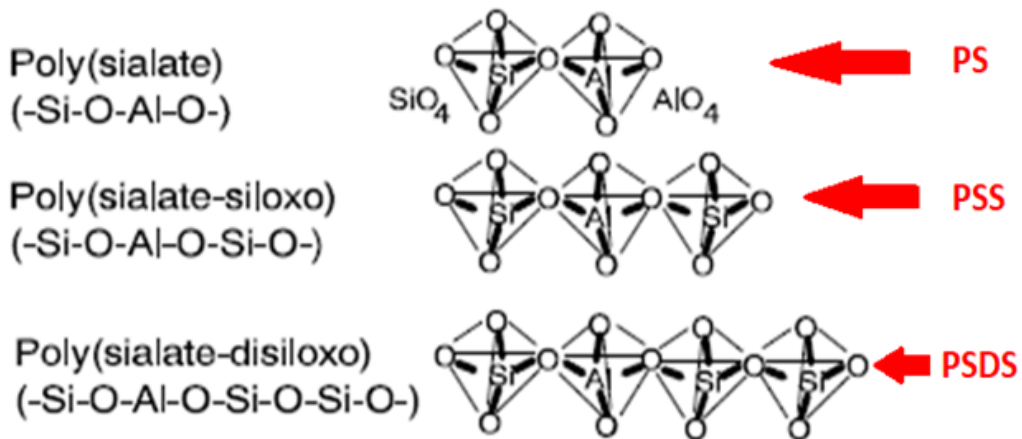


Figure 2.6 : Représentation réelle des oligomères polysialates [6].

La réaction de la géopolymérisation est exothermique, on peut la représenter de la façon suivante (**Figure 2.7**) :

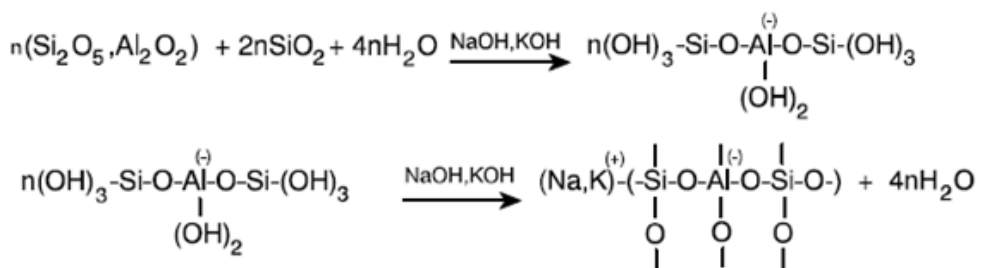


Figure 2.7 : Réaction de géopolymérisation [6].

Une simulation a été faite pour synthétiser les formes que peut prendre la structure d'un géopolymère comme expliqué auparavant. Les résultats sont montrés sur la **Figure 2.8**.

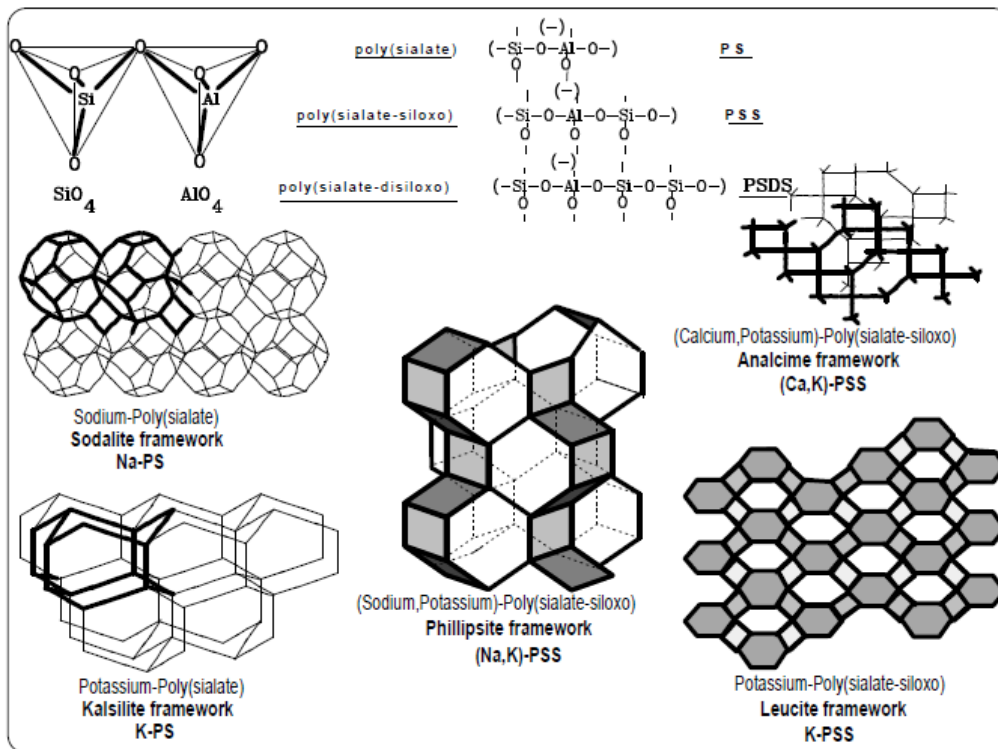


Figure 2.8 : Simulation graphique des poly(sialate) et poly(sialate-siloxo) et leurs structures tridimensionnelles [6].

De différentes notations ont été proposées pour identifier les différentes structures de géopolymères, on peut citer celle proposée dans une ancienne étude pour décrire la forme tridimensionnelle des polysialates (**Figure 2.9**). Cette forme se présente comme suit : $Q^n(mAl)$ où le « n » représente le nombre de coordination de Si et le « m » représente le nombre des atomes d'aluminium voisins. Il faut noter que $0 \leq m \leq n \leq 4$ [5,7].

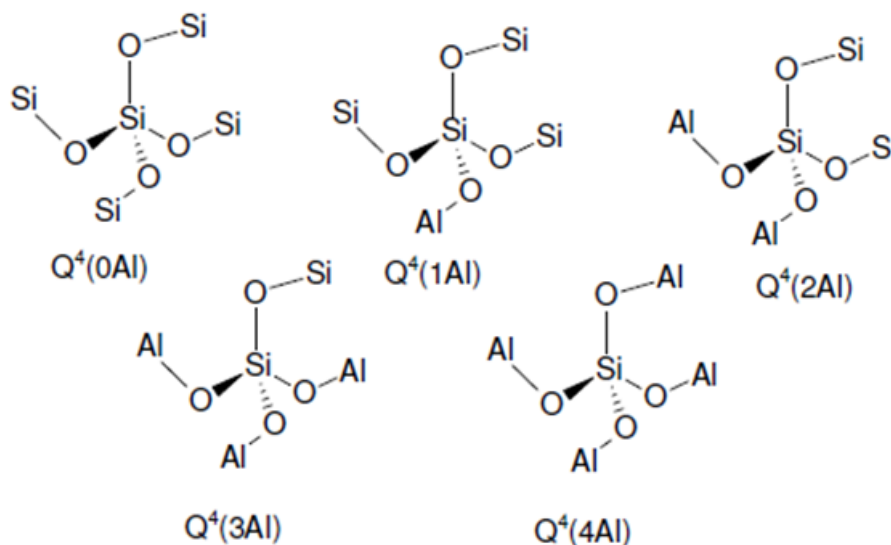


Figure 2.9 : La coordination du réseau tridimensionnelle $Q^4(mAl)$ [7].

Ces investigations menées à l'aide de la RMN ont permis d'établir plusieurs modèles du géopolymère pour modéliser sa structure et pour le présenter de façon simple. Davidovits a présenté le premier modèle, en intégrant les composants principaux : Si, Al, O et M (K^+ ou Na^+), son modèle se présente comme suit (**Figure 2.10**) :

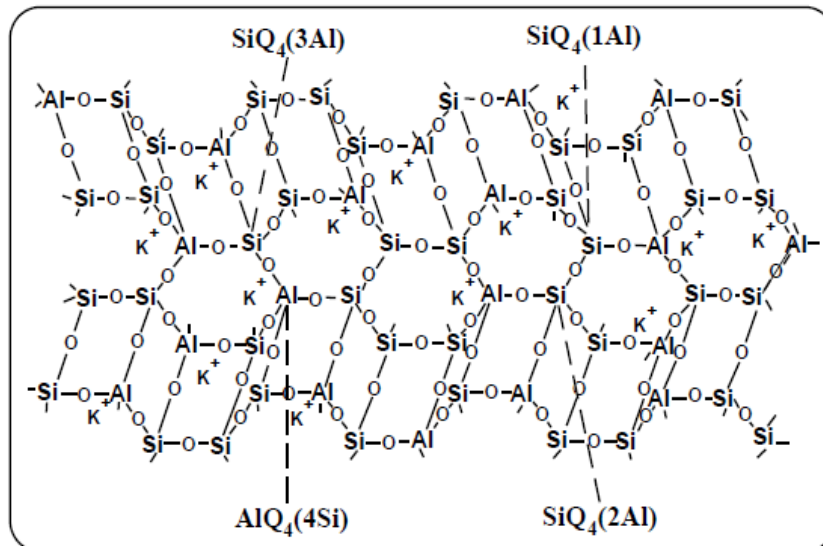


Figure 2.10 : Modèle proposé de la structure d'un géopolymère K-Poly(sialate-siloxo) [6].

D'autres chercheurs ont essayé d'améliorer ce modèle, et ce en présentant la position des molécules d'eau à l'intérieur de la structure du géopolymère.

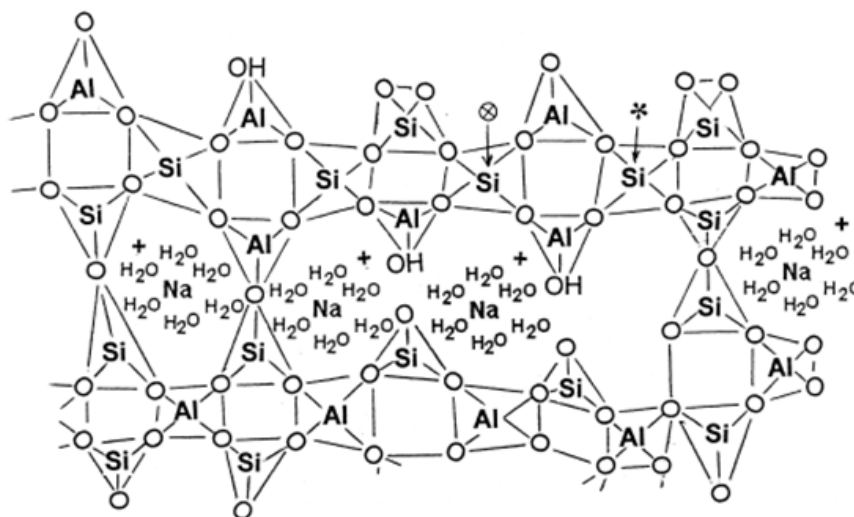


Figure 2.11 : Modèle proposé pour un géopolymère Na-Polysialate [8].

2.1.3. Processus de géopolymérisation

Le processus de géopolymérisation (la formation du géopolymère) passe par plusieurs étapes (**Figure 2.12**). L'ajout de la solution alcaline à la poudre d'aluminosilicate permet de briser les liaisons existantes entre les atomes formant la poudre de base pour donner des monomères d'aluminium et de silicate, c'est la phase de la dissolution. Ce processus continue jusqu'à l'apparition des oligomères d'aluminosilicates qui sont de petites molécules formées par l'union de plusieurs monomères, c'est la phase qui suit la saturation de la solution et la formation du premier gel. Si cette réaction s'arrête à cet instant précis, on aurait donc formé un gel, qui est appelé un matériau d'activation alcaline [9]. Si ce processus continue jusqu'au début de la réorganisation du gel formé et la polymérisation des petites molécules alors, le produit final formé est le géopolymère.

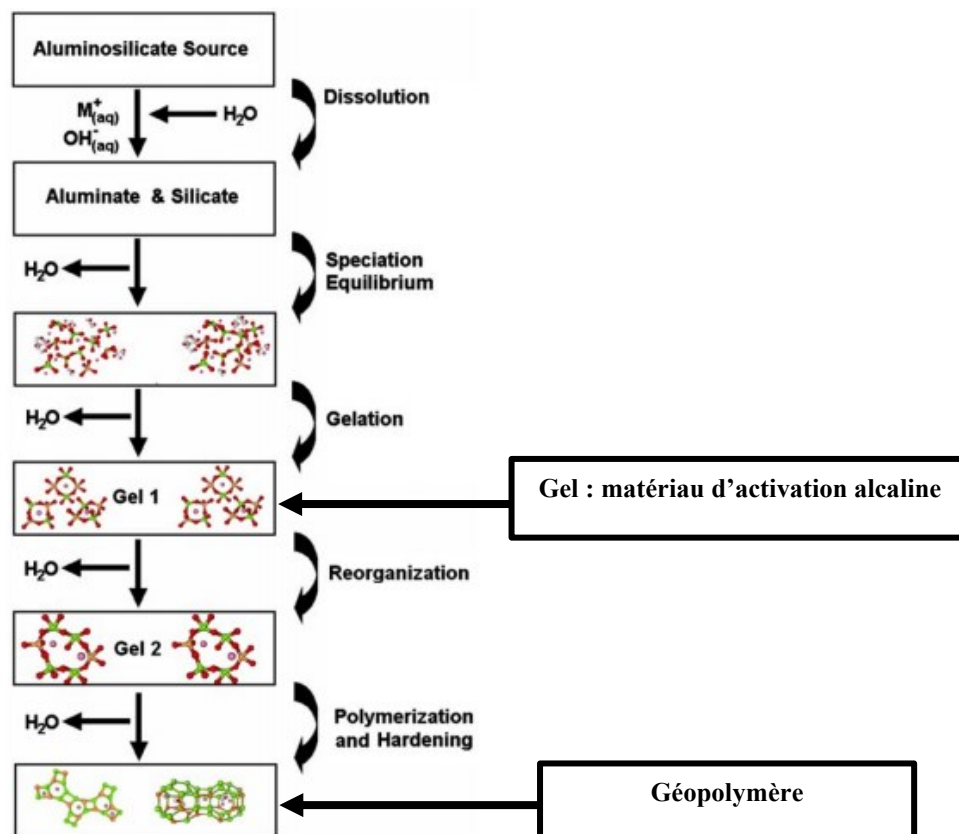


Figure 2.12 : Processus de géopolymérisation [10].

2.1.4. Différence entre « matériau d'activation alcaline » et « géopolymère »

Pour expliquer la différence entre un système d'activation alcaline et les géopolymères, il est nécessaire de revenir aux définitions données par Joseph Davidovits. C'est le premier

scientifique ayant défini les géopolymères de façon rigoureuse. Selon Davidovits, les géopolymères sont des polymères inorganiques à base d'une source d'aluminosilicates (Cendres volantes, Métakaolin, Laitier, etc.) qui peuvent réagir dans un milieu alcalin pour former un polymère tridimensionnel, où l'ion Na^+ reste lié à l'intérieur de la structure [9,11], comme le montre le modèle simplifié suivant (Figure 2.13):

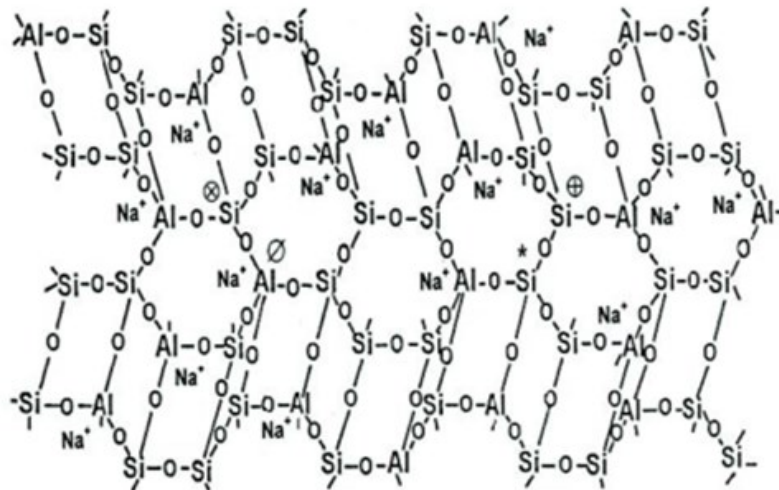


Figure 2.13 : Modèle simplifié de la structure chimique d'un géopolymère [11].

Contrairement aux matériaux d'activation alcaline qui forment un gel (semblable au C-S-H dans le ciment) où l'ion Na^+ (ou K^+) reste libre et peut bouger dans toutes les directions à l'intérieur de la structure (Figure 2.14).

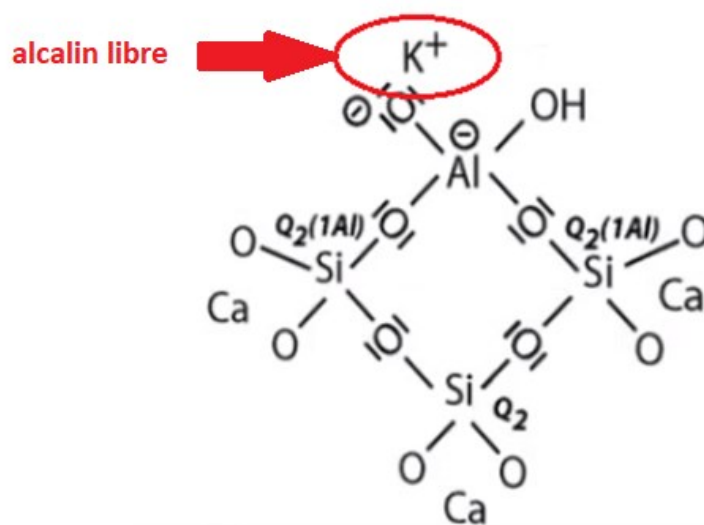


Figure 2.14 : Modèle simplifié de la structure chimique du gel formé lors de l'activation alcaline du laitier de haut fourneau [9].

Ainsi, on peut dire que dans le cas de l'obtention d'un géopolymère, le risque de la lixiviation des alcalins est très faible. Ceci est expliqué par le fait que l'ion Na^+ ou K^+ est chimiquement lié à la structure moléculaire du géopolymère, donc il ne peut pas migrer à l'intérieur de la structure. Tandis que dans le cas d'un matériau d'activation alcaline, le phénomène de la lixiviation peut exister car les ions alcalins ne sont pas liés à la structure du gel formé.

Même si les géopolymères résultent d'une réaction entre une poudre d'aluminosilicate et une solution alcaline, la réaction entre les granulats et les alcalins est très faible dans le cas d'un béton à base de géopolymère. Ceci confirme l'idée que l'alcalin reste lié à la structure chimique de la molécule du géopolymère.

Une étude comparative entre le ciment Portland immergé dans un milieu alcalin et un géopolymère poly(Sialate-siloxo) pour quantifier l'expansion liée à la réaction entre les alcalins et les granulats, en se basant sur la norme ASTM C227 a été réalisée.

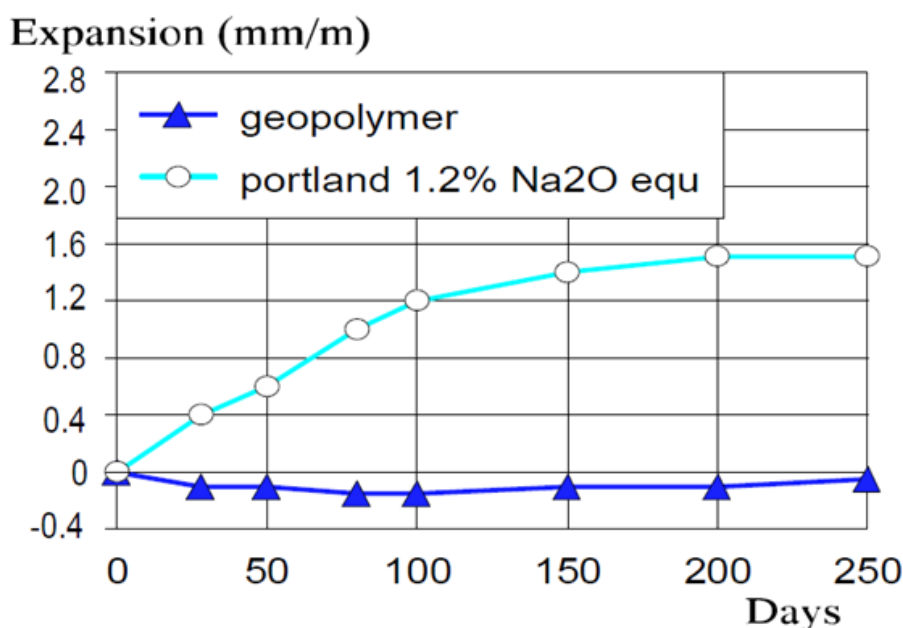


Figure 2.15 : Comparaison entre l'expansion due à la réaction entre les alcalins et les granulats dans le cas d'un ciment Portland et un géopolymère Poly(sialate-siloxo) selon ASTM C227 [6].

Les résultats présentés dans la **Figure 2.15** montrent que les géopolymères ne présentent pas de dangers liés à la présence des alcalins dans leur structure chimique. Contrairement aux matériaux d'activation alcaline, le risque de lixiviation des alcalins et la réaction entre les alcalins et les granulats sont minimales.

2.2. Activateurs alcalins

2.2.1. Hydroxyde alcalin

Les hydroxydes alcalins utilisés dans le domaine du géopolymère sont l'hydroxyde de sodium (NaOH) et l'hydroxyde potassium (KOH). Bien qu'il existe d'autres types d'hydroxydes alcalins comme : hydroxyde de lithium LiOH, hydroxyde du rubidium RbOH, etc., ils ne sont pas utilisés dans pour la production des géopolymères.

Le graphe suivant (**Figure 2.16**) montre l'évolution de la viscosité des différentes solutions d'hydroxydes alcalins en fonction de leurs concentrations. On remarque que jusqu'à une concentration égale à 1 mol/L, la viscosité de toutes les solutions est presque constante. Une augmentation graduelle est remarquée en augmentant la concentration au-delà de 1 mol/L.

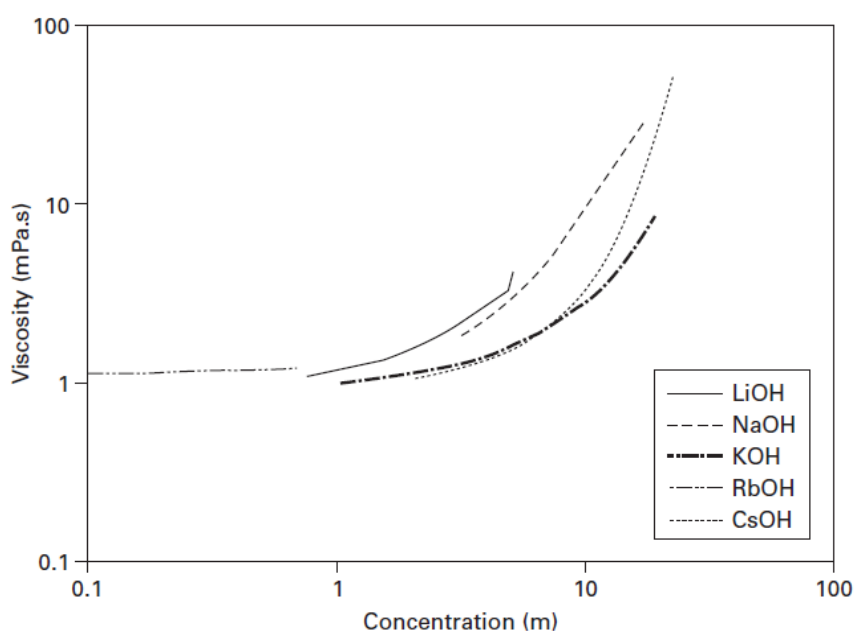


Figure 2.16 : Evolution de la viscosité des solutions d'hydroxydes alcalins à 25°C en fonction de leurs concentrations [1].

Généralement, les hydroxydes alcalins se trouvent sous forme de pastilles pouvant se dissoudre dans l'eau. Cette dissolution est accompagnée par un dégagement de chaleur qui dépend de la nature de l'alcalin et de sa concentration. La **Figure 2.17** résume les enthalpies de réaction de chaque hydroxyde alcalin : c'est la quantité de chaleur dégagée lors de la dissolution d'une mole d'hydroxyde. Il est nécessaire de rappeler que cette chaleur influence la réaction de géopolymérisation puisqu'elle peut augmenter la température du mélange. C'est pourquoi, il

est recommandé de préparer d'abord la solution alcaline et de ne la mélanger à la poudre d'aluminosilicate que lorsqu'elle atteint sa température ambiante.

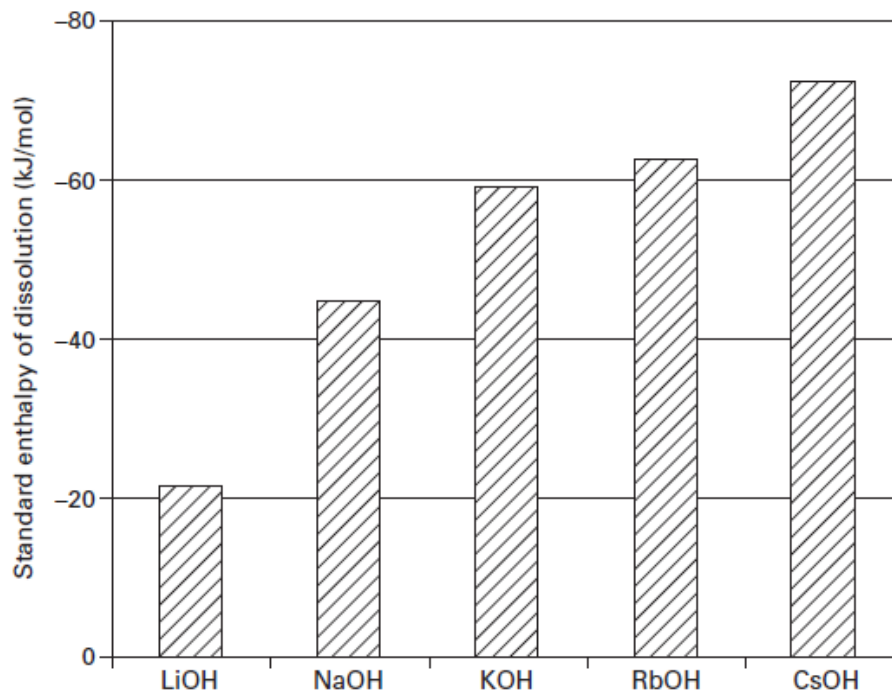


Figure 2.17 : Enthalpie de réaction des différents hydroxydes alcalins [1].

Dans ce qui suit, nous nous intéresserons plus à l'hydroxyde de sodium et à l'hydroxyde de potassium, puisqu'ils sont les plus utilisés dans le domaine de l'activation alcaline et des géopolymères.

2.2.1.1. Hydroxyde de sodium

Il s'agit d'un produit dont la formule chimique est NaOH. Il se présente en général, en température ambiante sous forme de pastille solide et il fond à 315°C. C'est un composant hygroscopique et très corrosif, lors de sa dissolution, il augmente rapidement le pH de la solution qui peut atteindre la valeur extrême de 14. C'est pour cette raison que sa manipulation est dangereuse et nécessite des mesures de sécurité bien précises. La masse molaire de ce composant est égale à 40 g/mol et sa masse volumique est de 2,1 g/cm³.



Figure 2.18 : Pastille de NaOH : produit commercialisé [12].

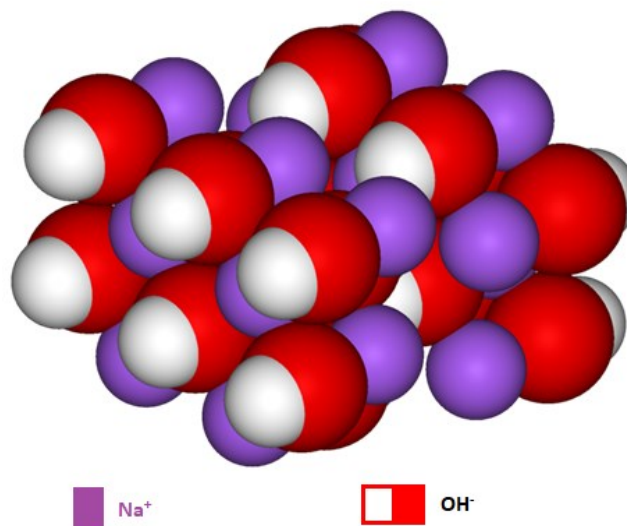


Figure 2.19 : Structure cristalline du NaOH [12].

Il existe plusieurs méthodes pour la fabrication de ce produit, la plus connue est celle de l'électrolyse du chlorure de sodium (NaCl). En Amérique du nord, l'hydroxyde de sodium est toujours produit à partir de carbonate de sodium en ajoutant de l'eau de chaux (hydroxyde de calcium) au carbonate de sodium selon la réaction suivant [13] (**Eq. 2.1**) :



La solubilité de l'hydroxyde de Sodium varie en fonction de la température, elle peut atteindre 1090 g/L à 20°C et augmente jusqu'à 3137 g/L à 80°C [12]. La **Figure 2.20** illustre la variation de la concentration massique de NaOH en pourcentage en fonction de la température :

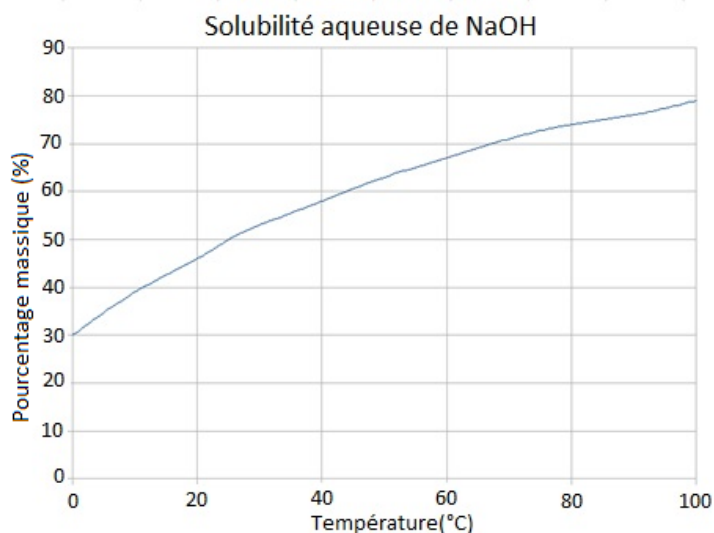


Figure 2.20 : Variation de la concentration massique maximale (en%) de l'hydroxyde de sodium en fonction de la température [12].

2.2.1.2. Hydroxyde de potassium

L'hydroxyde de potassium est un composant dont la formule chimique s'écrit KOH. Il se présente généralement sous forme de pastilles solubles dans l'eau et dans l'alcool et fond à 400°C. De façon semblable à l'hydroxyde de sodium, on peut qualifier ce composant de très corrosif et hygroscopique. Comme il contient des ions OH^- , il parvient à augmenter le pH de la solution très rapidement pour la rendre très basique, ce qui augmente le risque de manipulation de ce composant chimique. Sa molaire de ce composant est égale à 56,1 g/mol, et sa masse volumique est de à 2,04 g/cm³ [14].



Figure 2.21 : Pastille de KOH : produit commercialisé [14].

Le procédé permettant la fabrication de l'hydroxyde de potassium est semblable à celui de l'hydroxyde de sodium. On peut obtenir le KOH par électrolyse de la solution de chlorure de potassium KCl. Cette réaction produit également du chlore et de l'hydrogène [14].

On peut également obtenir le KOH à partir des carbonates de potassium en ajoutant de la chaux et de l'eau, suivant l'équation chimique suivante (**Eq. 2.2**) :



L'hydroxyde de potassium est très soluble dans l'eau, sa solubilité peut atteindre 107g / 100g d'eau à 15°C, et augmente jusqu'à 178g / 100g d'eau à 100°C [14]. La **Figure 2.22** illustre la variation de la concentration massique de KOH maximale en pourcentage en fonction de la température :

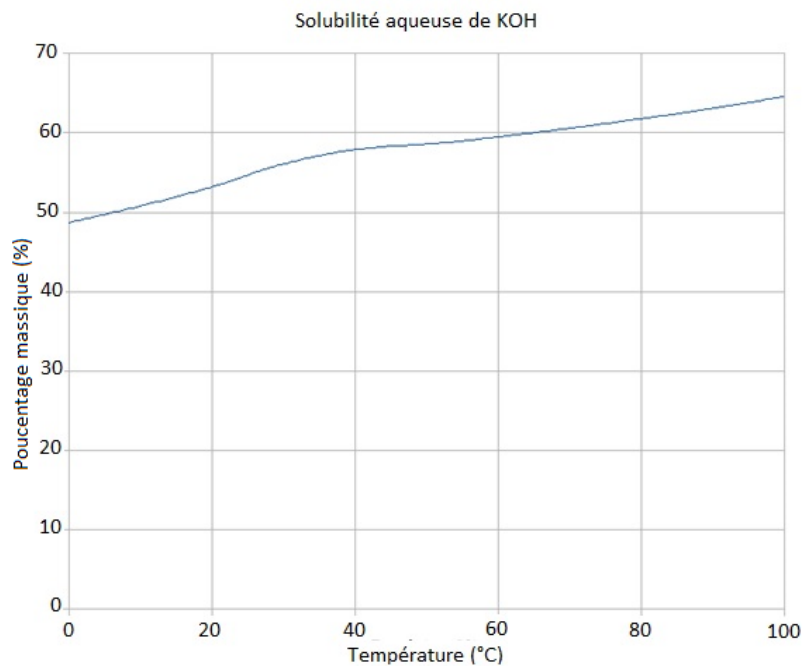


Figure 2.22 : Variation de la concentration massique maximale (en%) de l'hydroxyde de potassium en fonction de la température [14].

2.2.2. Silicate alcalin

Les silicates alcalins sont généralement utilisés dans les géopolymères puisqu'ils peuvent assurer une source de silice (SiO₂) bénéfique pour leur structure. Dans cette partie, nous nous intéressons, plus au Silicate de Sodium dont la formule chimique est Na₂SiO₃ (ou l'autre formule qui est utilisée pour montrer l'existence de la silice dans ce composant : Na₂O-SiO₂)

2.2.2.1. Silicate de sodium

C'est une substance chimique de formule Na_2SiO_3 (ou l'autre formule qui est utilisée pour montrer l'existence de la silice dans ce composant : $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$). C'est une base très forte, qui peut augmenter le pH d'une solution à 13 à une faible concentration (1%). Sa masse molaire est de 122 g/mol, et sa masse volumique est égale à 2,6 g/cm³.

Ce composant peut se former naturellement par la réaction de la silice SiO_2 avec les carbonates de sodium, suivant l'équation chimique suivante (**Eq. 2.3**) :



Comme le montre l'**Eq. 3.3**, la production des silicates de sodium est une source d'émission de CO_2 . Plusieurs chercheurs préconisent une utilisation limitée de cette substance pour limiter son impact environnemental. Il pourrait avoir une empreinte CO_2 égale à 1,32 tonnes / Tonne produite de Na_2SiO_3 [15].



Figure 2.23 : Silicate de sodium : forme anhydre [16].

Le silicate de sodium hydraté ($\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$) peut précipiter dans certaines conditions liées à la concentration de chaque espèce : Na_2O et SiO_2 . La **Figure 2.24** illustre les conditions de cristallisation de ce composant.

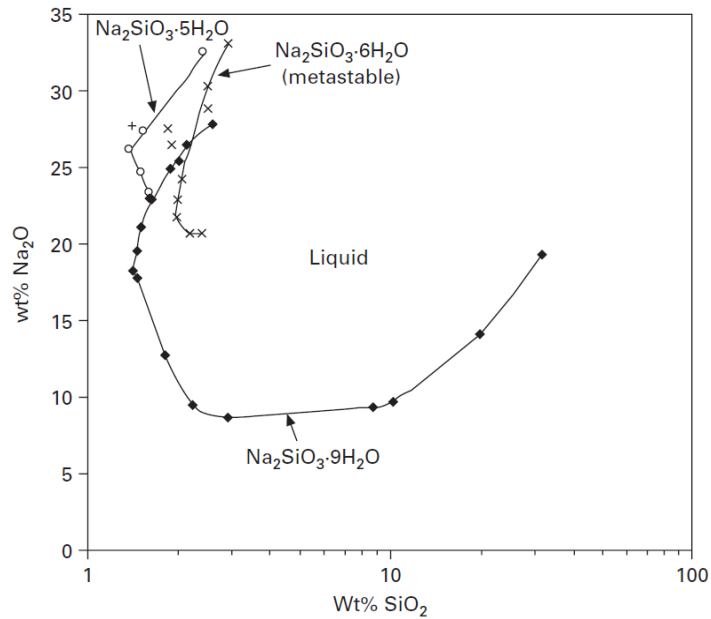


Figure 2.24 : Graphe de cristallisation isotherme à 25°C et à la pression ambiante des silicates de sodium hydratés [1].

On remarque, d'après la **Figure 2.24** qu'à basse concentration de Na₂O (% Na₂O en masse < 8), le composé chimique précipite et se cristallise quel que soit la teneur en silice (% SiO₂ en masse). L'axe de la teneur en silice est en échelle logarithmique pour une meilleure analyse de l'état général du composé chimique à basse teneur de silice. On peut présenter le graphe précédent d'une autre façon (voir **Figure 2.25**) pour désigner les zones potentiellement intéressantes pour la synthèse des géopolymères.

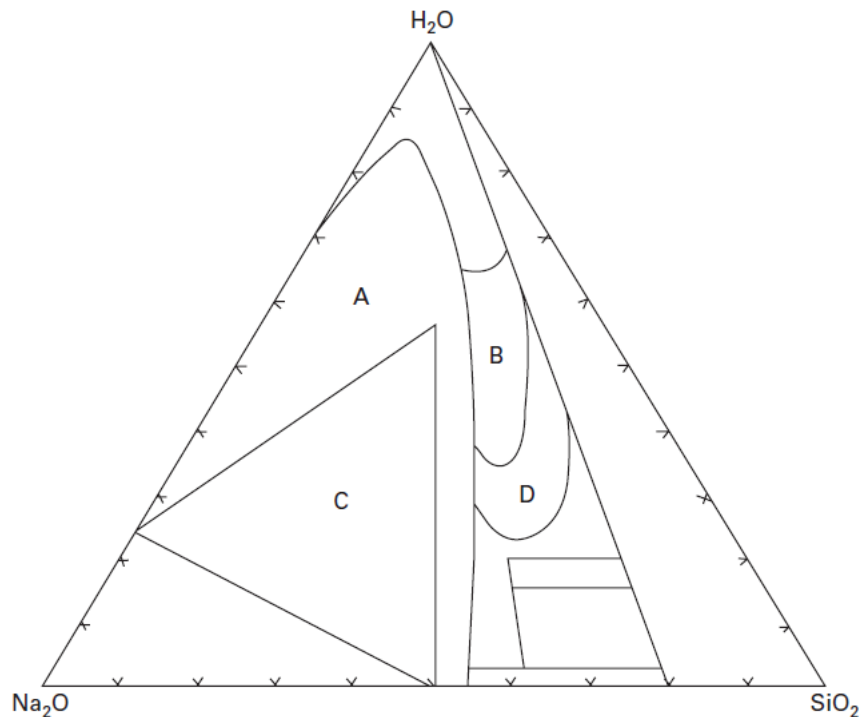


Figure 2.25 : Partition des compositions possibles de Na₂O-SiO₂-H₂O selon les produits obtenus [1,17].

Les zones de compositions de Na₂O-SiO₂-H₂O ayant une importance dans la formation de géopolymères sont la zone A (faible risque de cristallisation de la solution) et la zone B (la majorité des solutions commercialisées se trouvent dans cette zone). La zone C présente un grand risque de cristallisation (précipitation de la solution) et la zone D contient les solutions ayant de grande viscosité.

La viscosité de la solution de silicate de sodium varie en fonction de la teneur en SiO₂ et en Na₂O. La **Figure 2.26** présente la variation de la viscosité de la solution en fonction du la concentration massique (en%) de Na₂O. Chaque courbe possède un rapport massique SiO₂/Na₂O, ce même rapport peut être considéré comme un rapport molaire puisque le rapport des masses molaires de SiO₂ et Na₂O est égale à 0,97.

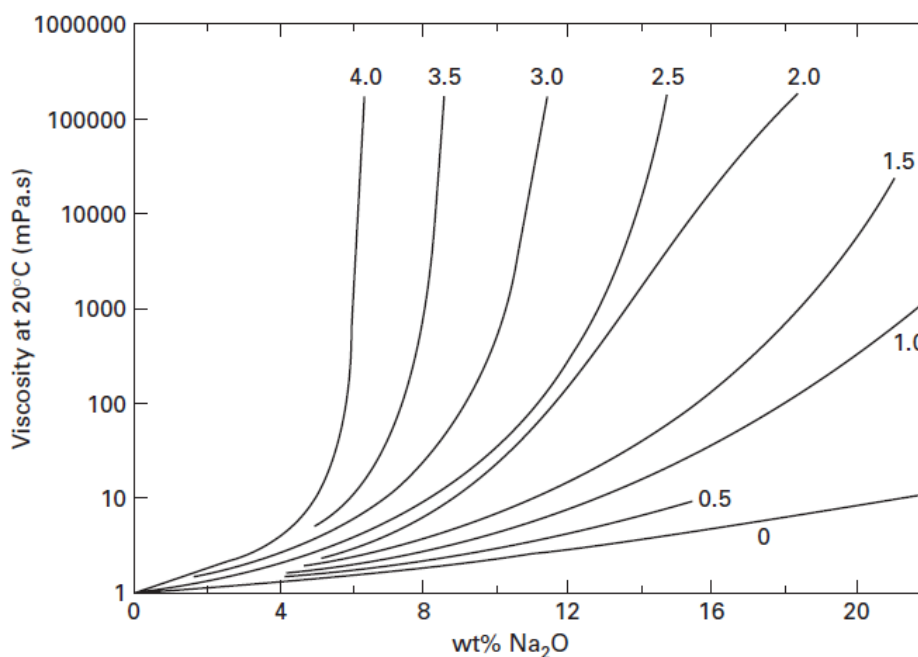


Figure 2.26 : Variation de la viscosité de Na_2SiO_3 en fonction la concentration massique (en%) de Na_2O . Le rapport massique $\text{Si}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ est indiqué sur chaque courbe [1].

D'après la **Figure 2.26**, on remarque que pour toutes les courbes, l'augmentation de la concentration massique de Na_2O entraîne une augmentation de la viscosité. Cette augmentation dépend aussi du rapport $\text{Si}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$. Ainsi, en augmentant la teneur en silice, la viscosité augmente rapidement.

D'un point de vue pratique, l'utilisation du Na_2SiO_3 dans la synthèse des géopolymères est préconisée tout en gardant une faible viscosité. Ceci est expliqué par le fait que les faibles viscosités ne compliquent pas la procédure de malaxage et de mise en place. L'influence des rapports $\text{Si}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ et de la concentration massique de Na_2O sera mentionnée par la suite.

2.2.2.2. Silicate de potassium

C'est un composé chimique de formule générale $\text{K}_2\text{O}_3\text{Si}$, il est généralement utilisé dans la fabrication des peintures. Sa masse molaire est égale à 155 g/mol. Comme son utilisation est très limitée dans le domaine des géopolymères, sans détailler ses caractéristiques chimiques et physiques nous allons, tout de même le comparer avec le silicate de sodium en termes de viscosité. De façon semblable au silicate de sodium, la **Figure 2.27** illustre la variation de la viscosité de $\text{K}_2\text{O}_3\text{Si}$ en fonction la concentration massique de K_2O . Le rapport massique $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ est indiqué sur chaque courbe. Il faut noter que le rapport des masses molaires de

SiO_2 et K_2O est égale à 0,64, c'est pour cette raison que dans le graphe suivant, le rapport molaire de $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ est indiqué entre parenthèses.

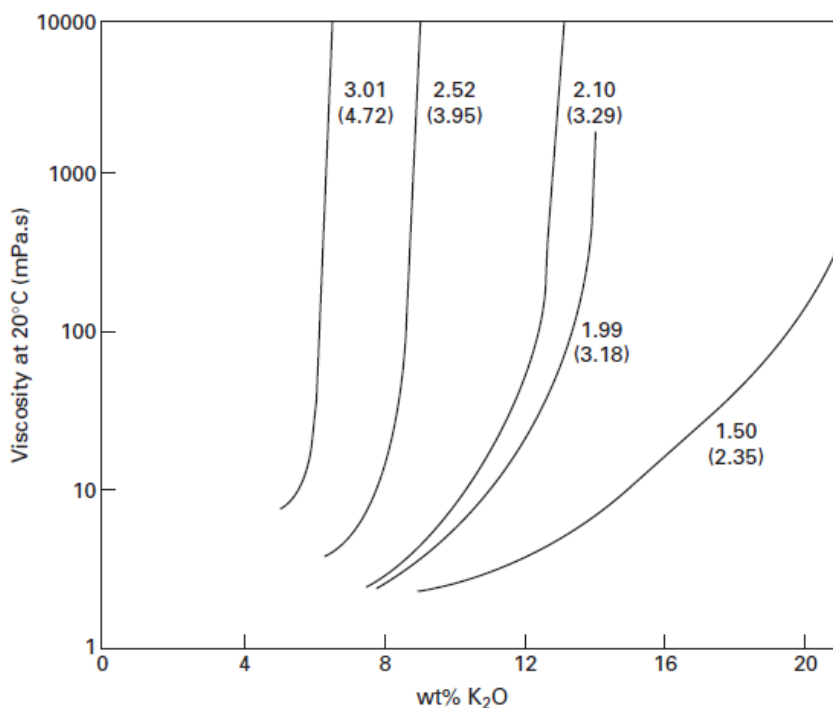


Figure 2.27 : Variation de la viscosité de $\text{K}_2\text{O}_3\text{Si}$ en fonction la concentration massique de K_2O . Le rapport massique $\text{Si}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ est indiqué sur chaque courbe, et le rapport molaire est indiqué entre parenthèse [1].

On remarque que l'augmentation la concentration massique de K_2O augmente la viscosité de la solution. Cette augmentation dépend aussi du rapport $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$, puisqu'en augmentant ce rapport, la viscosité augmente plus rapidement.

En guise de comparaison entre le $\text{K}_2\text{O}_3\text{Si}$ et Na_2SiO_3 , pour deux compositions comparables (ayant les mêmes ratios molaires), la solution de silicate de potassium développe des viscosités inférieures à celles développées par la solution de silicate de sodium. Cette particularité a des avantages techniques dans le cas où l'on veut préparer des géopolymères ayant de faible rapports activateur/liant même si le prix de potassium est plus cher que celui de sodium. L'utilisation de silicate de potassium est plus bénéfique puisque sa viscosité est plus faible et n'entraîne pas des difficultés de malaxage ou de mise en œuvre.

2.3. Matières premières : poudres aluminosilicates

Comme indiqué dans la définition des géopolymères, toute source de la silice (SiO_2) et de l'alumine (Al_2O_3) peut être un précurseur pour les géopolymères. Les plus utilisés dans la synthèse des géopolymères sont le métakaolin et les cendres volantes Classe F, puisque ces

deux matériaux ne contiennent pas une grande quantité de CaO [1]. Selon la littérature [18], la présence d'une grande quantité de calcium peut interférer avec le processus de polymérisation et peut altérer la microstructure du produit. La **Figure 2.28** résume les différents matériaux pouvant constituer des précurseurs pour la synthèse des géopolymères :

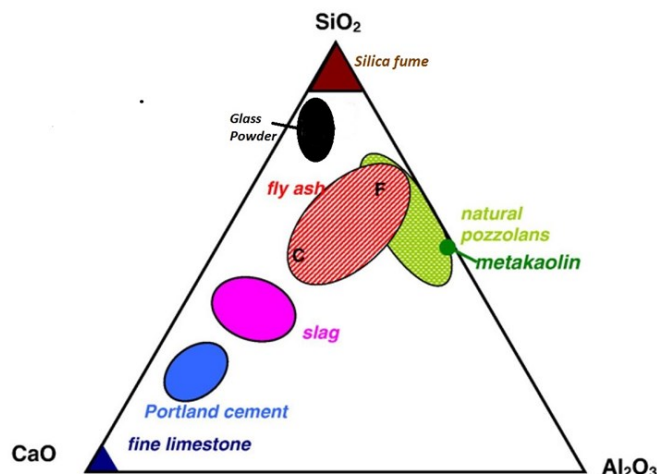


Figure 2.28 : Diagramme ternaire CaO-Al₂O₃-SiO₂ des matériaux cimentaires [18].

2.3.1. Métakaolin

Le métakaolin est un matériau riche en silicate et en aluminium obtenu par la calcination à 700°C du kaolin brut contenant la kaolinite (minéral principal). Un exemple de sa composition chimique est présenté dans le **Tableau 2-1**.

Tableau 2-1 : Composition du métakaolin [19].

	Pourcentage (%) en masse
SiO ₂	51,52
Al ₂ O ₃	40,18
Fe ₂ O	1,23
CaO	2,0
MgO	0,12
K ₂ O	0,53
SO ₃	0,0
TiO ₂	2,27
Na ₂ O	0,08
L.O.I	2.01

On remarque que le métakaolin est composé essentiellement de la silice (SiO_2) et l'alumine (Al_2O_3), ce qui fait de ce matériau un bon précurseur pour la production d'un géopolymère.

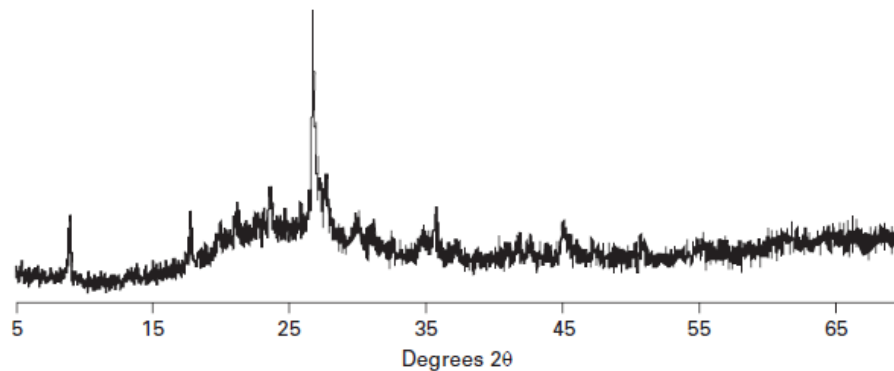


Figure 2.29 : Diffractogramme du métakaolin (produit commercial : Metastar 402, Imerys, UK) : essai de la diffraction aux rayons X [1].

La diffraction aux rayons X d'une poudre de métakaolin montre que les pics sont situés entre 15° et 35° , ce sont les caractéristiques de la structure de la poudre du métakaolin. Il s'agit des couches de la silice et de l'alumina bouclées, où la coordinence du silicium est égale à 4, alors que la coordinence de l'aluminium varie et peut prendre 3 valeurs : 4 ; 5 ou 6 [1].

Prenant comme exemple le Metastar 402 (produit par Imerys Minerals en Grande Bretagne), il possède un ratio molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ égal à 2,3; une surface spécifique BET égale à $12,7 \text{ m}^2/\text{g}$. Le diamètre moyen d_{50} est égal à $1,58 \mu\text{m}$.

2.3.2. Cendres Volantes

Les cendres volantes sont des déchets industriels issus de la combustion du charbon dans les chaudières industrielles. Ce sont des agglomérats de particules fines expulsées de la chambre de combustion avec les gaz de combustion [20].

Il existe deux classes de cendres volantes selon leur composition chimique : Classe F et Classe C. Le **Tableau 2-2** résume les caractéristiques de chaque classe.

Tableau 2-2 : Classification des cendres volantes [21].

Classification	Types de charbon	SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ (%)
Cendres volantes classe C	Lignite ou charbon sub-bitumineux	≥ 50,0
Cendres volantes classe F	bitumineux ou anthracite	≥ 70,0

On peut donner des exemples de valeurs de certaines caractéristiques physiques des cendres volantes. Elles peuvent avoir une surface spécifique de 405 m²/kg et une taille de particule d₅₀ égale à 9.5 µm [22].

La composition chimique des cendres volantes dépend de leur classe. le **Tableau 2-3** montre un exemple de la composition des cendres volantes :

Tableau 2-3 : Composition chimique des cendres volantes classe F [22].

	Pourcentage (%)
SiO ₂	51.6
TiO ₂	0.9
Al ₂ O ₃	17.1
Fe ₂ O ₃	5.2
MgO	2.2
CaO	14.2
Na ₂ O	1.4
K ₂ O	1.6
SO ₃	1.6
Other oxides	1.5
LOI	2.7
Total	100.0

L'essai de la diffraction des rayons X permet de donner une idée sur la composition cristalline des cendres volantes. La **Figure 2.30** montre les résultats obtenus.

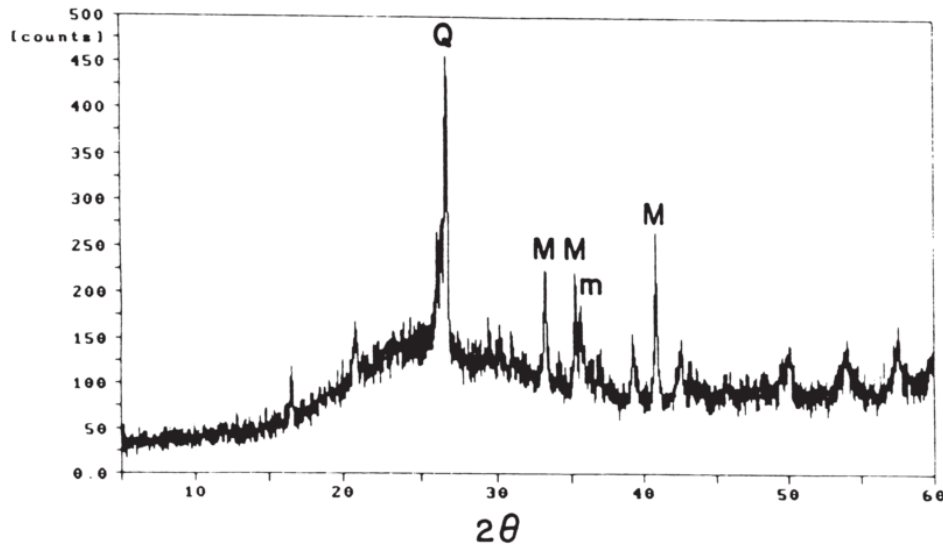


Figure 2.30 : Diffraction des rayons X des cendres volantes classe F [23].

Avec :

Q = Quartz (principalement SiO_2)

M = Mullite (Principalement $3\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$)

m = Maghémite (Principalement Fe_2O_3)

Les pics apparents sur le graphe de la diffraction des rayons X (**Figure 2.30**) montrent la présence dominante de la silice et de l'alumine dans la composition chimique des cendres volantes. Ces résultats que les cendres volantes constituent un précurseur intéressant pour la formation d'un géopolymère.

2.3.3. Laitier de haut-fourneau

Les laitiers de haut-fourneau sont des produits formés lors de l'élaboration de la fonte à partir de minerai de fer. Selon le processus de refroidissement du laitier en fusion, on distingue deux familles :

- le laitier cristallisé, obtenu par un refroidissement lent qui le transforme en une roche dure artificielle et chimiquement stable ;
- le laitier vitrifié obtenu par un refroidissement brutal à l'eau, qui lui confère une structure vitreuse lui permettant de développer des propriétés analogues à celles du ciment.

En raison de leurs caractéristiques physico-chimiques, les laitiers vitrifiés, le plus souvent se présentent sous forme de granulés. Ces produits sont essentiellement utilisés dans l'industrie cimentière, mais également comme liants dans différents mélanges granulaires des assises de chaussées [24].

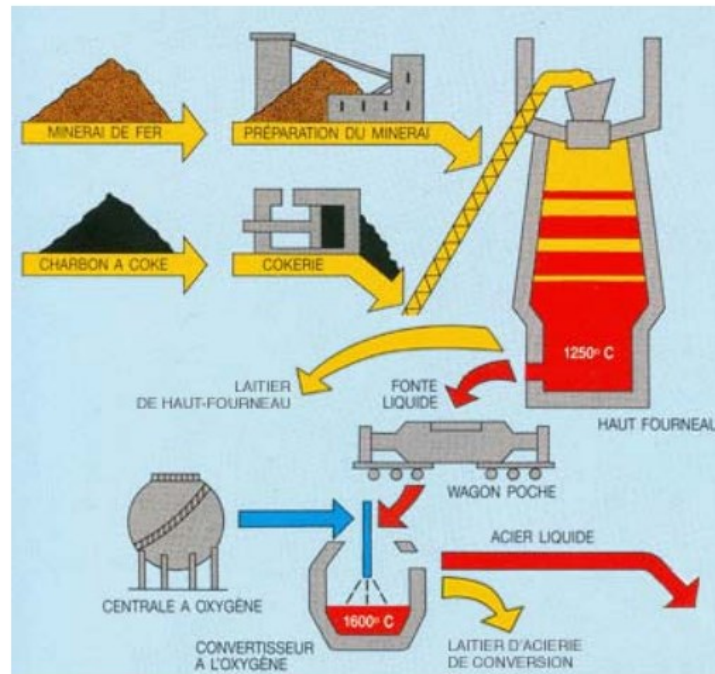


Figure 2.31 : Production de la fonte et récupération du laitier de haut fourneau [24].

Le Tableau 2-4 résume les compositions chimiques possibles des laitiers provenant de l'industrie.

Tableau 2-4 : Les compositions chimiques possibles pour les laitiers de haut fourneau [25].

Composés	Pourcentage (%)
CaO	40 à 48
SiO ₂	32 à 41
Al ₂ O ₃	9 à 18
MgO	1 à 9
MnO	0,4 à 0,7
FeO	0,2 à 1
S (soufre)	0,6 à 1,5

Le laitier de haut fourneau peut avoir une masse volumique apparente de 2,9 tonnes/m³ et une surface spécifique de 4320 cm²/g [26]. Sa courbe granulométrique ressemble à celle du ciment portland, avec une taille moyenne des particules semblable à celle du ciment [27].

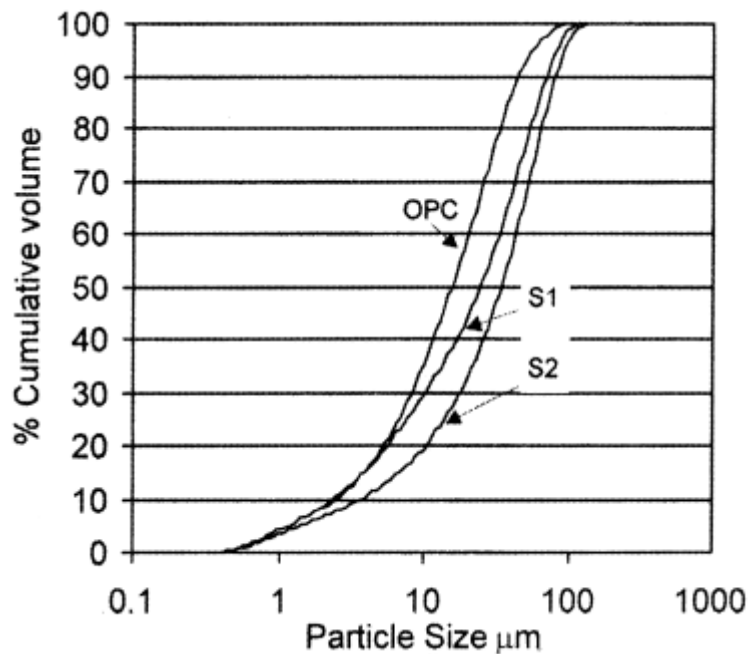


Figure 2.32 : Courbes granulométriques du ciment Portland et deux types de laitiers [27].

Avec :

- OPC : (ordinary Portland cement) Ciment Portland produit par Cementos Apasco Ramos Arizpe ;
- S1 : Laitier manufacturé par Altos Hornos de Mexico (AHMSA) ;
- S2 : Laitier manufacturé par Altos Hornos de Mexico (AHMSA).

Même si la composition chimique du laitier de haut fourneau est dominée par l'oxyde de calcium CaO, la présence de la silice (SiO₂) et de l'alumine (Al₂O₃) rend ce matériau utilisable dans le domaine des géopolymères ou l'activation alcaline.

2.3.4. Poudre de verre

La poudre de verre est un matériau riche en silice (SiO₂). Il s'agit d'une poudre obtenue après broyage des déchets de verre pour obtenir un matériau réactif. Ce dernier peut être utilisé comme additif dans la matrice du béton, et également comme un précurseur pour un matériau d'activation alcaline. Un exemple de sa composition chimique peut être résumé dans le **Tableau 2-5**.

Tableau 2-5 : Composition chimique de la poudre de verre (% en masse).

	Pourcentage (%)
SiO ₂	71,2
TiO ₂	0,1
Al ₂ O ₃	2,1
Fe ₂ O ₃	0,4
MgO	1,1
CaO	10,4
Na ₂ O	12,6
K ₂ O	0,6
SO ₃	0,1
Autres oxides	0
LOI	1,5
Total	100,0

La domination de la silice (SiO₂) dans la composition chimique de la poudre de verre et l'absence d'une quantité suffisante de l'alumine (Al₂O₃) ne permet pas à la poudre de verre d'être un précurseur pour la formation d'un géopolymère. C'est pour cela qu'il est nécessaire d'apporter une source d'aluminium à la matrice de base pour pouvoir constituer un précurseur pour la synthèse du géopolymère.

2.4. Paramètres de formulation relatifs aux géopolymères

2.4.1. Revue de littérature

La synthèse d'un géopolymère nécessite deux éléments principaux : un précurseur (poudre aluminosilicate) et une solution alcaline. Ce qui introduit de nouveaux paramètres relatifs à la formulation des géopolymères ayant une influence sur la performance mécanique et la durabilité de ces matériaux. Ces paramètres de formulations sont exprimés en ratios comme suit :

- ❖ SiO₂/Al₂O₃
- ❖ Na₂O/Al₂O₃
- ❖ H₂O/Na₂O

Plusieurs chercheurs [28–31] ont étudié l'influence de ces ratios sur les caractéristiques des géopolymères. Ces études visaient essentiellement la résistance à la compression, la microstructure et le réseau des pores à l'intérieur du géopolymère.

Dans une étude sur les géopolymères à base de métakaolin et des silicates de sodium a pu tracer le graphe qui rassemble les résistances à la compression à 7 jours de plusieurs échantillons (**Figure 2.33**). L'axe des abscisses reflète la variation du ratio molaire Si/Al (calculé selon la formulation initiale), alors que l'axe des ordonnées comporte la variation du ratio molaire Na/Al selon la formulation initiale.

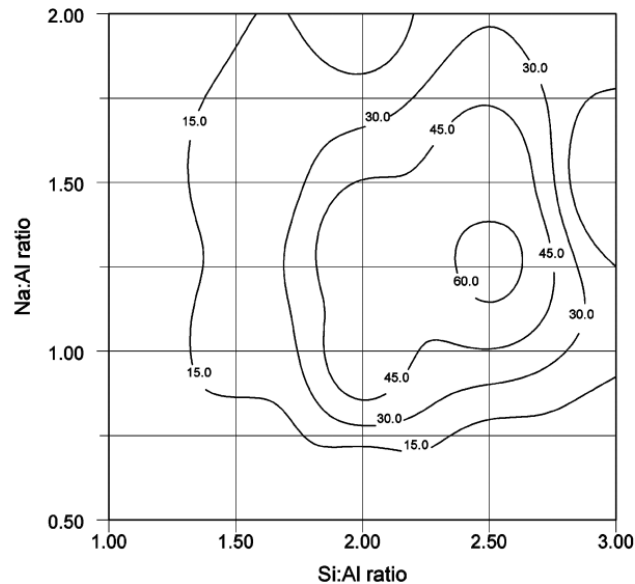


Figure 2.33 : Résistance à la compression à 7 jours (en MPa) des différents échantillons de géopolymères à base de métakaolin en fonction des ratios molaires Na/Al et Si/Al [28].

On remarque que la plus grande résistance à la compression est enregistrée pour un géopolymère ayant un rapport Si/Al autour de 2,5 et un rapport Na/Al autour de 1,25.

La microstructure des différents échantillons a été également étudié et les résultats obtenus sont représentés sur la **Figure 2.34**.

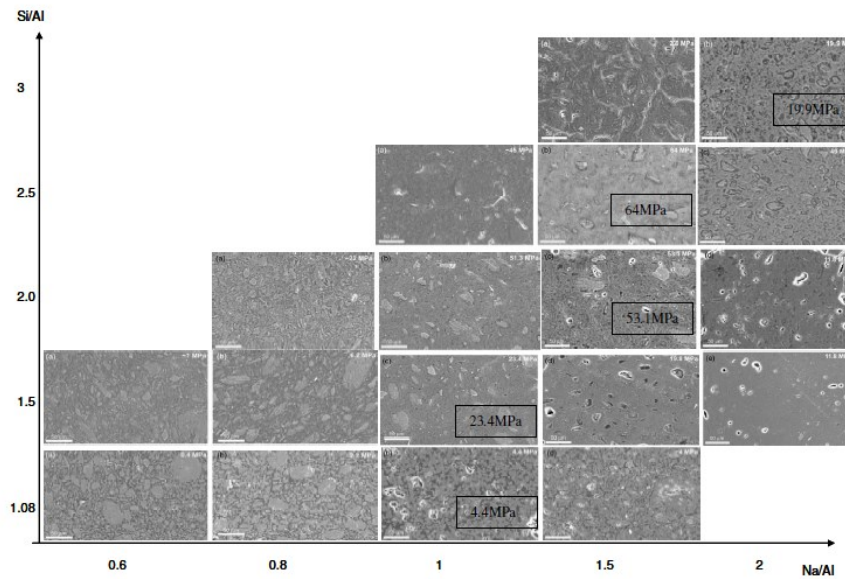


Figure 2.34 : Microstructure et résistance à la compression des différents échantillons en fonction des rapport Si/Al et Na/Al [28].

Ces résultats confirment la conclusion issue de la **Figure 2.33**. Les rapports molaires doivent être situés dans des intervalles donnés pour obtenir les meilleurs résultats en termes de la résistance à la compression et en termes de microstructure. Une synthèse des résultats de différentes études menées sur des géopolymères à base de métakaolin et de silicate de sodium ou de silicate de potassium est présentée sur la **Figure 2.35**.

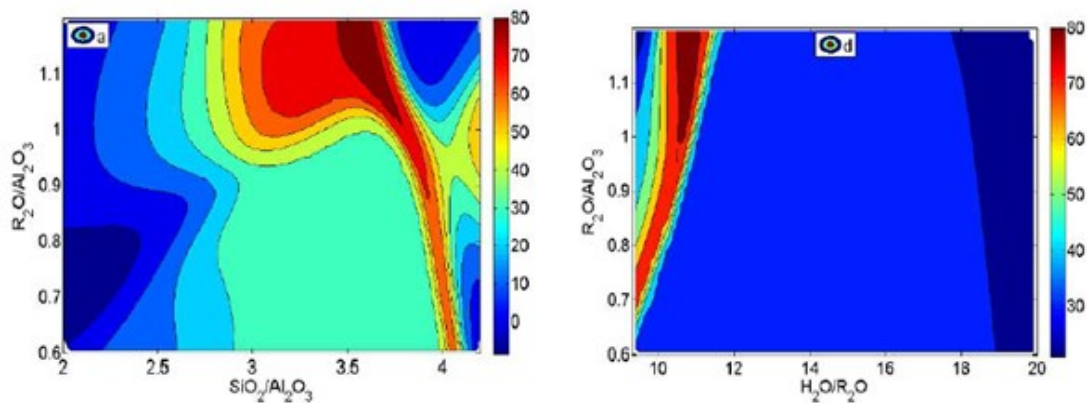


Figure 2.35 : Effet des ratios molaires sur la résistance à la compression (en MPa) [29].
« R » remplace l'alcalin « Na » ou « K ».

On remarque sur ces graphes (**Figure 2.35**) que les meilleurs résultats en termes de résistance en compression sont obtenus pour des rapports molaires compris dans les intervalles suivants :

- ❖ $3,6 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 3,8$
- ❖ $1 < \text{R}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1,2$
- ❖ $10 < \text{H}_2\text{O}/\text{R}_2\text{O} < 11$

Une étude similaire a été menée sur les géopolymères à base de métakaolin et de silicate alcalin (sodium et potassium). Tous les échantillons ont été préparés avec un ratio molaire $Al_2O_3/M_2O = 1$ (Le M remplace Na ou K). L'effet du rapport Si/Al sur la résistance à la compression est montré sur la **Figure 2.36**:

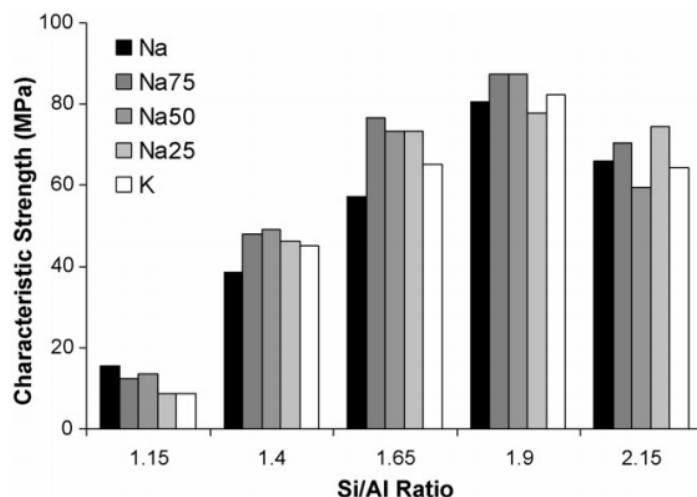


Figure 2.36 : Résistance à la compression des échantillons à base de métakaolin en fonction du ratio Si/Al [32].

La **Figure 2.36** montre que le rapport Si/Al optimum permettant d'obtenir les meilleures résistances en compression est égal à 1.9.

Néanmoins, pour les solutions alcalines, le choix des rapports optimaux ne doit pas dépendre uniquement des performances mécaniques mais doit également prendre en compte les facilités de mise en œuvre (Il est préférable d'éviter les grandes viscosités, voir **Figure 2.26** et **Figure 2.27**).

2.4.2. Conclusion

En guise de conclusion, on peut constater que les résultats des études présentées dans ce paragraphe peuvent être utiles pour pouvoir optimiser les ratios molaires à utiliser afin d'obtenir les meilleures performances mécaniques, ainsi que pour assurer une facilité de mise en œuvre. On peut donc donner les intervalles suivants comme étant les valeurs optimales pour la formulation des géopolymères.

- Le solide final :
 - ❖ $1,5 < Si/Al < 2,5$
 - ❖ $1 < Na_2O/Al_2O_3 < 1,3$
- La solution d'activation :
 - ❖ $1 < Si_2O/Na_2O < 2$

$$\diamond 8 < \text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} < 15$$

2.5. Rhéologie des géopolymères

De nombreux travaux [33–35] sur les géopolymères ont montré des résultats prometteurs notamment en termes de performances mécaniques et de durabilité. D'un point de vue de la rhéologie, les études entamées restent limitées sur ces nouvelles matrices. Ainsi une compréhension approfondie sur leur comportement à l'état frais s'avère plus que nécessaire.

Les géopolymères possèdent à l'état frais un seuil de cisaillement très inférieur à celui d'une pâte de ciment ordinaire. Tandis que leurs viscosités sont supérieures à celles de la pâte de ciment [36–38]. Concernant la durabilité, les bétons à base de géopolymères ont montré une des performances largement supérieures à celles des bétons à base de ciment Portland. Quelques études menées sur les géopolymères sont décrites dans les paragraphes suivants.

2.5.1. Géopolymère à base de métakaolin

Une étude sur la rhéologie des pâtes de géopolymère à base de métakaolin (métakaolin + silicate de sodium) a montré que cette dernière possède un seuil de cisaillement très inférieur à celui de la pâte de ciment, alors qu'elle possède une viscosité assez grande par rapport à celle de la pâte de ciment. De plus, il semblerait que la viscosité de la pâte de métakaolin serait contrôlée par la solution alcaline ; c'est-à-dire qu'en augmentant la concentration de la solution, la viscosité de la pâte augmente [36].

Tableau 2-6 : valeurs de seuil de cisaillement pour les différents matériaux étudiés [36].

	Seuil de cisaillement (Pa)
Pâte de géopolymère	~ 2
Pâte de ciment standard	~ 20
Solution de silicate de sodium	~ 0,01
Solution interstitielle d'une pâte de ciment	~ 0,001

Pour expliquer cette différence de seuil de cisaillement, un essai de la rhéologie oscillatoire a permis d'identifier les phases existantes dans chaque matériau. Cet essai consiste à varier les déformations induites dans le matériau et enregistrer la contrainte de cisaillement requise pour effectuer cette déformation. Les résultats sont montrés sur les **Figure 2.37** et **2.38**:

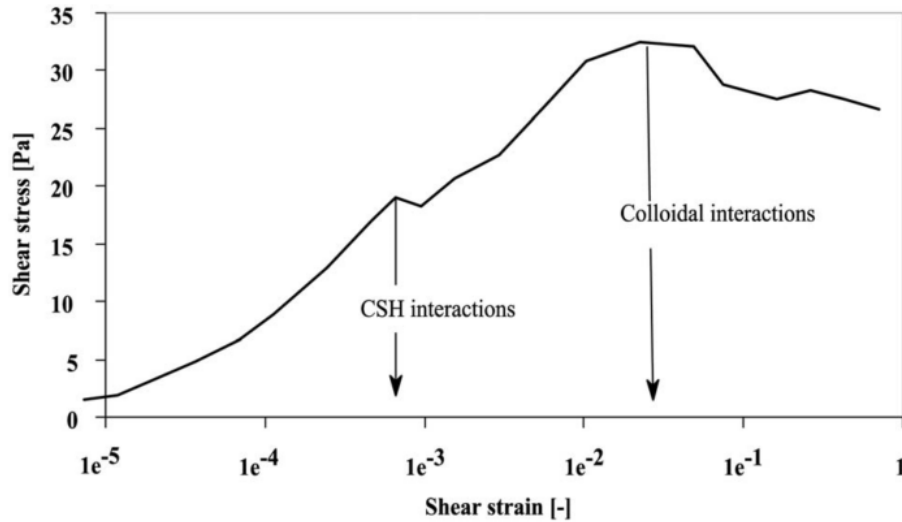


Figure 2.37 : Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la déformation pour une pâte de ciment ordinaire ($E/C = 0,4$) [39].

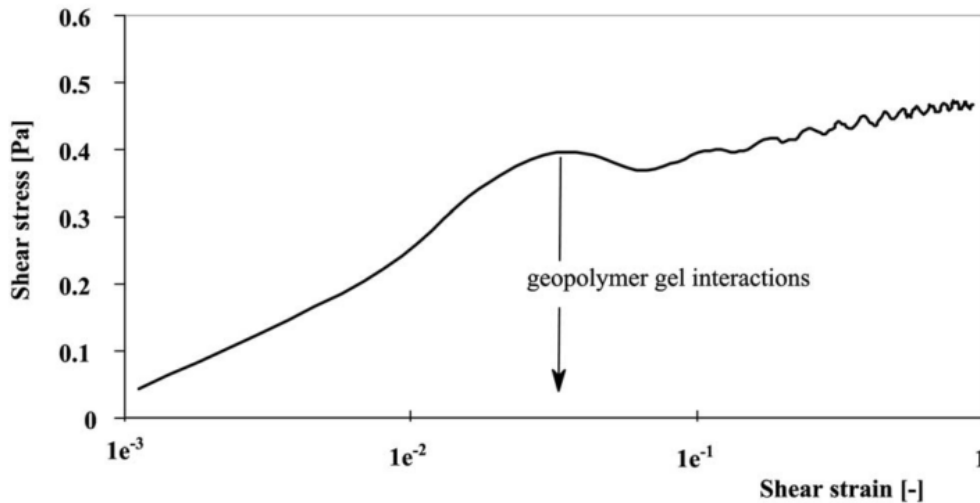


Figure 2.38 : Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la déformation pour une pâte de géopolymère ($H_2O/Na_2O = 15$) [36].

Dans le cas d'une pâte de ciment ordinaire, pour arriver à un début d'écoulement, il faudra dépasser deux différents niveaux de déformations critiques. La première déformation critique est liée à la déformation totale du gel C-S-H formé, alors que la deuxième est liée aux interactions colloïdales qu'il faut vaincre pour atteindre un début d'écoulement. Tandis que dans le cas du géopolymère, la déformation critique liée au début d'écoulement dépend essentiellement de la déformation qu'il faut appliquer pour déformer totalement les molécules de géopolymères formées.

En comparant les déformations critiques nécessaires pour un début d'écoulement dans le cas des deux matériaux, on remarque que celle liée au géopolymère est inférieure à celle liée à la

pâte de ciment ordinaire. Ceci explique le fait que le seuil de cisaillement dans le cas du géopolymère est inférieur à celui de la pâte de ciment ordinaire.

En ce qui concerne la viscosité, on peut présenter la variation de la viscosité de la solution de silicate de sodium en fonction des ratios molaires qui la caractérisent (H_2O/Na_2O et SiO_2/Na_2O). Dans la **Figure 2.39**, on présente la viscosité de la solution de silicate de sodium en fonction du taux de cisaillement. La **Figure 2.39** (a) présente la viscosité de plusieurs solutions de silicate de sodium ayant le même ratio $SiO_2/Na_2O = 1,06$ et différents ratios H_2O/Na_2O . Alors que La **Figure 2.39** (b) présente la viscosité de plusieurs solutions de silicate de sodium ayant le même ratio $H_2O/Na_2O = 16$ et différents ratios SiO_2/Na_2O .

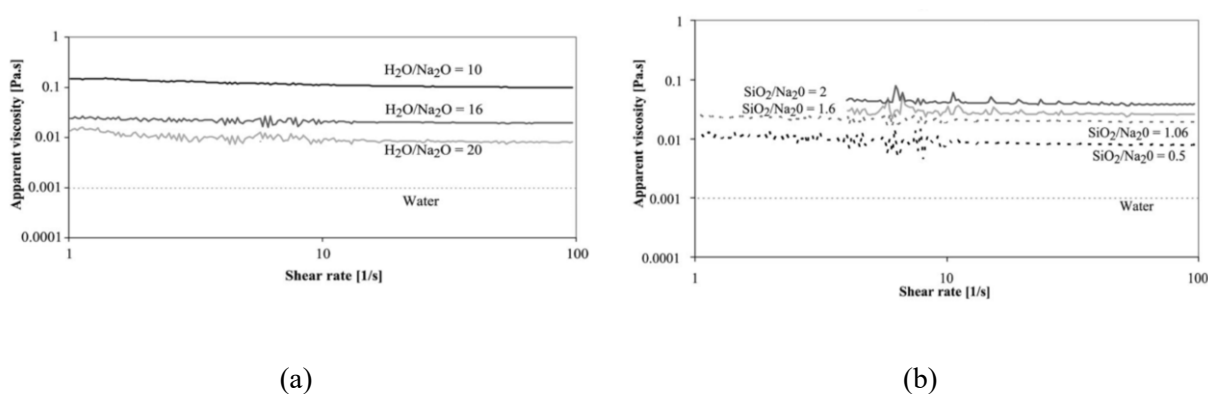


Figure 2.39 : Variation de la viscosité de plusieurs solutions de silicate (a) Différents H_2O/Na_2O et $SiO_2/Na_2O = 1,06$. (b) Différents SiO_2/Na_2O et $H_2O/Na_2O = 16$ [36].

La **Figure 2.39** montre que la viscosité d'une solution de silicate de sodium peut atteindre une valeur de 10 à 100 fois celle de l'eau. De plus, quand on fixe les ratios chimiques pour la formulation de la pâte de métakaolin (Al_2O_3/SiO_2 , Na_2O/Al_2O_3 et H_2O/Na_2O) dans le but d'obtenir des performances mécaniques optimales, le volume des particules de métakaolin introduit dans la solution de silicate de sodium est faible par rapport au volume de particules de ciment introduit dans l'eau pour obtenir des performances mécaniques similaires (environ 0,25 ; alors que dans le cas du ciment, il est supérieur à 0,4). Ainsi, la pâte du métakaolin devient plutôt une suspension semi-diluée de particules. Ceci limite considérablement l'influence des particules sur la viscosité apparente qui reste gouvernée par la viscosité de la solution de silicate de sodium [36].

Concernant la résistance mécanique en compression de ces matériaux (présentée sur les **Figure 2.33** et **Figure 2.36**), celle-ci peut atteindre des valeurs de 70 MPa à 7 jours et dépend de plusieurs paramètres, notamment le ratio molaire Si/Al.

2.5.2. Géopolymère à base de cendres volantes

Le géopolymère à base de cendres volantes a fait l'objet de plusieurs publications scientifiques. Les cendres volantes sont une poudre riche en silice et en alumina pouvant ainsi constituer un précurseur intéressant pour la formation d'un géopolymère. Plusieurs études sur l'aspect rhéologique ainsi que les performances mécaniques du géopolymère à base de cendres volantes ont été réalisées. Nous en exposons quelques-unes dans ce qui suit.

K. Vance et al. [40] ont étudié l'influence des concentrations des solutions alcaline sur les caractéristiques rhéologiques d'une pâte de géopolymère à base de cendres volantes. Les résultats obtenus sont présentés sur la **Figure 2.40**.

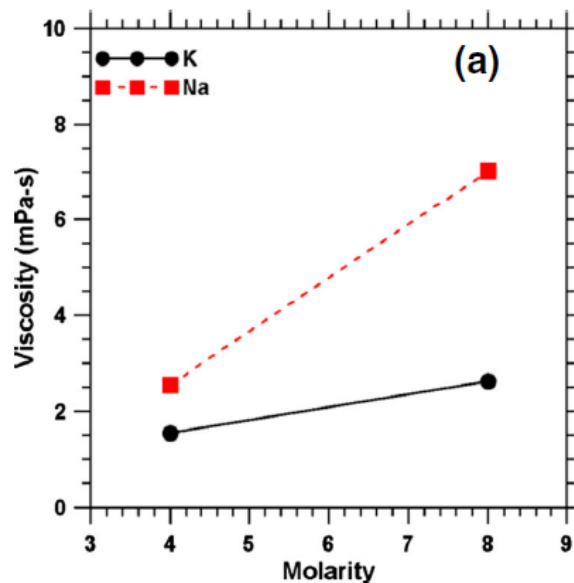


Figure 2.40 : L'influence du type de l'activateur et sa concentration sur la viscosité de la pâte de cendres volantes [40].

On remarque (**Figure 2.40**) que l'augmentation de la concentration (exprimé en mol/L) de l'activateur augmente la viscosité de la solution. Cette augmentation dépend également de la nature de l'activateur, puisque la viscosité dans le cas de NaOH est 3 fois supérieures que celle dans le cas de KOH.

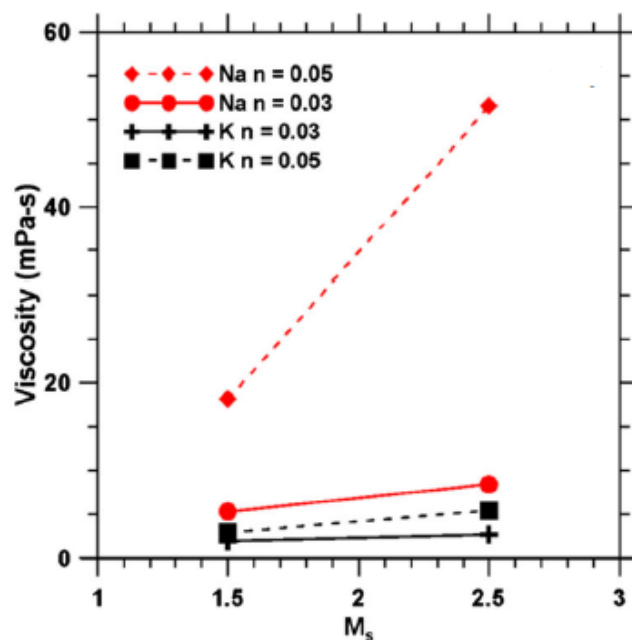


Figure 2.41 : L'influence du type de l'activateur et ses caractéristiques sur la viscosité d'une pâte de cendres volantes [40]. ($n = \text{Na}_2\text{O}/\text{quantité totale des cendres volantes}$; $M_s = \text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$).

Lorsqu'on utilise des silicates alcalins (de sodium ou de potassium), on remarque la même tendance : En augmentant le n et le ratio M_s , la viscosité de la pâte augmente (**Figure 2.41**). Cette augmentation de la viscosité dépend également de la nature de la solution (Na ou K). On note que dans le cas de $n = 0,05$ et $M_s = 2,5$, la viscosité a augmenté considérablement par rapport aux autres pâtes ayant la même valeur M_s . Ceci est expliqué par le fait que pour obtenir les mêmes M_s et n pour les deux activateurs (silicate de sodium et silicate de potassium), on a besoin d'une quantité plus importante de sodium (Na) que de potassium (K). Ce qui induit une différence de forces ioniques dans les deux solutions : Les forces ioniques deviennent plus grandes dans la solution de Na et augmente la présence des Si-O-H-Na dans la solution. Ce qui provoque une augmentation plus grande de la viscosité.

En utilisant le modèle de Bingham, K. Vance et al. [40] sont parvenu à déterminer le seuil de cisaillement et la viscosité plastique des pâtes étudiées en fonction de la concentration molaire (en mol/L) dans le cas de NaOH et KOH, et en fonction du ratio M_s ($M_s = \text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) dans le cas des silicates alcalins.

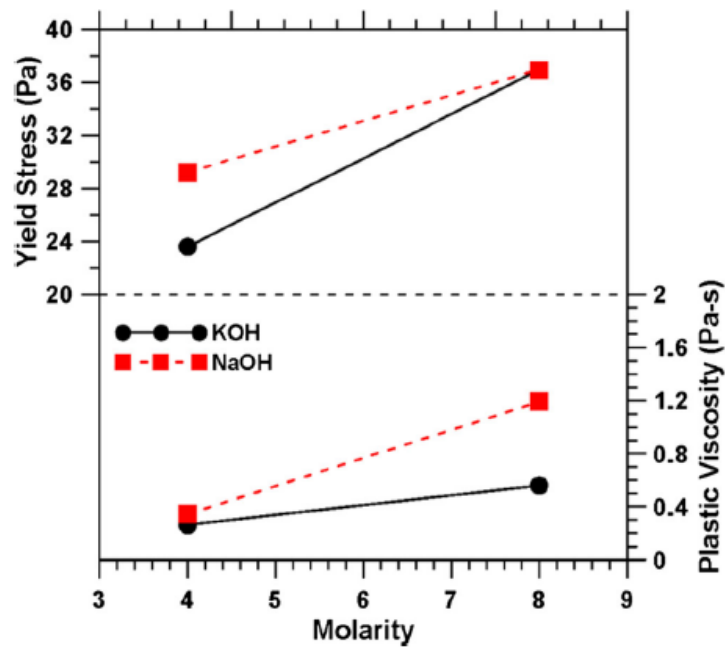


Figure 2.42 : L'influence de la concentration de NaOH et KOH sur le seuil de cisaillement et la viscosité plastique [40].

On remarque, d'après la **Figure 2.42** que l'augmentation de la concentration de NaOH et de KOH conduit à une augmentation de la viscosité plastique et du seuil de cisaillement. Cette augmentation dépend du type de l'activateur, en effet, on remarque que l'augmentation du seuil de cisaillement dans le cas du KOH est plus importante que celle enregistrée pour le cas de NaOH.

L'augmentation du seuil est généralement expliquée par le phénomène d'absorption des ions K^+ et Na^+ sur les particules de cendres volantes. Ce phénomène réduit les forces répulsives entre les particules, ce qui conduit à la formation d'amas de particule. De plus, les ions K^+ ont tendance à s'adsorber sur les grains des cendres volantes beaucoup plus que les ions Na^+ . Ce qui explique la différence en augmentation entre les deux activateurs. En ce qui concerne la viscosité plastique, son augmentation est expliquée par l'augmentation de la viscosité des activateurs en augmentant leurs concentrations.

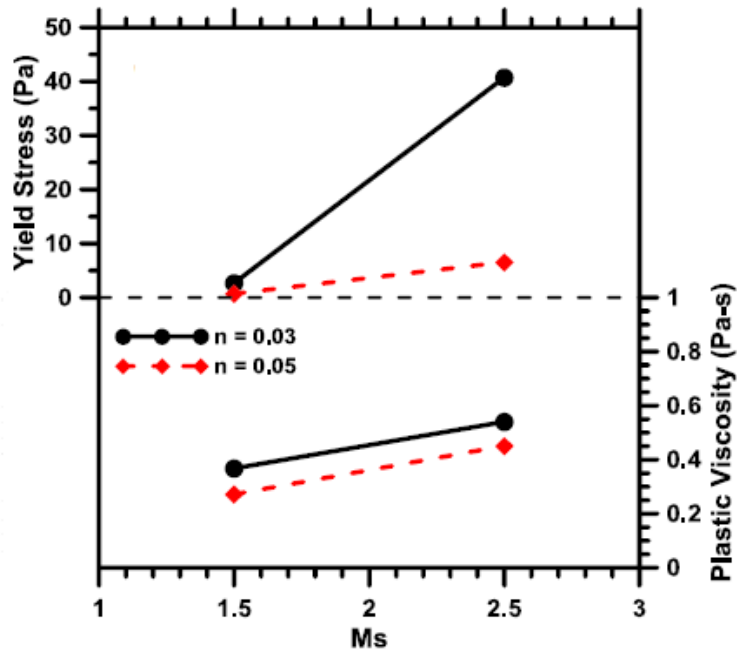


Figure 2.43 : L'influence de M_s et n sur les propriétés rhéologiques de cendres volantes (rapport liquide/solide = 0,25) en présence de silicate de potassium K [40].

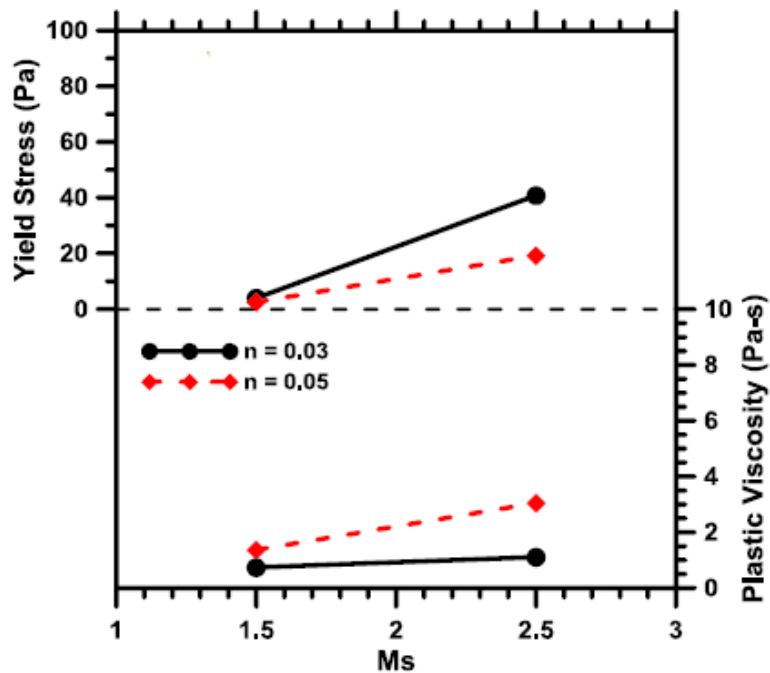


Figure 2.44 : L'influence de M_s et n sur les propriétés rhéologiques de cendres volantes (rapport liquide/solide = 0,25) en présence de silicate de sodium Na [40].

Dans le cas de l'utilisation de silicates alcalins, on remarque que l'augmentation de M_s entraîne une augmentation du seuil de cisaillement et de la viscosité plastique. L'adsorption des ions Na^+ ou K^+ sur les grains des cendres volantes explique cette augmentation (comme dans le cas de NaOH et KOH). En plus, l'augmentation de M_s augmente la viscosité de la solution

interstitielle, ce qui favorise davantage l'augmentation du seuil de cisaillement et de la viscosité plastique.

Une autre étude menée par T.K. Lohani et al. [41], consistait à remplacer, dans la matrice du béton, une partie du ciment par des cendres volantes activées. La solution d'activation utilisée était du NaOH et le ratio L/S était égal à 0,55. Les résultats de cette étude, en termes d'ouvrabilité et de résistances mécaniques obtenues après une cure à une température comprise entre 60° et 80° pendant 12h sont présentés sur les **Figure 2.45** et **2.46**.

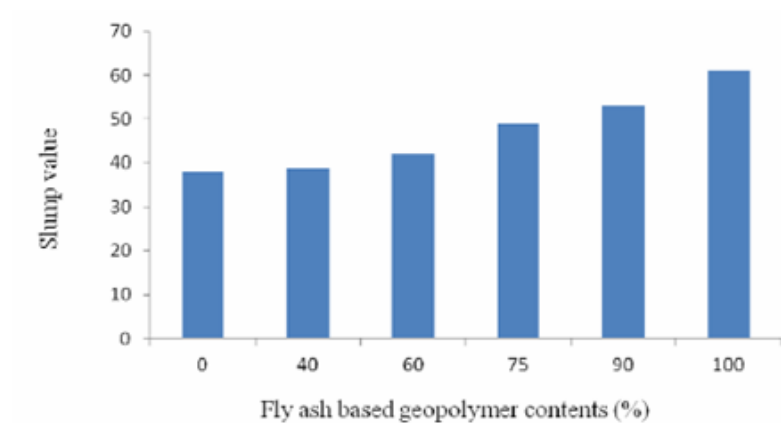


Figure 2.45 : L'étalement mesuré d'un système composé de ciment + Cendres volantes [41].

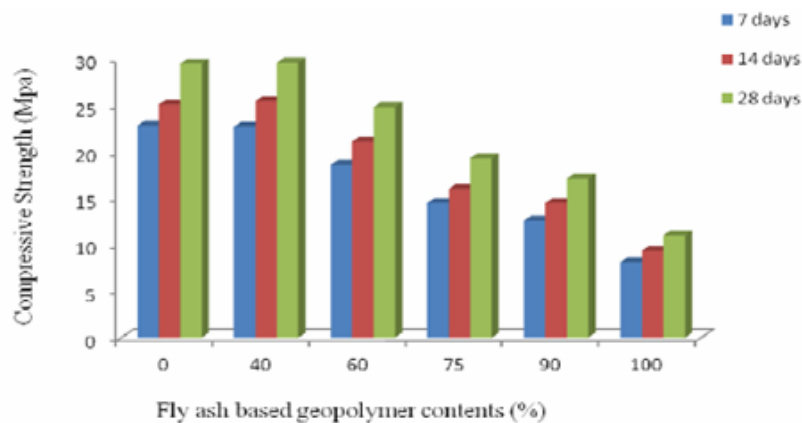


Figure 2.46 : La résistance à la compression d'un système composé de ciment + cendres volantes [41].

Ces résultats montrent que l'incorporation des cendres volantes activées dans une matrice cimentaire améliore l'étalement (**Figure 2.45**), mais peut diminuer la résistance à la compression au-delà de 40% de remplacement en cendre volantes (**Figure 2.46**).

2.5.3. Activation alcaline des poudres de verre

La poudre de verre est un matériau riche en silicate. Pour mettre en place un géopolymère à base de poudre de verre, il est nécessaire de lui associer une source d'aluminium. Ainsi, on pourra créer un système riche en aluminosilicate.

L'étude réalisée par R. Redden et al. [42], on a montré que l'activation alcaline de la poudre de verre seule donne un matériau qui peut perdre rapidement sa résistance s'il est exposé à un milieu humide ou une solution alcaline. Ils ont, également montré que l'ajout de l'aluminium (à partir d'un autre matériau comme les cendres volantes ou le métakaolin) améliore la matrice du système en créant un réseau N-A-S-H (gel aluminosilicate hydraté) qui résiste à l'humidité et aux solutions alcalines.

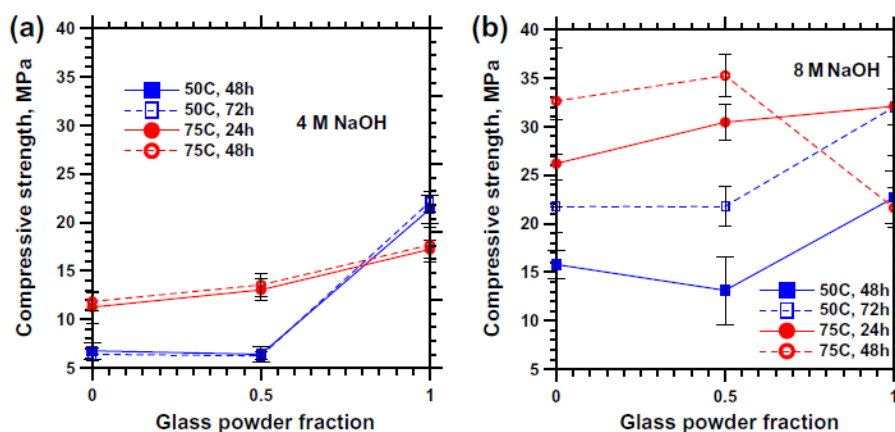


Figure 2.47 : L'influence de la teneur en poudre de verre sur la résistance du mortier à base de Poudre de verre et de cendres volantes, ayant subi des cures à 50°C et 75°C [42].

R. Redden et al. montrent également que l'augmentation de la concentration de la solution d'activation et le taux de poudre de verre améliore la résistance du mélange. Néanmoins une cure à température élevée (~75°C) pendant une durée prolongée (~48h) peut avoir un effet négatif sur les résistances mécaniques (Figure 2.47).

2.5.4. Géopolymère à base de laitier de haut fourneau

Le laitier de haut fourneau (LHF) est également utilisé comme précurseur pour les géopolymères et les liants activés. Comme toutes les matrices géopolymères, la matrice à base de laitier de haut fourneau, en présence de la solution alcaline, présente un seuil de cisaillement plus faible et une viscosité plus élevée par rapport à ceux d'une matrice à base de ciment portland.

Dans la littérature, la majorité des études publiées sur les géopolymères à base de laitier traite de la résistance en compression et de la durabilité. En effet, l'activation alcaline du laitier produit un matériau avec de bonnes performances vis à vis de la durabilité et de bonnes résistances à la compression. En revanche, le comportement à l'état frais de ce matériau reste peu étudié. Néanmoins, nous citons dans ce qui suit les résultats de quelques travaux réalisés.

M. Palacios et al. ont étudié l'activation du laitier de hauts fourneaux en utilisant des solutions alcalines de NaOH et de Waterglass (Waterglass = silicate de sodium) avec un ratio Liquide/Solide = 0,5. La pâte de ciment de référence possède un rapport E/C = 0,4. Les résultats de cette étude sont présentés sur la **Figure 2.48**.

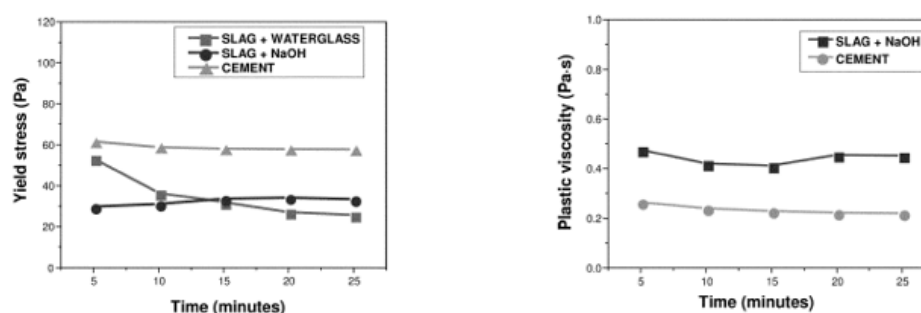


Figure 2.48 : Seuil de cisaillement et viscosité d'une pâte de laitier activée [37].

On remarque (**Figure 2.48**) qu'aussi bien dans le cas du NaOH que dans le cas du Waterglass (Waterglass = silicate de sodium), que le seuil de cisaillement du géopolymère à base de LHF est inférieur à celui de la pâte de ciment, alors que sa la viscosité est supérieure à celle de la pâte de ciment. Ces résultats rejoignent ceux présentés précédemment pour tous les liants géopolymères ou matériaux activés. Il est à noter que le comportement rhéologique du laitier activé dépend de la nature de la solution alcaline et sa concentration (NaOH → Bingham ; Na_2SiO_3 → Herschel Bulkley). La pâte de laitier activée présente une faible maniabilité, une prise incontrôlée et un grand retrait [37]. Le fait que la prise de ce matériau soit incontrôlée limite son utilisation car ne peut pas maitrise le maintien de de l'état frais.

Cette même étude a proposé une solution pratique pour contrôler la prise qui consiste à malaxer le mélange de façon continue pour limiter la formation des liens entre les particules (voir **Tableau 2-7**).

Tableau 2-7 : Effet du malaxage sur le temps de prise d'une pâte de laitier en présence de silicate de sodium [37].

Temps de malaxage (min)	Temps de début de prise	Temps de prise final
3	41 min	1h 36min
10	1h 23 min	4h 53min
30	2h 45 min	9h 55min

On remarque que l'augmentation de la durée de malaxage peut retarder le début de la prise, ce qui peut rallonger la durée de l'état frais. Cette solution pourrait être pratique pour certaines applications, même si cela fait augmenter la dépense énergétique liée à la préparation du matériau.

2.6. Les performances mécaniques et durabilité des géopolymères

2.6.1. Comparaison entre les performances mécaniques et durabilité des bétons à base de géopolymères et les bétons conventionnels

Le **Tableau 2-8** résume une comparaison entre le béton conventionnel et le béton géopolymère. Il faut noter que cette comparaison a été faite par des industriels producteurs de bétons géopolymères. Cette comparaison montre que l'avantage des bétons à base de géopolymères par rapport aux bétons conventionnels réside notamment dans leurs performances vis-à-vis des critères de durabilité [33].

Tableau 2-8 : Comparaison des performances entre le béton à base de géopolymères et le béton conventionnel [33].

Propriétés	Béton à base de géopolymère Vs Béton conventionnel
Résistance à la compression	Equivalente
Résistance à la flexion	30% plus élevée
Résistance à jeune âge	Bonne
Retrait	Inférieur (environ 300 µm)
Résistance à l'acide	Supérieur
Résistance aux sulfates	Supérieur
Résistance aux chlorures	Supérieur
Chaleur de réaction	Très inférieur
Résistance au feu	Supérieur

2.6.2. Effet des paramètres de formulation et de cure sur les performances mécaniques des géopolymères

2.6.2.1. Effet de la cure

Les géopolymères nécessitent une cure à haute température pour accélérer la réaction de la géopolymérisation et pour obtenir de bonnes performances mécaniques et de durabilité. Plusieurs études ont abordé l'effet de la cure à haute température sur les résistances mécaniques des géopolymères. En effet, une étude sur l'influence de la cure sur les propriétés d'un géopolymère à base de cendres volantes [43] a conduit aux résultats présentés sur la **Figure 2.49**.

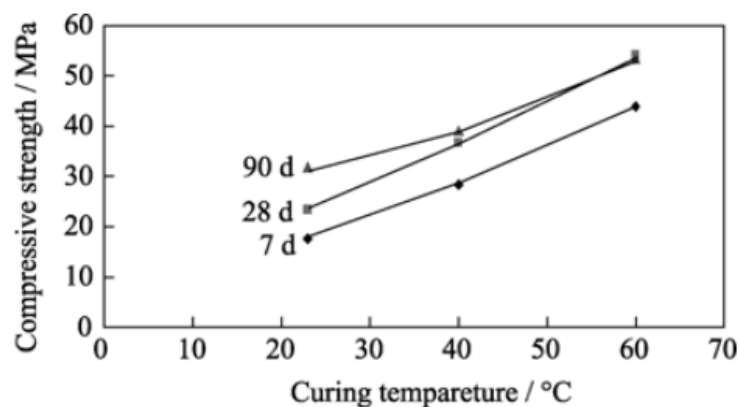


Figure 2.49 : L'influence de la température de la cure et du temps sur la résistance à la compression d'un géopolymère à base de cendres volantes [43].

Dans cette étude, la cure a été effectuée pendant 24 heures après le malaxage. Ensuite, les échantillons ont été gardés dans un endroit ayant une température contrôlée à 25°C. Les résultats de cette étude montrent que la cure à haute température peut accélérer le développement de la résistance à la compression à court et à long terme. Cette étude a montré également, l'influence positive la cure sur le retrait du géopolymère à base de cendres volantes (**Figure 2.50**).

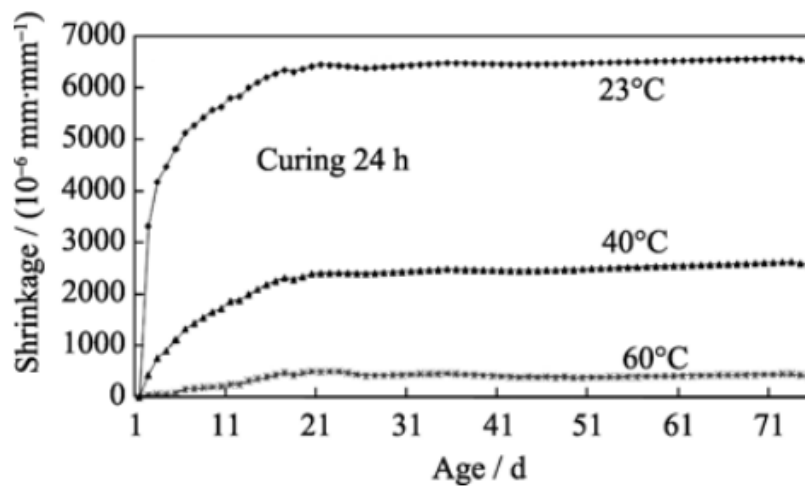


Figure 2.50 : L'influence de la température de la cure et du temps sur le retrait d'un géopolymère à base de cendres volantes [43].

Ainsi, selon cette étude, il est préconisé dans le cas des géopolymères à base de cendres volantes d'utiliser une cure à haute température afin d'accélérer le développement de la résistance à la compression et de diminuer le retrait des échantillons. Ces résultats sont confirmés par la majorité des études effectuées sur les géopolymères en générale, et les géopolymères à base de cendres volantes en particulier. Le **Tableau 2-9** résume des résultats de certains travaux sur ce sujet. Comme on peut le remarquer (**Tableau 2-9**), les performances mécaniques optimales sont toujours obtenues après une cure à une certaine température. Les conditions de la cure dépendent de chaque précurseur, mais en général, ce traitement accélère le développement de la résistance à court et à long terme.

Tableau 2-9 : Influence de la cure sur la résistance à la compression des géopolymères à base de cendres volantes et de laitier selon plusieurs études [44].

Type de géopolymère	Régime de cure	Résistance à la compression	Constatations principales
Cendres volantes	10-12h de cure à température ambiante après échantillonnage, suivi d'eau salée, eau normale et conditions de cure scellées	49 – 91 MPa	Condition optimale de cure : conditions de cure scellées, puis eau salée et eau normale
	24h de pré-cure après échantillonnage suivi de 36h de cure dans le four à une température 50 – 90°C	49 – 60 MPa	Condition optimale : 80°C
	Après une heure d'échantillonnage, cure à une température de 25°C, 40°C et 60°C durant 24h	22 – 53 MPa	Condition optimale : 60°C (valable aussi pour 7 jours et 28 jours)
	24h de cure à une température de 65°C ; 5 min dans le micro-onde + 3/6/12h de cure à 65°C ; cure à température ambiante	20 – 42,5 MPa	Condition optimale : 5 min dans le micro-onde + 6h de cure à 65°C
Laitier	- Cure à vapeur (5h dans une armoire d'humidité suivi d'une cure à vapeur à 100°C pendant 8h) - Cure autoclavée (24h dans une armoire d'humidité suivi d'une cure autoclavée 2.0 MPa à une température 210°C pendant 8h)	15 – 90 MPa	La cure à vapeur a présenté des résistances supérieures à la cure autoclavée

2.6.2.2. Effet de la concentration de l'activateur alcalin

Généralement, l'augmentation de la concentration de l'activateur alcalin permet d'augmenter le taux de la dissolution de la poudre d'aluminosilicate. Ceci permet aux ions Si^{4+} et Al^{3+} de diffuser dans la solution interstitielle et d'initier la formation des premiers oligomères qui formeront la molécule finale du géopolymère.

Dans la majorité des études publiées, l'augmentation de la concentration de l'activateur permet d'améliorer la résistance à la compression. Ceci est expliqué par le fait que la concentration élevée accélère la dissolution de la poudre, ce qui accélère le processus de la géopolymérisation. La **Figure 2.51** montre l'impact de la concentration de NaOH sur la résistance à la compression d'un géopolymère à base de cendres volantes après 7 jours (il faut noter que G8 reflète la valeur 8 mol/L dans l'axe des concentrations).

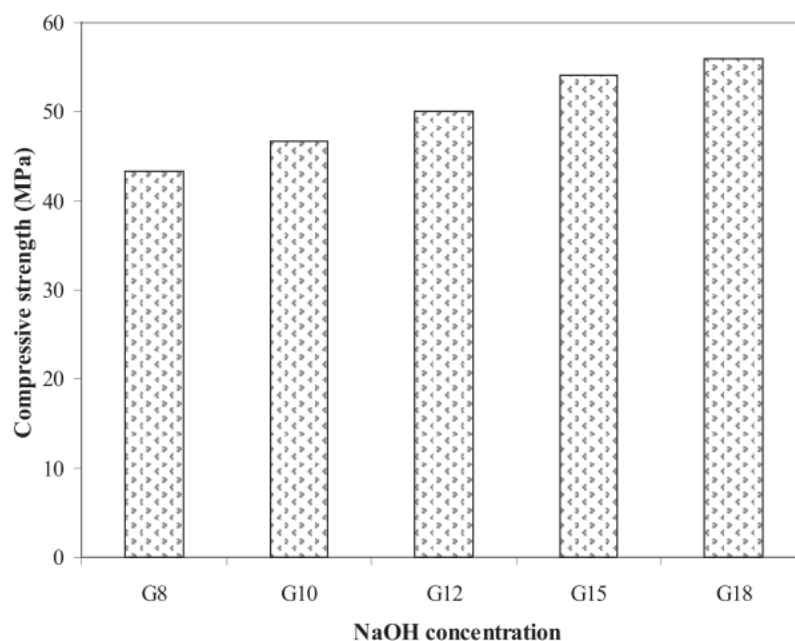


Figure 2.51 : Effet de la concentration de NaOH sur la résistance à la compression à 7 jours d'un géopolymère à base de cendres volantes [45].

Cette figure (**Figure 2.51**) confirme l'hypothèse de l'augmentation de la résistance à la compression en fonction de la concentration de NaOH. Dans la même étude [45], on a évalué également la variation de temps de prise sur ces mêmes échantillons dont les résultats sont présentés sur la **Figure 2.52**.

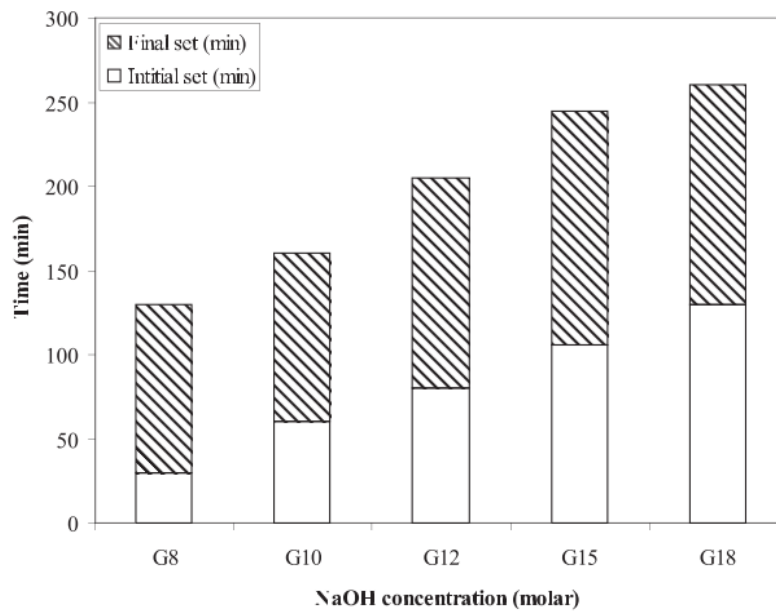


Figure 2.52 : Effet de la concentration de NaOH sur le temps de prise d'un géopolymère à base de cendres volantes [45].

Par ailleurs, beaucoup d'études ont montré qu'au-delà d'une certaine concentration, on assiste à une chute de résistance à la compression. Ce phénomène a été expliqué par le fait que la présence excessive des ions OH^- accélère la dissolution du précurseur, mais entrave la polycondensation et la formation des molécules de géopolymère [46] (voir **Figure 2.53**). Les résultats présentés sur la **Figure 2.53** sont obtenus sur des échantillons de mortiers de géopolymère à base de cendres volantes, et des concentrations de NaOH de 3M, 6M et 9M (M= mol/litre).

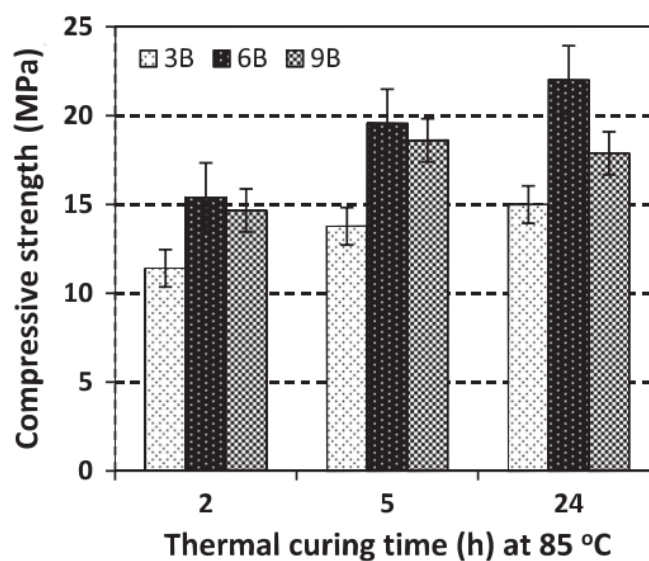


Figure 2.53 : Effet de la concentration de NaOH et du temps de cure sur la résistance à la compression à 7 jours d'un mortier de géopolymère à base de cendres volantes [46].

On remarque que pour une cure à 85°C, la résistance à la compression augmente en fonction du temps et en fonction de la concentration de NaOH jusqu'à 6 mol/L. Au-delà de cette concentration la résistance à la compression chute.

2.6.2.3. Effet du ratio Liquide/Solide

Comme dans le cas des bétons conventionnels, l'augmentation du ratio Liquide/Solide (équivalent au rapport E/C) provoque une diminution des performances mécaniques des géopolymères. En effet, les résultats des travaux de J. Temuujin et al. [47] sur les géopolymères à base de cendres volantes et présentés dans le **Tableau 2-10** confirme cela.

Tableau 2-10 : Effet du ratio Liquide/Solide sur la résistance à la compression à 28 jours d'un géopolymère à base de cendres volantes [47].

Ratio Liquide/Solide	Résistance à la compression à 28 jours (MPa)
0,19	25
0,25	16

2.7. Effet des superplastifiants sur la rhéologie des pâtes et bétons à base de géopolymères

En général, les superplastifiants sont instables dans un milieu alcalin [48]. La prédiction de leur effet sur le géopolymère est difficile car, cela dépend à la fois de la nature du précurseur et de la nature et la concentration de l'activateur [49].

Comme nous l'avons mentionné auparavant, les pâtes de géopolymères possèdent généralement des seuils de cisaillement très inférieurs à celui d'une pâte de ciment ordinaire. En revanche, elles possèdent des viscosités assez élevées, provoquées généralement par la viscosité de la solution d'activation. Une meilleure compréhension de ces phénomènes doit passer par une étude approfondie sur les problèmes de compatibilité entre les adjuvants et les pâtes de géopolymères et une réflexion sur la meilleure méthode permettant de diminuer la viscosité sans changer la chimie de la réaction de la géopolymérisation.

Une des pistes potentielles pour diminuer la viscosité et/ou augmenter le temps de mise en œuvre est de modifier les solutions d'activations (remplacer le cation par une autre espèce provoquant une diminution de la viscosité) ou de mettre en place des adjuvants retardateurs du processus de géopolymérisation pour limiter l'augmentation de la viscosité au cours du temps.

Le **Tableau 2-11** regroupe les résultats de l'effet de différents superplastifiants sur les performances des pâtes à base de cendres volantes, en présence de différents activateurs alcalins [49]. Ces résultats montrent que l'impact des adjuvants n'est pas toujours positif sur la maniabilité des pâtes. Cet impact dépend de plusieurs paramètres notamment de la composition chimique de l'adjuvant et du type de l'activateur alcalin et sa concentration.

Tableau 2-11 : Quelques résultats de l'effet des superplastifiants sur la pâte des cendres volantes [49].

Activateurs	Adjuvants	Effet positif	Effet négatif
85% de NaOH (12M) et 15% de silicate de sodium	Superplastifiant (lignosulfonates)	Améliore l'ouvrabilité	---
	Superplastifiant (melamine)	---	Réduit l'ouvrabilité
	Superplastifiant (polycarboxylate)	---	Réduit l'ouvrabilité
12M de NaOH + 143 kg/m ³ de silicate de sodium	Superplastifiant (Sika Viscocrete 3430)	Améliore l'ouvrabilité	---
10M de NaOH + 171,42 kg/m ³ de silicate de sodium	Superplastifiant (CONPLAST SP-430)	Améliore l'ouvrabilité	Pas d'impact sur la résistance à la compression
8M de NaOH	Superplastifiant (vinyl copolymer et polycarboxylate)	---	Pas d'amélioration d'ouvrabilité
8M – 16M de NaOH	Superplastifiant (naphthalene)	---	Pas d'impact sur la résistance à la compression Pas d'amélioration d'ouvrabilité
Activateur/Cendres volantes = 0,35	Superplastifiant (naphthalene sulfonate)	---	Détérioré la résistance à la compression et augmente la viscosité
	Superplastifiant (naphthalene)	Petite amélioration de l'ouvrabilité	Prise éclair

2.8. Impact environnemental des géopolymères

Les bétons à base de géopolymère réduisent les émissions CO₂ par rapport au béton conventionnel. Mais cette réduction dépend de la nature des géopolymères et des solutions d'activation utilisées ainsi que de leur concentration. De plus, l'analyse de l'impact environnemental nécessite la prise en compte de plusieurs facteurs, comme le facteur de production, le facteur de transport, etc. Ces facteurs dépendent essentiellement du contexte géographique de l'étude.

Ainsi, une étude sur les émissions CO₂ de plusieurs types de bétons géopolymères définit ci-dessous, a été réalisée :

- OPC : béton conventionnel,
- OPC + SCM = béton à base de ciment + additifs minéraux (laitier, fumée de silice, etc.),
- AA GGBS = béton à base de laitier activé,
- AA FA = béton à base de cendres volantes activées,
- AA MK = béton à base de métakaolin activé.

En divisant les émissions CO₂ de chaque type de béton par celle du béton conventionnel, des chercheurs [15] sont arrivés à comparer les émissions des différents bétons avec celles du béton conventionnel. Ainsi, dans le cas d'un béton ayant une résistance à la compression égale à 40 MPa, un béton à base de Cendre volante activée réduit les émissions CO₂ de 60%. Les résultats de cette étude sont présentés sur la **Figure 2.54** [15].

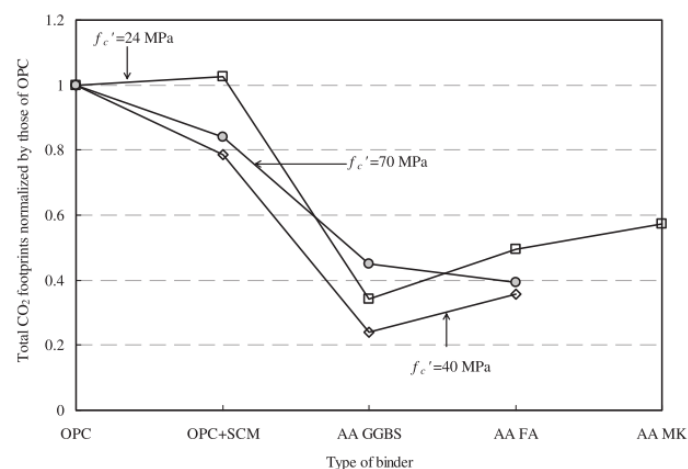


Figure 2.54 : Emissions CO₂ normalisées par rapport aux émissions d'un béton conventionnel (OPC) [15].

2.9. Exemples d'utilisation des géopolymères dans le domaine de la construction

2.9.1. Poutre préfabriquée

Une entreprise spécialisée dans le domaine de la construction en géopolymère a produit plusieurs poutres préfabriquées à base d'un mélange Laitier/Cendres volantes pour la construction de l'Université de Queensland en Australie. Ce mélange a montré une très bonne durabilité, notamment vis à vis des attaques externes (corrosion, alcalinité, etc.) et une très bonne résistance au feu. De point de vue mécanique, ce mélange satisfaisait amplement aux exigences de la préfabrication [4]. (Voir **Figure 2.2** et **Figure 2.3**).

2.9.2. La piste de l'aéroport de Brisbane (Australie)

Une partie de la piste de l'aéroport de Brisbane a été construite à base d'un mélange de laitier et de cendres volantes avec un rapport Liquide/Solide = 0,41. Ce mélange a présenté de bonnes caractéristiques mécaniques et une bonne durabilité pour une telle application [50].



Figure 2.55 : Photo aérienne de la piste de l'aéroport de Brisbane [50].

2.9.3. Traverse de chemin de fer

Des traverses de chemin de fer ont été développées à base de cendres volantes. La composition des pâtes a été réalisée avec un rapport Liquide/Solide compris entre 0,37 et 0,52. Ensuite, les échantillons préparés ont subi une cure à une température supérieure à 85°C. Ces échantillons ont présenté de bonnes caractéristiques mécaniques et une bonne durabilité, ce qui a permis à ce matériau de concurrencer les matériaux initialement prévus pour cette application [51]

comme les traverses en bois ou en béton.



Figure 2.56 : Traverses de chemin de fer fabriquées à base de cendres volantes [51].

2.10. Le béton autoplaçant

2.10.1. Principe et caractéristiques

Actuellement, le béton autoplaçant (BAP) est devenu l'un des types de bétons les plus utilisés dans le domaine de la construction. Il est apparu dans les années 1980 au Japon avant que son utilisation ne devienne mondiale. C'est un béton qui possède plusieurs avantages, entre autres :

- Faciliter et accélérer la mise en place ;
- Remplir de façon optimale les coffrages ;
- Avoir des finitions de qualité après durcissement ;
- Eliminer les vibrations lors de la mise en place.

Pour atteindre de telles performances, plusieurs améliorations ont été apportées à la formulation du béton conventionnel. En effet, le béton autoplaçant contient un volume de pâte (ciment + fines : cendres volantes, fumée de silice, etc. + eau) plus important que celui du béton conventionnel [52]. De plus, des adjuvants sont utilisés pour assurer une meilleure fluidité et autoplaçabilité du béton. Les **Figure 2.57** et **Figure 2.58** illustrent la comparaison entre la composition d'un béton conventionnel et un béton autoplaçant.

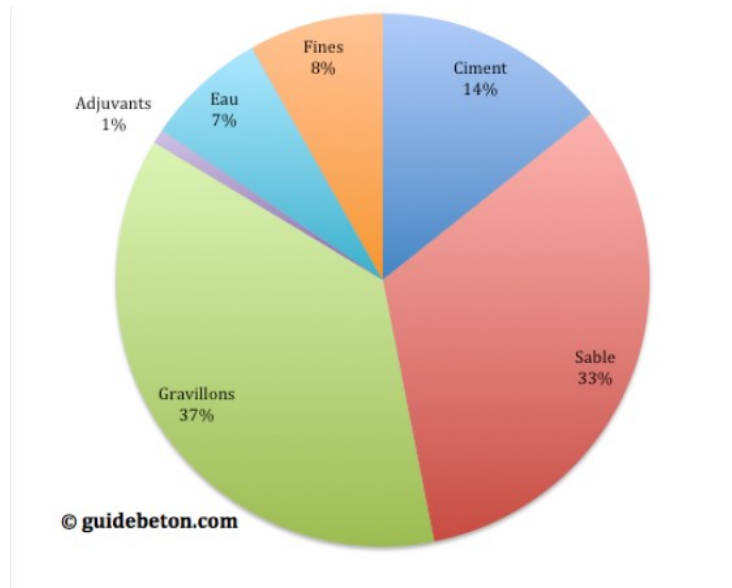


Figure 2.57 : Exemple de composition d'un béton autoplaçant [53].

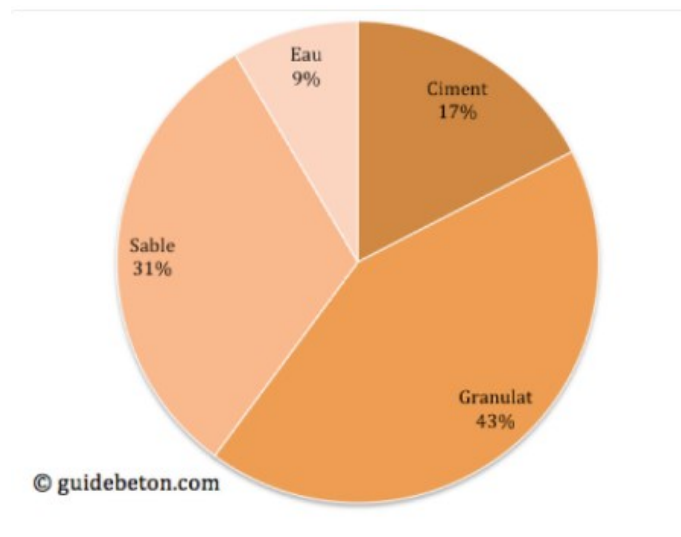


Figure 2.58 : Exemple de composition d'un béton conventionnel [53].

2.10.2. Béton autoplaçant à base de géopolymère

Plusieurs études se sont intéressées à l'incorporation des géopolymères dans la matrice du béton autoplaçant. Comme il a été indiqué dans la section 2.7, le problème majeur qui ralentit l'utilisation des géopolymères dans la matrice du béton autoplaçant est leur incompatibilité avec les adjuvants actuellement commercialisés. Cependant, plusieurs chercheurs ont réussi à trouver la combinaison optimale des adjuvants compatible avec les différents précurseurs utilisés dans la fabrication de géopolymères.

Une étude sur un béton autoplaçant à base d'un mélange de cendres volantes et de laitier de haut fourneau a été réalisée [54]. Les auteurs de ce travail ont montré que l'augmentation de la teneur en laitier diminue l'étalement, augmente le T_{50} et améliore la résistance à la compression. Ceci pourrait être dû à la présence du CaO dans le laitier qui s'hydrate rapidement dans un milieu alcalin [55], ce qui réduit l'ouvrabilité du mélange et améliore sa performance mécanique [56].

Une autre étude a permis de montrer que l'augmentation de la concentration en NaOH dans le béton autoplaçant à base de cendres volantes affecte son comportement à l'état frais et à l'état durci [56]. En effet, l'augmentation de la concentration de NaOH provoque une diminution de l'étalement et de l'indice H_2/H_1 du test au L-Box. En revanche, elle provoque une augmentation du T_{50} et du temps d'écoulement au test du V-Funnel.

Par ailleurs, les producteurs d'adjuvants manquent, actuellement de produits conçus spécialement pour les précurseurs des géopolymères et pouvant être stable en présence d'alcalins. Ce qui complique l'utilisation des géopolymères dans fabrication de ces nouveaux bétons. De ce fait, chaque étude devrait être précédée par d'une étude de compatibilité entre les adjuvants et les précurseurs disponibles afin de mieux répondre au cahier de charges en termes de l'ouvrabilité.

2.11. Rhéologie des matériaux cimentaires

La rhéologie est l'étude de la déformation et l'écoulement de la matière sous l'effet d'une contrainte appliquée. Elle a pour objectif d'analyser les comportements mécaniques des différents matériaux et d'établir leurs lois de comportements. Elle englobe plusieurs disciplines telles que la mécanique des fluides, la plasticité, etc.

On peut définir plusieurs paramètres liés à la rhéologie tels que :

- Contrainte de cisaillement τ : Dans le cas de l'écoulement d'un fluide, deux couches successives de ce fluide se déplacent relativement l'une par rapport à l'autre. Ce mouvement relatif induit des forces de cisaillement entre les différentes couches ;
- Taux de cisaillement $\dot{\gamma}$: Dans le cas de l'écoulement d'un fluide, deux couches successives de ce fluide, distant de dx , se déplacent relativement l'une par rapport à l'autre à deux vitesses \vec{V}_1 et \vec{V}_2 respectivement. Elles s'expriment comme suit : $\vec{V}_2 = \vec{V}_1 + d\vec{V}$. Le taux de cisaillement s'écrit comme suit : $\dot{\gamma} = \frac{dV}{dx}$.

Le comportement rhéologique d'une matière est décrit par la relation entre la contrainte de cisaillement et le taux de cisaillement. L'un des paramètres caractérisant cette relation est la viscosité qui s'écrit comme suit : $\mu = \frac{d\tau}{d\dot{\gamma}}$.

2.11.1. Loïs de comportement

On peut résumer les loïs de comportement dans le **Tableau 2-12** :

Tableau 2-12 : Quelques loïs de comportement rhéologique [57].

Modèles	Équations
Bingham	$\tau = \tau_0 + \mu_p \dot{\gamma}$
Bingham modifié	$\tau = \tau_0 + \mu_p \dot{\gamma} + C\dot{\gamma}^2$
Herschel-Bulkley	$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n$
Casson	$\tau = \tau_0 + \mu_\infty \dot{\gamma} + 2(\sqrt{\tau_0 \mu_\infty})\sqrt{\dot{\gamma}}$
De Kee	$\tau = \tau_0 + \mu_p \dot{\gamma} e^{-\alpha \dot{\gamma}}$
Yahia et Khayat	$\tau = \tau_0 + 2 \sqrt{\tau_0 \mu_p} \sqrt{\dot{\gamma} e^{-\alpha \dot{\gamma}}}$

Ces loïs de comportements peuvent être présentées sur la **Figure 2.59**.

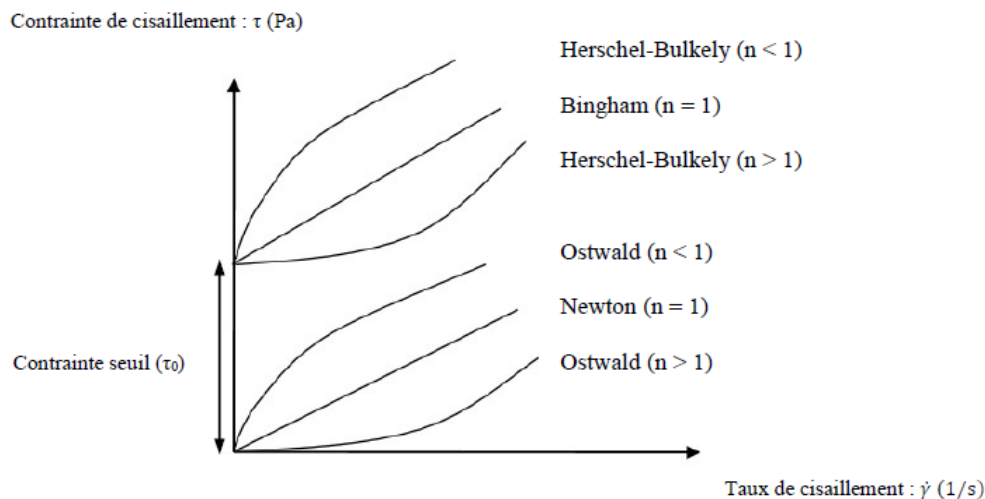


Figure 2.59 : Différents comportements et fluides.

Dans le cas du modèle d'Herschel-Bulkley, l'indice de l'écoulement « n » caractérise le comportement rhéologique. En effet, si $n > 1$, le matériau possède un comportement rhéoépaississant, c'est-à-dire que la viscosité apparente augmente en augmentant le taux de

cisaillement. Si $n < 1$, le matériau possède un comportement rhéofluidifiant, c'est-à-dire que la viscosité apparente diminue en augmentant le taux de cisaillement.

2.11.2. Rhéométrie

Les mesures rhéologiques se font généralement à l'aide d'un appareil appelé rhéomètre. Cet appareil peut effectuer plusieurs types de mesures comme la rhéométrie rotationnelle qui peut fournir un rhéogramme (relation entre la contrainte de cisaillement et le taux de cisaillement), ou la rhéométrie oscillatoire qui peut évaluer la viscoélasticité des différents matériaux.

2.11.3. Rhéométrie rotationnelle

La rhéométrie rotationnelle consiste à appliquer un taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ sur un échantillon de pâte. Il existe plusieurs géométries utilisables dans ce genre de mesures. La géométrie couette par exemple se compose de 2 cylindres coaxiaux où le cylindre interne tourne selon la vitesse demandée (c'est-à-dire selon le taux de cisaillement requis), et le cylindre externe contenant le matériau est fixe.

Le processus consiste donc à appliquer plusieurs taux de cisaillement, et enregistrer les contraintes de cisaillement requises pour pouvoir appliquer chaque taux de cisaillement. La corrélation de chaque taux de cisaillement avec la contrainte de cisaillement qui lui est liée permet d'obtenir le rhéogramme qui caractérise chaque matériau. À partir de cette rhéogramme, on peut déduire les caractéristiques rhéologiques et ce en l'adaptant aux modèles connus tels que le modèle de Bingham ou le modèle d'Herschel-Bulkley.

2.11.4. Rhéométrie oscillatoire

Dans la rhéométrie oscillatoire, l'appareil peut appliquer une déformation sinusoïdale de la forme : $\gamma = \gamma_0 \sin \omega t$, tout en enregistrant la réaction du matériau qui se traduit par une contrainte de cisaillement τ égale à (Eq. 2.4) :

$$\tau = \gamma_0 [(G' \times \sin \omega t) + (G'' \times \cos \omega t)] \quad (2.4)$$

Où :

- G' : module de stockage ou le module élastique, il représente le comportement élastique du matériau.
- G'' : module de perte, il représente le comportement visqueux du matériau.

Les deux modules G' et G'' sont liés, en effet, on peut définir un nouveau paramètre qui est l'angle de déphasage δ . Il s'agit du décalage entre la déformation appliquée et la contrainte de cisaillement résultante, on peut l'exprimer comme suit : (Eq. 2.5)

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (2.5)$$

La valeur de δ représente le comportement global du matériau. Si elle tend vers 0, cela veut dire que le matériau tend vers un comportement purement élastique (solide). Alors que si elle tend vers 90° , cela veut dire que le matériau possède un comportement purement visqueux (liquide).

Dans le cas d'un balayage de déformation (variation de l'amplitude de la déformation), on peut déduire la courbe de $\text{Log}_{10}(G')$ en fonction de $\text{Log}_{10}(\gamma)$ un paramètre principal appelé « la déformation critique ». Cette valeur de la déformation délimite l'intervalle du domaine viscoélastique linéaire. La **Figure 2.60** montre un exemple de la détermination de ce paramètre à partir de courbe $\text{Log}_{10}(G')$ en fonction de $\text{Log}_{10}(\gamma)$. L'intervalle $[10^{-1}, \gamma_{\text{critique}}]$ représente le domaine viscoélastique linéaire, c'est le domaine où le matériau est presque en équilibre (presque au repos), γ_{critique} marque alors la rupture de cet équilibre et le début de l'écoulement du matériau.

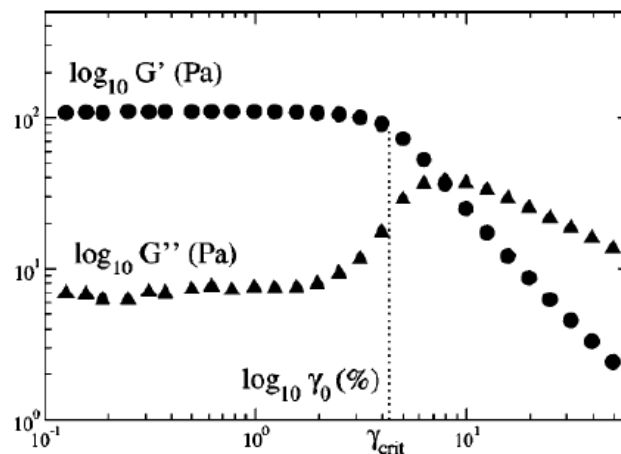


Figure 2.60 : Exemple d'étude de balayage en déformation [58].

2.12. Conclusion

Sur la base de la littérature présentée dans ce chapitre, nous en déduisons que les géopolymères présentent une piste environnementale avantageuse pour remplacer le ciment dans la matrice du béton. Leurs performances mécaniques et de durabilité confirment le potentiel de cette alternative dans le domaine de la construction. Cependant, leurs comportements à l'état frais sont de nature très complexe. Ceci est dû à la diversité des précurseurs et d'activateurs utilisés dans la confection des géopolymères. L'étude bibliographique a montré que plusieurs paramètres influencent le comportement à l'état frais et à l'état durci des géopolymères, notamment les ratios molaires de l'activateur et la composition chimique du précurseur. Il a été également observé que la plupart des études rhéologiques précédentes ne se concentrent que sur les paramètres d'écoulement de base des suspensions (seuil de cisaillement et viscosité). En effet, les caractéristiques viscoélastiques et de structuration à l'état frais des géopolymères restent très peu étudiées. Ces propriétés s'avèrent importantes pour mieux comprendre les processus de géopolymérisation, et optimiser davantage les paramètres de formulation pour une meilleure incorporation dans les bétons. Ainsi, cette revue exhaustive nous a permis d'identifier les paramètres nécessitant une profonde investigation afin d'enrichir les connaissances établies et également d'utiliser des techniques d'analyse et des méthodes d'essais plus récentes.

Références

- [1] J. L. Provis and J. Van Deventer, *Geopolymers: structures, processing, properties and industrial applications*. Woodhead publishing limited, 2009.
- [2] J. Davidovits, "Geopolymers – Inorganic polymeric new materials," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 37, no. 8, pp. 1633–1656, 1991.
- [3] Geopolymer Institut, "PYRAMENT cement good for heavy traffic after 25 years – Geopolymer Institute," 2011. [Online]. Available: <https://www.geopolymer.org/news/pyrament-cement-good-for-heavy-traffic-after-25-years/>.
- [4] Geopolymer Institut, "World's first public building with structural Geopolymer Concrete – Geopolymer Institute," 2013. [Online]. Available: <https://www.geopolymer.org/news/worlds-first-public-building-with-structural-geopolymer-concrete/>.
- [5] M. Favier and N. Roussel, "Mecanisme de prise et rheologie de liants geopolymeres modeles," Université Paris Est, 2014.
- [6] J. Davidovits, "Properties of Geopolymer Cements," *First Int. Conf. Alkaline Cem. Concr.*, pp. 131–149, 1994.
- [7] H. Engelhardt, D. Hoebbel, M. Tarmak, A. Samoson, and E. Lippmaa, "29Si- M M R- Untersuchungen zur Anionenstruktur von kristallinen Tetramethylammonium-alumosilicaten und -alumosilicatlosungen," *Zeitschrift Für Anorg. Und Allg. Chemie*, vol. 32 , pp. 22–32, 1982.
- [8] V. F. F. Barbosa, K. J. D. Mackenzie, and C. Thaumaturgo, "Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica : sodium polysialate polymers," *Int. J. Inorg. Mater.*, vol. 2, no. 4, pp. 309–317, 2000.
- [9] J. Davidovits, "Alkali Activated Materials are NOT Geopolymers - Part 1 - YouTube," 2014. [Online]. Available: <https://www.youtube.com/watch?v=3QGUCHt0tDs&t=148s>.
- [10] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J. L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo, and J. S. J. Van Deventer, "Geopolymer technology: The current state of the art," *J. Mater. Sci.*, vol. 42,

- no. 9, pp. 2917–2933, 2007.
- [11] M. F. Nuruddin, A. B. Malkawi, A. Fauzi, B. S. Mohammed, and H. M. Almattarneh, “Evolution of geopolymers binders: a review,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 133, 2016.
- [12] “Hydroxyde_de_sodium,” 2017. [Online]. Available: https://fr.wikipedia.org/wiki/Hydroxyde_de_sodium.
- [13] “Fiche technique sur NaOH et ses caractéristiques de solubilité,” 2017. [Online]. Available: <http://pravarini.free.fr/Soude.htm>.
- [14] Wikipedia, “Hydroxyde de potassium,” Wikipédia, 2017. [Online]. Available: https://fr.wikipedia.org/wiki/Hydroxyde_de_potassium.
- [15] K. H. Yang, J. K. Song, and K. Il Song, “Assessment of CO₂ reduction of alkali-activated concrete,” *J. Clean. Prod.*, vol. 39, pp. 265–272, 2013.
- [16] Wikipedia, “Silicate de sodium,” Wikipedia, 2017. [Online]. Available: https://fr.wikipedia.org/wiki/Silicate_de_sodium.
- [17] J. Vail, *Soluble Silicates: Chemistry*. American Chem. Soc., 1952.
- [18] B. Lothenbach, K. Scrivener, and R. D. Hooton, “Supplementary cementitious materials,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 12, pp. 1244–1256, 2011.
- [19] R. Siddique and J. Klaus, “Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: A review,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 43, no. 3–4, pp. 392–400, 2009.
- [20] Wikipedia, “Cendre volante — Wikipédia,” Wikipedia, 2017. [Online]. Available: https://fr.wikipedia.org/wiki/Cendre_volante#Classifications_réglementaires.
- [21] ASTM International. ASTM C618-19 Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete. West Conshohocken, PA; ASTM International, 2019.
- [22] Y. Rifaai, A. Yahia, A. Mostafa, S. Aggoun, and E. Kadri, “Rheology of fly ash-based geopolymer : Effect of NaOH concentration,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 223, pp. 583–594, 2019.
- [23] A. Palomo, M. W. Grutzeck, and M. T. Blanco, “Alkali-activated fly ashes: A cement for the future,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, no. 8, pp. 1323–1329, 1999.

- [24] OFRIR and IFSTTAR, “Laitiers de haut-fourneau,” 2013.
- [25] J. Alexandre and J.-L. Sébilleau, *Le Laitier de haut fourneau: élaboration, traitements, propriétés, emplois*. 1988.
- [26] F. T. Olorunsogo, “Particle size distribution of GGBS and bleeding characteristics of slag cement mortars,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 28, no. 6, pp. 907–919, 1998.
- [27] J. I. Escalante, L. Y. Gomez, K. K. Johal, G. Mendoza, H. Mancha, and J. Mendez, “Reactivity of blast-furnace slag in Portland cement blends hydrated under different conditions,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 31, no. 10, pp. 1403–1409, 2001.
- [28] M. Rowles and B. O'Connor, “Chemical optimisation of the compressive strength of aluminosilicate geopolymers synthesised by sodium silicate activation of metakaolinite,” *J. Mater. Chem.*, vol. 13, no. 5, pp. 1161–1165, 2003.
- [29] A. Kamaloo, Y. Ganjkanlou, S. H. Aboutalebi, and H. Nouranian, “Modeling of compressive strength of Metakaolin based geopolymers by the use of artificial neural network,” *Int. J. Eng. Trans. A Basics*, vol. 23, no. 2, pp. 145–152, 2010.
- [30] M. Khedmati, H. Alanazi, Y. R. Kim, G. Nsengiyumva, and S. Moussavi, “Effects of $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ molar ratio on properties of aggregate-paste interphase in fly ash-based geopolymer mixtures through multiscale measurements,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 191, pp. 564–574, 2018.
- [31] K. Juengsuwattananon, F. Winnefeld, P. Chindaprasirt, and K. Pimraksa, “Correlation between initial $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ and $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ ratios on phase and microstructure of reaction products of metakaolin-rice husk ash geopolymer,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 226, pp. 406–417, 2019.
- [32] P. Duxson, S. W. Mallicoat, G. C. Lukey, W. M. Kriven, and J. S. J. van Deventer, “The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 292, no. 1, pp. 8-20, 2007.
- [33] Davidovits J., “Why Alkali-Activated Materials (AAM) are Not Geopolymers, Technical Paper #25,” *Geopolymer Inst. Libr.*, 2018.
- [34] A. Hasnaoui, E. Ghorbel, and G. Wardeh, “Optimization approach of granulated blast furnace slag and metakaolin based geopolymer mortars,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 198,

- pp. 10–26, 2019.
- [35] Y. Aygörmez, O. Canpolat, and M. M. Al-mashhadani, “Assessment of geopolymer composites durability at one year age,” *J. Build. Eng.*, vol. 32, 2020, 101453.
- [36] A. Favier, J. Hot, G. Habert, N. Roussel, and J.-B. d’Espinoze de Lacaille, “Flow properties of MK-based geopolymer pastes. A comparative study with standard Portland cement pastes,” *Soft Matter*, vol. 10, no. 8, pp. 1134-1141, 2014.
- [37] M. Palacios, P. F. G. Banfill, and F. Puertas, “Rheology and Setting of Alkali-Activated Slag Pastes and Mortars: Effect of Organic Admixture,” *ACI Mater. J.*, vol. 105, no. 2, pp. 140-148 2008.
- [38] M. Criado, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, and P. F. G. Banfill, “Alkali activated fly ash: Effect of admixtures on paste rheology,” *Rheol. Acta*, vol. 48, no. 4, pp. 447–455, 2009.
- [39] N. Roussel, *Understanding the Rheology of Concrete*. Woodhead publishing limited, 2012.
- [40] K. Vance, A. Dakhane, G. Sant, and N. Neithalath, “Observations on the rheological response of alkali activated fly ash suspensions: the role of activator type and concentration,” *Rheol. Acta*, vol. 53, no. 10–11, pp. 843–855, 2014.
- [41] T. K. Lohani, S. Jena, K. P. Dash, and M. Padhy, “An experimental approach on Geopolymeric recycled concrete using partial replacement of industrial byproduct,” *Int. J. Civ. Struct. Eng.*, vol. 3, no. 1, pp. 141–149, 2012.
- [42] R. Redden and N. Neithalath, “Microstructure, strength, and moisture stability of alkali activated glass powder-based binders,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 45, pp. 46–56, 2014.
- [43] C. Ridtirud, P. Chindaprasirt, and K. Pimraksa, “Factors affecting the shrinkage of fly ash geopolymers,” *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, vol. 18, no. 1, pp. 100–104, 2011.
- [44] P. W. Ken, M. Ramli, and C. C. Ban, “An overview on the influence of various factors on the properties of geopolymer concrete derived from industrial by-products,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 77, pp. 370–395, 2015.
- [45] S. Hanjitsuwan, S. Hunpratub, P. Thongbai, S. Maensiri, V. Sata, and P. Chindaprasirt, “Effects of NaOH concentrations on physical and electrical properties of high calcium

- fly ash geopolymer paste,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 45, pp. 9–14, 2014.
- [46] G. Görhan and G. Kürklü, “The influence of the NaOH solution on the properties of the fly ash-based geopolymer mortar cured at different temperatures,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 58, pp. 371–377, 2014.
- [47] J. Temuujin, R. P. Williams, and A. van Riessen, “Effect of mechanical activation of fly ash on the properties of geopolymer cured at ambient temperature,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 209, no. 12–13, pp. 5276–5280, 2009.
- [48] B. Nematollahi and J. Sanjayan, “Effect of different superplasticizers and activator combinations on workability and strength of fly ash based geopolymer,” *Mater. Des.*, vol. 57, pp. 667–672, 2014.
- [49] A. M. Rashad, “A comprehensive overview about the influence of different admixtures and additives on the properties of alkali-activated fly ash,” *Mater. Des.*, vol. 53, pp. 1005–1025, 2014.
- [50] T. Glasby et al., “EFC geopolymer concrete aircraft pavements at Brisbane West Wellcamp Airport,” *Concr. Inst. Aust. Conf. Melbourne, Victoria, Aust.*, vol. 11, no. 1, pp. 1–9, 2015.
- [51] A. Palomo and A. Fernández-Jiménez, “Alkaline Activation, Procedure for Transforming Fly Ash into New Materials. Part 1: Applications,” *Proc. World Coal Ash (WOCA) Conf.* pp. 1–14, 2011.
- [52] ACI, ACI 237R-07 Self-Consolidating Concrete. 2007.
- [53] Guide Béton, “Le béton autonivelant et autolissant - GuideBeton,” 2017. [Online]. Available: <http://www.guidebeton.com/beton-autoplacant>.
- [54] K. M. Reddy and G. N. Kumar, “Experimental study on Self Compacting Geopolymer Concrete,” *Int. Res. J. Eng. Technol.*, vol. 4, no. 1, pp. 953–957, 2017.
- [55] S. Hanjitsuwan, S. Hunpratub, P. Thongbai, S. Maensiri, V. Sata, and P. Chindaprasirt, “Effects of NaOH concentrations on physical and electrical properties of high calcium fly ash geopolymer paste,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 45, pp. 9-14, 2014.
- [56] O. Mendoza, C. Giraldo, S. S. Camargo, and J. I. Tobón, “Structural and nano-mechanical properties of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) formed from alite hydration

in the presence of sodium and potassium hydroxide,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 74, pp. 88-94, 2015.

[57] A. Yahia and K. H. Khayat, “Analytical models for estimating yield stress of high performance pseudo-plastic grout.,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 31, no. 5, pp. 731–738, 2001.

[58] G. Ovarlez, “Caractérisation rhéologique des fluides à seuil,” 2011.

Chapitre 3 : Matériaux et méthodes

Dans la présente étude, on va essayer de concevoir une matrice de géopolymère ou une matrice hybride composée de ciment et de géopolymère pouvant être utilisée dans la composition d'un béton autoplaçant. On va donc procéder selon les phases détaillées dans le paragraphe suivant, dans le but d'approfondir la compréhension de la rhéologie des géopolymères et des facteurs influençant leur comportement à l'état frais. Cette analyse sera utile pour optimiser les matrices qui seraient éventuellement utilisables dans un béton autoplaçant.

D'une façon générale, les principales étapes de cette étude sont :

- Comprendre la rhéologie des pâtes de géopolymères en présence d'un activateur alcalin et sans source de silice externe (NaOH par exemple) ;
- Déterminer l'influence des différents paramètres de formulation sur le comportement des géopolymères à l'état frais (écoulement, caractéristique viscoélastique, structuration de la pâte en fonction du temps, etc.) ;
- Optimiser une matrice de géopolymère ou une matrice hybride pour une utilisation dans un béton autoplaçant pour la préfabrication ;
- Effectuer une analyse de cycle de vie du produit final pour évaluer son impact environnemental ;

Ainsi, le programme expérimental de cette étude sera réalisé en 4 phases :

- **Phase 1** : Revue de littérature ;
- **Phase 2** : Rhéologie et mécanisme de prise des suspensions de cendres volantes et des matrices hybrides en présence de NaOH ;
- **Phase 3** : Rhéologie et cinétique de prise des pâtes de poudre de verre et les matrices hybrides en présence de NaOH;
- **Phase 4** : Rhéologie et analyse du cycle de vie du béton autoplaçant de géopolymère pour la préfabrication.

3.1. Choix des matériaux

3.1.1. Précurseurs et liants

Il est judicieux, avant d'exposer le programme expérimental de ce travail de doctorat, de présenter les matériaux utilisés pour mener à bien cette étude.

Le ciment utilisé est **un ciment d'usage général** (type GU, équivalent au CEM I). Alors que pour les précurseurs des géopolymères, c'est **la poudre de verre qui a été utilisée** grâce à sa grande teneur en silice.

Cependant, comme on l'a indiqué auparavant, la poudre de verre nécessite une source d'aluminium pour obtenir une matrice plus performante en termes de résistance mécaniques et de durabilité. Pour cela, les **cendres volantes** ont été utilisées comme source d'aluminium dans ce système d'activation alcaline.

Les compositions chimiques ainsi que les caractéristiques physiques des différents précurseurs utilisés sont présentées dans les **Tableau 3-1** et **Tableau 3-2**.

Tableau 3-1 : Compositions chimiques des précurseurs utilisés.

	Poudre de verre (%)	Ciment GU (%)	Cendres volantes (%)
SiO ₂	71,2	20,4	51,6
TiO ₂	0,1	0,2	0,9
Al ₂ O ₃	2,1	4,4	17,1
Fe ₂ O ₃	0,4	2,5	5,2
MgO	1,1	2,1	2,2
CaO	10,4	62,0	14,2
Na ₂ O	12,6	0,0	1,4
K ₂ O	0,6	0,8	1,6
SO ₃	0,1	3,8	1,6
Autres oxides	0	0,2	1,5
Perte au feu (LOI)	1,5	3,4	2,7
Total	100,0	100,0	100,0

Tableau 3-2 : Caractéristiques physiques des poudres utilisées

	Densité	Taille de particule moyenne d₅₀ (µm)	Surface spécifique Blaine (m²/kg)
Poudre de verre	2,50	16,2	380
Cendres volantes	2,51	9,5	390
Ciment GU	3,15	12,7	444

3.1.2. Sable et gros granulats

Un sable naturel (0 mm - 5 mm) et deux types de gros granulats, correspondant à GG1 (1,25 mm - 10 mm) et GG2 (1,25 mm - 14 mm) ont été utilisés pour fabriquer les bétons étudiés. Les

valeurs de densité du sable, GG1 et GG2 sont respectivement 2,68, 2,74 et 2,76. Les courbes granulométriques du sable et des gros granulats sont présentées dans la **Figure 3.1**.

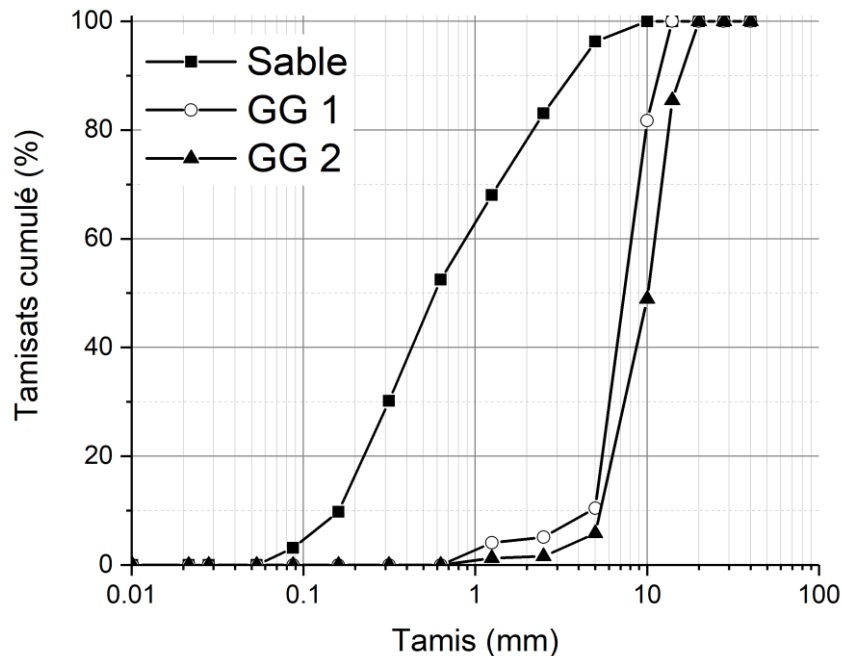


Figure 3.1 : Courbes granulométriques du sable et des gros granulats utilisés dans les bétons.

3.1.3. Activateur alcalin

Dans cette étude, le NaOH est utilisé comme activateur alcalin pour les différentes matrices étudiées. Le choix des concentrations dépend essentiellement de la composition du précurseur. Ainsi, pour chaque mélange étudié, les concentrations de NaOH utilisées sont choisies en se basant sur le temps de début de prise afin d'assurer une période suffisante à la mise en place du matériau avant sa prise. La préparation des solutions de NaOH est expliquée dans la section 3.3.1.

3.2. Programme expérimental

3.2.1. Phase 1 : Revue de littérature

Cette phase vise à dresser une revue de la littérature dans le but d'établir une base riche en informations liées aux géopolymères (leurs aspects physique et chimique). Cette étape va contextualiser notre projet (aspects scientifique, écologique et économique). Ensuite, il nous

paraît important de donner quelques exemples d'études réalisées sur les géopolymères pour comprendre leur comportement d'une manière générale et leurs caractéristiques rhéologiques en particulier. Ceci nous permettra également d'avoir une idée sur les paramètres de formulation des géopolymères qui influencent plus leurs caractéristiques à l'état frais et à l'état durci. Finalement, on pourrait s'inspirer de quelques modèles de matrice conçue pour un béton autoplaçant, qui seraient éventuellement adaptées aux caractéristiques de géopolymères.

3.2.2. Phase 2 : Rhéologie et mécanisme de prise des cendres volantes et des matrices hybrides en présence de NaOH

Dans cette phase, on va essayer d'identifier l'influence de l'activateur chimique NaOH sur le comportement rhéologique ainsi que sur les processus chimiques gouvernant l'état frais des matrices étudiées. Cette phase nous fournira les premiers éléments essentiels pour la compréhension des phénomènes liés à l'état frais des pâtes de cendres volantes et de la matrice hybride composée de ciment et de cendres volantes. Le couplage des mesures rhéologiques avec l'analyse chimique de la solution interstitielle et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) permettrait de comprendre le processus de géopolymérisation des cendres volantes sous l'effet de la variation de la concentration de NaOH.

Pour évaluer l'effet de la concentration de NaOH, nous allons fixer la fraction volumique de tous les mélanges. Cette fraction est égale à la fraction volumique d'une pâte de ciment normale de rapport Eau/Ciment = 0,4. Ainsi, la fraction volumique utilisée est égale à **0,442**. On a choisi de fixer la fraction volumique pour contrôler le volume de chaque constituant au lieu de contrôler sa masse. Cette alternative est judicieuse dans le cas de l'utilisation de plusieurs matériaux ayant des masses volumiques différentes.

Les matrices étudiées sont données comme suit (les proportions sont en pourcentage volumiques) :

- ✓ 100% Cendres volantes ;
- ✓ 50% Ciment GU – 50% Cendres volantes ;

En ce qui concerne les concentrations de NaOH utilisées, elles seront optimisées en fonction du temps de début de prise pour chaque mélange, de façon à assurer un intervalle minimal de 70 min entre le début de malaxage et le temps de début de prise. Cet intervalle constitue la durée minimale souhaitable de l'état frais pour tous les mélanges.

3.2.3. Phase 3 : Rhéologie et cinétique de prise des pâtes de poudre de verre et des matrices hybrides en présence de NaOH

L'objectif principal de cette phase est d'évaluer l'effet de la concentration en NaOH sur la rhéologie et les propriétés viscoélastiques de la pâte à base de poudre de verre activée. L'utilisation de poudre de verre pourrait être utile pour fournir de la silice dans un système géopolymère binaire en remplacement du silicate de sodium. En effet, la première étape de cette hypothèse serait la compréhension des phénomènes rhéologiques et chimiques qui se produisent lors de l'activation alcaline de la poudre de verre. Diverses suspensions de poudre de verre activées par des alcalis ont été préparées en utilisant différentes concentrations de NaOH et une fraction solide constante. Des tests de rhéométrie rotationnelle et oscillatoire ont été effectués afin de déterminer et les propriétés d'écoulement et les propriétés viscoélastiques de la poudre de verre activée. D'autre part, l'analyse chimique de la solution interstitielle, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la microscopie électronique à balayage (MEB) ont été couplées pour expliquer le comportement rhéologique de ces suspensions. La résistance à la compression a également été étudiée afin d'expliquer le processus de structuration mesuré par rhéométrie oscillatoire. Enfin, des systèmes binaires (50% Poudre de verre – 50% Cendres volantes et 50% Poudre de verre – 50% Ciment GU en volume) ont été étudiés afin d'évaluer l'effet de l'ajout de poudre de verre sur les performances rhéologiques et mécaniques de ces systèmes.

3.2.4. Phase 4 : Rhéologie du béton autoplaçant à base de géopolymère utilisé pour la préfabrication

On peut viser pour notre nouveau matériau une application structurelle capable de justifier la conception d'un tel type de béton. L'utilisation du béton autoplaçant pour la préfabrication est bénéfiques pour plusieurs raisons, notamment [1] :

- Améliore le taux de production ;
- Améliore la sécurité lors du processus de production ;
- Diminue le volume de bruit lors de la fabrication.

Dans cette étude, nous essayerons de répondre au cahier de charge de la préfabrication des poutres précontraintes en béton autoplaçant à base de géopolymère.

Nous partons des données d'une étude réalisée sur un béton autoplaçant pour la préfabrication des poutres [1] en prenant les paramètres suivants :

- E/C entre 0,32 et 0,38 ;
- $\Phi_{\max} = 14 \text{ mm}$.

Tableau 3-3 : Performance relative d'un béton autoplaçant pour la préfabrication [1].

		Relative performance level		
		Low	Medium	High
Filling ability	Slump flow	600 – 640 mm	640 – 700 mm	700 – 735 mm
Fluidity retention	Slump flow at 10 min - slump flow at 40 min	$\geq 65 \text{ mm}$	25 – 65 mm	$\leq 25 \text{ mm}$
Passing ability	L-box blocking ratio (h_1/h_2)	0,5 – 0,6	0,6 – 0,7	$\geq 0,7 \text{ mm}$
	Slump flow – J-Ring flow	75 – 100 mm	50 – 100 mm	$\leq 50 \text{ mm}$
Filling capacity	Caisson filling capacity	70% - 75%	75% - 90%	$\geq 90\%$
Air stability	Air volume at 10 min – air volume at 40 min	$\geq 1,5\%$	0,5% - 1,5%	$\leq 0,5\%$
Static stability	Max. surface settlement	$\geq 0,5\%$	0,3% - 0,5%	$\leq 0,3\%$
	Column segregation index	$\geq 5\%$	2% - 5%	$\leq 2\%$
Comp. strength	18-hour compressive strength (air-cured)	$\leq 14 \text{ MPa}$	14 – 21 MPa	$\geq 21 \text{ MPa}$
	18-hour compressive strength (steam-cured)	$\leq 31 \text{ MPa}$	31 – 38 MPa	$\geq 38 \text{ MPa}$
	56-hour compressive strength (moist-cured)	$\leq 55 \text{ MPa}$	55 – 69 MPa	$\geq 69 \text{ MPa}$
Modulus of elasticity	18-hour modulus of elasticity (steam-cured)	$\leq 28 \text{ GPa}$	28 – 35 GPa	$\geq 35 \text{ MPa}$

Pour concevoir un tel type de béton à base de matrice de géopolymères ou de matrice hybride optimisées lors des phases précédentes du projet, nous choisirons des formulations typiques parmi celles étudiées dans la Chaire Industrielle du CRSNG sur les BFRA (bétons fluides à rhéologie adaptée).

Le **Tableau 3-4** résume les formulations typiques d'un BAP pour la préfabrication, ainsi que quelques performances requises.

Tableau 3-4 : Formulations typiques des BAP pour la préfabrication.

		Valeurs typiques
Paramètres de formulation	Teneur en liant (kg/m ³)	420 - 520
	Eau/Liant (E/L)	0,33 - 0,37
	Volume de la pâte (%)	32 - 35
	Volume de sable/Volume total des granulats (%)	50
	Grosseur maximale des gros granulats, ϕ_{\max} (mm)	20
Propriétés mesurées		<u>Propriétés à l'état frais</u>
	Étalement (mm)	670 ± 30
	Passing ability (Étalement - J-Ring)	≤ 50 mm
	h_2/h_1	≥ 0,5
	Volume d'air (%)	5 - 8
	Tassement (%)	≤ 0,5 %
		<u>État durci</u>
	Résistance à la compression à 18h et à 28 jours (MPa)	32 MPa – 70 MPa
		<u>Durabilité</u>
	Kcl (coulombs)	< 1000 at 56 days

À la fin de cette étude, nous effectuerons une analyse de cycle de vie du produit final, c'est-à-dire du béton que nous avons conçu à base d'une matrice de géopolymères ou de matrice hybride composée de ciment et de géopolymères. Cette analyse nous fournira une information essentielle relative aux impacts environnementaux de nos produits finaux, dans le but de les comparer avec les autres bétons déjà utilisés dans la préfabrication.

3.3. Procédures expérimentales

3.3.1. Préparation de la solution d'activation alcaline

La préparation de la solution de l'hydroxyde de sodium est simple. Pour cela, nous utilisons des pastilles de NaOH qui possèdent une pureté presque totale (environ 99%). La préparation

consiste à prendre la masse adéquate des pastilles, selon la concentration visée, en se basant sur la masse molaire du NaOH (égale à 40 g/mol). Par exemple, pour préparer une solution de NaOH ayant une concentration molaire de 14 mol/L, il faut dissoudre 560g de pastilles de NaOH dans un litre d'eau. La préparation se fait à l'aide d'un agitateur magnétique pour assurer un malaxage continue de la solution.

La dissolution du NaOH dans l'eau est très rapide et dégage beaucoup de chaleur, d'où le danger d'un tel procédé. Dans le cas de grande concentration (Concentration > 5 mol/L), nous procédons de façon graduelle, en divisant la quantité totale des pastilles sur 3 ou 4, ensuite on les ajoute à l'eau séparément. Ceci permet d'étaler la durée de la dissolution et donc diminuer le pic de chaleur dégagée. Par exemple, si on veut préparer une solution de 14 mol/L, la masse des pastilles à dissoudre est égale à 560g. On divise cette quantité sur 3, c'est-à-dire 3 portions d'environ 190g. La première portion sera ajoutée à un temps initial t_0 , la deuxième portion sera ajoutée à un temps égal à $t_0 + 10\text{min}$.

3.3.2. Préparation des pâtes et des bétons

3.3.2.1. Préparation des pâtes de ciment et de géopolymères

Pour préparer les différentes pâtes, nous utiliserons un malaxeur à haut cisaillement (High shear mixer) disponible au laboratoire. L'avantage de ce malaxeur c'est qu'il fournit une grande énergie de malaxage permettant la défloculation du mélange (poudre + liquide). Ce processus assure une bonne homogénéité de la pâte après malaxage.

Le protocole malaxage, dans le cas des pâtes se fait selon la norme ASTM C1738 [2], présenté sur la **Figure 3.2**.

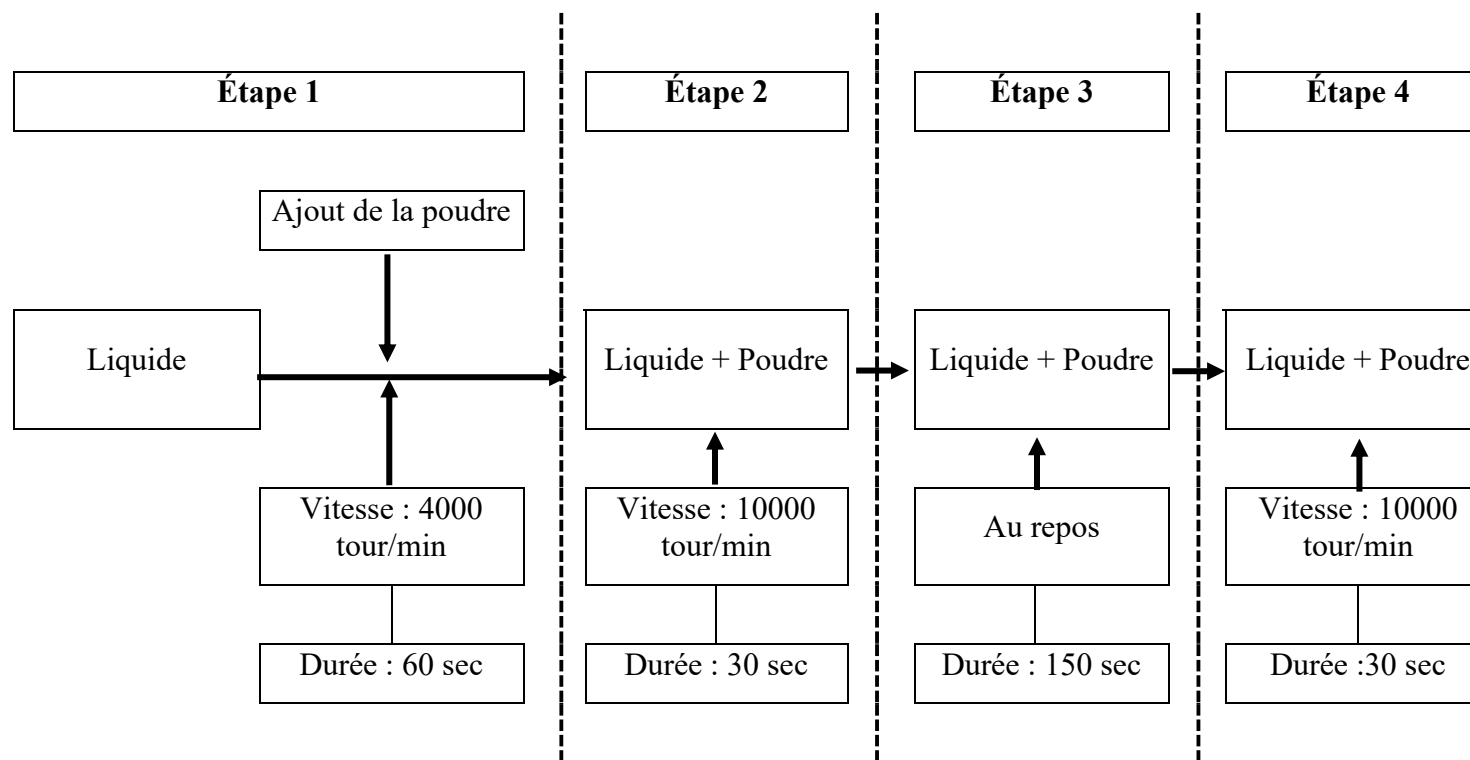


Figure 3.2 : Protocole de malaxage d'une pâte selon ASTM C1738.

3.3.2.2. Préparation des bétons

En utilisant un malaxeur rotatif, 100 L de chaque béton ont été préparés. Le protocole de malaxage consistait en les étapes suivantes :

- Homogénéisation les granulats secs (sable + granulats grossiers) pendant 90s.
- Ajout d'un tiers de la phase liquide du mélange (eau ou solution de NaOH) et malaxage pendant 30 s.
- Introduction, les poudres ont été et mélangées pendant 60 s.
- Ajout du deuxième tiers de la phase liquide et l'adjuvant HRWR (Superplastifiant) et malaxage pendant 60 s supplémentaires.
- Introduction dernier tiers de la phase liquide et de l'adjuvant AEA (Entraîneur d'air) et malaxage pendant 60 s.
- Repos de 120s de repos,
- Dernier malaxage pendant 180s supplémentaires.

3.3.3. Mesures effectuées sur les pâtes

3.3.3.1. Temps de prise

Afin de garantir un temps suffisant pour les mesures rhéologiques (nous avons choisi 70 min comme temps de prise initial minimal), les concentrations de NaOH ont été optimisées pour les différents mélanges étudiés. Le temps de prise initial a été mesuré selon les spécifications ASTM C191-13 [3]. Cela consiste à couler la pâte dans un anneau conique d'une hauteur de 40 mm. L'échantillon est maintenu au repos pendant 30 min avant de commencer les mesures de pénétration à l'aide d'une aiguille Vicat de 1 mm de diamètre. Les mesures sont effectuées toutes les 15 min. Le temps de début de prise correspond au temps compris entre le premier contact entre la poudre et la solution de NaOH et l'obtention d'une pénétration de 25 mm.

3.3.3.2. Rhéométrie rotationnelle

Les caractéristiques rhéologiques des pâtes étudiées sont déterminées à l'aide du rhéomètre MCR-302 disponible au laboratoire. Ce rhéomètre peut effectuer plusieurs types de mesures rhéologiques, en particulier la rhéométrie rotationnelle et la rhéométrie oscillatoire.

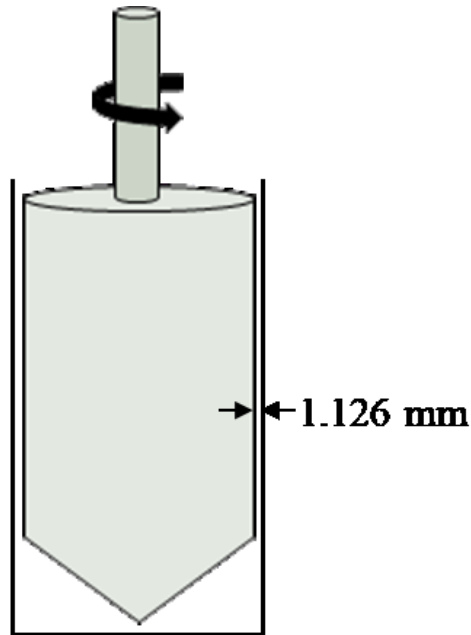


Figure 3.3 : Système coaxial utilisé dans les mesures rhéologiques.

Le protocole de mesure utilisé a été optimisé après plusieurs essais pour définir la durée de chaque étape permettant à la pâte d’atteindre son équilibre pour chaque taux de cisaillement appliqué. C’est un protocole descendant (**Figure 3.4**), où on commence avec un pré-cisaillement pendant 2 min avant d’enchaîner les taux de cisaillement entre 200 s^{-1} et $0,27 \text{ s}^{-1}$.

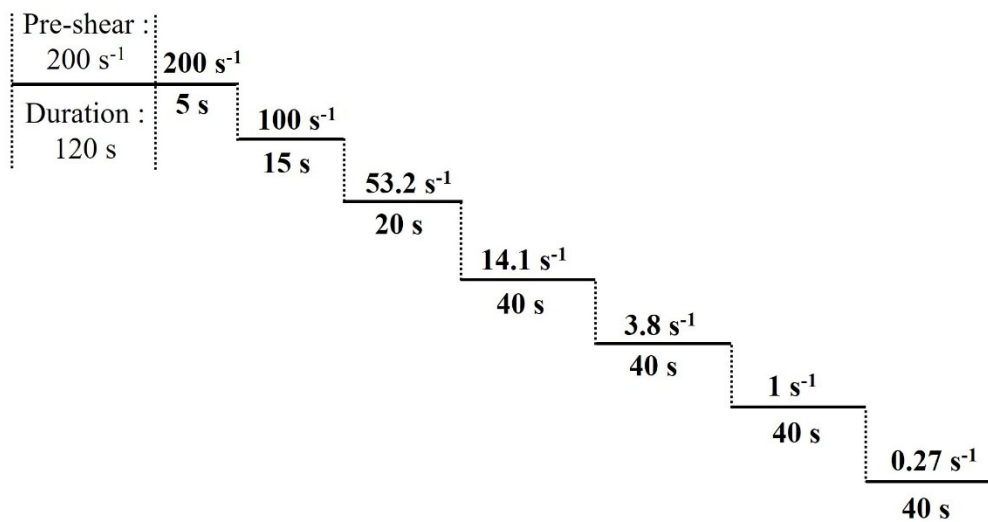


Figure 3.4 : Protocole de rhéologie rotationnelle des pâtes.

3.3.3.3. Rhéométrie oscillatoire

3.3.3.3.1. Balayage de déformation

En utilisant le même appareil, nous pouvons effectuer le test de balayage en déformation.

Ce test consiste à appliquer une déformation sinusoïdale (**Eq. 3.1**) En variant l'amplitude γ_0 (d'où le nom balayage de déformation) pour obtenir le comportement de la pâte sous différentes conditions de déformation.

$$\gamma = \gamma_0 \sin \omega t \quad (3.1)$$

Les détails de ce protocole sont comme suit :

- γ_0 : variant de 0,0001% jusqu'à 100% ;
- $\omega = 10$ rad/s ;

Ainsi, nous pouvons mesurer plusieurs caractéristiques viscoélastiques comme G' , G'' et δ .

3.3.3.3.2. Balayage de temps

Dans ce type d'essai, on se base sur les résultats du balayage en déformation pour définir un protocole adéquat. Il s'agit de l'application d'une déformation sinusoïdale de la forme suivant (**Eq. 3.2**) :

$$\gamma = \gamma_0 \sin \omega t \quad (3.2)$$

Où :

- $\gamma_0 < \gamma_{\text{critique}}$: Pour rester dans le domaine viscoélastique linéaire ;
- $\omega = 10$ rad/s ;

Le suivi en fonction du temps (d'où le nom balayage de temps) de la structuration de la pâte se fait en suivant l'évolution de G' , G'' et δ . Ceci nous donne des informations concernant la vitesse et le temps nécessaire à un matériau pour se structurer et pour augmenter sa rigidité. Nous allons donc suivre le protocole (**Figure 3.5**). Il faut noter qu'avant de suivre la structuration du matériau, il faut assurer une dispersion totale des particules formant la suspension. Pour se faire, on se base sur un protocole tiré de la littérature scientifique [4] qui préconise l'application d'un pré-cisaillement composé de deux étapes :

- Pré-cisaillement rotationnelle : $\dot{\gamma} = 200$ s⁻¹ ;

- Pré-cisaillement oscillatoire : $\gamma_0 = 5\%$ et $\omega = 100 \text{ rad/s}$. Il s'agit du cisaillement oscillatoire à haute amplitude LAOS (Large Amplitude Oscillatory Shear) ;

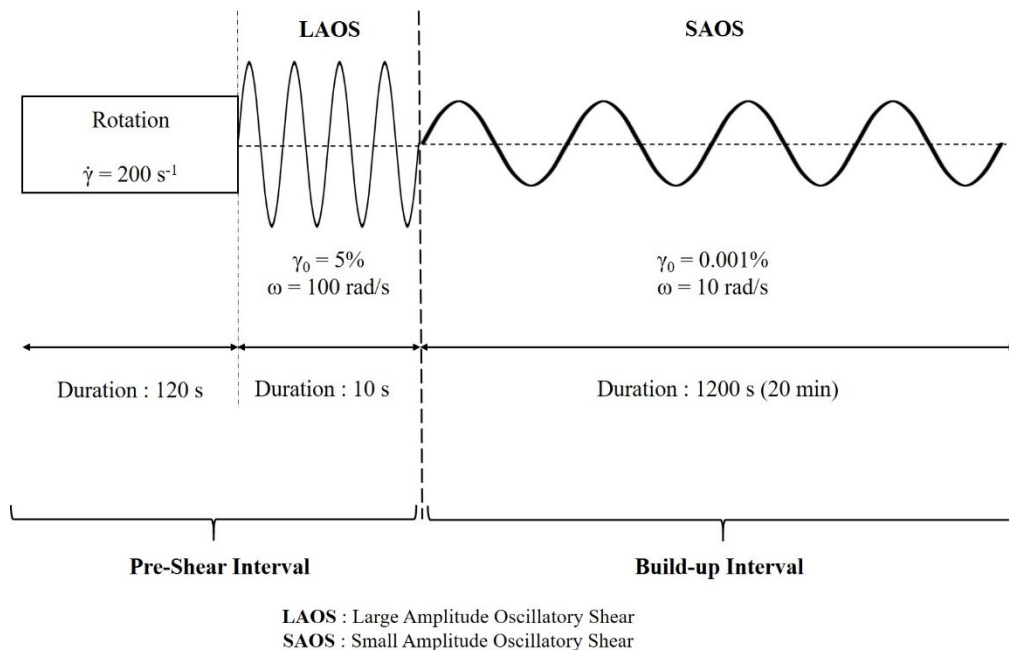


Figure 3.5 : Protocole expérimental du balayage de temps.

Pour caractériser les différents matériaux durant le balayage de temps, on définit deux paramètres :

- Taux de rigidification : C'est la pente de la courbe de G' en fonction du temps. Cette valeur nous donne une idée sur la vitesse de formation de la rigidité. En d'autres termes, la vitesse de la formation du gel C-S-H dans le cas du ciment, et la formation du géopolymère dans le cas des géopolymères ;
- Temps de percolation : C'est le temps nécessaire pour qu'une pâte passe de l'état dispersé après le pré-cisaillement à l'état rigide élastique. En d'autres termes, c'est le temps nécessaire pour que la valeur de δ passe d'environ 90° à une valeur proche de 0° .

3.3.3.4. Spectroscopie de masse de la solution interstitielle

En plus des mesures rhéologiques, pour chaque mélange de géopolymères, la chimie de la solution interstitielle extraite par centrifugation a été déterminée. La procédure d'extraction a consisté à soumettre 15 ml d'échantillon de géopolymère à un processus de centrifugation à une vitesse constante de 3 200 tr/min, ce qui équivaut à une force de 1163 fois la gravité, pendant 10 minutes. La solution interstitielle est donc filtrée et récupérée à différentes périodes de 10

min, 25 min et 40 min après le premier contact entre la poudre le NaOH. Elle est ensuite analysée pour déterminer sa composition chimique. L'analyse chimique a été réalisée en utilisant la technique de spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS). Cela consiste à ioniser la solution avec une torche à plasma puis à analyser le plasma résultant par spectroscopie de masse [5]. La grande sensibilité de cette technique assure la détection de presque toutes les espèces présentes dans la solution, ce qui permet d'identifier tous les éléments qui ont été relégués après la dissolution de la poudre [6].

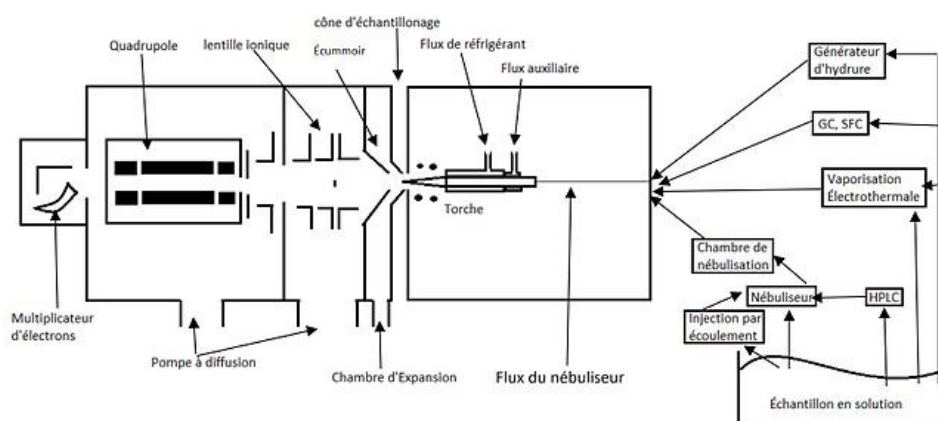


Figure 3.6 : Schéma d'un ICP-MS [7].

3.3.3.5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Le FTIR consiste à soumettre l'échantillon à un spectre de lumière infrarouge avec une longueur d'onde allant de 500 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} . Cet essai a été réalisé pour déterminer la structure chimique des produits de la réaction chimique. Les types de liaisons chimiques qui existent entre les atomes ou les molécules peuvent être identifiés. La spectroscopie FTIR comprend le spectre d'absorption, de réflexion, d'émission ou de photoacoustique [8,9]. L'analyse par transformée de Fourier du spectre récupéré permet d'obtenir les pics d'étirement de chaque liaison chimique existant dans l'échantillon. En particulier, les liaisons Si – O – Si ou Al – O – Si, qui sont les liaisons basiques d'un géopolymère [10,11], peuvent être identifiées.

Les mesures FTIR ont été effectuées sur des mélanges étudiés à différents échéances (c'est-à-dire le temps après le premier contact entre la poudre de verre et la solution de NaOH). Afin d'éliminer l'effet de l'eau, le spectre mesuré a été corrigé en éliminant le spectre de l'eau. La méthode employée est similaire à celle rapportée dans une précédente étude [12].

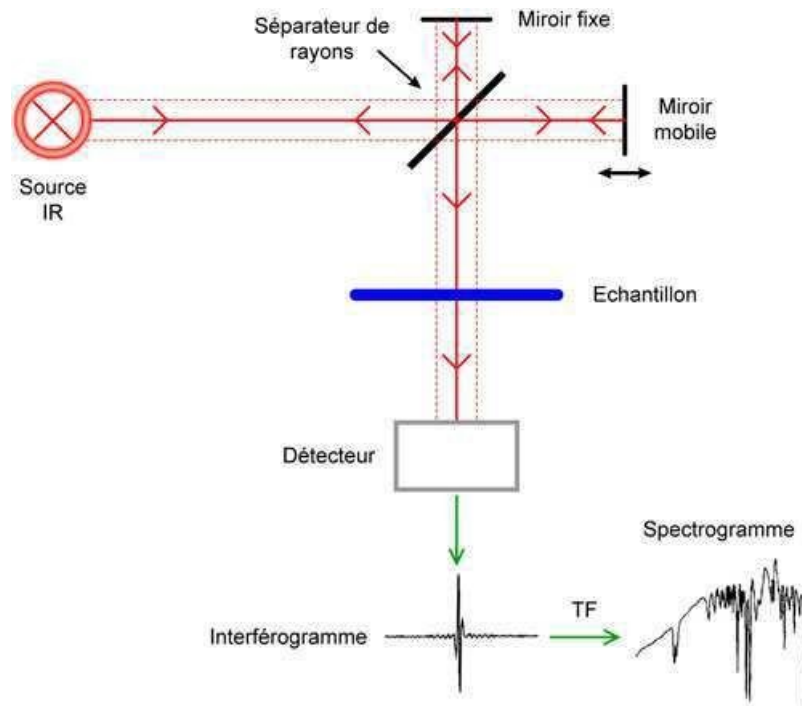


Figure 3.7 : Schéma de principe de fonctionnement d'un FTIR [13].

3.3.3.6. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour étudier la microstructure des pâtes à l'âge de 28 jours. Afin d'éviter une charge superficielle lors de l'analyse MEB, un revêtement de nickel a été appliqué aux échantillons après 24h de séchage sous vide. Les observations MEB ont été effectuées avec un appareil du type ZEISS GEMINI SEM 300.

Un fin faisceau d'électrons est émis par un canon à électrons, via un filament. Ce faisceau est focalisé sur l'échantillon grâce à des lentilles électromagnétiques, créant ainsi une interaction entre les électrons incidents et l'échantillon. Ces interactions provoquent l'émission d'électrons de faible énergie électrique. Grâce à l'amplification de leur énergie, les électrons émis sont alors détectés puis transformés en un signal électrique. Enfin, le traitement de ce signal électrique permet la reconstruction des informations liées à la nature de la surface de l'échantillon ainsi que des images de son relief.

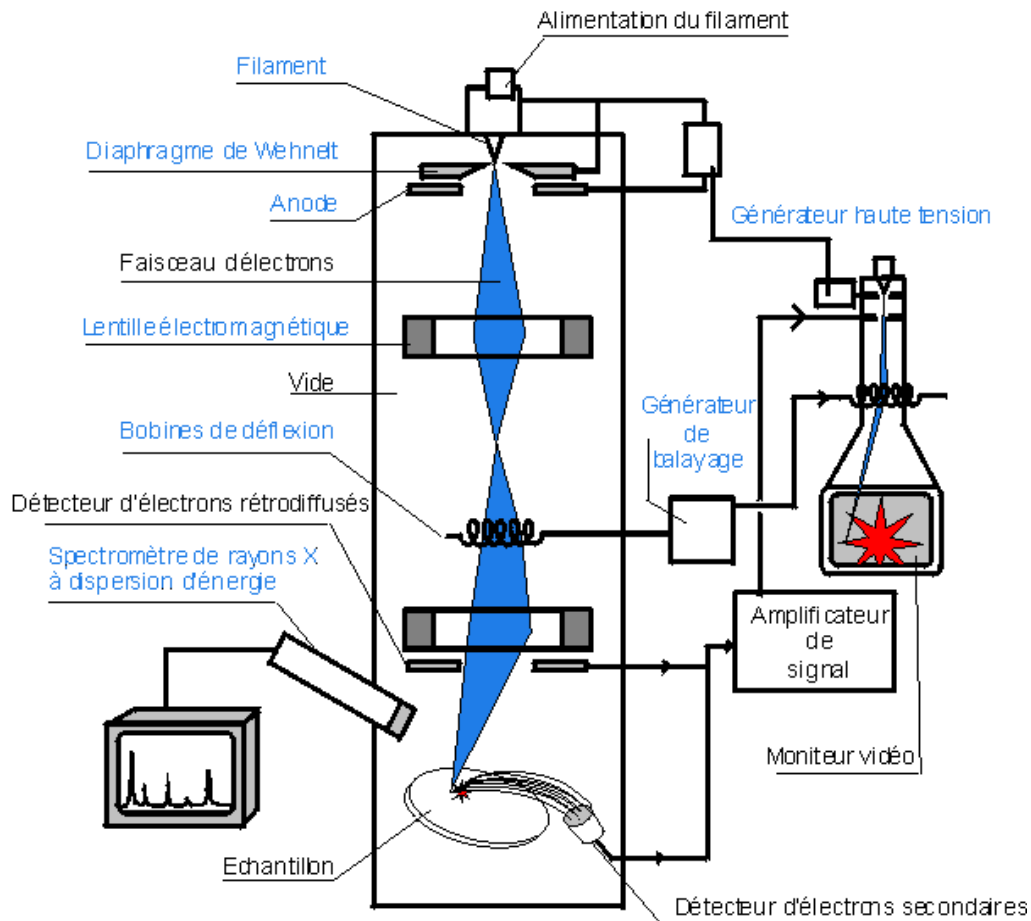


Figure 3.8 : Schéma simplifié de principe du microscope électronique à balayage [14].

3.3.3.7. Diffraction des rayons X

La technique de diffraction des rayons X (XRD) permet d'identifier la présence de phases cristallines à travers de la diffraction des rayons X à un angle donné. En fait, chaque angle de diffraction caractérise une phase présente dans le matériau. La position des pics est liée à la symétrie et à la taille de la maille élémentaire et dérivée de la loi de Bragg, tandis que les intensités dépendent de la nature et de la disposition des atomes du cristal [15].

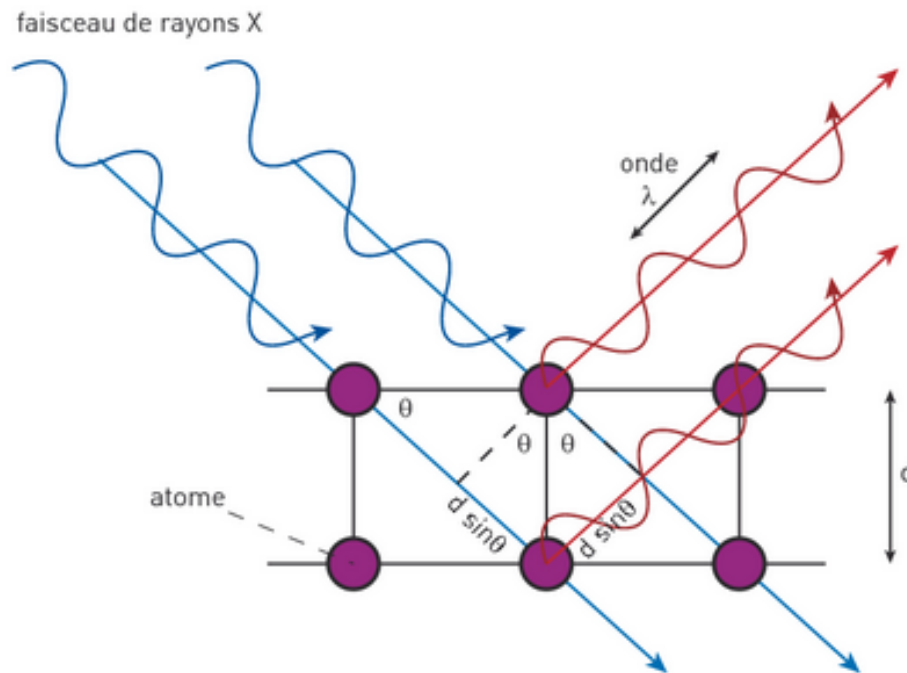


Figure 3.9 : Principe de la diffraction des rayons X [16].

3.3.3.8. Résistance à la compression des mortiers

Les mélanges de mortier ont été préparés avec une fraction solide de pâte de 0,442, un rapport sable/liant de 1,5 et une concentration en NaOH de 2 mol/L, à l'exception du système ciment GU qui a été préparé en utilisant de l'eau (0 mol/L de NaOH). Divers échantillons de mortier ont été préparés selon les spécifications ASTM C305 [17] et ASTM C109 [18]. Les échantillons ont été conservés dans des boîtes fermées à une température ambiante de 23 ° C. La résistance à la compression a été mesurée selon ASTM C109 après 3, 7 et 28 jours.

3.3.4. Mesures effectuées sur les bétons

3.3.4.1. Mesures à l'état frais

Les différentes mesures effectuées sur les bétons autoplaçant sont résumées dans le **Tableau 3-5**. En plus, les mesures rhéologiques ont été effectuées à l'aide d'un rhéomètre ConTec. Le protocole utilisé consistait à appliquer 10 vitesses de rotation. La vitesse de rotation maximale était de 0,5 tps (tour par seconde) tandis que la vitesse minimale était de 0,02 tps. La durée de chaque étape était de 5 secondes, avec 50 points d'échantillonnage. Les paramètres de Bingham sont donc extraits des courbes d'écoulement en utilisant le modèle de Bingham présenté dans le **Tableau 2-12**.

En plus, et afin de réaliser une évaluation précise du comportement du béton à faible cisaillement, les mélanges étudiés ont été soumis à un taux de cisaillement constant en appliquant une vitesse de rotation constante autour de 0,006 tps. L'évolution de la contrainte de cisaillement avec le temps a été étudiée afin d'évaluer la cinétique de structuration et la thixotropie du béton étudié.

Tableau 3-5 : Mesures effectuées sur les bétons à l'état frais

Type de mesure	Norme ASTM	Référence
Teneur en air	ASTM C231/C231M	[19]
Étalement	ASTM C1611/C1611M	[20]
J-Ring	ASTM C1621/C1621M	[21]
L-Box	ACI report 237R-07	[22]
Stabilité statique au tamis	ACI report 237R-07	[22]

La différence entre la valeur de l'étalement et la valeur du J-Ring est généralement utilisée pour évaluer la capacité de passage du béton. Une valeur inférieure à 25 mm indique une bonne capacité de passage, tandis qu'une valeur supérieure à 50 mm indique une mauvaise capacité de passage. Le test L-box a également été utilisé pour évaluer la capacité de passage des BAP [22]. Il s'agit d'un canal en L divisé en sections verticales et horizontales séparées par une porte coulissante. Après avoir coulé le béton dans la section verticale, la porte coulissante est ouverte et le béton peut couler sous sa gravité à travers les trois barres d'armature de 12 mm. Deux paramètres différents h_1 et h_2 , représentant respectivement les hauteurs de béton dans les sections verticales et horizontales, sont mesurés. Le rapport h_2/h_1 indique la capacité de passage du béton. Des valeurs h_2/h_1 élevées correspondent à une bonne capacité de passage.

De plus, la stabilité statique au tamis des mélanges étudiés a été évaluée [22]. Ce test consiste à verser 5 kg (W_i) du béton dans un tamis de 4,75 mm. Après 2 min, le poids du béton tamisé est mesuré (W_f). Un rapport W_f/W_i (exprimé en%) est un indicateur de la stabilité des mélanges. Un rapport W_f/W_i élevé indique une plus grande ségrégation.

3.3.4.2. Résistance à la compression

La résistance à la compression à 1 jour, 7 jours et 28 jours des différents mélanges de béton a été mesurée, selon ASTM C39 / C39M [23]. Dix-huit cylindres de 100 × 200 mm ont été coulés, 9 d'entre eux ont été gardés dans une pièce à humidité relative de 100% tandis que le reste des cylindres a été conservé dans un four à 45 °C.

3.3.4.3. Résistance à la pénétration des ions chlorures

Un cylindre supplémentaire de 100 × 200 mm a été coulé afin d'évaluer la capacité du béton à résister à la pénétration des ions chlorures après 28 jours, conformément à la norme ASTM C1202 [24]. Dans cet essai, une tension de 60 V CC a été maintenue aux extrémités d'une tranche de 50 mm d'épaisseur du cylindre coulé. L'une des extrémités de la tranche a été immergée dans une solution de chlorure de potassium et l'autre dans une solution d'hydroxyde de potassium. La charge totale qui s'est écoulée pendant une période de 6 heures, exprimée en coulombs, s'est révélée être liée à la résistance de l'échantillon à la pénétration des ions chlorures.

3.3.4.4. Résistance du béton aux cycles gel – dégel

Trois poutres de dimensions 75 × 75 × 355 mm ont été préparées et gardées dans une pièce à 100% d'humidité relative pendant 28 jours. Ensuite, le test a été effectué selon la norme ASTM C666 [25]. Les échantillons ont été soumis à 300 cycles de gel - dégel, chaque cycle consistant à diminuer la température des échantillons de 4 à -18 ° C et à l'augmenter de -18 à 4 ° C.

La variation du module d'élasticité relative pendant l'essai de gel-dégel est liée à la fréquence relative de l'impulsion ultrasonore et peut être calculée selon l'**Eq. 3.3** [25] :

$$E_c = \left(\frac{V_t}{V_0} \right)^2 \times 100 \quad (3.3)$$

Où E_c est le module d'élasticité dynamique relatif après c cycles de gel dégel, V_0 est la vitesse de propagation initiale (c'est-à-dire avant d'appliquer les cycles de congélation et de décongélation) et V_t est la vitesse de propagation après avoir soumis le béton au nombre total de cycles.

D'autre part, la vitesse de propagation de l'onde ultrasonore est liée aux propriétés élastiques du béton, comme suit (**Eq.3.4**) [26] :

$$V = \sqrt{\frac{E(1 - \mu)}{\rho(1 + \mu)(1 - 2\mu)}} \quad (3.4)$$

Où V est la vitesse de propagation, E est le module élastique, μ est le coefficient de Poisson dynamique et ρ est la densité du béton.

Finalement, le facteur de durabilité peut être calculé selon l'**Eq.3.5**. Selon les spécifications de l'ASTM C666 [25], un facteur de durabilité supérieur à 60% indique une bonne durabilité.

$$DF = \frac{E_c \times N}{M} \quad (3.4)$$

Où :

- DF est le facteur de durabilité ;
- N est le nombre de cycles au cours desquels E_c atteint la valeur minimale ;
- M est le nombre total de cycles du gel-dégel.

3.4. Conclusion

Les techniques présentées dans ce chapitre contribueront à la compréhension et à l'analyse des résultats obtenus. En effet, le couplage des mesures rhéologiques et les mesures de spectroscopies et de microstructure permettra de mieux comprendre les phénomènes régissant l'état frais des géopolymères et des matrices hybrides. De plus, les mesures effectuées sur les bétons permettront d'établir une évaluation rhéologique, mécanique et de durabilité de ces matrices.

Références

- [1] G. Lemieux, S.-D. Hwang, and K. Henry Khayat, “Effect of Material Constituents and Mix Design on Performance of SCC for Precast, Prestressed Girders,” *Des. Prod. Place. Self-Consolidating Concr.*, vol. 1, pp. 25–35, 2010.
- [2] ASTM, “C1738 Standard Practice for High-Shear Mixing of Hydraulic Cement Pastes,” West Conshohocken, PA; ASTM International, 2014.
- [3] ASTM, “C191 Standard Test Method for Time of Setting of Hydraulic Cement by Vicat Needle,” West Conshohocken, PA; ASTM International, 2013.
- [4] A. M. Mostafa and A. Yahia, “New approach to assess build-up of cement-based suspensions,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 85, pp. 174–182, 2016.
- [5] R. Wolf, “What is ICP-MS ? ... and more importantly, what can it do?,” 2005. [Online]. Available: <https://crystal.usgs.gov/laboratories/icpms/intro.html>.
- [6] X. Feng, M. D. A. Thomas, T. W. Bremner, K. J. Folliard, and B. Fournier, “New observations on the mechanism of lithium nitrate against alkali silica reaction (ASR),” *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, no. 1, pp. 94–101, 2010.
- [7] Wikipedia, “Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif.” [Online]. Available: https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectrométrie_de_masse_à_plasma_à_couplage_inductif.
- [8] N. Jaggi and D.R. Vij, “Fourier Transform InfraRed spectroscopy,” *Handb. Appl. Solid State Spectrosc.*, pp. 411–450, 2006.
- [9] J. Bates, “Fourier Transform Infrared Spectroscopy,” *Science*, vol. 191, no. 4222, pp. 31–37, 1976.
- [10] Z. Zhang, H. Wang, and J. L. Provis, “Quantitative study of the reactivity of fly ash in geopolymerization by FTIR,” *J. Sustain. Cem. Mater.*, vol. 1, no. 4, pp. 154–166, 2012.
- [11] W. R. Taylor, “Application of infrared spectroscopy to studies of silicate glass structure : Examples from the melilite glasses and the systems $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ and $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$,” *Proc. Indian Acad. Sci. - Earth Planet. Sci.*, vol. 99, no. 1, pp. 99–117, 1990.
- [12] C. A. Rees, J. L. Provis, G. C. Lukey, and J. S. J. Van Deventer, “In situ ATR-FTIR study of the early stages of fly ash geopolymer gel formation,” *Langmuir*, vol. 23, no.

- 17, pp. 9076–9082, 2007.
- [13] B. Vial, “Etude de résonateurs électromagnétiques ouverts parapproche modale. Application au filtrage multispectral dans l’infrarouge,” Ecole Centrale Marseille, 2013.
- [14] ECAM Lyon, “Principe du microscope.” [Online]. Available: <https://www.ecam.fr/materiaux-structures/microscope-electronique-a-balayage/le-microscope/>.
- [15] K. Scrivener, R. Snellings, and B. Lothenbach, *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*. CRC Press, 2018.
- [16] F. Hudon, “Effet des groupements xylène sur la cristallinité des polymères rigides-flexibles de polyétheréthercétone (PEEK),” Université de Laval, 2015.
- [17] ASTM, “C305 Standard Practice for Mechanical Mixing of Hydraulic Cement Pastes and Mortars of Plastic Consistency,” West Conshohocken, PA; ASTM International, 2014.
- [18] ASTM, “C109 Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2-in . or [50-mm] Cube Specimens),” West Conshohocken, PA; ASTM International, 2017.
- [19] ASTM, “C231/C231M – 17a Standard Test Method for Air Content of Freshly Mixed Concrete by the Pressure Method,” West Conshohocken, PA; ASTM International, 2017.
- [20] ASTM, “C1611/C1611M-18 Standard test method for slump flow of self-consolidating concrete,” West Conshohocken, PA; ASTM International, 2018.
- [21] ASTM, “C1621/C1621M – 17 Standard Test Method for Passing Ability of Self-Consolidating Concrete by J-Ring,” West Conshohocken, PA; ASTM International, 2017.
- [22] ACI, *ACI 237R-07 Self-Consolidating Concrete*. 2007.
- [23] ASTM, “C39 / C39M - 18 Compressive Strength of Cylindrical Concrete Specimens,” West Conshohocken, PA; ASTM International, 2018.
- [24] ASTM, “C1202 – 19 Standard Test Method for Electrical Indication of Concrete’s Ability to Resist Chloride Ion Penetration,” West Conshohocken, PA; ASTM International, 2019.

- [25] ASTM, “C666/C666M – 15 Standard Test Method for Resistance of Concrete to Rapid Freezing and Thawing,” West Conshohocken, PA; ASTM International, 2015.
- [26] ASTM, “C597 – 16 Standard Test Method for Pulse Velocity Through Concrete,” West Conshohocken, PA; ASTM International, 2015.

Chapitre 4 : Géopolymère à base de cendres volantes

4.1. Avant-propos

➤ **Auteurs et affiliations**

Yasser Rifaai ^{a, b*}, Ammar Yahia ^a, Ahmed Mostafa ^a, Salima Aggoun ^b, El-Hadj Kadri ^b

^a Department of Civil Engineering, Université de Sherbrooke, 2500 Blvd Université, Sherbrooke, Quebec, J1K 2R1, Canada

^b Laboratory L2MGC, Université de Cergy-Pontoise, 5 Mail Gay-Lussac Neuville-sur-Oise 95031 Cergy-Pontoise Cedex, France.

- **Titre de l'article** : Rheology of fly ash-based geopolymer: Effect of NaOH concentration
- **Journal** : Construction and Building Materials – Elsevier –
- **Statut** : Accepté et disponible en ligne
- **Référence** : Y. Rifaai, A. Yahia, A. Mostafa, S. Aggoun, and E. Kadri, “Rheology of fly ash-based geopolymer: Effect of NaOH concentration,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 223, pp. 583–594, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.028>
- **Remarque** : La version présentée dans ce manuscrit diffère de la version publiée. Les modifications apportées ont été proposées par les rapporteurs de la soutenance.

4.2. Résumé

L'objectif de cet article est d'étudier l'écoulement et les propriétés viscoélastiques des géopolymères à base de cendres volantes en utilisant des différentes concentrations de NaOH. Bien que les géopolymères étudiés présentent un comportement rhéofluidifiant, leurs propriétés rhéologiques sont grandement affectées par les concentrations de NaOH. L'augmentation de la concentration de NaOH jusqu'à 7 mol/L a entraîné une augmentation du seuil de cisaillement, du module de stockage et du taux de rigidification des géopolymères. Cependant, l'utilisation de concentrations plus élevées a entraîné une diminution du seuil de cisaillement, du module de stockage et du taux de rigidification. La compétition entre les processus de dissolution et de géopolymérisation semble être le paramètre clé affectant l'évolution de la rhéologie des

géopolymères étudiés. Dans le cas d'une concentration en NaOH inférieure à 7 mol/L, le processus de géopolymérisation est accéléré. Cependant, lorsque la concentration dépasse 7 mol/L, la géopolymérisation est ralentie alors que la dissolution est plutôt accélérée. Cela est probablement dû à la dominance des forces répulsives entre les particules, empêchant ainsi la formation du réseau. Le géopolymère préparé à une concentration en NaOH de 2 mol/L et à une température autour de 40 ° C a présenté des propriétés rhéologiques et viscoélastiques comparables à ceux obtenus à une concentration de 7 mol/L et à une température de 25°C.

4.3. Abstract

The objective of this paper is to study the flow and viscoelastic properties of fly ash-based geopolymers activated at different concentrations of NaOH. Although the investigated geopolymers exhibited a shear thinning behavior, their rheological properties are greatly affected by the NaOH concentrations. Increasing the concentration of NaOH up to 7 mol/L resulted in an increase of the yield stress, the storage modulus, and the rigidification rate of the geopolymers. However, the use of higher concentrations resulted in lower yield stress, storage modulus, and rigidification rate. The competition between dissolution and geopolymerization processes seems to be the key parameter affecting the evolution of rheology of the investigated geopolymers. In the case of a NaOH concentration lower than 7 mol/L, the geopolymerization process is accelerated. However, when the concentration exceeds 7 mol/L, the geopolymerization is delayed despite the higher dissolution. This is probably due to the dominance of the repulsive forces between particles, thus preventing the network formation. Geopolymers activated at a NaOH concentration of 2 mol/L and a temperature around 40°C exhibited comparable rheological and viscoelastic properties than those activated at higher concentration of 7 mol/L and a temperature of 25°C.

Keywords: Geopolymer, rheology, build-up kinetics, viscoelastic properties, FTIR.

4.4. Introduction

Concrete is a sustainable building material because it provides energy efficiency, long durability, and lower life-cycle costs. However, it is important to find out for more sustainable binder resources, because the production of one ton of cement can cause the emission of one ton of CO₂ [1,2]. The potential replacement of cement-based concrete by geopolymers, which

are inorganic polymers, aims to reduce the CO₂ emission due to cement production. In addition, the use of industrial by-products, such as fly ash, blast-furnace slag, and metakaolin as precursor sources to provide aluminosilicate needed for geopolymerization processes is interesting from an economical and environmental point of view [3–5]. Geopolymerization is a complex process involving the dissolution of solid reactants, hydrolysis of the dissolved species, and condensation of the geopolymer itself [4]. Dissolution process, during which reactive aluminate and silicate species are brought into solution, is chemically driven by the action of hydroxide ion on aluminosilicate that leads to monomeric, and probably partially deprotonated silicates and aluminates [6,7]. Immediately after dissolution, the development of microstructure takes place due to condensation mechanisms between isolated monomeric units.

The analogy with the structure of an organic polymer has been established to describe the molecular structure of a geopolymer [3]. Based on X-ray diffraction and nuclear magnetic resonance results, the shape of the molecules forming the base unit of a geopolymer was established [8]. The SiO₄ and AlO₄ molecules form tetrahedra that bind together to form the large geopolymeric chain. The bond is made by sharing the oxygen atoms, the presence of alkalis (K⁺ or Na⁺) is mandatory to balance the electrical charge of the structure [3,8] due to the replacement of Si⁴⁺ by Al³⁺. The nomenclature chosen for these molecules is polysialates, having the following molecule formula: M_p{(SiO₂)_z AlO₂}_p.wH₂O. M is K⁺ or Na⁺, z is: 1,2,3 and p describes the degree of polymerization [3].

The experimental investigations carried out using NMR proposed several models that can describe the structure of geopolymer in a simple way. The model presented in **Figure 4.1**, proposed by Barbosa [9], consists of a Na-Polysialate geopolymer. Following the hydrolysis/dissolution processes, the microstructure development occurs due to condensation mechanisms between monomeric units, hence resulting in the formation of two- and three-dimensional linkages via oxygen bridges. The types of formed network and their workability characteristics are very dependent on their chemistry [1,6], which depend on the precursor and activator types. The workability of geopolymers is often characterized using standardized empirical methods established for cement-based materials. For example, standard penetration tests are often used to determine the setting time [10–12], whereas the mini-slump tests are used to determine the consistency [11,12].

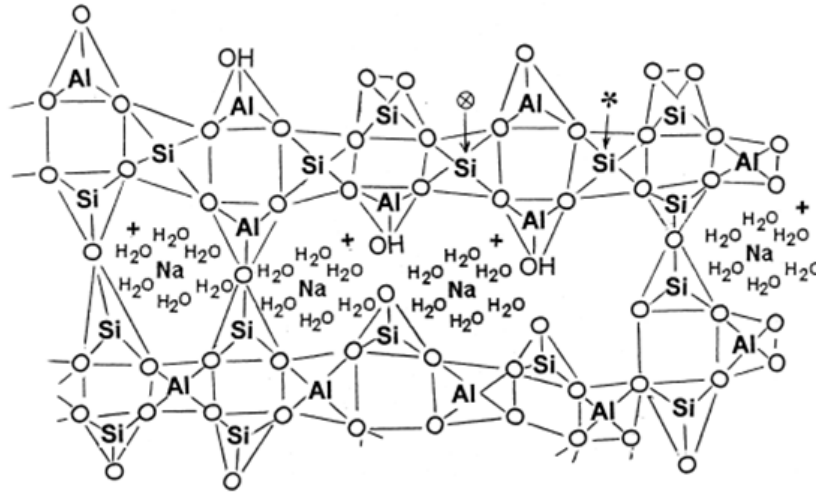


Figure 4.1 : Proposed model for a Na-Polysialate geopolymer [9].

It is well established that sodium silicates provide an additional source of free silica and allow better geopolymerization [13], while a combination of sodium hydroxide and sodium silicate provide better mechanical performance [14,15]. It is reported that the Si/Al and $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratios should be controlled to ensure optimum mechanical performance [16–19]. In the case of metakaolin, this can be attributed to the plate-like particle shape of metakaolinite. On the other hand, the increase of the $\text{H}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ ratio contributes to the dissolution kinetics of the precursor, but can delay the condensation process [20]. Recently, a predictive model was established to correlate the setting time of geopolymers to the characteristics of the alkaline solution [21]. This model can be used to avoid early setting problems of geopolymers. On the other hand, a better understanding of the early stage geopolymerization can allow better use of these eco-friendly binders (geopolymers). In particular, calorimetry [22,23], Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) [24–26], nuclear magnetic resonance NMR [27–29], the rheology [30–35] and the microstructure [36,37] can be useful to develop geopolymers with adequate performance.

Although geopolymers represent a potential alternative to traditional construction materials, very limited information is available on their rheological behavior. Furthermore, the available data addressed mostly the determination of the yield stress and viscosity [31,33] using the Bingham [38] or Herschel–Bulkley models [39]. For example, it was reported that geopolymers possess lower yield stress, but higher plastic viscosity than ordinary cement paste [1,31]. In the case of fly ash-based geopolymer, the increase of NaOH concentration from 4 to 8 mol/L can lead to higher yield stress and the plastic viscosity values [33]. On the other hand, the use of metakaolin can result in impractical rheological properties of the mixture characterized by an

extreme thixotropic behavior and relatively high yield stress [40]. The compressional rheology was used to investigate the flow properties of aluminosilicate hydrogels [41]. On the other hand, the early age properties of alkali-activated fly ash-based cement (before setting) was studied using a Haake vane rheometer based on Bingham yield stress measurements [10]. The dynamic mechanical analysis (DMA) is also used to study the rheological behavior of metakaolin-based geopolymer [42]. The reported data revealed the great effect of temperature on the viscosity, which is attributed to the higher geopolymerization kinetics [43].

Studies are necessary to highlight the effect of precursor and activation concentrations on the rheology and viscoelastic properties of the geopolymers. Characterization of the rheological behavior at various shear rates can reveal the chemical and physical changes during the curing period of alkali-activated materials. On the other hand, determination of the viscoelastic properties using dynamic rheology can provide a deep insight into the geopolymerization reactions, especially the rigidity and its evolution with time. The main objective of this study is to assess the flow and viscoelastic properties of fly ash-based geopolymer mixtures activated using different NaOH concentrations. Various geopolymer mixtures were prepared at different NaOH concentrations and a constant solid fraction. On the other hand, the chemical analysis of the pore solution and Fourier Transform InfraRed spectroscopy (FTIR) measurements were used to identify the chemical processes that accompany the variation of NaOH concentration and evaluate its effect on the rheology of geopolymers. This study aims also to coupling rheological and chemical measurements for better understanding of flow performance and viscoelastic properties of geopolymers. The experimental approach consists of first determining the linear viscoelastic domain that can help to identify the critical strain. The structuration behavior is then determined within the linear viscoelastic domain. The effect of the activation solution concentration, which is of primary importance on the geopolymerization reaction, is investigated. Finally, the effect of temperature on the rheology of geopolymers is also assessed.

4.5. Experimental program

4.5.1. Materials and mixture proportions

Geopolymer mixtures were prepared using a class F Fly ash (FA-F) complying with the ASTM C618-19 specifications [44] as aluminosilicate precursor. The FA-F has a total oxide content ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) greater than 50%, CaO content less than 18%, the LOI is under 6%, and SO_3 content less than 5%. The chemical characteristics of the FA-F are summarized in

Tableau 4-1. Its mean particle size (d_{50}) and Blaine specific surface are $9.5 \mu\text{m}$ and $405 \text{ m}^2/\text{kg}$, respectively. On the other hand, the sodium hydroxide (NaOH) was used as an alkaline activator. The NaOH was prepared by dissolving the pellets in the water at a constant temperature. The mass of NaOH was varied to achieve the targeted concentration.

Tableau 4-1 : Chemical characteristics of used fly ash.

	Fly Ash – F (%)
Silicon dioxide (SiO_2)	51.6
Titanium dioxide (TiO_2)	0.9
Aluminum oxide (Al_2O_3)	17.1
Iron oxide (Fe_2O_3)	5.2
Magnesium oxide (MgO)	2.2
Calcium oxide (CaO)	14.2
Sodium oxide (Na_2O)	1.4
Potassium oxide (K_2O)	1.6
Sulfur trioxide (SO_3)	1.6
Other oxides	1.5
Loss on ignition (LOI)	2.7
Total	100.0

The investigated mixtures were prepared using a given solid fraction of 0.442 and different NaOH concentrations. In the case of cement-based suspension, this solid fraction is equivalent a water-to-cement ratio (w/c), by weight, of 0.40. The solid fraction is calculated as follow (**Eq. 4.1**):

$$\Phi(\text{Fly ash paste}) = \frac{V(\text{Fly ash powder})}{V(\text{Fly ash Powder})+V(\text{NaOH solution})} = \Phi \left(\text{Cement paste}, \frac{w}{c} = 0.4 \text{ \%wt} \right) \quad (4.1)$$

The investigated NaOH concentrations (**Tableau 4-2**) varied between 2 and 14 mol/L. The viscosity of NaOH solutions is determined using the same shear protocol used to assess the flow curves of fly ash geopolymer pastes (**Figure 4.2**). To calculate the molar ratios of the final solid, the hypothesis of the full reaction has been adopted. Thus, the percentage of the chemical species presented in **Tableau 4-1** is used to assess these ratios. As presented in **Tableau 4-2**, 7 mol/L, and 8 mol/L of NaOH resulted in molar ratios that correspond to the optimal ratios reported in previous studies.[16,17].

Tableau 4-2 : The investigated NaOH concentrations characteristics and the final solid molar ratios.

NaOH solution characteristics			Final solid molar ratios	
NaOH concentration	Molar ratio (H ₂ O/Na ₂ O)	Viscosity (mPa.s)	Si/Al	Na ₂ O/ Al ₂ O ₃
0.0 mol/L	0.0	1.0	2.56	0.13
2.0 mol/L	54.1	1.7	2.56	0.43
3.5 mol/L	29.0	2.6	2.56	0.66
7.0 mol/L	12.3	5.5	2.56	1.18
8.0 mol/L	10.2	6.8	2.56	1.33
11.0 mol/L	6.2	14.2	2.56	1.78
14.0 mol/L	3.9	26.1	2.56	2.23

The investigated mixtures were prepared in batches of 0.50 liter using a high-shear mixer in accordance with the ASTM C1738M-14 specifications [45]. The mixing protocol consisted of introducing the binder gradually during 1 min while the mixer is rotating at 4000 rpm. The rotational speed was then increased to 10 000 rpm and the mixing was presumed for 30 s. After a resting period of 150 s, an additional mixing at 10 000 rpm for 30 sec was presumed. The temperature of mixing water was maintained at 25°C to compensate for the heat generated during mixing. At the end of mixing, the temperature of the investigated mixtures was 25 ± 2°C. Immediately after mixing, the samples were conserved in sealed containers to prevent water evaporation.

4.5.2. Tests methods

4.5.2.1. Rheological measurements

All performed rheometric measurements were conducted using coaxial cylinders rheometer with serrated surfaces. The diameters of the cup and bob are 28.911 mm and 26.660 mm, respectively, providing a shear gap size of 1.126 mm. The rheological measurements were carried out 10 min after the first contact between the liquid and powder, hence allowing the occurrence of early chemical reactions. All the rheological measurements were conducted at a

constant temperature of 25°C. On the other, each measurement was repeated to verify the repeatability of test measurements.

The flow curves were determined after applying a pre-shear regime at 200 s⁻¹ for 120 s. The shear rate was then decreased in steps from 200 to 0.27 s⁻¹ (**Figure 4.2**). For each step, the time of shearing was optimized throughout several test measurements to ensure an equilibrium state.

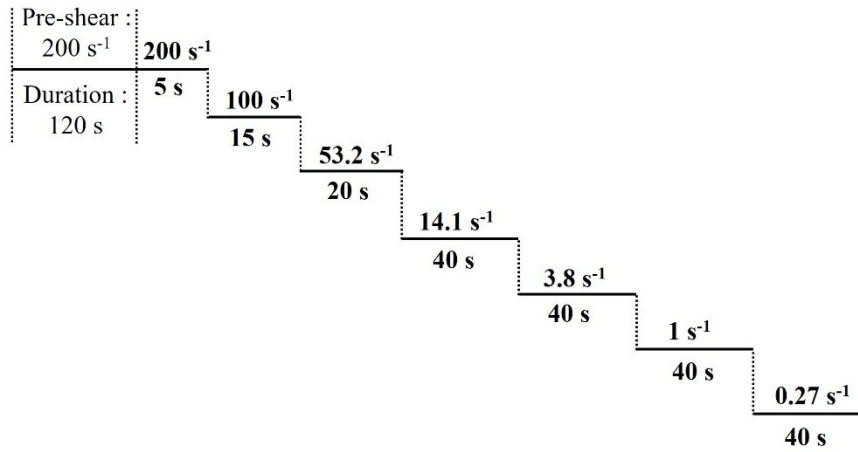


Figure 4.2 : The shear protocol used to determine the flow curves.

The flow curves of the investigated mixtures were fitted according to the modified Bingham model given in **Eq. 4.2** [46] :

$$\tau = \tau_0 + \mu_p \dot{\gamma} + C \dot{\gamma}^2 \quad (4.2)$$

where, τ_0 is the yield stress (Pa), μ_p is the plastic viscosity (Pa.s), and C is a the pseudoplastic constant: linear behavior for $C = 0$, shear thinning when $C < 0$, and shear thickening when $C > 0$.

The strain sweep measurements were carried out to determine the viscoelastic properties of the investigated mixtures. The sample was subjected to an oscillatory shear, where the shear strain increases from 0.0001% to 100% at a constant angular frequency of 10 rad/s. This testing protocol allows determination of the evolution of storage modulus G' and loss modulus G'' with shear strain. Furthermore, the phase angle (δ) is calculated as follow: $\delta = \tan^{-1}(\frac{G''}{G'})$. The phase angle can vary between 0 and 90°, where 0° corresponds to an elastic state, i.e. perfect solid state, and 90° for a viscous state, i.e. perfect liquid state. This can indicate the delay

between the induced shear strain and the measured stress response. The determination of the linear viscoelastic domain (LVED) and critical strain (γ_{cri}) can also be determined [47,48]. In the LVED, the elastic moduli values are independent of shearing time and strain. Moreover, the critical strain is defined as the strain value at which the storage modulus starts to decrease. In this study, γ_{cri} is taken as the strain value corresponding to 90% of G' ($0.90 G'$) of the LVED (i.e. deviation by 10% from linearity) [49]. Performing the oscillatory tests at strain values within the LVED can ensure non-destructive measurements.

The build-up kinetic of the investigated geopolymer mixtures was quantified using time sweep measurements. The pre-shear was applied to ensure a perfect dispersion before the rest period where the structuration of the suspension can occur. Recently, a new method that combines a rotational shear and a Large amplitude oscillatory shear (LAOS) was proposed to ensure a well-dispersed state before the rest period [50]. These measurements were carried out within the LVED. The time sweep protocol used in this study is presented in **Figure 4.3**. The evolution of storage modulus G' and phase angle δ with time is recorded while the sample is subjected to a small amplitude oscillatory shear (SAOS) within the LVED, where the applied strain is lower than γ_{cri} . This can allow carrying out the measurements in a non-distributive regime.

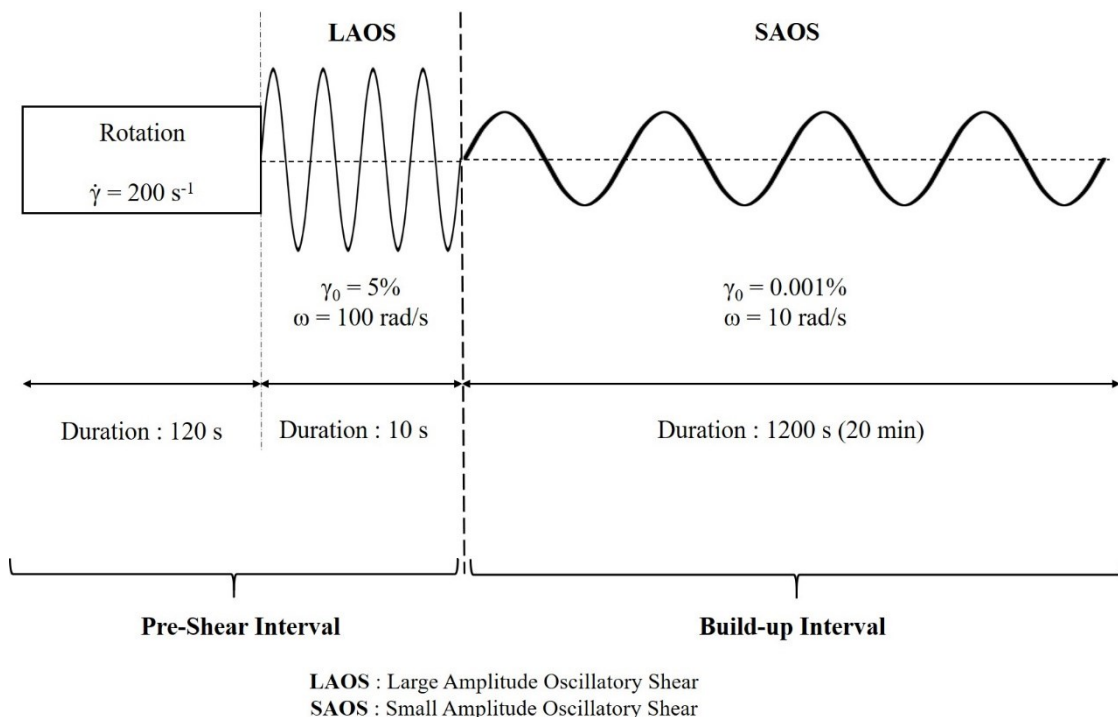


Figure 4.3 : Protocol of time sweep measurements [50].

4.5.2.2. Chemistry of the pore solution

In addition to rheological measurements, for each geopolymer mixture, the chemistry of pore solution extracted by centrifugation technique was determined. The extraction procedure consisted of submitting 15-mL of geopolymer sample to a centrifugation process at a constant speed of 3 200 rpm, which is equivalent to a force of 1163 times the gravity, for 10 minutes. The interstitial fluid filtered obtained at different periods of 10 min, 25 min, and 40 min after the first contact between fly ash and NaOH is analyzed to determine its chemical composition. The chemical analysis was carried out using the inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) technique. This consists of ionizing the solution with a plasma torch and then analyzing the resulting plasma using mass spectroscopy [51]. The high sensitivity of this technique ensures the detection of almost all species present in the solution, which allows identifying all the elements that have been relegated after the dissolution of fly-ash powder [52]. The concentrations of the silicon (Si) and the aluminium (Al), the basic elements forming the fly ash-based geopolymer, are determined.

4.5.2.3. Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR)

The FTIR, which consists in subjecting the sample to an infrared light spectrum with a wavelength ranging from 500 cm^{-1} to 4000 cm^{-1} , was carried out to determine the structure of geopolymer. The types of chemical bonds that exist between the atoms or the molecules can be identified. FTIR spectroscopy includes the absorption, reflection, emission, or photoacoustic spectrum [53,54]. Fourier transform analysis of the recovered spectrum allows obtaining the stretching peaks of each chemical bond existing in the sample. In particular, the Si – O or Al – O bonds, which are the basic bonds of a geopolymer [25,55], can be identified. This technique has already been used in the literature to detect the formation of a geopolymer [24,56]. The peaks corresponding to the different bonds that are targeted in this study are summarized in **Tableau 4-3**.

Tableau 4-3: Wavelengths corresponding to different bonds of fly ash-based on geopolymer.

Wavenumber (cm^{-1})	Bond types	Références
~ 980	Si – O – Si or Si – O – Al	[24]
~ 920	Si – OH or Si – O ⁻ (Na ⁺)	[25,55]
~ 1050 -- 1100	Unreacted fly ash	[24,57]

The FTIR measurements were carried out on fly ash-based geopolymer mixtures sampled after 5 min, 10 min, 30 min, 2 hours, and 4 hours of age (i.e. the time after the first contact between fly ash and NaOH solution). In order to eliminate the effect of water, the measured spectrum was corrected by eliminating the spectrum of water. The employed method is similar to that reported in reference [24].

4.6. Results and discussions

4.6.1. Effect of NaOH concentration on the initial setting time of Fly ash-based geopolymer

The polymerization process is highly dependent on the concentration of activator and type of precursor. For example, the alkali activator is known to influence the geopolymerization kinetics and setting time. In order to allow sufficient time to carry out the rheological measurements, the setting time of fly ash-based geopolymer mixtures prepared with different NaOH concentrations was evaluated according to the ASTM C191-13 specifications [58]. This consists of casting the geopolymer in a conical ring having a height of 40 mm. The sample is kept at rest for 30 min before starting penetration measurements using Vicat needle having 1 mm diameter. The measurements are performed each 15 min. The initial setting time corresponds to the time from the first contact between fly ash powder and NaOH solution needed to obtain a penetration of 25 mm. The obtained results are summarized in **Tableau 4-4**.

Tableau 4-4 : Initial setting time of fly ash-based geopolymer mixtures.

		Fly ash-based geopolymer (L/S = 0.442)
NaOH concentration (mol/L)	0	---
	2	5 hours
	8	3 hours
	14	≈ 7 days

As can be observed, the use of a NaOH concentration up to 8 mol/L resulted in reasonable variation in setting time. However, the use of 14 mol/L of NaOH delayed significantly the setting time.

4.6.2. Flow curves and apparent viscosities

The flow curves of geopolymer mixtures activated using various NaOH concentrations are shown in **Figure 4.4**. On the other hand, the pseudoplastic index values (i.e. coefficient C) are summarized in **Tableau 4-5**.

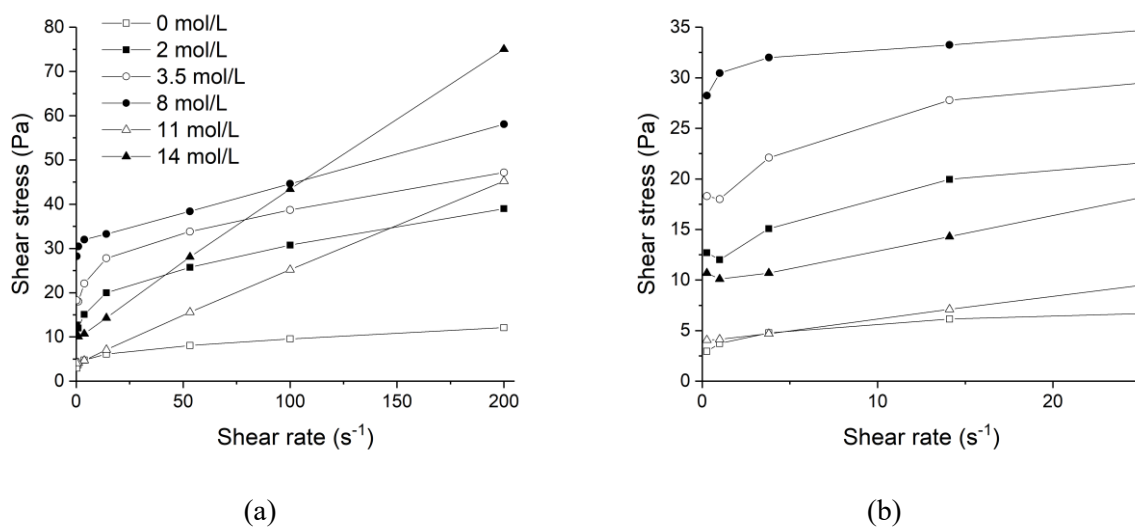


Figure 4.4 : Flow curves of fly ash-based geopolymers at different NaOH concentrations **(a)** at large scale shear rate and **(b)** at small shear rate values.

Tableau 4-5 : Pseudoplastic index values (coefficient C) of various geopolymer paste mixtures.

NaOH concentrations (mol/L)	0.0	2.0	3.5	8.0	11.0	14.0
C	-0.0003	-0.0007	-0.0008	-0.0002	≈ 0	≈ 0
Interpretation	Shear-thinning				Bingham	Bingham

As can be observed, all the investigated geopolymers exhibited a shear thinning or linear behaviors, which are characterized by a decrease in the apparent viscosity with shear rate. The pseudoplastic behavior is shown to vary as a function of the concentration of NaOH. For example, for an alkali activators concentration less than 8 mol/L, a shear-thinning behavior is observed (C values less than 0). However, for higher concentrations (i.e. 11 and 14 mol/L), the material showed a linear Bingham behavior.

As can be observed in **Figure 4.5**, the investigated mixtures exhibited yield stress values ranging between 4 and 29 Pa. The use of alkali activator concentration of up to 8 mol/L increased the yield value (29 Pa). This can be related to the formation of a rigid network [59,60]. However, the increases in concentration to 11 and 14 mol/L decreased both the yield stress and pseudoplastic responses (i.e. linear behavior). These results comply with those reported in a previous study [61]. The yield stress undergoes a gradual decrease to a minimum value of 4 Pa when the NaOH concentration of 11 mol/L was used. This decrease reflects the formation of a less rigid structure. It is worthy to mention that the plastic viscosity showed a different trend than the yield stress. Indeed, the plastic viscosity increased for a NaOH concentration up to 3.5 mol/L. Beyond this concentration, the plastic viscosity decreased for concentration lower than 8 mol/L. The use of higher concentration resulted in a gradual increase in plastic viscosity. This can be due to the relatively high viscosity of NaOH solution at higher concentration (**Tableau 4-2**). Similarly, a previous study showed that the viscosity of metakaolin suspension depends exclusively on the viscosity of the activator solution [31]. These results revealed that the polymerization process from a rheological point is greatly affected by the concentration of alkali activator.

On the other hand, the viscosity of suspension depends on the solid fraction according to Krieger - Dougherty model [62] as shown in **Eq. 4.3**.

$$\eta = \eta_0 \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_{\max}}\right)^{-[\eta]\Phi_{\max}} \quad (4.3)$$

where, η_0 is the solution viscosity, Φ is the solid fraction of the suspension, $[\eta]$ is the intrinsic viscosity, and Φ_{\max} is the maximum solid fraction. Therefore, the increase in solid fraction and the solution viscosity results in higher plastic viscosity.

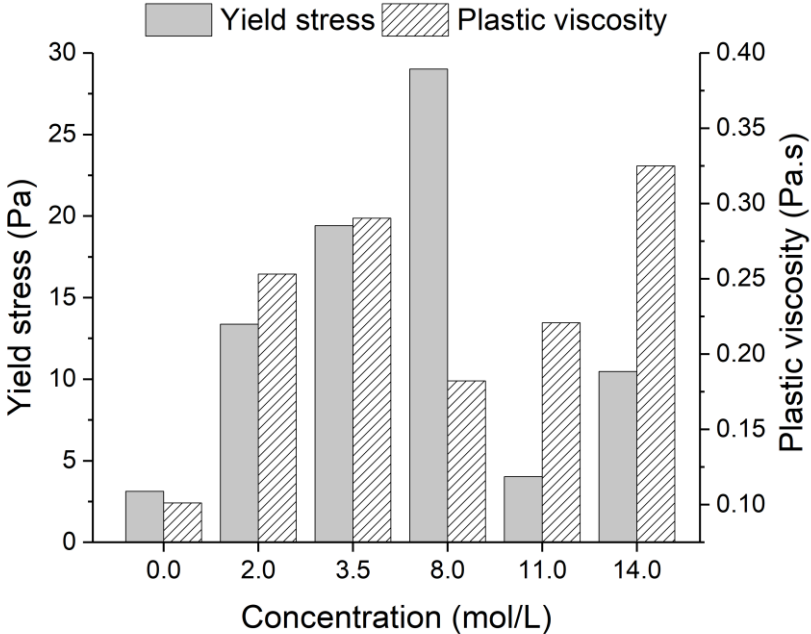


Figure 4.5 : Evolution of Bingham modified parameters of fly ash-based geopolymer activated at different NaOH concentrations.

In terms of the apparent viscosity (Figure 4.6), the highest values were obtained, in order of importance, with geopolymers at NaOH concentrations of 8, 3.5, and 2.0 mol/L. As mentioned earlier, this can be due to the formation of a rigid network when NaOH concentration is lower than 8 mol/L.

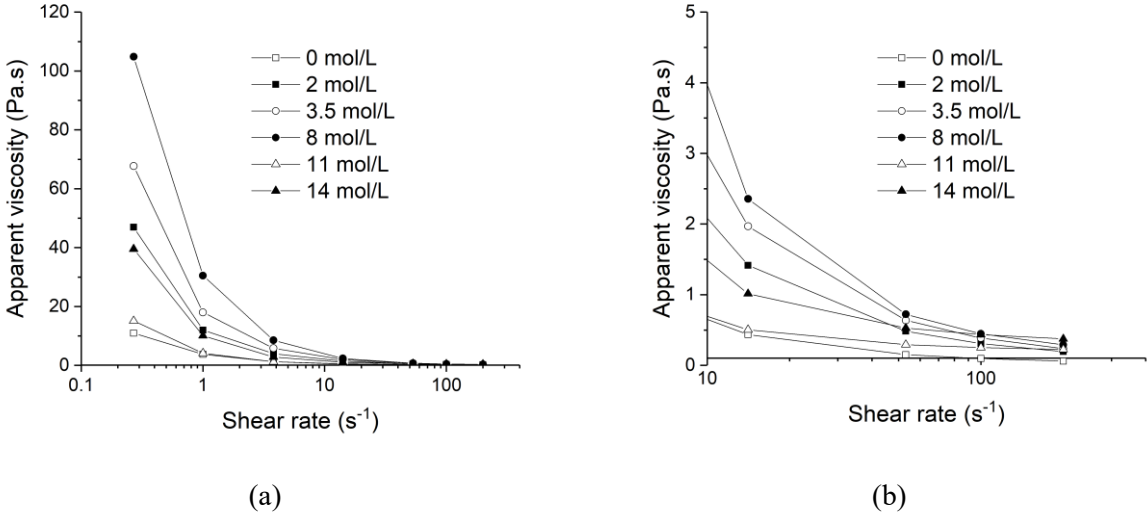


Figure 4.6 : Variations of the apparent viscosity of geopolymers activated at different NaOH concentration (a) at large scale shear rate and (b) at small shear rate values.

4.6.3. Strain sweep measurements

The strain sweep measurements carried out to determine the linear viscoelastic domain and the corresponding critical strain values were presented in **Figure 4.7**. For the geopolymers synthesized in this study, the critical strain ranged between 0.004% and 0.010%. As expected, the obtained results confirmed that the use of a NaOH concentration between 2.0 and 8.0 mol/L resulted in higher storage modulus, which reflects higher geopolymerization kinetics compared to the reference mixture. For example, the increase in NaOH concentration up to 8.0 mol/L caused a considerable increase in the storage modulus, which indicate the presence of a rigid structure. However, in the case of higher concentrations of 11 and 14 mol/L, lower geopolymerization kinetics, reflected by lower storage modulus and relatively higher critical strain values, was observed. This result confirms a previous study [61]. The use of 14 mol/L resulted in the highest critical strain value of 0.1% compared to the other concentrations, while the reference mixture showed the lowest critical strain. This may reflect the development of higher repulsive forces between particles [48,63], thus preventing the formation of a network (**Figure 4.8**). It is worthy to mention that the increase in storage modulus follows the same trend of the yield stress.

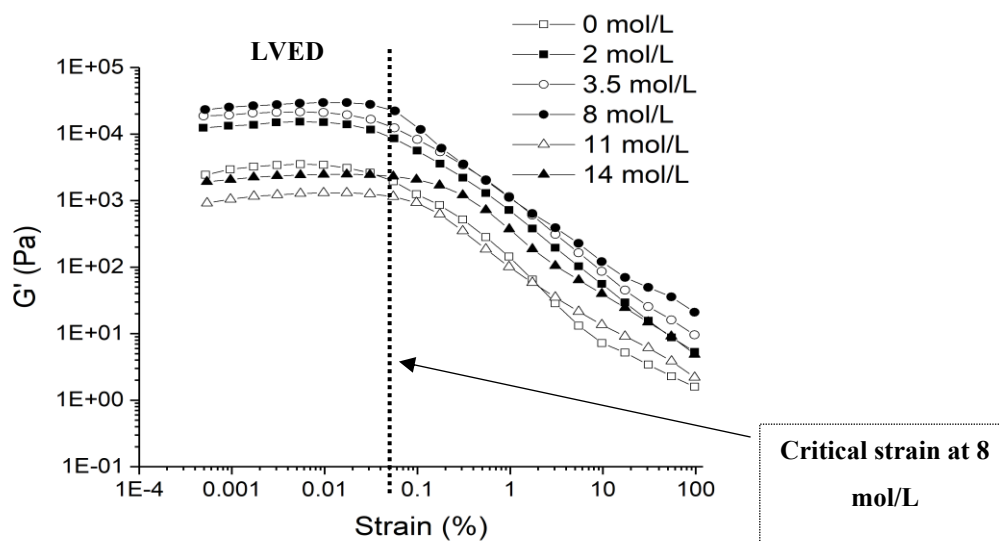


Figure 4.7 : Evolution of storage modulus with the shear strain of geopolymers activated at different NaOH concentrations.

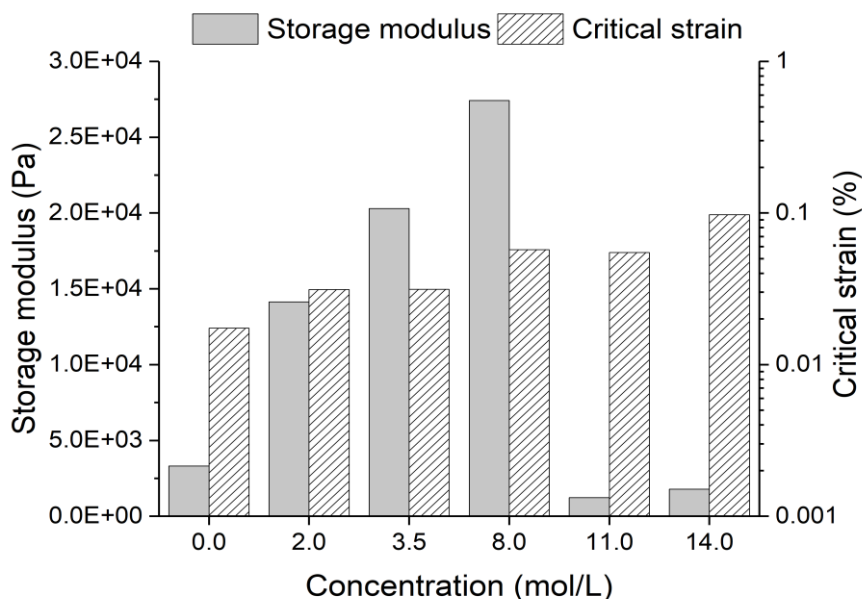


Figure 4.8 : Evolution of storage modulus and critical strain of geopolymers activated at different NaOH concentrations.

4.6.4. Build-up kinetics

Time sweep measurements were conducted within the LVED by applying a shear strain lower than the critical value to determine the build-up kinetics. The evolution of storage modulus G' and phase angle δ with time is presented in **Figure 4.9**. The percolation time and rigidification rate values were determined and used to quantify the build-up kinetics of the investigated geopolymers. The calculated build-up indices [64] were summarized in **Tableau 4-6**.

Tableau 4-6 : Build-up indices of various geopolymer mixtures.

NaOH concentrations (mol/L)	0.0	2.0	3.5	8.0	11.0	14.0
Build-up indice $\frac{G_{rig}}{\sqrt{t_{per}}}$ (Pa/min ^{1/2})	400	3263	7277	14125	124	46

As can be observed, the use of NaOH at a concentration of up to 8 mol/L resulted in a quick decrease in the phase angle, which is traduced by lower percolation time and higher storage modulus, compared to the reference mixture. This rapid decrease in the phase angle and the increase in storage modulus reflect that the elastic component G' varies more rapidly than the viscous one, indicating the predominance of the elastic aspect (i.e. solid-like properties where phase angle tends to zero), hence resulting in more rigid geopolymer structure. These results in

highest build-up indices of 14 125 Pa/min compared to 400 Pa/min of the reference mixture. Furthermore, the increase in storage modulus with time is an indication of the increase in the rigidification of the geopolymers. This is generally attributed to the formation of larger oligomers that promote the connectivity of the tetrahedral network [30]. The use of higher NaOH concentrations of 11 mol/L and 14 mol/L resulted, however, in high percolation time and low rigidification rate, which confirms previously reported results [61], which resulted in lower build-up kinetics of 124 Pa/min^{1/2} and 46 Pa/min^{1/2}, respectively. This is an indication of a lower geopolymerization, hence resulting in a longer time to form the network and develop rigidity [64].

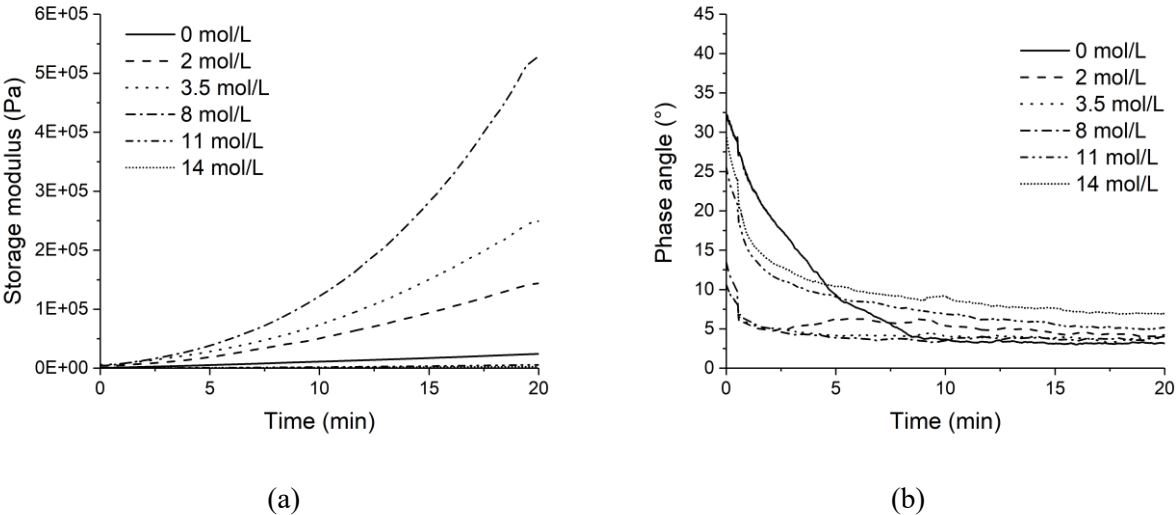


Figure 4.9 : Time sweep measurements: (a) Evolution of G' with rest time (b) Evolution of the phase angle with rest time.

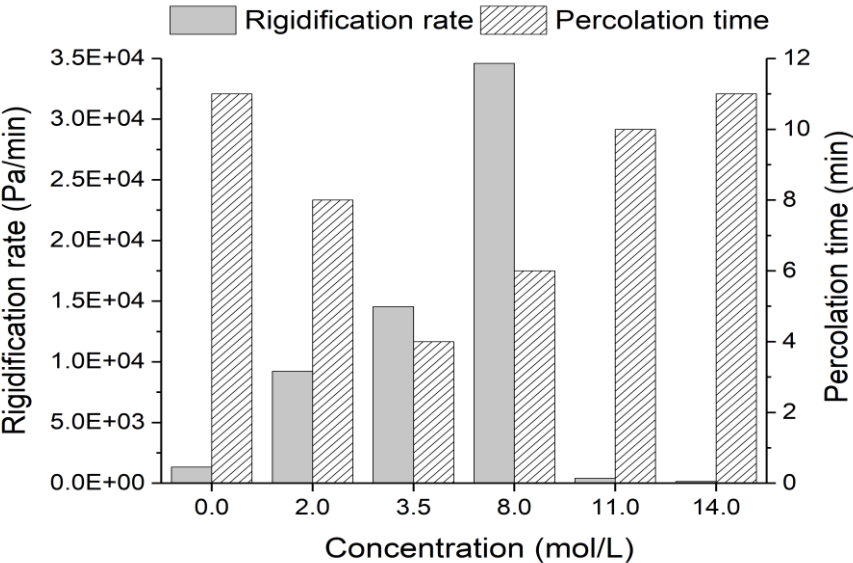


Figure 4.10 : Evolution of percolation time and rigidification rate of fly ash-based geopolymers activated at different NaOH concentrations.

The geopolymerization process involves dissolution and polycondensation mechanisms in which the alkaline solution contributes to the dissolution of the aluminosilicate and appearance of aluminum-silicon monomer [28]. This is followed, in the second stage, by the formation of the oligomers of different sizes due to the reaction of dissolved species. The formed oligomers undergo polycondensation reactions to form a three-dimensional aluminosilicate network [65,66]. The variation in the chemical composition of the pore solution was determined and used to explain the geopolymerization evolution, which induces variations of the viscoelastic properties reflecting the different mechanisms leading to the formation of oligomers. The two mechanisms of dissolution and oligomer formation occur repeatedly over time.

4.6.5. Chemistry of the pore solution of geopolymers

Fly ash-based geopolymers activated at two different concentrations of NaOH, corresponding to 2.0 and 14.0 mol/L, were studied. The mixtures were proportioned using a solid fraction equal to that for mixtures investigated earlier in this study. For each geopolymer, the evolution of silicon and aluminum concentrations with time was determined (**Figure 4.11**). This is necessary to understand the processes of dissolution and geopolymerization at low and high concentrations of NaOH.

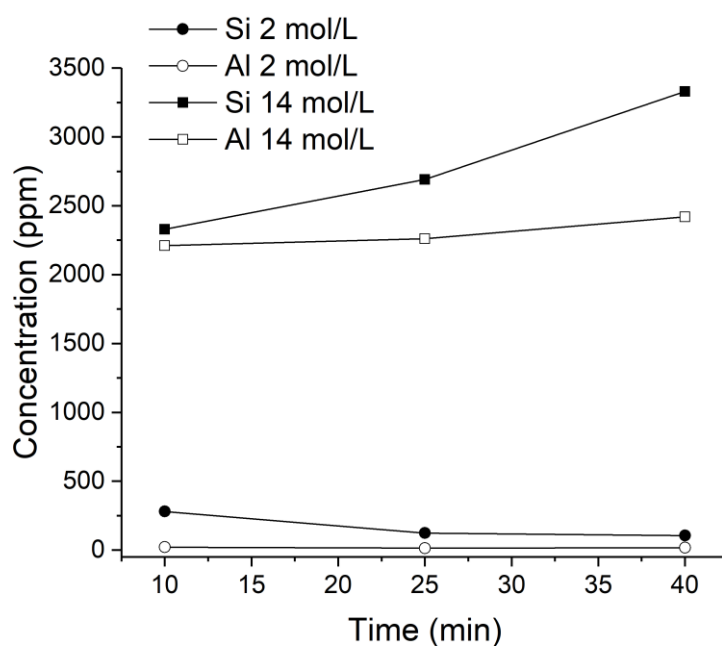


Figure 4.11 : Evolution of silicon and aluminum concentrations with time.

As can be observed, upon the contact between fly ash and alkali activator, there is a rapid dissolution of silicon aluminum in the pore solution. The increase in NaOH concentration from 2 to 14 mol/L resulted in higher silicon and aluminum concentrations in the pore solution. For example, the silicon content increased from 280 ppm to 2 330 ppm when the NaOH concentration increased from 2 to 14 mol/L. These results are consistent with those reported in the literature [67]. Furthermore, in the case of low concentration (2 mol/L), the alumina content was very low (25 ppm) compared to that obtained with the highest concentration of 14 mol/L (2 225 ppm) and remained constant with time. The stability of the aluminum concentration may be due to the equilibrium between the kinetics of its relegation into the interstitial solution and its incorporation into the geopolymer chain. In the case of 2 mol/L, the content of silicon decreased with time (from 280 to 106 after 30 min), hence reflecting its reaction to form the geopolymer. However, in the case of the highest concentration of 14 mol/L, the silicon content increased from 2330 to 3330 ppm during 30 min. The concentration of aluminum also increased slightly from 2210 to 2420 ppm. This can reflect either the high dissolution compared to the consumption or the lower geopolymerization process.

4.6.6. Fourier Transform InfraRed spectroscopy

The variation of the silicon and alumina species in the pore solution is mainly due to the competition between dissolution and geopolymerization. The Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis is then conducted on both geopolymers activated at 2 and 14 mol/L of NaOH to highlight the chemical phenomena that occur during geopolymerization (see **Figure 4.12** and **Figure 4.13**).

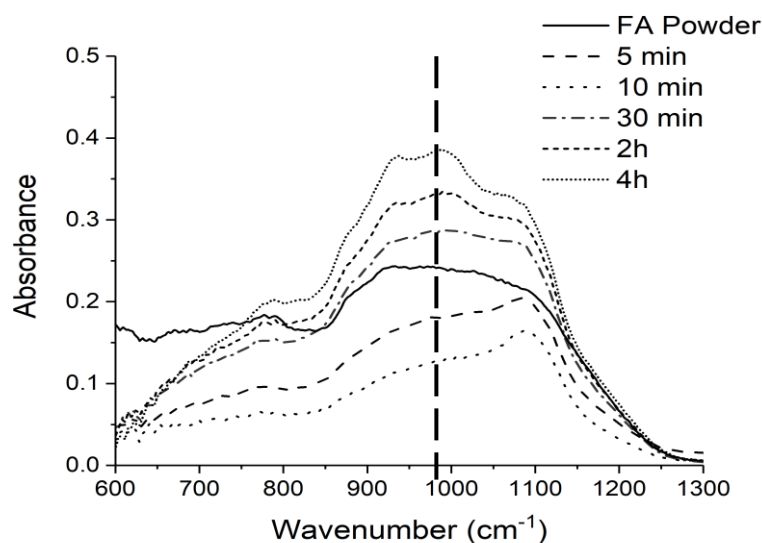


Figure 4.12 : FTIR spectroscopy of geopolymer activated at 2 mol/L of NaOH.

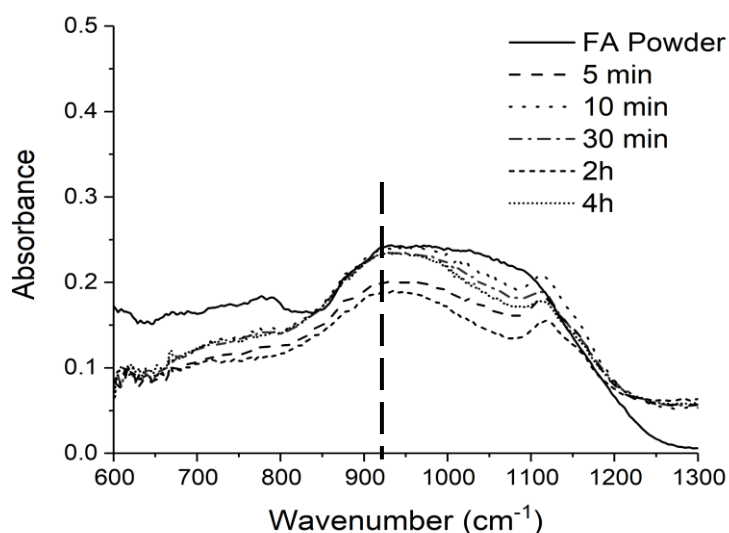


Figure 4.13 : FTIR spectroscopy of geopolymer activated at 14 mol/L of NaOH.

As can be observed, in the case of geopolymer activated at 2 mol/L, the spectrum measured after 5 and 10 min after the initial contact between fly ash and NaOH solution are below that of the fly ash powder. The decrease in the light adsorption (i.e. absorbance) reflects the dissolution of fly ash particles. This confirms the reintegration of silicon and aluminum into the pore solution observed at 10 min (**Figure 4.11**). The spectra observed after 30 are higher than that of fly ash powder, hence reflecting the beginning of geopolymer formation corresponding to structures Si – O – Si or Si – O – Al (reflected by the appearance of different peaks). It is worthy to mention that the peak shifted from 1080 to 980 cm^{-1} . This observation is consistent with the silicon

reduction in the pore solution observed after 10 min (**Figure 4.11**), reflecting a consummation of silicon and the formation of geopolymer.

In the case of geopolymer activated using 14 mol/L of NaOH, the obtained spectra are lower than those of fly ash powder, regardless of the age after the first contact between fly ash and NaOH. This means that during the first 4 hours, the dissolution of fly ash is predominant. This is confirmed by the increase in silicon and aluminium contents with time in the pore solution (**Figure 4.11**), which reflects the absence of geopolymerization. In terms of the FTIR measurements, this is associated with the appearance of the peak around 920 cm^{-1} , which reflects the existence of Si – OH or Si – O (Na⁺) structures. The presence of Na⁺ ions is needed for the equilibrium of electric charges. Although, the observation time investigated in this study is far from the setting time of geopolymer activated using 14 mol/L of NaOH (7 days), the obtained results suggest that in the case of the highest alkalis concentration, the dominant dissolution process combined with a low geopolymerization kinetics resulted in increasing silicon and aluminum concentrations, hence leading to higher setting time.

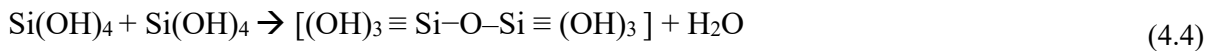
4.6.7. Discussions

As mentioned earlier, in the case of the lowest NaOH concentration, the absorbance spectra observed after 5 and 10 min are lower than that of the fly ash powder (**Figure 4.12**), hence reflecting the higher silicon and aluminum concentrations in the pore solution. This can reflect the dominance of the dissolution process than the geopolymerization one. However, beyond 10 min after the first contact between NaOH and fly ash, the absorbance spectra are higher than that of the fly ash powder. Furthermore, the absorbance peak shifted from 1080 to 980 cm^{-1} at 10 min of age. This is associated with the geopolymerization process reflected by a gradual decrease in silicone and aluminum concentrations (**Figure 4.11**). The period of 10 min may be required to fly ash dissolution, hence providing sufficient silicon and aluminum species into the solution and allow favorable conditions of the geopolymerization process.

In the case of the highest NaOH concentration of 14 mol/L, the concentration of silicon and aluminum increased with time. For example, after 10 minutes of age, the concentration of silicon is almost 10 times greater than that recorded in the case of the lowest NaOH concentration of 2 mol/L. This reflects the higher dissolution process of fly ash powder observed when the geopolymer is activated using 14 mol/L and its dominance relative to the chemical reaction. This is reflected by the lower absorbance spectra observed in geopolymers activated using 14 mol/L of NaOH and the appearance of a peak around 920 cm^{-1} (**Figure 4.13**),

which is associated with Si – OH species [25,55]. The formation of Si – OH rather than Si – O – Si, reflected by the continual increase of silicon and aluminum contents with time, resulted in higher setting time and lower storage modulus of geopolymer. These results confirmed the hypothesis of the absence of geopolymerization in the case of the highest NaOH concentration of 14 mol/L.

In the chemical "The sol-gel process" model, there is a competition between hydrolysis and condensation to form inorganic polymers that may contain silicon or other molecules [68,69]. The contact of the NaOH precursor with water can trigger the hydrolysis and release Si(OH)₄ elements. These elements can condense each other by releasing water molecules according to the following equation (Eq. 4.4):



The occurrence of this equation is conditional to several conditions, especially the pH and electrostatic forces. Indeed, in the case of an acid medium, the hydrolysis process is faster than the condensation one. However, in the case of basic media, the condensation dominates and allow the polymer formation [70,71]. Similarly, in the case of the geopolymerization process, there is a competition between the dissolution due to NaOH and the condensation of the dissolved species to form the geopolymer. This competition is strongly influenced by the concentration of NaOH. The increase in the concentration of NaOH promotes the dissolution process [67]. However, a higher NaOH concentration does not always favor condensation and polymerization. For example, for NaOH concentrations up to a concentration of 8 mol/L, there is a formation of geopolymer, while the use of higher concentration reduces the polymerization process. This can be due to the excessive presence of negatively charged monomers Si – O⁻ or Si – (OH) that increase the repulsive forces between them, hence induce a delay of the condensation process. In this case, the monomers remain suspended in the pore solution until the attractive forces overcome the repulsive ones and promote the condensation. The setting time of 7 days observed with geopolymer activated at 14 mol/L confirmed the hypothesis of delayed condensation in the case of high NaOH concentration. This result is consistent with that reported in a recent study conducted on the geopolymerization kinetics with the alkaline concentration [72]. Indeed, the authors concluded that at ambient temperature, the increase of the alkaline concentration caused retardation of the geopolymerization process.

4.6.8. Optimal NaOH concentration - Deflection point

From rheological and chemical points of view, two different NaOH concentrations delimiting the two zones of competition between dissolution and geopolymerization were identified. Rheological measurements, including the yield stress, the storage modulus at low deformation (strain sweep test), and the rigidification rate (time sweep test) of geopolymer mixtures activated at NaOH concentrations ranging between 6 and 8 mol/L were evaluated (see **Figure 4.14**, **Figure 4.15** and **Figure 4.16**). The critical NaOH concentration leading to the maximum rheological values is considered as the value delimiting the two zones of competition.

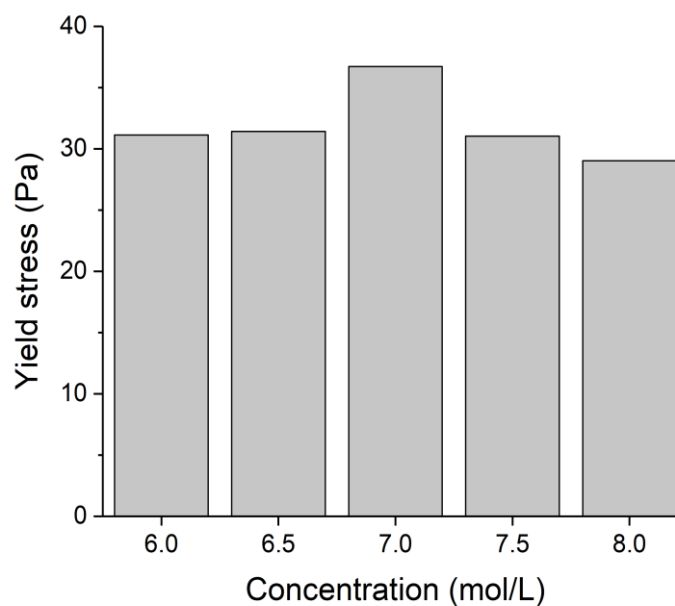


Figure 4.14 : Evolution of the yield stress of geopolymer with NaOH concentration.

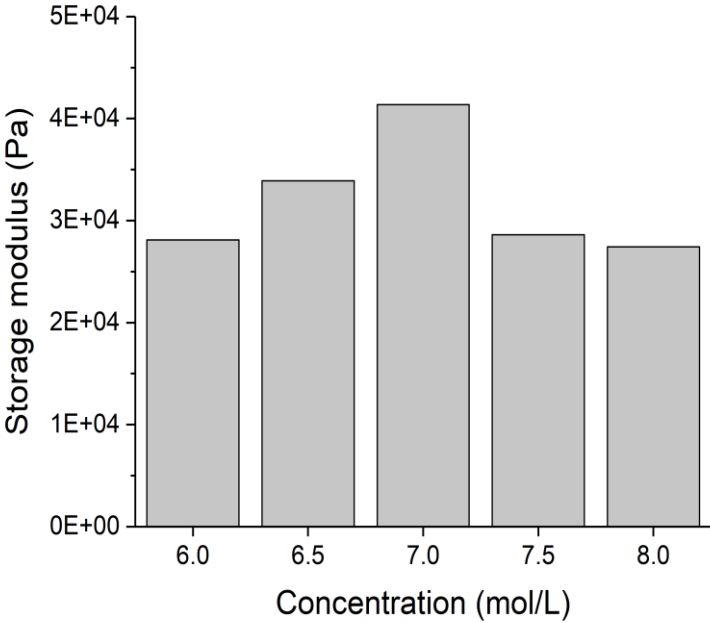


Figure 4.15 : Evolution of the storage modulus of geopolymer with NaOH concentration.

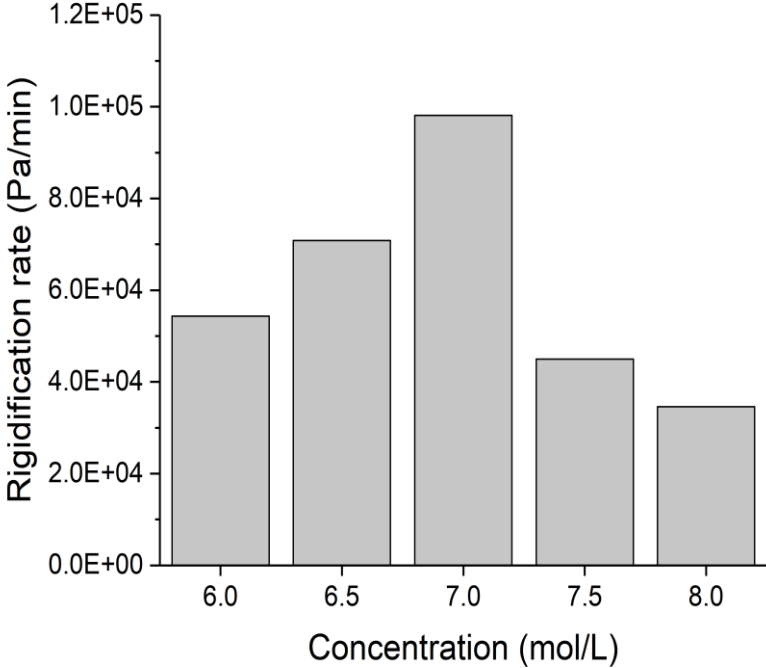


Figure 4.16 : Evolution of the rigidification rate of geopolymer with NaOH concentration.

As can be observed, the geopolymer activated at 7 mol/L of NaOH exhibited the highest yield stress, storage modulus, and rigidification rate, hence reflecting the formation of the

tridimensional network. The higher rigidification rate confirms also the higher kinetic of geopolymerization. This suggests that the concentration of 7 mol/L corresponds to the value where the geopolymerization accelerates.

4.6.9. Effect of temperature

The increase in temperature accelerates the kinetics of geopolymerization and improves mechanical performance [73]. This can, therefore, be a useful alternative to the increase in NaOH necessary to enhance the geopolymerization kinetics. The geopolymer mixtures activated at two different NaOH concentrations of 2 and 7 mol/L were used to evaluate the effect of the temperature on the rheological properties of geopolymers, including the yield stress, the storage modulus and rigidification rate (see **Figure 4.17**, **Figure 4.18** and **Figure 4.19**). All the investigated mixtures were first prepared at a temperature of 25°C. For each investigated temperature, the samples were kept at the targeted temperature for 10 minutes before carrying out the rheological measurements.

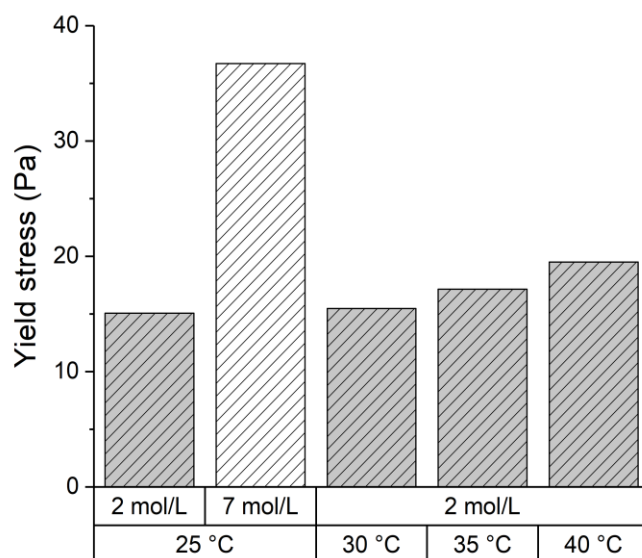


Figure 4.17 : Evolution of the yield stress of geopolymers using 2 mol/L of NaOH and different curing temperatures.

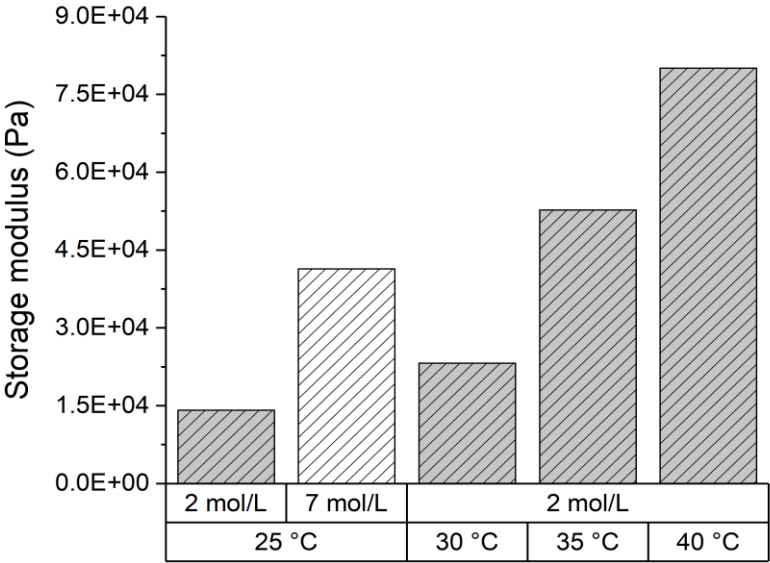


Figure 4.18 : Evolution of the storage modulus of geopolymer using 2 mol/L of NaOH with different curing temperatures.

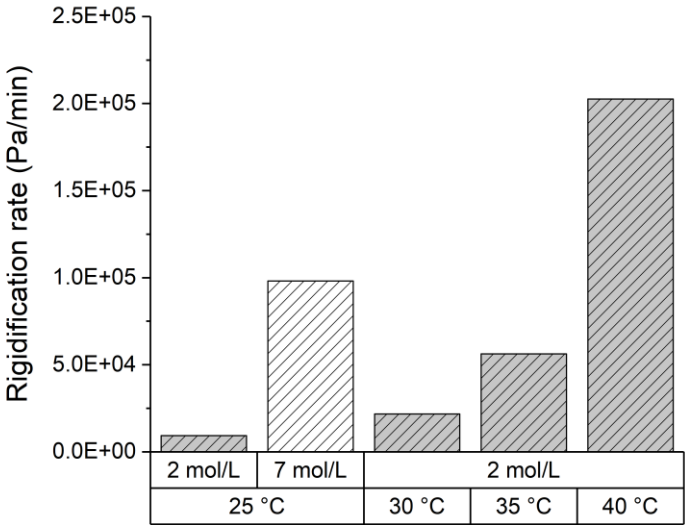


Figure 4.19 : Evolution of the rigidification rate using 2 mol/L of NaOH with temperature.

As expected, for a given temperature of 25°C, the increase in NaOH concentration from 2 to 7 mol/L resulted in higher storage modulus and rigidification rate values. On the other hand, for the lowest NaOH concentration of 2 mol/L, the increase in temperature to 40 °C can achieve higher storage modulus and rigidification rate than those obtained with 7 mol/L. It was reported that the increase in temperature can enhance the kinetics of the reaction [72] and ensure greater

mechanical properties [74,75]. Similarly, the increase of temperature at the fresh state increased the rate of the dissolution and the geopolymerization processes because of the higher thermal agitation of the monomers in the pore solution. Indeed, the increase of temperature enhances increase the probability that two monomers come together to initiate the condensation by forming the first oligomers of the geopolymer network. The increase of temperature is a useful procedure to enhance the geopolymerization and achieve adequate properties using a low concentration of NaOH. Further studies are ongoing to evaluate the mechanical properties developments and highlight the efficiency of increasing temperature instead of the NaOH concentration.

4.7. Conclusions

The rheological properties of fly ash-based geopolymer mixtures activated at different NaOH concentrations were investigated. Based on the resulted presented in this paper, the following conclusions can be pointed out:

- Fly ash-based geopolymers activated at NaOH concentrations lower than 8 mol/L exhibited reasonable setting time values. However, the use of higher concentrations resulted in delaying the setting time up to 7 days.
- The investigated geopolymer mixtures exhibited shear-thinning behaviors, regardless of the NaOH concentrations. On the other hand, the geopolymers activated at 8 mol/L of NaOH exhibited the highest yield stress and storage modulus values.
- Two different domains of NaOH concentrations are identified. A concentration of up to 7 mol/L resulted in higher dissolution and adequate geopolymerization kinetics after 10 min of age reflected by maximum storage modulus and rigidification rate values. This period reflected the necessary time for the dissolution process to take place.
- The use of a higher concentration of NaOH up to 14 mol/L increased the dissolution rate but did not enhance the geopolymerization kinetics. Indeed, the geopolymerization is lower than the dissolution rate, hence resulting in lower storage modulus and rate of rigidification. This is probably caused by the formation of negatively charged monomers, which induces an increase in repulsive forces preventing geopolymerization.
- The use of low alkali concentration of 2 mol/L and a temperature of 40 °C (temperature of the sample at its fresh state) allowed relatively higher storage modulus and

rigidification kinetics than those obtained with a higher concentration of 7 mol/L and a lower temperature of 25 °C.

This paper presented a combined rheological and chemical investigation on fly ash-based geopolymer, which could be a step to fill the lack of studies dealing with the fresh state of this type of suspension in the literature.

References

- [1] M. Criado, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, and P. F. G. Banfill, “Alkali activated fly ash: Effect of admixtures on paste rheology,” *Rheol. Acta*, vol. 48, no. 4, pp. 447–455, 2009. <https://doi.org/10.1007/s00397-008-0345-5>
- [2] E. Gartner, “Industrially interesting approaches to ‘low-CO₂’ cements,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, no. 9, pp. 1489–1498, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.01.021>
- [3] J. Davidovits, “Geopolymers – Inorganic polymeric new materials,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 37, no. 8, pp. 1633–1656, 1991. <https://doi.org/10.1007/BF01912193>
- [4] A. Palomo, M. W. Grutzeck, and M. T. Blanco, “Alkali-activated fly ashes: A cement for the future,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, no. 8, pp. 1323–1329, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(98\)00243-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00243-9)
- [5] R. Robayo-salazar, J. Mejía-arcila, R. Mejía, D. Gutiérrez, and E. Martínez, “Life cycle assessment (LCA) of an alkali-activated binary concrete based on natural volcanic pozzolan : A comparative analysis to OPC concrete,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 176, pp. 103–111, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.017>
- [6] J. Davidovits, “Geopolymer cement : A review,” *Geopolymer Sci. Tech. Geopolymer Inst. Libr.*, pp. 1–11, 2013.
- [7] J. Davidovits, *Geopolymer chemistry and applications*. Institut Géopolymère, 2011.
- [8] J. Davidovits, “Properties of Geopolymer Cements,” *First Int. Conf. Alkaline Cem. Concr.*, pp. 131–149, 1994.
- [9] V. F. F. Barbosa, K. J. D. Mackenzie, and C. Thaumaturgo, “Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica : sodium polysialate polymers,” *Int. J. Inorg. Mater.*, vol. 2, no. 4, pp. 309–317, 2000. [https://doi.org/10.1016/S1466-6049\(00\)00041-6](https://doi.org/10.1016/S1466-6049(00)00041-6)
- [10] W. K. W. Lee and J. S. J. Van Deventer, “The effect of ionic contaminants on the early-age properties of alkali-activated fly ash-based cements,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 32, no. 4, pp. 577–584, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00724-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00724-4)
- [11] C. Qing-hua and S. L. Sarkar, “A Study of Rheological and Mechanical Properties of

- Mixed Alkali Activated Slag Pastes,” *Adv. Cem. Based Mater.*, vol. 1, no 4, pp. 178–184, 1994. [https://doi.org/10.1016/1065-7355\(94\)90009-4](https://doi.org/10.1016/1065-7355(94)90009-4)
- [12] M. Palacios and F. Puertas, “Effect of superplasticizer and shrinkage-reducing admixtures on alkali-activated slag pastes and mortars,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, no 7, pp. 1358–1367, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.10.014>
- [13] M. F. Nuruddin, A. B. Malkawi, A. Fauzi, B. S. Mohammed, and H. M. Almattarneh, “Evolution of geopolymer binders: a review,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 133, 2016. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/133/1/012052>.
- [14] B. Nematollahi and J. Sanjayan, “Effect of different superplasticizers and activator combinations on workability and strength of fly ash based geopolymer,” *Mater. Des.*, vol. 57, pp. 667–672, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.01.064>.
- [15] T. Phoo-ngernkham, A. Maegawa, N. Mishima, S. Hatanaka, and P. Chindaprasirt, “Effects of sodium hydroxide and sodium silicate solutions on compressive and shear bond strengths of FA – GBFS geopolymer,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 91, pp. 1–8, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.05.001>
- [16] M. Rowles and B. O’Connor, “Chemical optimisation of the compressive strength of aluminosilicate geopolymers synthesised by sodium silicate activation of metakaolinite,” *J. Mater. Chem.*, vol. 13, no. 5, pp. 1161–1165, 2003. <https://doi.org/10.1039/B212629J>
- [17] A. Kamaloo, Y. Ganjkanlou, S. H. Aboutalebi, and H. Nouranian, “Modeling of compressive strength of Metakaolin based geopolymers by the use of artificial neural network,” *Int. J. Eng. Trans. A Basics*, vol. 23, no. 2, pp. 145–152, 2010.
- [18] P. Duxson, S. W. Mallicoat, G. C. Lukey, W. M. Kriven, and J. S. J. Van Deventer, “The effect of alkali and Si / Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 292, no. 1, pp. 8–20, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.05.044>
- [19] G. S. Ryu, Y. B. Lee, K. T. Koh, and Y. S. Chung, “The mechanical properties of fly ash-based geopolymer concrete with alkaline activators,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 47, no. 2013, pp. 409–418, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.05.069>
- [20] Y. Cui, D. Wang, Y. Wang, R. Sun, and Y. Rui, “Effects of the n(H₂O:Na₂O_{eq}) ratio on the geopolymerization process and microstructures of fly ash-based geopolymers,”

- J. Non. Cryst. Solids*, vol. 511, pp. 19–28, 2019.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.12.033>
- [21] M. Arnoult, M. Perronnet, A. Autef, and S. Rossignol, “How to control the geopolymer setting time with the alkaline silicate solution,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 495, pp. 59–66, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.02.036>
- [22] R. Firdous, D. Stephan, J. N. Djobo, “Natural pozzolan based geopolymers : A review on mechanical , microstructural and durability characteristics,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 190, pp. 1251–1263, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.191>
- [23] A. Aboulayt et al., “Stability of a new geopolymer grout : Rheological and mechanical performances of metakaolin-fly ash binary mixtures,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 181, pp. 420–436, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.025>
- [24] C. A. Rees, J. L. Provis, G. C. Lukey, and J. S. J. Van Deventer, “In situ ATR-FTIR study of the early stages of fly ash geopolymer gel formation,” *Langmuir*, vol. 23, no. 17, pp. 9076–9082, 2007. <https://doi.org/10.1021/la701185g>
- [25] Z. Zhang, H. Wang, and J. L. Provis, “Quantitative study of the reactivity of fly ash in geopolymerization by FTIR,” *J. Sustain. Cem. Mater.*, vol. 1, no. 4, pp. 154–166, 2012. <https://doi.org/10.1080/21650373.2012.752620>
- [26] A. Hasnaoui, E. Ghorbel, and G. Wardeh, “Optimization approach of granulated blast furnace slag and metakaolin based geopolymer mortars,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 198, pp. 10–26, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.251>
- [27] M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados, and J. Sanz, “Effect of the SiO₂/Na₂O ratio on the alkali activation of fly ash. Part II: ²⁹Si MAS-NMR Survey,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 109, no. 1–3, pp. 525–534, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.05.062>
- [28] A. Palomo, S. Alonso, A. Fernandez-Jiménez, I. Sobrados, and J. Sanz, “Alkaline Activation of Fly Ashes : NMR Study of the Reaction Products,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 87, no. 6, pp. 1141–1145, 2004. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.01141.x>
- [29] W. Lee, J. Wang, Y. Ding, and T. Cheng, “A study on the characteristics and microstructures of GGBS / FA based geopolymer paste and concrete,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 211, pp. 807–813, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.291>

- [30] A. Poulesquen, F. Frizon, and D. Lambertin, “Rheological behavior of alkali-activated metakaolin during geopolymerization,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 357, no. 21, pp. 3565–3571, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.07.013>
- [31] A. Favier, J. Hot, G. Habert, N. Roussel, and J.-B. d’Espinoise de Lacaille, “Flow properties of MK-based geopolymer pastes. A comparative study with standard Portland cement pastes,” *Soft Matter*, vol. 10, no. 8, pp. 1134-1141, 2014. <https://doi.org/10.1039/C3SM51889B>
- [32] M. Palacios, P. F. G. Banfill, and F. Puertas, “Rheology and Setting of Alkali-Activated Slag Pastes and Mortars: Effect of Organic Admixture,” *ACI Mater. J.*, vol. 105, no. 2, pp. 140-148 2008. <https://doi.org/10.14359/19754>
- [33] K. Vance, A. Dakhane, G. Sant, and N. Neithalath, “Observations on the rheological response of alkali activated fly ash suspensions : the role of activator type and concentration,” *Rheol. Acta*, vol. 53, no. 10–11, pp. 843–855, 2014. <https://doi.org/10.1007/s00397-014-0793-z>
- [34] D. W. Zhang, D. Min Wang, Z. Liu, and F. zhu Xie, “Rheology, agglomerate structure, and particle shape of fresh geopolymer pastes with different NaOH activators content,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 187, pp. 674–680, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.205>
- [35] J. Xie and O. Kayali, “Effect of superplasticiser on workability enhancement of Class F and Class C fly ash-based geopolymers,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 122, pp. 36–42, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.06.067>
- [36] P. Behera, V. Baheti, J. Militky, and S. Naeem, “Microstructure and mechanical properties of carbon microfiber reinforced geopolymers at elevated temperatures,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 160, pp. 733–743, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.11.109>
- [37] W. Hu et al., “Mechanical property and microstructure characteristics of geopolymer stabilized aggregate base,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 191, pp. 1120–1127, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.081>
- [38] H. Güllü, A. Cevik, K. M. A. Al-ezzi, and M. E. Gülsan, “On the rheology of using geopolymer for grouting : A comparative study with cement-based grout included fly ash and cold bonded fly ash,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 196, pp. 594–610, 2019.

- <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.140>
- [39] H. Mehdizadeh and E. N. Kani, “Rheology and apparent activation energy of alkali activated phosphorous slag,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 171, pp. 197–204, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.03.130>
- [40] J. L. Provis, P. Duxson, and J. S. J. Van Deventer, “The role of particle technology in developing sustainable construction materials,” *Adv. Powder Technol.*, vol. 21, no. 1, pp. 2–7, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2009.10.006>
- [41] J. W. Phair, J. D. Smith, and J. S. J. Van Deventer, “Characteristics of aluminosilicate hydrogels related to commercial " Geopolymers " ” *Mater. Lett.*, vol. 57, no. 28, pp. 4356–4367, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(03\)00325-2](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(03)00325-2)
- [42] H. Rahier, B. Van Mele, J. Wastiels, and X. Wu, “Low-Temperature Synthesized Aluminosilicate Glasses Part II Rheological Transformations During low-Temperature Cure and High-Temperature Properties of a Mode/Compound,” *J. Mater. Sci.*, vol. 31, no. 1, pp. 80–85, 1996.
- [43] M. Romagnoli, C. Leonelli, E. Kamse, and M. L. Gualtieri, “Rheology of geopolymer by DOE approach,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 36, pp. 251–258, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.04.122>
- [44] ASTM International. ASTM C618-19 Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete. West Conshohocken, PA; ASTM International, 2019.
- [45] ASTM International. ASTM C1738/C1738M-14 Standard Practice for High-Shear Mixing of Hydraulic Cement Pastes. West Conshohocken, PA; ASTM International, 2014.
- [46] A. Yahia and K. H. Khayat, “Analytical models for estimating yield stress of high performance pseudo-plastic grout.,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 31, no. 5, pp. 731–738, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00476-8](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00476-8)
- [47] T. Mezger, *The rheology handbook: For the users of rotational and oscillatory rheometers*. 2006.
- [48] N. Roussel, G. Ovarlez, S. Garrault, and C. Brumaud, “The origins of thixotropy of fresh cement pastes” *Cem. Concr. Res.*, vol. 42, no. 1, pp. 148–157, 2012.

- <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.09.004>
- [49] Z. Sun, T. Voigt, and S. P. Shah, “Rheometric and ultrasonic investigations of viscoelastic properties of fresh Portland cement pastes,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 36, no. 2, pp. 278–287, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.08.007>
- [50] A. Mostafa and A. Yahia, “Performance evaluation of different rheometric shearing techniques to disperse concentrated cement suspension,” *Appl. Rheol.*, vol. 25, no. 3, pp. 1–9, 2015. <https://doi.org/10.3933/APPLRHEOL-25-34337>
- [51] R. Wolf, “What is ICP-MS ? ... and more importantly, what can it do?,” 2005. [Online]. Available: <https://crystal.usgs.gov/laboratories/icpms/intro.html>.
- [52] X. Feng, M. D. A. Thomas, T. W. Bremner, K. J. Folliard, and B. Fournier, “New observations on the mechanism of lithium nitrate against alkali silica reaction (ASR),” *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, no. 1, pp. 94–101, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.07.017>
- [53] N. Jaggi and D.R. Vij, “Fourier Transform InfraRed spectroscopy,” *Handb. Appl. Solid State Spectrosc.*, pp. 411–450, 2006. https://doi.org/10.1007/0-387-37590-2_9
- [54] J. Bates, “Fourier Transform Infrared Spectroscopy,” *Science*, vol. 191, no. 4222, pp. 31–37, 1976. <http://www.jstor.org/stable/1741844>
- [55] W. R. Taylor, “Application of infrared spectroscopy to studies of silicate glass structure : Examples from the melilite glasses and the systems $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ and $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$,” *Proc. Indian Acad. Sci. - Earth Planet. Sci.*, vol. 99, no. 1, pp. 99–117, 1990. <https://doi.org/10.1007/BF02871899>
- [56] A. Palomo and A. Fernandez-Jiminez, “Mid-infrared spectroscopic studies of alkali-activated fly ash structure,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 86, no. 1-3, pp. 207–214, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.05.057>
- [57] D. Voll, C. Lengauer, A. Beran, and H. Schneider, “Infrared band assignment and structural refinement of Al-Si, Al-Ge, and Ga-Ge mullites,” *Eur. J. Mineral.*, vol. 13, no. 3, pp. 591–604, 2001. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2001/0013-0591>
- [58] ASTM International. ASTM C191-13 Standard Test Methods for Time of Setting of Hydraulic Cement by Vicat Needle. West Conshohocken, PA; ASTM International, 2013.

- [59] N. Roussel, A. Lemaître, R. J. Flatt, and P. Coussot, “Steady state flow of cement suspensions: A micromechanical state of the art” *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, no. 1, pp. 77–84, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.08.026>
- [60] R. J. Flatt, “Towards a prediction of superplasticized concrete rheology,” *Mater. Struct. Constr.*, vol. 37, no. 5, pp. 289–300, 2004. <https://doi.org/10.1007/BF02481674>
- [61] Y. Rifaai, A. Yahia, A. M. Mostafa, S. Aggoun, and E. H. Kadri, “Rheological and mechanical properties of alkali-activated hybrid matrix for self-consolidating concrete,” *Rheology and Processing of Construction Materials: RheoCon2 & SCC9*, September 08–11, Dresden, Springer, 2019.
- [62] I. M. Krieger and T. J. Dougherty, “A mechanism for non-newtonian flow in suspensions of rigid spheres,” *Trans. Soc. Rheol. III*, pp. 137–152, 1959. <https://doi.org/10.1122/1.548848>
- [63] N. Mikanovic and C. Jolicoeur, “Influence of superplasticizers on the rheology and stability of limestone and cement pastes,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 38, no. 7, pp. 907–919, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.01.015>
- [64] A. M. Mostafa and A. Yahia, “New approach to assess build-up of cement-based suspensions,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 85, pp. 174–182, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.03.005>
- [65] C. Li, H. Sun, and L. Li, “A review: The comparison between alkali-activated slag (Si + Ca) and metakaolin (Si + Al) cements,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, no. 9, pp. 1341–1349, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.03.020>
- [66] A. Hajimohammadi, J. L. Provis, and J. S. J. Van Deventer, “Effect of Alumina Release Rate on the Mechanism of Geopolymer Gel Formation,” *Chem. Mater.*, vol. 22, pp. 5199–5208, 2010. <https://doi.org/10.1021/cm101151n>
- [67] D. Khale and Æ. R. Chaudhary, “Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development : a review,” *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 3, pp. 729–746, 2007. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0401-4>
- [68] L. L. Hench and J. K. West, “The Sol-Gel Process,” *Chem. Rev.*, vol. 90, no. 1, pp. 33–72, 1990. <https://doi.org/10.1021/cr00099a003>
- [69] A. Kline, T. Rogers, M. E. Mullins, B. Cornilsen, and M. Sokolov, “Sol-Gel Kinetics for

- the Synthesis of Multi-Component Glass Materials,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 2, no. 1–3, pp. 269–272, 1994. <https://doi.org/10.1007/BF00486254>
- [70] A. Venkateswara Rao and S. D. Bhagat, “Synthesis and physical properties of TEOS-based silica aerogels prepared by two step (acid-base) sol-gel process,” *Solid State Sci.*, vol. 6, no. 9, pp. 945–952, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2004.04.010>
- [71] J. Brinker, “Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 100, no. 1-3, pp. 31–50, 1988. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(88\)90005-1](https://doi.org/10.1016/0022-3093(88)90005-1)
- [72] S. K. Nath and S. Kumar, “Role of alkali concentration on reaction kinetics of fly ash geopolymerization,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 505, pp. 241–251, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.11.007>
- [73] C. Ridtirud, P. Chindaprasirt, and K. Pimraksa, “Factors affecting the shrinkage of fly ash geopolymers,” *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, vol. 18, no. 1, pp. 100–104, 2011. <https://doi.org/10.1007/s12613-011-0407-z>
- [74] J. S. J. Van Deventer, G. C. Lukey, and H. Xu, “Effect of Curing Temperature and Silicate Concentration on Fly-Ash-Based Geopolymerization,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, no. 10, pp. 3559–3568, 2006. <https://doi.org/10.1021/ie051251p>
- [75] Y. Cho, S. Yoo, S. Jung, K. Lee, and S. Kwon, “Effect of Na₂O content , SiO₂/Na₂O molar ratio , and curing conditions on the compressive strength of FA-based geopolymer,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 145, pp. 253–260, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.004>

Chapitre 5 : Matrice hybride composée de ciment et de cendres volantes

5.1. Avant-propos

➤ **Auteurs et affiliations**

Yasser Rifaai ^{a, b*}, Ammar Yahia ^a, Ahmed Mostafa ^a, Salima Aggoun ^b, El-Hadj Kadri ^b

^a Department of Civil Engineering, Université de Sherbrooke, 2500 Blvd Université, Sherbrooke, Quebec, J1K 2R1, Canada

^b Laboratory L2MGC, Université de Cergy-Pontoise, 5 Mail Gay-Lussac Neuville-sur-Oise 95031 Cergy-Pontoise Cedex, France.

- **Titre de l'article** : Rheological and mechanical properties of alkali-activated hybrid matrix for self-consolidating concrete
- **Journal** : Rheology and Processing of Construction Materials – RILEM Bookseries –
- **Statut** : Accepté et disponible en ligne
- **Référence** : Rifaai Y., Yahia A., Mostafa A., Aggoun S., Kadri EH. (2020) Rheological and Mechanical Properties of Alkali-Activated Hybrid Matrix for Self-consolidating Concrete. In: Mechtcherine V., Khayat K., Secrieru E. (eds) Rheology and Processing of Construction Materials. RheoCon 2019, SCC 2019. RILEM Bookseries, vol 23. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-22566-7_59
- **Remarque** : La version présentée dans ce manuscrit diffère de la version publiée. Les modifications apportées ont été proposées par les rapporteurs de la soutenance.

5.2. Résumé

L'objectif de cette étude est d'évaluer l'écoulement, la cinétique de structuration et les propriétés mécaniques d'une matrice hybride activée à différentes concentrations de NaOH. Les mélanges étudiés ont montré des comportements rhéologiques dépendant de la concentration en NaOH. La combinaison de ciment Portland et de cendres volantes a contribué à la formation d'un réseau rigide lorsque l'activateur est utilisé à une concentration de 2 mol/L. A cette faible concentration, la réaction chimique semble être fortement accélérée. Cela a entraîné une

augmentation du seuil de cisaillement, de la viscosité plastique et du taux de rigidification des mélanges. Cependant, lorsque la concentration de NaOH a augmenté à 14 mol/L, seul le ciment a contribué au développement de la rigidité et les cendres volantes n'ont montré aucune contribution. Il en résulte un seuil de cisaillement, une viscosité plastique et un taux de rigidification relativement faibles. De plus, les résultats des tests obtenus ont montré que la résistance à la compression des mélanges de mortier à base de matrice hybride ciment - cendres volantes est supérieure à celle des mélanges de mortier à base de cendres volantes.

5.3. Abstract

The objective of this study is to evaluate the flow behavior, build-up kinetics, and mechanical properties of an alkali-activated hybrid matrix using different concentrations of NaOH. The investigated mixtures showed different rheological behaviors depending on the NaOH concentration. The combination of Portland cement and fly ash contributed to the formation of a rigid network when the activator is used at a concentration of 2 mol/L. At this low concentration, the chemical reaction seems to be strongly accelerated. This resulted in an increase in the yield stress, plastic viscosity, and rigidification rate of the mixtures. However, when the concentration of NaOH increased to 14 mol/L, only cement contributed to the development of rigidity, and fly ash did not show any contribution. This resulted in relatively low yield stress, plastic viscosity, and rigidification rate. Moreover, the obtained test results revealed that the compressive strength of mortar mixtures made with cement - fly ash hybrid matrix is higher than that of fly ash-based mortar mixtures.

Keywords: Geopolymer, hybrid matrix, rheology, compressive strength, self-consolidating concrete.

5.4. Introduction

Concrete is one of the most used materials in the world after water. Currently, concrete consumption reached 190 m³ per second [1], i.e. 6 billion m³ per year. Since cement is the basic material of concrete production, concrete becomes a very polluting material, because one ton of cement can cause the emission of one ton of CO₂ [2]. To reduce the environmental impact of concrete, many researchers have been interested to develop and use materials that can partially or completely replace cement [3]. For example, geopolymers with promising results

in both fresh [4] and hardened states [5] have been developed. Geopolymers are generally derived from industrial waste, which considerably contributes to reducing the CO₂ footprint of the construction industry. This alternative is very attractive in designing self-consolidating concrete (SCC) and reduce its clinker factor. SCC is a new class of concrete characterized by a relatively higher volume of paste.

The objective of this study is to evaluate the feasibility of replacing cement by a geopolymer to the proportion of self-consolidating concrete (SCC). The experimental study was carried out on paste and equivalent SCC mortar mixtures. Both fresh properties and compressive strength development were evaluated. This aims to optimize a hybrid matrix that can be used to proportion SCC with adequate rheological and mechanical properties.

5.5. Experimental program

5.5.1. Materials and mixture proportion

A General Use cement (GU) complying with the ASTM C150M specifications was used to proportion cement paste and mortar mixtures investigated in this study. In addition, fly ash class F (FA) complying with the ASTM C618-17 specifications was used as a precursor of geopolymer pastes. NaOH is well known to have a less environmental impact than other activators, such as sodium silicate (Na₂SiO₃) [6]. The NaOH solution is prepared by dissolving the NaOH in water at a temperature of 20°C. The paste mixtures were proportioned with a constant solid fraction of 0.442, which is equivalent to cement paste mixtures having a water-to-cement ratio (W/C) of 0.40. On the other hand, the mortar mixtures were proportioned with a solid fraction of paste of 0.442, a sand/binder ratio of 1.5, and a NaOH concentration of 2 mol/L. Various mortar specimens were prepared according to ASTM C305 and ASTM C109 specifications and used to evaluate compressive strength development at different ages. The specimens were kept in closed boxes at an ambient temperature of 23°C. The compressive strength was measured according to ASTM C109 after 3, 7 and 28 days. The mixing procedure was carried out in accordance with the ASTM C1738M specifications. The samples were conserved in sealed containers to prevent water evaporation and kept at a temperature of 25 ± 2°C.

5.5.2. Test methods

Rheological measurements were carried out on paste mixtures proportioned with a fixed solid fraction of 0.442. In the case of fly ash paste mixtures, this solid fraction is equivalent to a liquid/solid ratio (L/S) of 0.5, by weight. The rheological measurements were carried out using a coaxial cylinders rheometer. All measurements were carried out 10 min after the first contact between cement and water and at a temperature of 25°C. The experimental protocol is presented in **Figure 5.1**. The rheological parameters were estimated using the modified Bingham model (**Eq. 5.1**):

$$\tau = \tau_0 + \mu_p \dot{\gamma} + C\dot{\gamma}^2 \quad (5.1)$$

τ_0 is the yield value (Pa), μ_p is the plastic viscosity (Pa.s), and C is the pseudoplastic constant : linear when $C = 0$, shear-thinning for $C < 0$, or shear-thickening for $C > 0$.

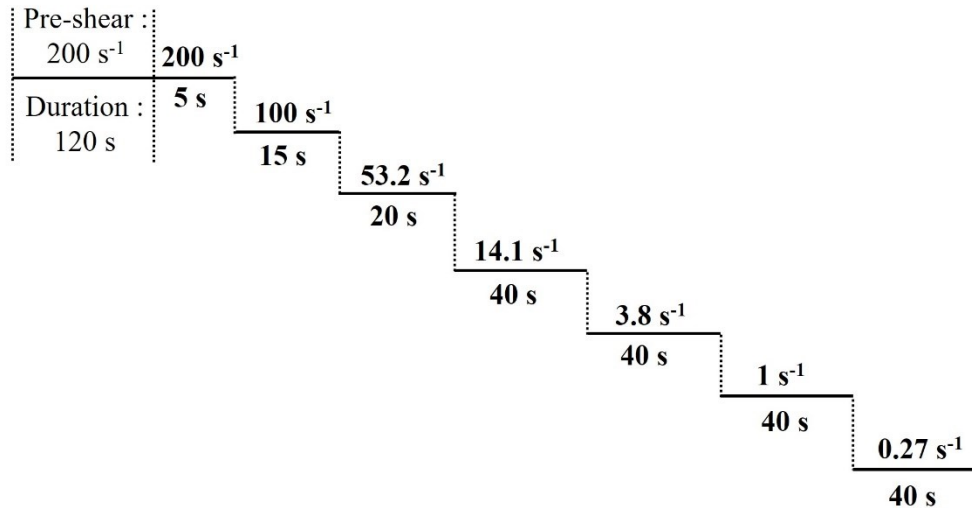


Figure 5.1 : Protocol of rheological measurements.

The viscoelastic properties of investigated mixtures were determined using oscillatory rheometric tests. Strain sweep tests were carried out to determine the linear viscoelastic domain (LVED), which is characterized by a constant shear modulus G' , and critical strain [7]. The applied strain is (**Eq. 5.2**).

$$\gamma = \gamma_0 \sin \omega t \quad (5.2)$$

Where γ_0 is the shear strain varying from 0.0001% to 100% and ω is the angular frequency fixed at 10 rad/s.

The build-up kinetic was determined from time sweep tests using the experimental protocol presented in **Figure 5.2**. Mostafa and Yahia [8] proposed a dispersing method that consists in

combining rotational shear and oscillatory shear at large amplitude (Large Amplitude Oscillatory Shear LAOS). Then, the second phase consists of applying a Small Amplitude Oscillatory Shear (SAOS) to monitor the evolution of G' and G'' with time while remaining in the LVED. In this study, the rigidification rate, which is the slope of the evolution of G' with time in the elastic state, is determined [9].

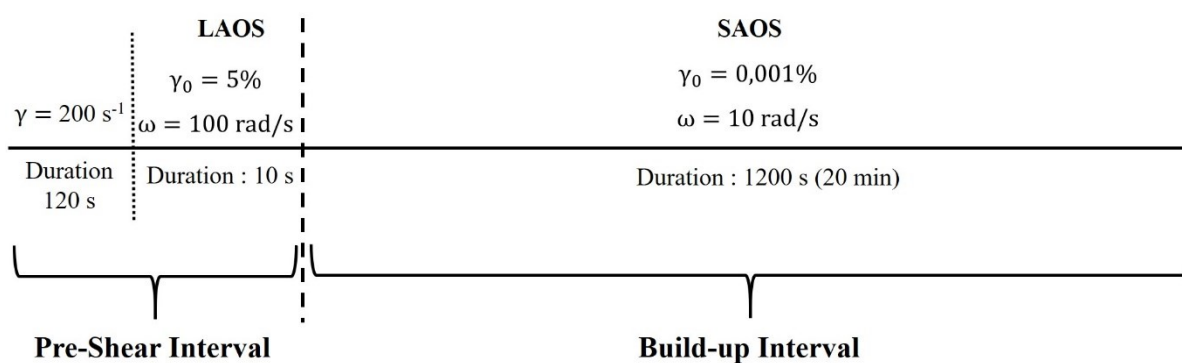


Figure 5.2 : Time sweep protocol.

The NaOH concentration was optimized to secure an appropriate setting time of paste mixtures according to ASTM C191 specifications. The targeted setting time of paste is depicted by the duration period needed to carry out rheological measurements, which is approximately 70 minutes. Thus, all concentrations of NaOH that lead to a setting time lower than 70 min were excluded.

5.6. Results and discussion

5.6.1. Optimization of NaOH concentration

As mentioned earlier, NaOH concentrations were optimized to ensure a setting time higher than 70 minutes. The initial setting time value of the mixtures proportioned with 100% GU and 100% FA are summarized in **Tableau 5-1**. On the other hand, the results of hybrid mixtures proportioned with 50% GU and 50% FA, by volume, are summarized in **Figure 5.3**. On the other hand, the selected concentrations of NaOH are presented in **Tableau 5-2**. Based on the hypothesis of the full reaction, the molar ratios of the final solids are presented in **Tableau 5-2**. It is worth mentioning that the obtained molar ratios are not in the optimal range reported in previous studies [10,11]. The use of cement increased the content of the silicon. Besides, the decrease in the percentage of fly ash decreased the amount of aluminum oxide (Al_2O_3). These

parameters induced the increase of the Si/Al, and Na₂O/Al₂O₃ molar ratios. The targeted molar ratios of the hybrid matrix were expected to be different from the ratios reported in the literature. In this case, the initial amount of the silicon could contribute in the formation of the C-N-A-S-H gel, and probably the geopolymer as well. This could explain the slight difference between the obtained ratios and the optimal ratios of the geopolymers.

Tableau 5-1 : Initial setting time of fly ash and cement paste mixtures.

		Initial setting time (min)	
		100% GU (W/C = 0.40)	100% FA (L/S = 0.4, by weight)
NaOH (mol/L)	0	280	No setting
	8	6	180
	14	6	≈ 7 days

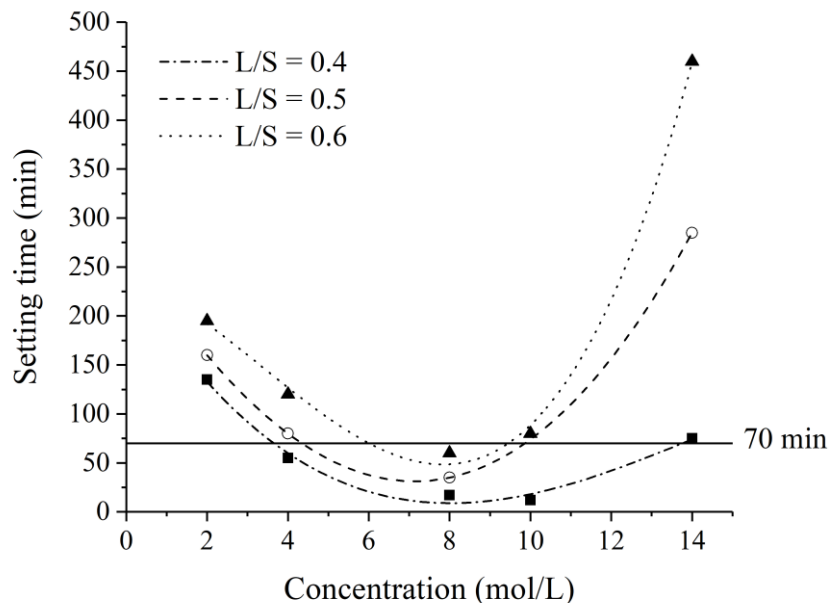


Figure 5.3 : Initial setting time of hybrid matrix cement-fly ash.

Tableau 5-2 : Concentrations of NaOH and final solid molar ratios.

NaOH concentration	Molar ratio H ₂ O/Na ₂ O	GU	FA			GU-FA		
		Ca/Si	Ca/Si	Si/Al	Na ₂ O/Al ₂ O ₃	Ca/Si	Si/Al	Na ₂ O/Al ₂ O ₃
0.0 mol/L	0.0	3.26	0.29	2.56	0.13	1.28	2.89	0.1
2.0 mol/L	54.1	----	0.29	2.56	0.43	1.28	2.89	0.55
14.0 mol/L	3.9	----	0.29	2.56	2.23	1.28	2.89	3.27

5.6.2. Rheological parameters

The selected NaOH concentrations (**Tableau 5-2**) were used to prepare cement paste mixtures using GU, FA, and hybrid system (GU+FA) systems. Based on the modified Bingham model, the rheological parameters of the investigated mixture are summarized in **Figure 5.4**.

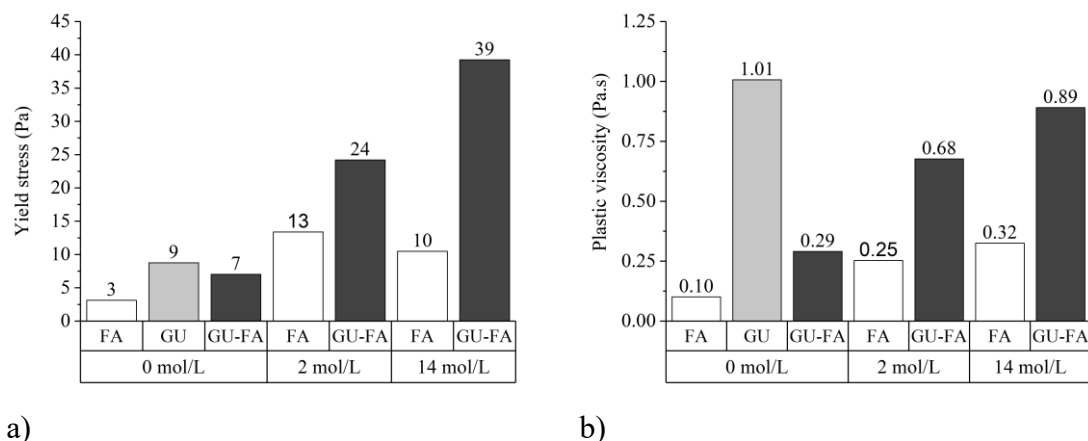


Figure 5.4 : Evolution of Bingham modified parameters with NaOH concentration (a) Yield stress (b) Plastic viscosity.

The combined GU+FA system resulted in higher yield stress and plastic viscosity values than those obtained with FA suspensions. Furthermore, the increase in NaOH concentration increased the yield stress (**Figure 5.4 -a-**) and plastic viscosity (**Figure 5.4 -b-**) for GU+FA systems. This can be due to the reactivity of cement and the presence of NaOH activator. Indeed, the presence of NaOH can accelerate the hydration process of cement [12], hence contributes to increasing the yield stress and the plastic viscosity of the GU+FA suspension.

As can be observed in **Tableau 5-3**, the investigated mixtures exhibited shear-thinning behaviors in the case of 0 and 2 mol/L of NaOH. However, the mixture made with 14 mol/L showed a Bingham behavior ($C = 0$). The use of cement did not modify the shear-thinning aspect of the hybrid matrix in the case of 0 mol/L and 2 mol/L.

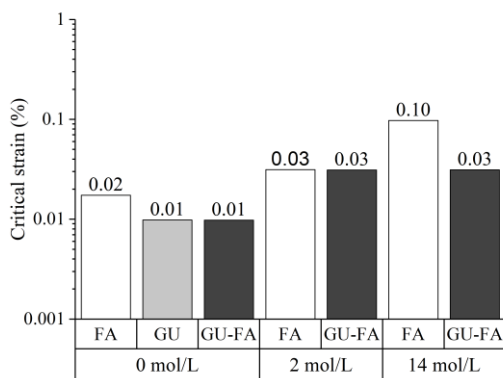
Tableau 5-3 : Pseudoplastic behavior (constant C) of fly ash and hybrid paste mixtures.

	0 mol/L	2 mol/L	14 mol/L
Constant C (GU+Fly ash)	-0.001	-0.0018	≈ 0
Constant C (Fly ash)	-0.0003	-0.0007	≈ 0
Interpretation	Shear-thinning behavior		Binghamian behavior

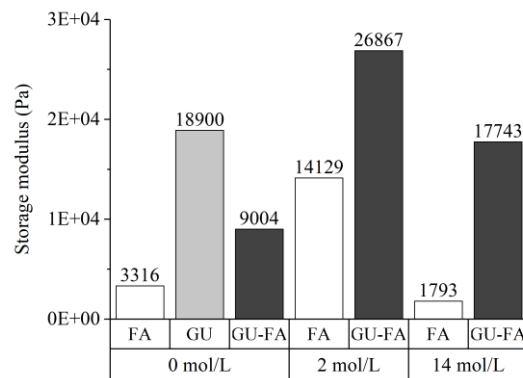
5.6.3. Strain sweep results

As can be observed in **Figure 5.5**, in the case of reference mixtures (0 mol/L), the suspensions proportioned with GU and GU+FA systems exhibited less critical strain than those proportioned with FA. The increase in NaOH concentration resulted in an increase of critical strain, reflecting higher dispersion of suspensions, regardless of the type of suspension. However, the greater effect was observed with FA suspensions. This can be due to the higher dissolution process of FA suspension [13], which increase the concentration of negative monomers in the suspension (Si – OH⁻). In the case of hybrid matrix GU+FA, the increase in NaOH concentration from 2 to 14 mol/L did not result in a further increase in critical strain. This suggests that the higher dissolution process of FA is balanced by the higher hydration kinetics of cement in the presence of NaOH, thus resulting in maintaining a constant critical strain.

In the case of storage modulus, for given cementitious materials (FA and GU+FA), the incorporation of 2 mol/L increased the storage modulus compared to reference mixture. This can be due to the combined effect of higher hydration process of cement and geopolymerization process of FA. However, the increase in NaOH concentration to 14 mol/L reduced the storage modulus, especially in the case of FA system (**Figure 5.5 -b-**). This can be explained by the higher dissolution process of FA. In this case, the contribution of FA is limited, and only cement contribute to the rigidity of the network, hence resulting in lower rigidity at 14 mol/L.



a)



b)

Figure 5.5 : Evolution of viscoelastic properties with NaOH concentration (a) critical strain (b) Storage modulus ($\gamma < \gamma_{critical}$).

5.6.4. Time sweep results

The use of GU cement resulted in a higher rigidification rate compared to FA and GU+FA systems (**Figure 5.6**) in the case of reference mixtures (0 mol/L of NaOH). On the other hand, the use of 2 mol/L increased the rigidification rate of FA and GU+FA suspensions. This can be due to the increased chemical reaction processes of GU and FA. However, the increase in NaOH concentration from 2 to 14 mol/L decreased the rigidification rate for both FA and GU+FA suspensions. In this case, rigidification rate can be related exclusively to the contribution of GU, especially in presence of such high NaOH concentration of 14 mol/L that can increase the hydration kinetics, since FA does not contribute to rigidity because of the higher dissolution rate.

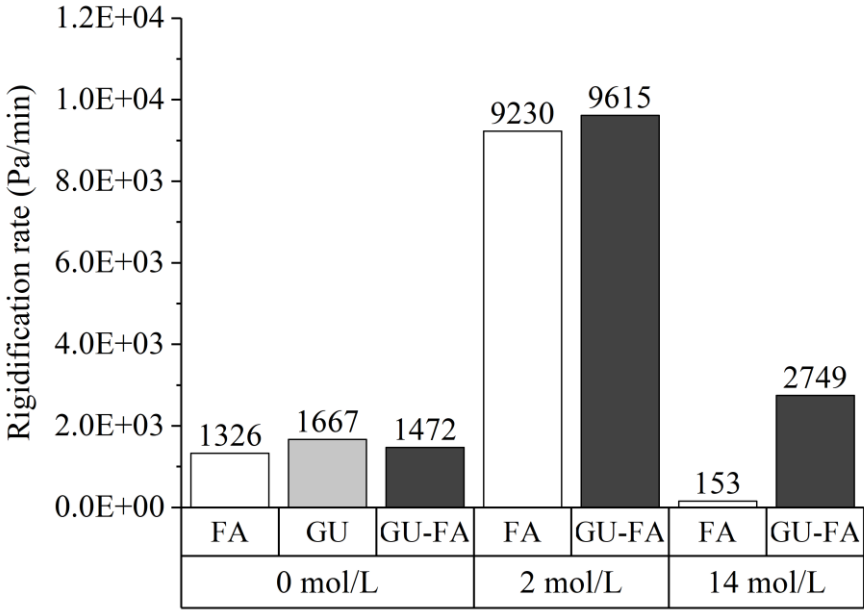


Figure 5.6 : Evolution of the rigidification rate with NaOH concentration.

5.6.5. Compressive strength

The GU specimens were prepared using water (0 mol/L of NaOH), whereas the FA and GU-FA specimens were prepared using 2 mol/L of NaOH. All samples were cured at ambient temperature.

The variation of compressive strength development with age of investigated mixtures is shown in **Figure 5.7**. As can be observed, the matrix composed of 100% GU developed the highest compressive strength, regardless of the age of the matrix. However, the lowest compressive strength values were obtained with the matrix proportioned with FA. The combination of FA with GU resulted in relatively higher compressive strength values, but lower than those obtained with GU alone. The difference in compressive strength values between GU matrix and other matrices can be due to the curing conditions of mortar cubes. Indeed, geopolymers require, in general, high curing temperature (around 60°C) to help strength development [14]. Therefore, further studies will be carried out to optimize the curing temperature for hybrid matrices that can be used to achieve compressive strengths close to those of cement mixtures.

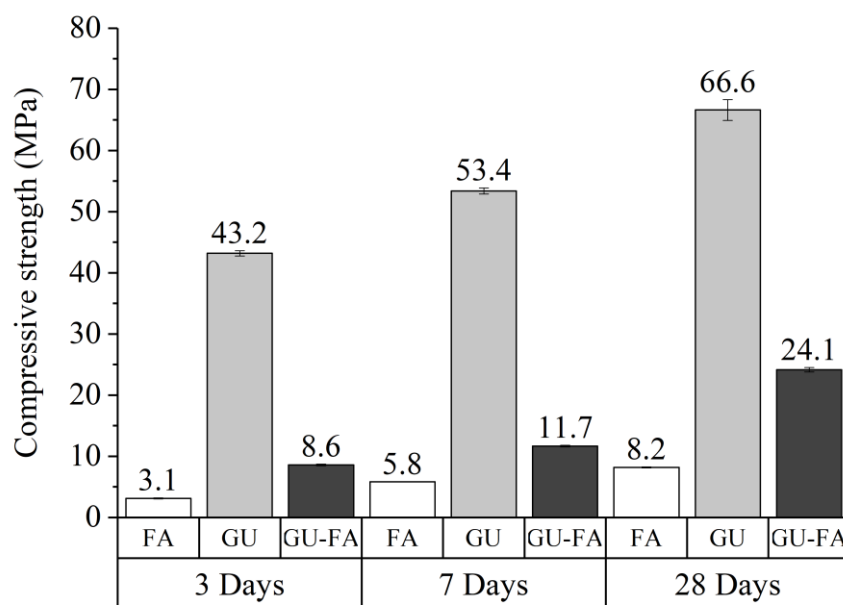


Figure 5.7 : Evolution of compressive strength with age.

5.7. Conclusions

The flow behavior, build-up kinetics, and mechanical properties of an alkali-activated hybrid matrix (FA and GU+FA) were evaluated. Based on the resulted presented in this paper, the following conclusions can be pointed out:

- Optimum NaOH concentrations to achieve a proper setting time of FA and GU+FA matrices are determined.
- The GU+FA hybrid systems have higher yield stress and plastic viscosity values than those obtained with FA suspensions, regardless of the concentration of NaOH.

- The FA and GU+FA hybrid systems proportioned with 2 mol/L of NaOH exhibit shear-thinning behaviors, while those proportioned with 14 mol/L behave as Bingham flow.
- The GU+FA hybrid systems proportioned with 2 mol/L showed higher rigidification rate than those made with FA. However, the increase in NaOH concentration from 2 to 14 mol/L decreased the rigidification rate for both FA and GU+FA suspensions.
- The FA and GU+FA hybrid system developed lower compressive strength than the reference mixture, regardless of the concentration of NaOH. Further studies are ongoing to optimize curing conditions to enhance strength development.

The obtained results open the door to the use of the hybrid matrix to enhance the rigidification at the early stage. However, further studies could be carried out to assess the chemical processes that occur in the hybrid matrix. The eventual increase in the formation of C-N-A-S-H rather than the formation of the geopolymer is still unclear in the case of the hybrid matrix.

References

- [1] Planetoscope, “Planetoscope - Statistiques Production mondiale de béton,” 2018. [Online]. Available: <https://www.planetoscope.com/matieres-premieres/1374-production-mondiale-de-beton.html>.
- [2] M. Criado, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, and P. F. G. Banfill, “Alkali activated fly ash: Effect of admixtures on paste rheology,” *Rheol. Acta*, vol. 48, no. 4, pp. 447–455, 2009.
- [3] J. Davidovits, “Geopolymers – Inorganic polymeric new materials,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 37, no. 8, pp. 1633–1656, 1991.
- [4] A. Favier, J. Hot, G. Habert, N. Roussel, and J.-B. d’Espinoise de Lacaillerie, “Flow properties of MK-based geopolymer pastes. A comparative study with standard Portland cement pastes,” *Soft Matter*, vol. 10, no. 8, p. 1134, 2014.
- [5] J. Davidovits, “Properties of Geopolymer Cements,” *First Int. Conf. Alkaline Cem. Concr.*, pp. 131–149, 1994.
- [6] G. Habert, J. B. D’Espinoise De Lacaillerie, and N. Roussel, “An environmental evaluation of geopolymer based concrete production: Reviewing current research trends,” *J. Clean. Prod.*, vol. 19, no. 11, pp. 1229–1238, 2011.
- [7] T. Mezger, *The rheology handbook: For the users of rotational and oscillatory*

- rheometers*. 2006.
- [8] A. Mostafa and A. Yahia, “Performance evaluation of different rheometric shearing techniques to disperse concentrated cement suspension,” *Appl. Rheol.*, vol. 25, no. 3, pp. 1–9, 2015.
- [9] A. M. Mostafa and A. Yahia, “New approach to assess build-up of cement-based suspensions,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 85, pp. 174–182, 2016.
- [10] M. Rowles and B. O’Connor, “Chemical optimisation of the compressive strength of aluminosilicate geopolymers synthesised by sodium silicate activation of metakaolinite,” *J. Mater. Chem.*, vol. 13, no. 5, pp. 1161–1165, 2003. <https://doi.org/10.1039/B212629J>
- [11] A. Kamaloo, Y. Ganjkanlou, S. H. Aboutalebi, and H. Nouranian, “Modeling of compressive strength of Metakaolin based geopolymers by the use of artificial neural network,” *Int. J. Eng. Trans. A Basics*, vol. 23, no. 2, pp. 145–152, 2010.
- [12] C. G. Juenger and H. M. Jennings, “Effects of High Alkalinity on Cement Pastes,” *ACI Materials Journal.*, vol. 98, no. 3, pp. 251–255, 2002.
- [13] D. Khale and Æ. R. Chaudhary, “Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development : a review,” *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 3, pp. 729–746, 2007.
- [14] C. Ridtirud, P. Chindaprasirt, and K. Pimraksa, “Factors affecting the shrinkage of fly ash geopolymers,” *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, vol. 18, no. 1, pp. 100–104, 2011.

Chapitre 6 : Activation alcaline des poudres de verre et des matrices binaires

6.1. Avant-propos

➤ **Auteurs et affiliations**

Yasser Rifaai ^{a, b*}, Ammar Yahia ^a, Salima Aggoun ^b, El-Hadj Kadri ^b

^a Department of Civil Engineering, Université de Sherbrooke, 2500 Blvd Université, Sherbrooke, Quebec, J1K 2R1, Canada

^b CY Cergy Paris Université, L2MGC, F-95000 Cergy, France.

- **Titre de l'article** : Visco-Elastoplastic properties and compressive strength of NaOH Alkali-Activated Glass Powder.
- **Journal** : Cement and Concrete Composites – Elsevier –.
- **Statut** : Soumis (en cours d'évaluation).
- **Remarque** : La version présentée dans ce manuscrit diffère de la version soumise au journal. Les modifications apportées ont été proposées par les rapporteurs de la soutenance.

6.2. Résumé

Les propriétés visco-élastoplastiques de la poudre de verre activée et des systèmes binaires ont été évaluées en utilisant différentes concentrations de NaOH. L'augmentation de la concentration de NaOH a entraîné une augmentation de la viscosité plastique. Cependant, les modules de stockage et les taux de rigidification de la poudre de verre activée sont inférieurs à ceux de la pâte de ciment et du géopolymère à base de cendres volantes. Le manque de rigidité au jeune âge et le retard dans le processus de polymérisation sont liés à la présence dominante de monomères Si-OH. L'augmentation de la concentration de NaOH a augmenté la cinétique de dissolution de la poudre de verre, sans contribuer à son processus de polymérisation. La combinaison de poudre de verre et de cendres volantes n'a pas amélioré les propriétés rhéologiques et mécaniques du système binaire. Cela est dû à la désynchronisation de leurs processus chimiques au jeune âge. Cependant, l'incorporation de ciment a amélioré les

propriétés rhéologiques et mécaniques du système binaire, en raison de sa cinétique d'hydratation élevée en milieu fortement alcalin.

Mots clés : Poudre de verre activée; Rhéologie; FTIR; MEB; Résistance à la compression.

6.3. Abstract

The visco-elastoplastic properties of alkali-activated glass powder and binary systems were evaluated using different NaOH concentrations. Increasing the NaOH concentration resulted in higher plastic viscosity values. However, the activated glass powder achieved lower storage moduli and rigidification rates compared to cement paste and fly ash-based geopolymer. The lack of rigidity at the early stage and delay in the polymerization process are related to the dominant presence of Si – OH monomers. The increase of NaOH concentration enhanced the dissolution rate of the glass powder, without contributing to its polymerization process. The combination of glass powder with fly ash did not improve the fresh and mechanical properties of the binary system. This is due to the desynchronization of their chemical processes at the early stage. However, the incorporation of cement enhanced the rheological and mechanical properties of the binary system, due to its high hydration kinetics in high alkaline medium.

Keywords: Alkali-activated glass powder; Rheology; FTIR; SEM; Compressive strength.

6.4. Introduction

Concrete is extensively used in various construction applications because it is local, cost-effective, durable, and versatile. This resulted in a continuously expanded production during the 20th and early 21st century. The sustainability aspect of concrete is a key part of future sustainable buildings and cities, and the design approach needs more resiliency to the impacts of climate change while remaining cost-effective. However, these techno-economic benefits may not rhyme with the environmental aspects, because of cement production and availability of local resources. Indeed, the cement production process requires high temperatures and causes high amounts of CO₂ emissions [1,2]. Therefore, the cement and concrete industry is committed to finding sustainable alternatives to reduce their contribution to climate change by reducing its CO₂ emissions.

For example, the supplementary cementitious materials (SCM) have been used as partial replacement of cement in concrete to improve its properties and reduce its environmental impact [3–7]. It is well established that the use of SCMs affects the fresh and hardened properties of cement-based materials. For example, the use of fly ash can improve the flow properties of the suspension by decreasing the yield stress and plastic viscosity [5,8]. On the other hand, the incorporation of silica fume enhances the mechanical properties, microstructure, and reduce the porosity of the system [4,9]. However, due to their pozzolanic properties, the use of SCMs can delay the development of early-age mechanical properties. This can also be influenced by the replacement content. For example, the strength of concrete increases with the percentage of fly ash up to an optimum value, beyond which strength reduction is observed [10]. Thus, the determination of an optimal replacement percentage becomes a critical parameter to ensure relatively high fresh and hardened properties at early and long terms [11]. Indeed, the types and replacement percentages of SCM have been widely studied to find out sustainable alternatives for binder resources of concrete. This results in developing sustainable binary and ternary binders that are widely used in concrete [12–15].

Recently, the trend consists in developing alkalis-activated materials to replace cement in concrete [3,16,17]. In this context, geopolymers have been developed to reduce the environmental impact of cement [18]. They were initially used due to their high fire-resistance compared to that of portland cement [19,20]. Moreover, geopolymer-based concrete developed better mechanical and durability properties than cement-based concrete [21,22]. This can, therefore, provide real economical and sustainable alternative construction materials.

Geopolymers are a dense amorphous phase consisting of semi-crystalline 3-D alumino-silicate microstructure and are shown to provide a promising alternative as a total replacement of cement [20]. The geopolymerization pass by two different chemical processes, dissolution, and polymerization, to produce SiO_4 and AlO_4 , tetrahedral frameworks linked by shared oxygens via long-range covalent bonds [23]. The dissolution phase results in silicate and aluminate monomers relegation caused by the action of hydroxide ions [24,25]. Under specific chemical conditions, the polymerization starts by de-hydroxylation of the monomers to replace R – OH groups by strong R – O – R structure, where R replaces Si or Al [25,26]. The fresh and hardened properties of the formed geopolymers are strongly influenced by the type and concentration of the activator. For example, the sodium silicates provide free silica that enhance the geopolymerization kinetics [27], while a combination of sodium hydroxide and sodium silicate ensures better mechanical performance [28,29]. Sodium silicate solution contains also soluble silicate species that promote the condensation process of geopolymer [30]. Sodium hydroxide is mainly used to accelerate the dissolution of the precursor and relegate Si^{4+} and Al^{3+} ions to form aluminosilicate material. The composition of the precursor showed a great influence on the mechanical properties of the hardened geopolymer-based concrete. It is proven that adequate control of Si/Al and $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}$ molar ratios led to achieving optimum mechanical and durability performances [31,32].

A better understanding of the early stage geopolymerization can be achieved by identifying the phases taking place during the chemical process and the nature of the formed products. Various techniques, including calorimetry [33,34], scanning electron microscopy [35,36], rheology [37,38], Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) [39,40] can be used. However, limited information is available on the rheological behavior of geopolymers. This is due to the complexity of the phenomena that occur at the early stage of the geopolymerization process. The rheological behavior of geopolymers is mainly influenced by the mixture design parameters, including the type and concentration of the activator [37,41,42]. The reported results focused mainly on the yield stress and plastic viscosity using the rotational rheometry [43–45] using the Bingham [43] or Herschel–Bulkley models [46]. For example, it is reported that the temperature enhances the geopolymerization process, which resulted in higher yield stress and plastic viscosity values [37]. This can be related to the positive effect of temperature on the geopolymerization kinetics [47]. However, the effect of geopolymerization on the rheology is not well understood, while the viscoelastic properties of geopolymers were not investigated.

The main objective of the study is to assess the effect of NaOH concentration on the visco-elastoplastic properties and compressive strength of the glass powder in the presence of NaOH in order to understand the behaviour of this precursor. The use of glass powder aims to provide a silica source instead of using sodium silicate, which could be useful to enhance the performances of the alkali-activated binary systems (glass powder – fly ash and glass powder – GU cement). Various glass powder suspensions at constant fraction were prepared using different NaOH concentrations. The flow and viscoelastic properties of the investigated suspensions were determined using rotational and oscillatory rheometry measurements, respectively. The mass spectroscopy of the pore solution, Fourier Transform InfraRed spectroscopy (FTIR), and scanning electron microscopy (SEM) were exploited to highlight the rheological behavior of the various suspensions. Indeed, this will allow identifying the chemical processes occurring in the glass powder suspensions and understand their effect on the rheology of the matrix. Thus, identifying the relationships between the polymerization kinetics and the viscoelastic properties of suspensions can facilitate the optimization of mixture design parameters to ensure adequate flow properties. Furthermore, the early-age compressive strength of the investigated suspensions was determined and confronted with the structuration kinetics measured using oscillatory rheometry.

6.5. Materials and test methods

6.5.1. Materials

Three different types of precursors were used in this study, as summarized in **Tableau 6-2**. The GP (CSA 3000) was used in combination with GU (ASTM C150) and FA (ASTM C618) to evaluate its activation potential in two-different binary systems. The chemical and physical characteristics of the used precursors are summarized in **Tableau 6-1** and **Tableau 6-2**, respectively.

Tableau 6-1 : Chemical composition of cement, glass powder, and fly ash.

	Glass powder (%)	GU cement (%)	Fly ash class F (%)
SiO ₂	71.2	20.4	51.6
TiO ₂	0.1	0.2	0.9
Al ₂ O ₃	2.1	4.4	17.1
Fe ₂ O ₃	0.4	2.5	5.2
MgO	1.1	2.1	2.2
CaO	10.4	62.0	14.2
Na ₂ O	12.6	0.0	1.4
K ₂ O	0.6	0.8	1.6
SO ₃	0.1	3.8	1.6
Other oxides	0	0.2	1.5
LOI	1.5	3.4	2.7
Total	100.0	100.0	100.0

Tableau 6-2 : Physical characteristics of the used precursors.

	Specific gravity	Mean particle-size d ₅₀ (µm)	Blaine specific surface (m ² /kg)	Standards
Glass powder	2.50	16.2	380	CSA 3000
Fly ash – F	2.51	9.5	390	ASTM C618-17
GU cement	3.15	12.7	444	ASTM C150M

The investigated matrices were activated using NaOH solutions. The targeted NaOH concentration was obtained by dissolving the suitable weight of NaOH pellets having a molar mass of 40 g/mol in water. It is worthy to mention that the viscosity of NaOH solutions is strongly influenced by its concentration, as can be observed in **Figure 6.1**.

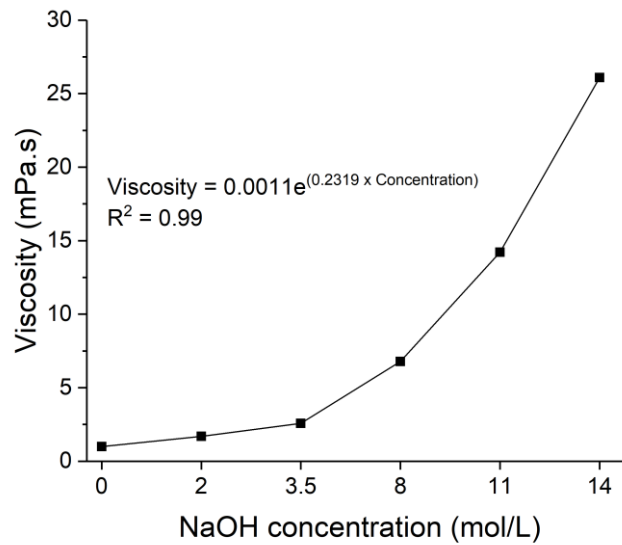


Figure 6.1 : The variation of the NaOH solutions viscosities with their corresponding concentrations.

6.5.2. Mixture proportioning and mixing procedures

The investigated matrices were made using a fixed solid fraction of 0.442. A high-shear mixer was used to prepare the suspensions. High shear mixing has been shown to provide a paste with rheological properties similar to those obtained in concrete from which the aggregate had been removed [48]. The preparation procedures and experimental procedures have been detailed in a previous study [37].

The mixing protocol conducted according to the ASTM C1738M-14 specifications [48] is presented in **Figure 6.2**. The mixture proportions are summarized in **Tableau 6-3**. It is worthy to mention that the temperature of mixing liquid was maintained at 25 °C to reduce the effect of heat generated during mixing, thus allow adequate control of the temperature of the investigated suspensions. Immediately after mixing, the samples were protected against water evaporation.

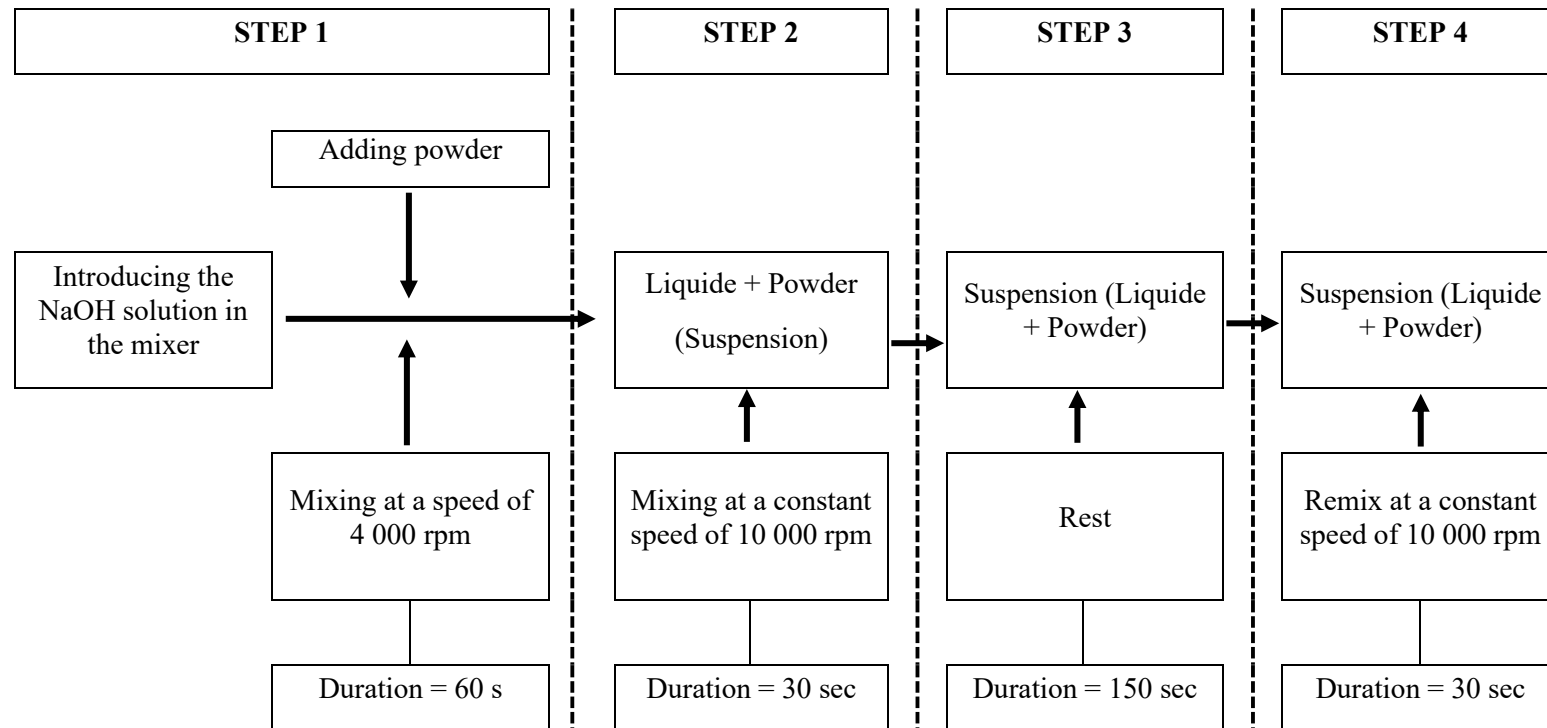


Figure 6.2 : Mixing protocol in accordance with the ASTM C1738-14 specification.

Tableau 6-3 : Mixture proportioning of the investigated mixtures.

Sample	Percentage, by volume (%)			Solid fraction
	GP	GU	FA	
100 GP	100	0	0	0.442
GP – GU	50	50	0	0.442
GP – FA	50	0	50	0.442

6.5.3. Rheological measurements

The rotational and oscillatory rheometric measurements were carried out using a coaxial cylinders rheometer. Serrated cylinders providing a shear gap of 1.126 mm were used. A 10-minute time interval between the beginning of the mixing process was adopted to carry out the rheological measurements. This interval can allow the occurrence of chemical reactions in the very short term. Moreover, the temperature of the system was set at a constant temperature of 25°C using the integrated Pelletier system of the rheometer. It is worthy to mention that each test was repeated twice for reproducibility purposes.

The protocol used to determine the flow curves consisted of applying a pre-shear of 200 s⁻¹ for 120 s to break down all the bridges between the particles. Then, the shear rate was decreased from 200 to 0.27 s⁻¹ in different steps. The duration of each step was optimized previously to ensure the equilibrium state. Finally, the modified Bingham model was used to fit the obtained flow curves according to **Eq. 6.1** [49]:

$$\tau = \tau_0 + \mu_p \dot{\gamma} + C \dot{\gamma}^2 \quad (6.1)$$

Where, τ_0 is the yield stress (Pa), μ_p is the plastic viscosity (Pa.s), and C is the pseudoplastic constant. Indeed, the constant $C = 0$ in the case of linear behavior for, when $C < 0$ for the shear-thinning, and when $C > 0$ in the case of shear thickening.

The strain sweep measurements were determined using oscillatory shear tests to assess the viscoelastic properties of the studied matrices. This consists in increasing the shear strain from 0.0001% to 100%, while the angular frequency was kept constant at 10 rad/s. The recorded shear stress can be defined as follow (**Eq. 6.2**):

$$\tau = \gamma_0 [(G' \times \sin \omega t) + (G'' \times \cos \omega t)] \quad (6.2)$$

where G' and G'' are the storage and loss moduli, respectively. The phase angle (δ) can be calculated as $\tan^{-1}(\frac{G''}{G'})$, which vary between 0° and 90° . A phase angle close to 0° indicates a solid-state matrix (i.e. no delay between the induced shear and the response stress), while a value close to 90° is related to a viscous state matrix (i.e. a certain delay between the induced shear and the response stress). This test leads to the determination of the linear viscoelastic domain (LVED) and critical strain (γ_{cri}) [50,51]. In the LVED, the storage modulus is almost constant. When the shear strain exceeds the critical strain (γ_{cri}), the matrix is no longer able to store the strain energy and the storage modulus drops to lower values. Hence, the critical strain corresponds to the transition from the elastic state to the viscous state. In this study, γ_{cri} is the shear strain where the storage modulus drops a value lower than 90% of G' of the LVED (i.e. deviation by 10% from linearity) [52].

Based on the determination of the LVED, a suitable shear strain is identified and used to assess the build-up kinetics of suspensions within the elastic domain. In this study, the adopted protocol is similar to that reported in the reference [53], where the pre-shearing interval consists of combining a rotational shear and a large amplitude oscillatory shear (LAOS) to ensure full dispersion of the suspension. The suspension was then subjected to an oscillatory shear with a constant amplitude of 0.001% and angular frequency of 10 rad/s, as shown in **Figure 6.3**. This allows assessing the build-up of the network in a non-distributive regime. The build-up index is determined using **Eq. 6.3** [53]:

$$\text{Build – up index} \left(\text{Pa. min}^{-\frac{1}{2}} \right) = \frac{G_{\text{rigid}}}{\sqrt{t_{\text{perc}}}} \quad (6.3)$$

Where, t_{perc} refers to the percolation time, which is the time needed to achieve the elastic state after the pre-shearing interval ($\delta \approx 0$), and G_{rigid} is the evolution of G' with time within the elastic domain.

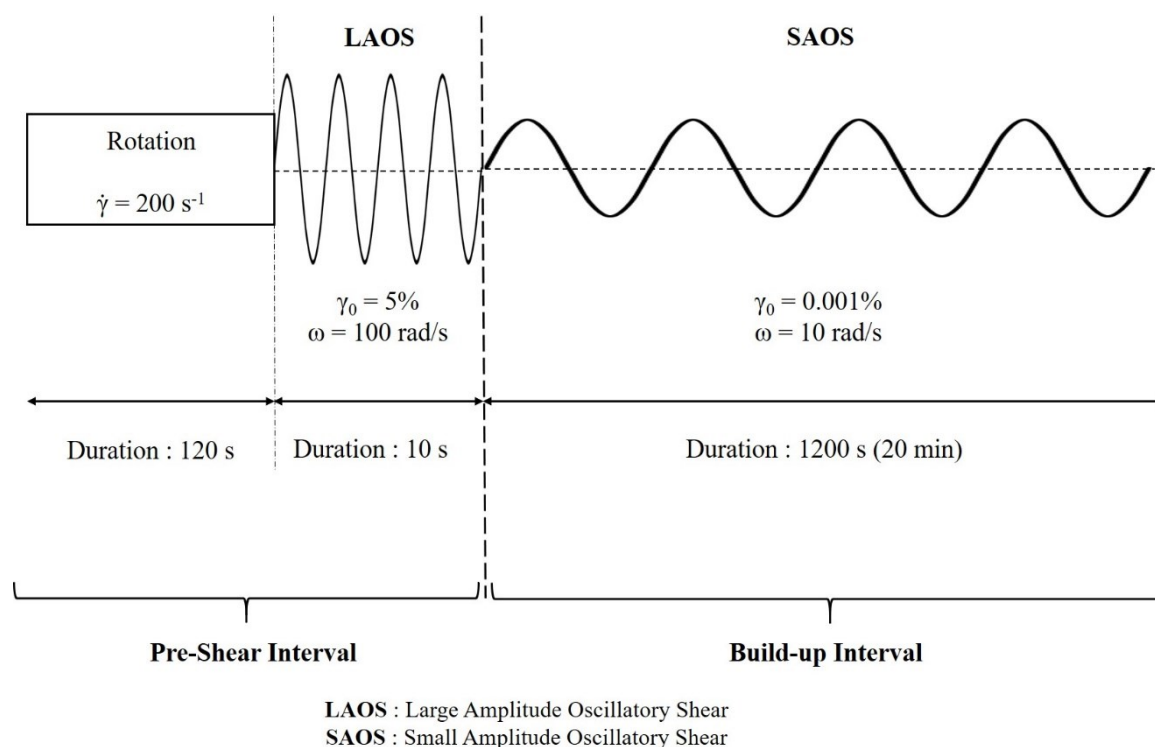


Figure 6.3 : Protocol used for time sweep measurements [53].

6.5.4. Mass spectrometry of the pore solution

The mass spectroscopy of the extracted pore solution was determined for each mixture using the protocol described in a previous study [37]. It consists of subjecting the sample to centrifugation at a constant speed of 3 200 rpm, equivalent to a force of 1163 times the gravity, for 10 min. For each suspension, three different samples of the pore solutions were extracted at 10 min, 25 min, and 40 min of age. The inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was then used to determine the concentration of each existing species in the solution. This technique is based on the sample's ionization using a plasma torch followed by mass spectrometry of the resulting plasma [54]. The sensitivity of this technique was proven to be sufficient to determine the concentration of each existing species in the solution [55]. The concentrations of the silicon (Si), which the basic elements forming the alkali-activated glass powder product, was determined.

6.5.5. Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR)

The FTIR spectroscopy allows the identification of the different types of the existing chemical bonds between the atoms in the suspension. A large range of infrared light wavelengths (500 cm^{-1} to 4000 cm^{-1}) was used to assess the chemical composition of each suspension. Different

spectra can be evaluated using the FTIR, including absorption, reflection, emission, or photoacoustic spectrum [56,57]. However, since this study focuses on the alkali-activation glass powder, only Si – O bond is identified [58,59]. Previous studies used the same technique to evaluate the chemical structure of alkali-activated materials and geopolymers [60,61].

The FTIR measurements were carried out on the investigated alkali-activated mixtures sampled after 10 min, 30 min, 2 hours, 4 hours, and 5 hours after the first contact between the powder and NaOH solution. Moreover, the water effect was eliminated by subtracting its spectrum from the obtained suspension spectrum, thus ensuring accurate evaluation. This method is similar to that reported in reference [61].

6.5.6. X-ray diffraction and scanning electron microscopy (SEM)

The X-ray diffraction (XRD) technique allows the identification of the presence of crystalline phases through reflections produced by a material at a given angle when impacted by X Rays. The position of the peaks is related to the symmetry and size of the unit cell and derived from Bragg's law, while the intensities depend on the nature and disposition of the crystal's atoms [62].

In the same perspective, scanning electron microscopy (SEM) was used to investigate the microstructure of the pastes at 28 days of age. To avoid surface charging during the SEM analysis, a nickel coating was applied to the samples after 24h of vacuum drying. The SEM observations were carried out in ZEISS GEMINI SEM 300. The amorphous percentage of the powder was quantified using the "G factor method". In this method, a material with known crystallinity is examined under the same conditions as the unknown target, and from this, a calibration "G factor" is obtained according to **Eq. 6.4**, as follow:

$$G = \frac{S_s \rho_s V_s^2 \mu_s}{C_s} \quad (6.4)$$

Where, G is the "G factor", S_s is the scale factor of the standard, ρ_s corresponds to the density of the unit cell density of the standard, V_s is the volume of the unit cell, μ_s is the mass attenuation coefficient (MAC) of the standard, and C_s is the crystallinity percentage of the standard.

A reference "G Factor" is calculated using a material with known crystallinity. This value is then used to quantify the crystallinity of each phase of the investigated samples. Thus, by calculating the percentage of crystallinity of each phase, the amorphous percentage of the

sample can be determined given the fact that the crystallinity and amorphous phases represent 100%. In this study, the “Corundum” was used to determine the “G factor” related to the experimental conditions. Its characteristics are summarized in **Tableau 6-4**.

Tableau 6-4 : Corundum characteristics.

	Scale factor	Density (g/cm ³)	Volume (Å ³)	MAC (cm ² /g)	Crystalline percentage (%)
Corundum (Al ₂ O ₃)	0.029	3.99	254.84	30.91	98.20

The XRD patterns were acquired with a detector PixCellD from Bruker under a continuous scan, the source of X-rays was a “Cu” filament, the generator had a current of 50 mA and 40 kV, the goniometer radius was 240 mm, and the irradiated length was 10 mm. The powdered samples were backloaded and the scan was performed under the following conditions: 2 Θ : from 5° to 70°, Step size: 0.0260°, Divergence Slit: 1°, Antiscatter Slit: 0.5°, Soller Slit: 0.04 rad, Rotation Speed s/rev: 4, and Total time: 30 minutes

6.5.7. Compressive strength

The alkalis-activated mortar mixtures were prepared according to the ASTM C305 specifications [63] using a solid fraction of the paste of 0.442, a sand/binder ratio of 1.5, and a NaOH concentration of 2 mol/L. The mortar cubes were stored in closed bags at a room temperature of 23°C till the day of testing. The compressive strength was measured according to the ASTM C109 [64] after 3, 7, and 28 days.

6.6. Results and discussions

6.6.1. Optimization of NaOH concentration

The concentration of NaOH considerably influences the chemical process of alkali-activation and rheological behavior of alkali-activated materials. Thus, the NaOH concentrations were optimized to ensure a sufficient time of 70 min before the initial setting time and conduct the rheological measurements. The initial setting time was measured according to the ASTM C191-13 specifications [65]. It consists of casting the sample in a conical ring of 40 mm height. The test starts, after a rest period of 30 min, by measuring the penetration of the 1-mm diameter Vicat needle. The penetration is measured each 15 min until a 25 mm penetration is achieved.

Thus, the initial setting time corresponds to the time between the start of the mixing protocol and a 25 mm penetration of the Vicat needle.

The initial setting time values of the unary mixtures proportioned with 100% GU and 100% GP are summarized in **Tableau 6-5**. Moreover, the results of hybrid mixtures proportioned with 50% GU and 50% GP, by volume, are summarized in **Figure 6.4**. Finally, the selected concentrations of NaOH are presented in **Tableau 6-6**. These values are selected to ensure a minimum initial setting time of 70 min and good workability. Based on the hypothesis of the full reaction, the molar ratios of the final solids are presented in **Tableau 6-6**. It is worth mentioning that the obtained molar ratios are not in the optimal range reported in a previous study [30]. In the case of GP suspensions, the obtained ratios were expected to be higher than the optimal ratios. The GP suspensions are not expected to form a geopolymer, which is due to the chemical composition of the glass powder, which is mainly composed of SiO₂. Besides, the lack of Al₂O₃ resulted in higher molar ratios.

In the case of the binary system GP-FA, the Si/Al ratios were higher than the optimal ratios. This is mainly due to the high amount of silicon in the GP chemical composition. To remain in the optimal range of molar ratios, the percentage of the GP in this binary system could be decreased to achieve an optimal composition. This could also increase the Al₂O₃ amount provided by fly ash. Thus, further studies could be carried out to assess the optimal percentage to target the geopolymer's optimal composition. On the other hand, the GP-GU suspensions have higher molar ratios than the optimal ratios. In this case, the formation of a geopolymer isn't the main objective. The glass powder would provide more silica to enhance the formation of the C-N-A-S-H gel.

Tableau 6-5 : Initial setting time of the alkali-activated glass powder and GU suspensions.

Initial setting time (min)			
		100% GU cement (Water/Cement = 0.40)	100% GP (Liquid/Solid = 0.50, wt.)
NaOH (mol/L)	0	280	----
	8	6	> 3 days
	14	6	> 3 days

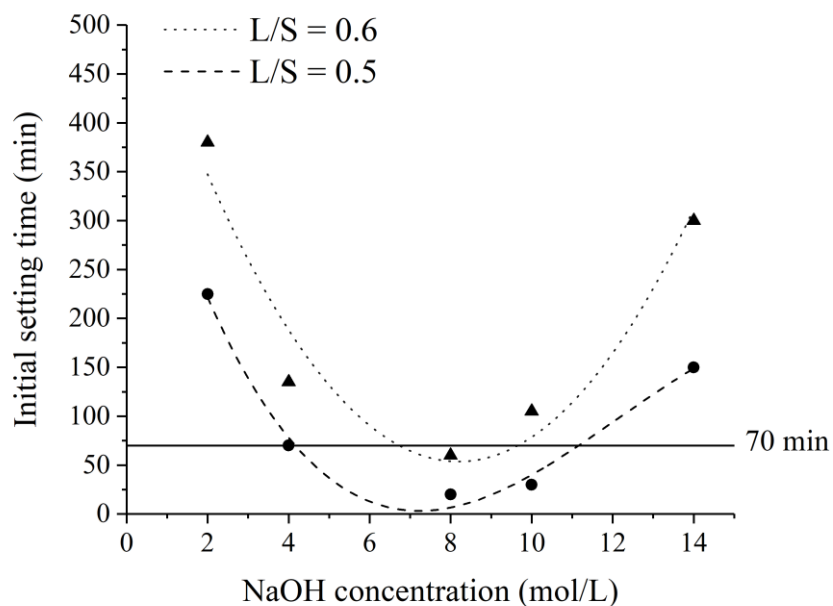


Figure 6.4 : Initial setting time of the binary system cement-glass powder.

Tableau 6-6 : NaOH concentrations and final solid molar ratios.

NaOH concentration	Molar ratio H_2O/Na_2O	GU	GP		GP-GU			GP-FA	
		Ca/Si	Si/Al	Na_2O/Al_2O_3	Ca/Si	Si/Al	Na_2O/Al_2O_3	Si/Al	Na_2O/Al_2O_3
0.0 mol/L	0.0	3.26	28.77	238.91	0.97	10.80	2.73	5.44	1.20
2.0 mol/L	54.1	X	28.77	241.33	0.97	10.80	4.07	5.44	1.74
3.5 mol/L	29.0	X	28.77	243.16	X	X	X	5.44	2.13
8.0 mol/L	10.2	X	28.77	248.62	X	X	X	5.44	3.33
11.0 mol/L	6.2	X	28.77	252.26	X	X	X	5.44	4.13
14.0 mol/L	3.9	X	28.77	255.90	0.97	10.80	12.12	5.44	4.93

6.6.2. Characteristics of glass powder

Using the corundum characteristics, the G_{factor} value of $2.37E-43$ was calculated using the Eq. 6.4. Furthermore, the X-Ray diffractogram of the used glass powder is presented in Figure 6.5.

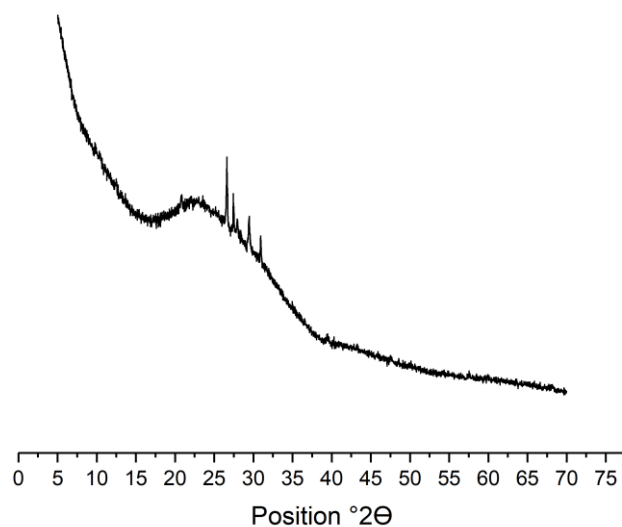


Figure 6.5 : XRD diffractogram of studied glass powder.

Given the chemical characteristics (**Tableau 6-1**) and the MAC value of each chemical compound of glass powder, its total MAC can be calculated by multiplying the percentage of each compound by its corresponding MAC. The total MAC is then calculated as the sum of the MAC of the individual compounds. The MAC of the studied glass powder is about 43.53 cm²/g.

The XRD results of the glass powder are summarized in **Tableau 6-7**. Using the G_{factor} , the crystallinity of each phase of glass powder is also calculated (**Tableau 6-7**). These results are then used to determine the amorphous percentage, which is around 96.8%.

Tableau 6-7 : XRD analysis of the investigated glass powder.

	Percentage (%)	Scale factor	Density (g/cm ³)	Volume (Å ³)	MAC (cm ² /g)	Crystalline percentage (%)
Quartz	3.8	1.94E-04	2.64	113.44	43.53	0.1
Calcite	17	7.98E-05	2.71	367.27	43.53	0.5
Devitrite	79.2	1.00E-04	2.83	692.93	43.53	2.5
						Total = 3.2 %

6.6.3. Rheological behavior of glass-powder activated matrices

The flow curves of alkali-activated glass powder matrices are shown in **Figure 6.6**. Furthermore, the pseudoplastic index values (i.e. coefficient C) are summarized in **Tableau 6-8**.

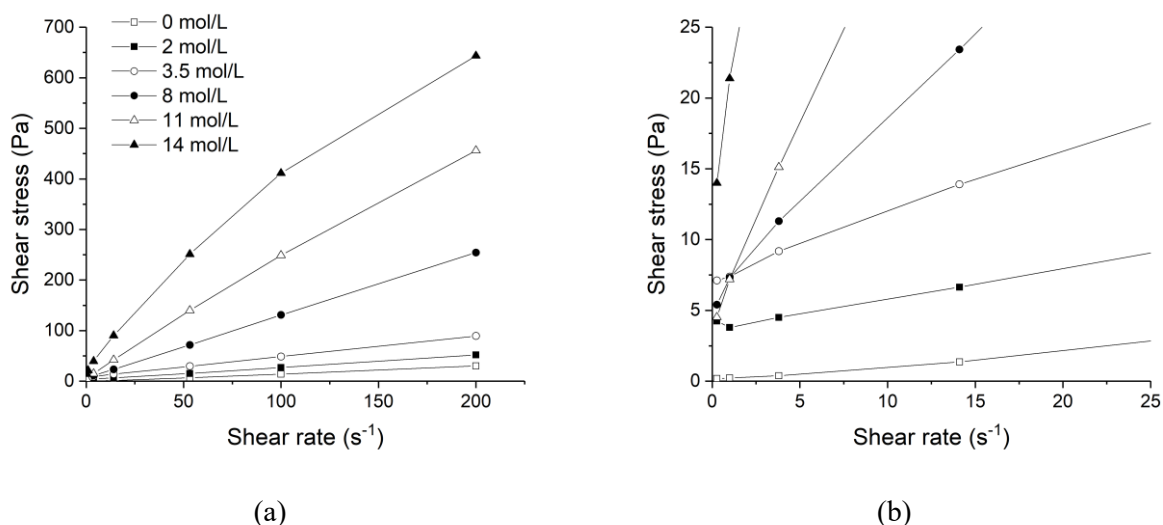


Figure 6.6 : Flow curves of alkali-activated glass powder using different NaOH concentrations **(a)** at large scale shear rate and **(b)** at small shear rate values.

Tableau 6-8 : Pseudoplastic index values of alkali-activated glass powder.

NaOH concentration (mol/L)	0.0	2.0	3.5	8.0	11.0	14.0
C value	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.002	-0.001
Interpretation	Bingham				Shear-thinning	

These results revealed that the increase of NaOH concentration up to 8 mol/L resulted in a linear Bingham behavior. However, the use of higher concentration (11 and 14 mol/L) resulted in a shear-thinning behavior (**Tableau 6-8**). Test results revealed that the plastic viscosity increase with the NaOH concentration, while the yield stress did not show a significant difference, except for the highest concentration of 14 mol/L, where a relatively higher value was observed. The effect of NaOH concentration seems to be more important on shear stress at a higher shear rate. This may be to the morphology of glass powder that induces higher shear resistance.

The investigated mixtures exhibited yield stress values ranging between 0 and 13 Pa (see **Figure 6.7**). The yield stress is defined as the energy needed to initiate the flow of the suspension [66]. It is the required energy to overcome the inter-particles attractive forces. As mentioned, the investigated concentration resulted, in general, in comparable yield stress values, except for the highest concentration of 14 mol/L. It is worthy to mention that the alkalis-activated glass powder matrices showed relatively lower yield stress than that of fly ash-based geopolymers matrices obtained under similar testing conditions [37]. Indeed, in the case of fly ash-based geopolymers, the matrices showed yield stress values ranging between 4 and 30 Pa, which was

attributed to the early age geopolymerization. Despite the differences between the chemical processes of the alkali-activation of glass powder and the geopolymerization of fly ash, the comparison between the two suspensions can explain the lack of rigidity of alkali-activated glass powder due to the absence of the formation of siliceous gel at an early stage.

The increase in viscosity due to the NaOH concentration can be mainly due to the increase in the interstitial viscosity, as shown in **Figure 6.1**. Indeed, based on the Krieger-Dougherty viscosity model [67], the viscosity of suspension depends on the packing properties of solid particles and the viscosity of the continuous phase, as shown in **Eq.6.5**.

$$\eta = \eta_0 \left(1 - \frac{\varphi}{\varphi_{\max}}\right)^{-[\eta]\varphi_{\max}} \quad (6.5)$$

where, η_0 is the viscosity of continuous phase (i.e. solution), φ is the solid fraction in the suspension, $[\eta]$ is the intrinsic viscosity, and φ_{\max} is the maximum packing density of solid particles. The increase in viscosity of suspension showed the same trend as that of NaOH solutions (**Figure 6.1**). For example, the viscosity of suspension increased from 0.20 Pa.s to 5.0 Pa.s when the NaOH concentration increased from 2 to 14 mol/L. This corresponds to 5 times higher than the plastic viscosity of cement paste with the same solid fraction. Thus, the viscosity of NaOH concentration had a dominant effect on the viscosity of alkali-activated glass powder suspension, compared to the glass powder particles and their dissolution in the alkaline solution, which can influence the packing of the particles.

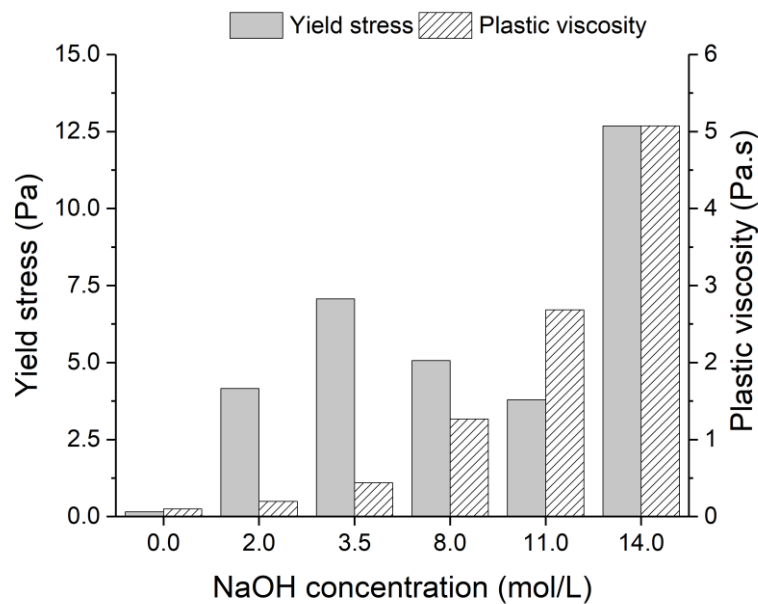


Figure 6.7 : Variation of the rheological Bingham parameters of the alkalis-activated glass powder suspensions with NaOH concentrations.

In addition to the flow curves, the viscoelastic properties of the investigated mixtures were evaluated using strain sweep measurements. As can be observed in **Figure 6.8**, the investigated mixtures showed a linear viscoelastic domain, characterized by a constant storage modulus below a critical strain. The obtained storage modulus ranged between 5 and 1800 Pa (**Figure 6.9**). As expected, the lowest rigidity was obtained with 0 mol/L, because there is no chemical evolution in the suspension and the occurred rigidity is exclusively due to the physical particle packing. It is worthy to mention that the storage modulus followed the same trend as the yield stress values. The increase in NaOH concentration resulted also in lower critical strain values (**Figure 6.9**), which is probably to the reduction in the repulsive forces between particles, as reported in previous studies [51,68]. The increase of the NaOH concentration can promote the formation of siliceous gel, hence enhancing the rigidity of the network. This gel increases bridging between glass powder particles and the rigidity of the matrix. However, the storage modulus values are very low compared to those of cement and fly ash-based geopolymer mixtures, as shown in **Tableau 6-9**. As mentioned earlier, this low rigidity of alkalis-activated glass powder is due to its low chemical reactivity at an early age, hence does not promote the rigidity of the matrix.

Tableau 6-9 : Storage moduli of cement paste and fly ash-based geopolymer mixtures.

Suspension	Solid fraction	NaOH concentration (mol/L)	Storage modulus (Pa)
Cement paste	0.442	0	20 000
Fly ash-based geopolymer [37]	0.442	7	40 000

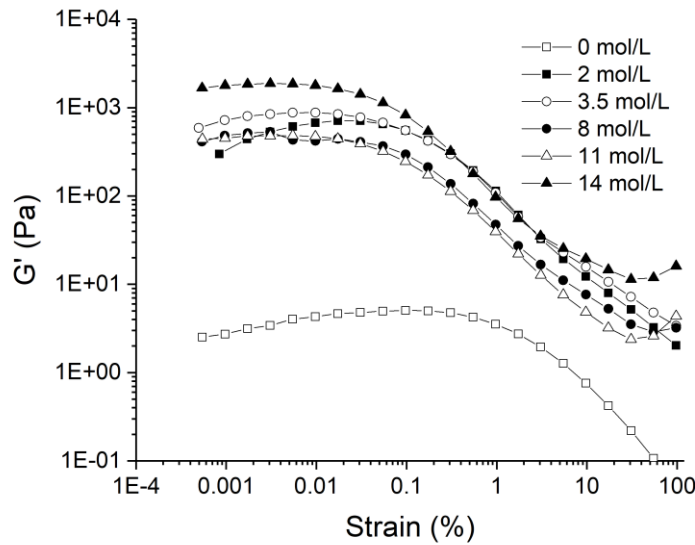


Figure 6.8 : Variation of the storage modulus with the shear strain of alkali-activated glass powder using different NaOH concentrations.

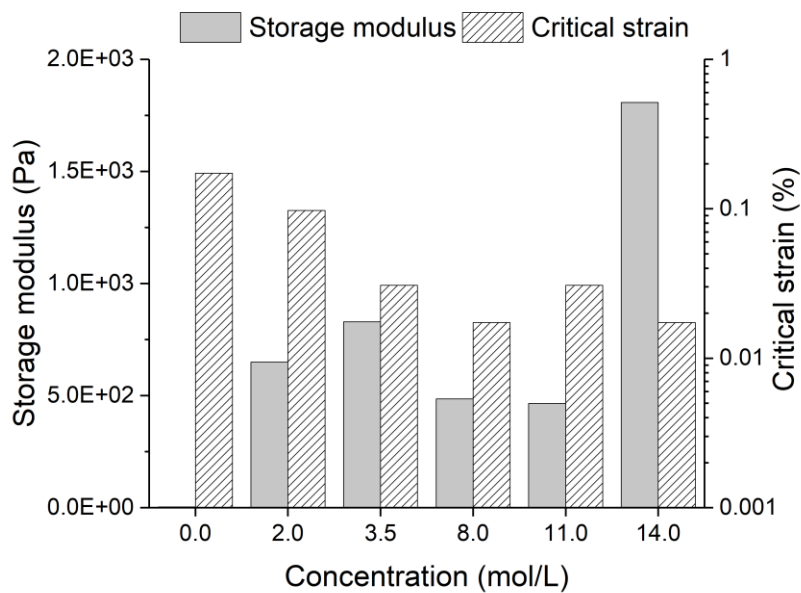


Figure 6.9 : Variation of the critical strain and the storage modulus of alkali-activated glass powder using different NaOH concentrations.

In order to itemize the comparison between the alkali-activated glass powder and the other suspensions mentioned in **Tableau 6-9**, the evolution of the shear stress is plotted as a function of the strain. As can be observed in **Figure 6.10** and **Figure 6.11**, the shear stress undergoes similar trends for cement paste and fly ash-based geopolymer at 7 mol/L of NaOH. The maximum shear stress values recorded before the relaxation and dissipation period are considered for comparison purposes. At small strain (0.00% to 0.01%), the evolution of the stress is linear, reflecting the elastic behavior of suspension. The stress achieves a maximum

“shear resistance” corresponding to the end of the elastic behavior. Before achieving the maximum peak, the particles maintain their stability through the C-S-H bridges (in the case of cement and geopolymer in the case of fly ash) between the particles. The resulting network stores the deformation energy and maintains its stability. Beyond the maximum shear resistance, the shear stress reduced to lower values, which mark the relaxation of the suspension and the dissipation of its elastic energy. In the case of cement paste, the maximum shear stress was around 4.75 Pa, reached at a strain of 0.307 %, whereas the maximum shear stress of fly ash-based geopolymer was around 16 Pa at a strain of 0.1 %. These values show the capacity of suspensions to sustain the shear before the breakdown of the elastic network.

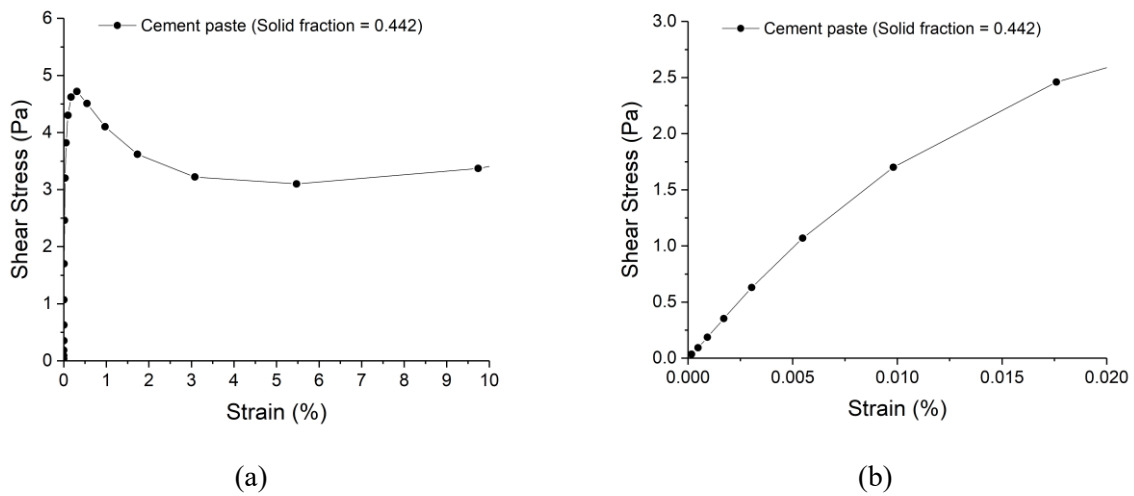


Figure 6.10 : Shear stress variation of a cement paste ($\phi = 0.442$) **(a)** at large-scale strain values and **(b)** at small strain values.

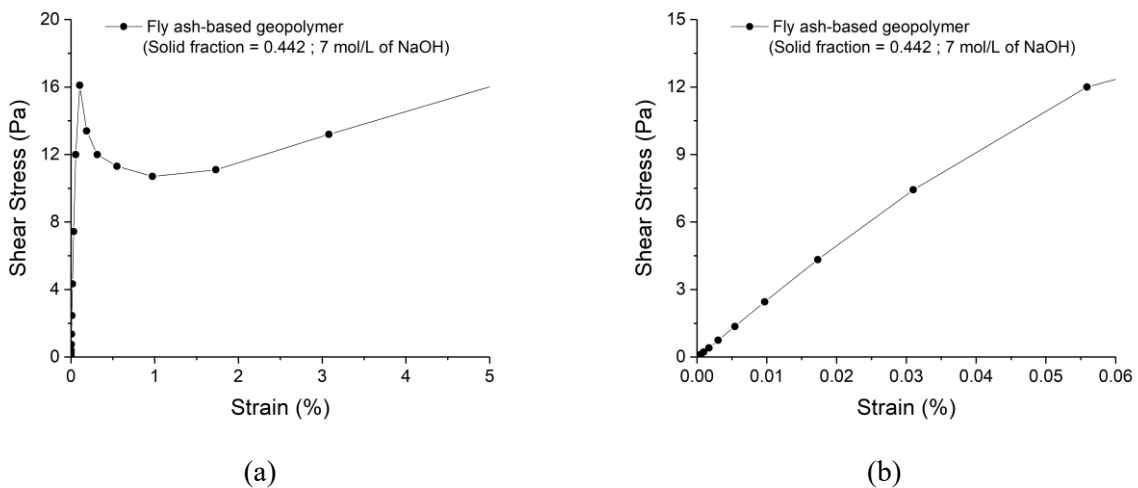


Figure 6.11 : Shear stress variation of a fly ash-based geopolymer at 7 mol/L of NaOH ($\phi = 0.442$) **(a)** at large-scale strain values and **(b)** at small strain values.

In the case of alkali-activated glass powder (**Figure 6.12**), the evolution of shear stress followed a linear trend at small strain percentages, regardless of the concentration of NaOH. The maximum shear stress value recorded was around 1 Pa at a strain of 0.1 % for the suspension at 14 mol/L concentration. The low shear stress reflects the fragile aspect of the structure compared to the cement paste and fly ash-based geopolymer mixtures. Moreover, the investigated alkalis-activated glass powder mixture did not show a relaxation period, i.e. the dissipation period. This can be due to the absence of siliceous gel, which enhances the elasticity of the network as demonstrated in the case of a fly ash-based geopolymer [37]. The weak rigidity of the alkalis-activated glass-powder may be due to the only contribution of the particle packing, in the elasticity phase. Thus, the maximum shear stress corresponds to the force needed to overcome the stability of the particle packing due to the physical interactions.

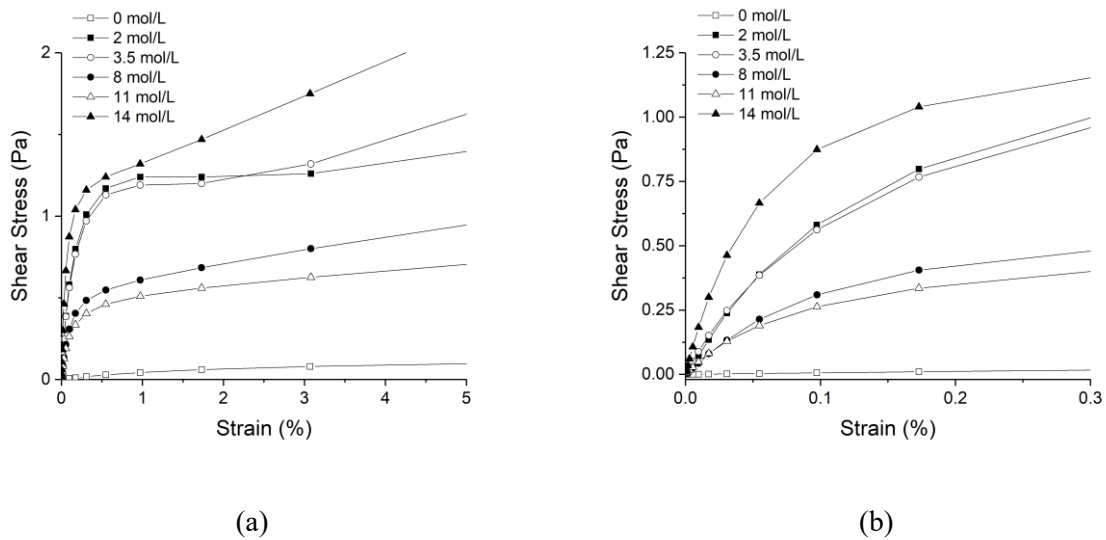


Figure 6.12 : Shear stress variation of alkali-activated glass powder using different NaOH concentrations **(a)** at large-scale strain values and **(b)** at small strain values.

Time sweep measurements were carried out within the LVED by applying a shear strain lower than the critical value to assess the build-up of the investigated mixtures. The evolution of storage modulus G' and phase angle δ with time is summarized in **Figure 6.13**. The calculated build-up indices using **Eq. 6.3** [69] were summarized in **Tableau 6-10**.

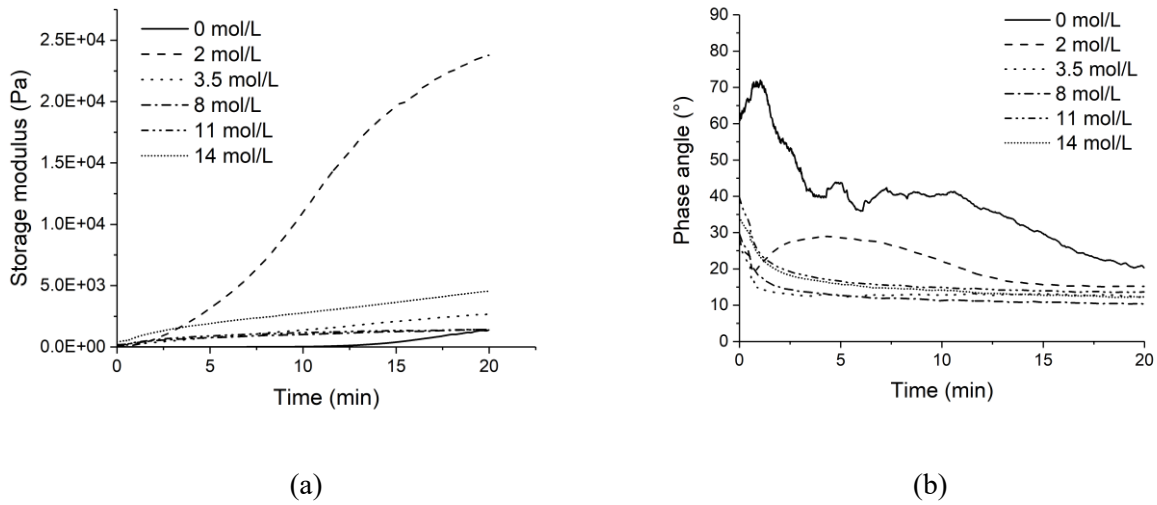


Figure 6.13 : (a) Evolution of G' and (b) Evolution of the phase angle with rest time.

Tableau 6-10 : Build-up indices of various alkali-activated glass powder and other suspensions.

	Alkali-activated glass powder						Cement paste ($\phi = 0.442$)	Fly ash- based geopolymer ($\phi = 0.442$)
NaOH concentrations (mol/L)	0.0	2.0	3.5	8.0	11.0	14.0	0.0	7.0
Build-up Indice $\frac{G_{rig}}{\sqrt{t_{per}}}$ (Pa/min ^{1/2})	51	180	76	15	8	57	746	56 635

As can be observed in **Tableau 6-10**, the build-up indices of alkali-activated glass powder suspensions are very low compared to cement paste and fly ash-based geopolymer mixtures. These results reflect the low ability of alkali-activated glass powder suspensions to form a rigid network at rest, which are consistent with the strain sweep results presented earlier (**Figure 6.9**). The increase in the storage modulus with time is an indication of the formation of a rigid network in the suspension. This rigidification may be related to the initiation of the formation of a larger siliceous oligomer in the interstitial liquid, which may enhance the elasticity of the suspension [70]. Furthermore, the low values of build-up indices obtained with alkali-activated glass powder can be due to their initial setting times. Indeed, the delay in setting time, as shown in **Tableau 6-5**, is due to the dissolution phase that dominates the early stage of the alkali-activation of the glass powder, hence resulting in lower rigidification rates. In order to

understand the mechanism of the alkali-activation of glass powder at an early stage, the analyses of the interstitial phase and the FTIR, as well as SEM, were carried out on an alkali-activated glass powder at 2 mol/L of NaOH and proportioned with the same solid fraction ($\phi = 0.442$).

6.6.4. Mass spectrometry of the pore solution of alkali-activated glass powder

According to the observed rheological results, the eventual weak alkalis-activation process at an early age seems to be the dominant factor that can explain this behavior. The alkali-activation process of glass powder relies on the dissolution process [71]. The role of the alkaline solution is to break the existing bonds between the atoms of the precursor, hence relegating the monomers in the interstitial liquid. As can be observed in **Figure 6.14**, the evolution of the silicon concentration with the time of the alkali-activated glass powder at 2 mol/L of NaOH and proportioned with the same solid fraction of 0.442 ($\phi = 0.442$) was evaluated.

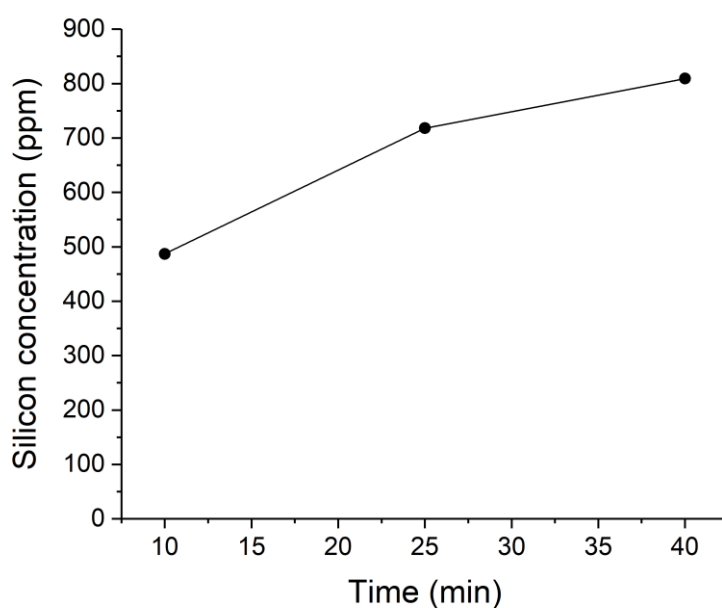


Figure 6.14 : Variation of silicon concentrations in terms of time for the alkalis-activated glass powder using 2 mol/L of NaOH.

As can be observed, 10 min after the first contact between the glass powder and NaOH, the concentration of the silicon reached 487 ppm. This increased to 718 ppm after 25 min, and 809 ppm after 40 min. This increase reflects the beginning of the dissolution kinetics at this stage. However, to trigger the precipitation and formation of the siliceous gel, the pore solution should achieve its saturation [25]. In this case, silicon molecules available in the pore solution

combine to form a larger molecule, which leads to the formation of a silica-rich gel in the suspension [72].

6.6.5. Fourier Transform InfraRed spectroscopy

The eventual formation of a siliceous gel (silica-rich gel) was investigated by carrying out the FTIR tests at different time steps on an alkali-activated glass powder at 2 mol/L of NaOH and proportioned at the same solid fraction of 0.442, as shown in **Figure 6.15**.

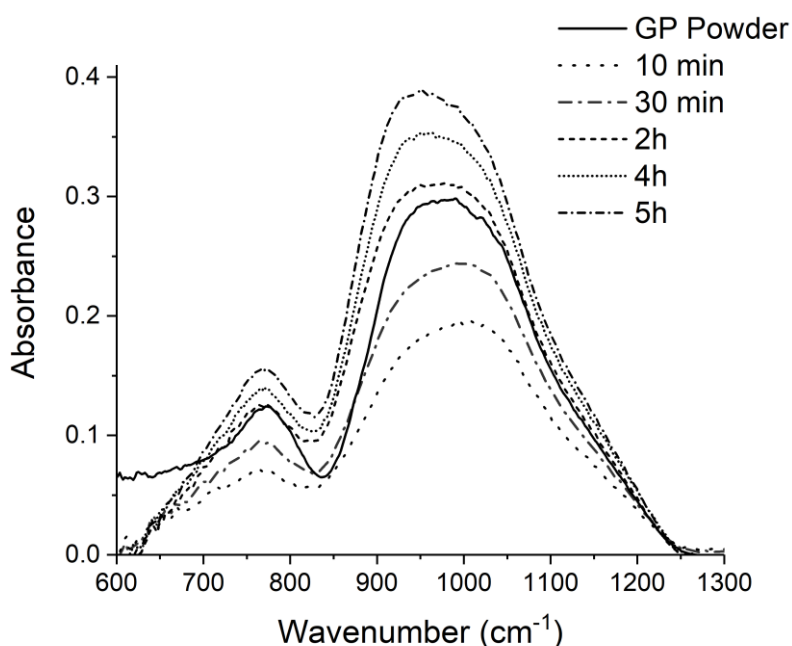


Figure 6.15 : FTIR spectroscopy of alkali-activated glass powder using 2 mol/L of NaOH.

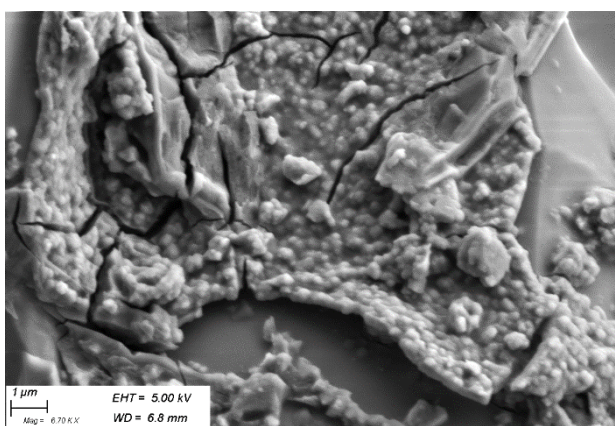
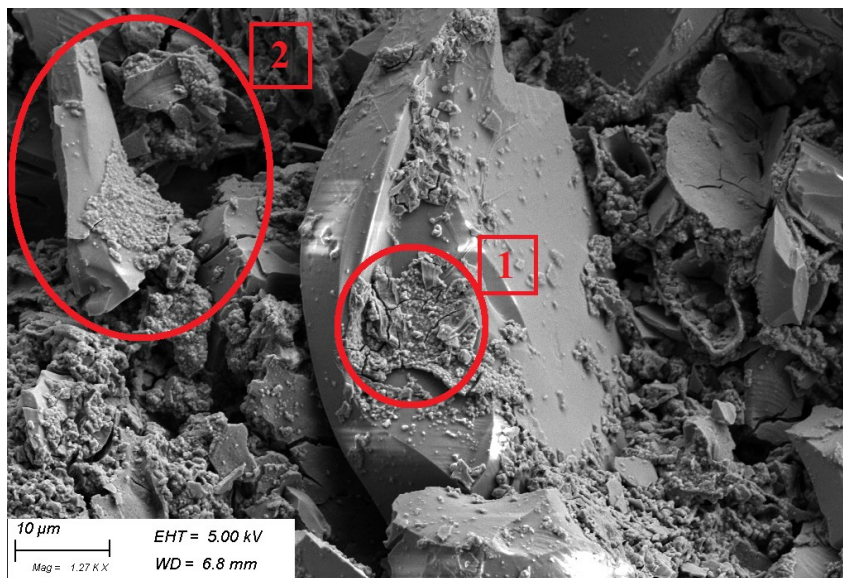
As can be observed in **Figure 6.15**, the spectra measured 10 and 30 min after the first contact between the glass powder and NaOH solution are below the spectrum of the glass powder. This confirms the silicon concentration value measured at 10 min and 30 min in the pore solution (**Figure 6.14**) and reflects the initiation of the dissolution of glass powder. Moreover, the dominant peak takes place at 1000 cm⁻¹, which is an indication of the dominant presence of Si – O – Si structure of the unreacted glass powder (**Tableau 6-11**). Beyond 2 hours of age, all the measured spectra were higher than that of the inert glass powder. Furthermore, the dominant peak shifted to a value of 940 cm⁻¹, hence reflecting the dominance of Si – OH structure. Indeed, the continuous process of the dissolution resulted in an increase in silicon concentration in the pore solution and a dominant presence of Si – OH structure. These results confirm the delayed initial setting of the alkali-activated glass powder at 2 mol/L (**Tableau 6-5**).

Tableau 6-11 : Specific wavenumths bonds of alkali-activated glass powder.

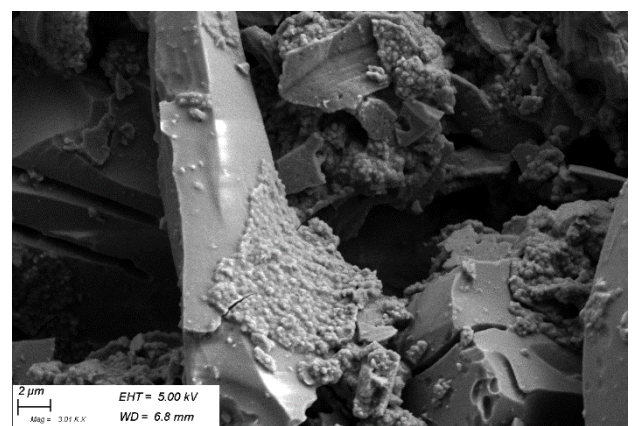
Wavenumber (cm ⁻¹)	Bond types	References
~ 1000	Si – O – Si	[61,73,74]
~ 940	Si – OH	[73,75–77]

6.6.6. Scanning Electron Microscopy (SEM)

The SEM observation was conducted to investigate the microstructure of the matrix and identify the state of the siliceous gel after 28 days of age. This aims to validate the rheological and chemical results presented previously.



(1)



(2)

Figure 6.16 : SEM images of alkali-activated glass powder at 2 mol/L of NaOH after 28 days of age.

The SEM images summarized in **Figure 6.16** showed that the most particles, probably the coarser ones, of the glass powder remained at their initial state, while only limited quantities of

siliceous gel appear on their surfaces (**Figure 6.16 -2-**). The “intact” shape of the glass powder particles could explain the delay in the formation of the siliceous gel at the early stage, which is consistent with the rheological measurements reflecting the low storage modulus. Indeed, the relatively low concentration of silicon in the pore solution delays the precipitation kinetics of siliceous gel. The dissolution kinetics determined the precipitation initiation, which controls the setting of suspension and rigidification of the matrix. However, the glass powder particles showed low dissolution kinetics and relegation process of silicon in the pore solution, which reflected by the unchanged initial shape of glass particles. The low evolution of the silicon concentration in pore solution, hence the formation of siliceous gel, is consistent with the observed setting time values. This could also explain the low amounts of the precipitated gel on the glass powder particles. In this case, the elastic properties can mainly due to the physical process, including the packing of the particles.

6.6.7. Discussions

The rheological measurements revealed a low rigid network at the early stage of the alkali-activated glass powder mixtures compared to cement paste and fly ash-based geopolymer mixtures (**Tableau 6-10**). Also, the spectroscopy investigations highlighted the delay in the development of the rigid network in the case of alkali-activated glass powder mixtures. This is mainly related to the dissolution kinetics to provide silicon into the solution. The FTIR spectra revealed that the Si – OH bonds absorbance was dominant after 5 hours of age, hence reflecting the dominance of the dissolution process.

For a better understanding of the main chemical phenomena taking place at an early age, let us recall the basic chemical process of the dissolution and the polymerization of pure silica. In pure water, the dissolution of SiO₂ led to the formation of orthosilicic acid following this chemical equilibrium (**Eq.6.6**):

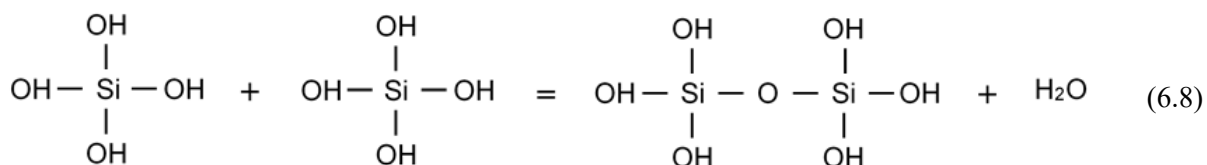


The equilibrium constant of this reaction (K_d) is equal to the chemical activity of dissolved hydrous silica in equilibrium with solid SiO₂, as follow (**Eq.6.7**):

$$K_d = [\text{Si}(\text{OH})_4 \text{ (aq)}] \quad (6.7)$$

The reported $\log K_d$ values at a temperature of 25°C were between -3 and -2.5 for the amorphous silica, and around -4 for the quartz [26]. These values indicate the low concentration of the formed orthosilicic acid. However, this equilibrium is strongly influenced by the temperature and pH of the solution [26,78]. Increasing the pH and temperature enhances the dissolution kinetics of SiO₂. The dissolution kinetics of SiO₂ in a basic medium is, therefore, strongly accelerated compared to the neutral medium (pH = 7).

In theory, the polymerization of the siliceous gel occurs when the solution reached its supersaturation in silica [79]. Moreover, the polymerization rate increases with the concentration of orthosilicic acid [80]. The polymerization takes place following this chemical equilibrium [26] (**Eq. 6.8**):



However, the polymerization process has high activation energy and needs a high temperature to ensure the de-hydroxylation of orthosilicic acid [25]. Indeed, the replacement of several Si – OH bonds by the strong Si – O – Si bonds occurs at relatively high temperatures between (200 and 250 °C [25]. Moreover, the $\text{Log}K_p$ corresponding to the polymerization was reported to be lower than the $\text{Log}K_d$ at 25°C [26]. In the same context, the de-hydroxylation process requires a very long time at ambient temperature than that at high temperatures [81]. The low polymerization process may be due to the strong stability of the Si – O – Si bonds. In general, the polymerization kinetics reaches its maximum at a pH value of 9, then decreases at higher values [82]. Indeed, a strong base could cause the peptization of the formed “polymer” chains, which results in the reformation of Si – OH bonds by hydration and formation of dissolved silica species [83]. This chemical process continues at a slow polymerization rate at room temperature.

The alkali-activation of glass powder follows such a slow trend of the pure silica dissolution and polymerization process. Indeed, the high setting time obtained for different NaOH concentrations is mainly due to the low polymerization rate at ambient temperature. The increased concentrations of silicon in the pore solution (**Figure 6.14**) and Si – OH monomers (**Figure 6.15**) confirm the higher dissolution in the case of a strong basic medium. At the early stage of the activation process, the rheological properties can be exclusively controlled by the

physical properties of the glass powder particles, including the morphological characteristics and interaction forces. Moreover, the low amount of precipitated siliceous gel observed after 28 days (**Figure 6.16**) confirms the hypothesis of a low polymerization rate of the alkali-activated glass powder mixtures. The coarser aspect of the glass powder particles used in this investigation can also explain the lower dissolution process, hence causing an additional delay in the alkali-activation process.

6.7. Binary systems

To enhance the viscoelastic properties of the alkali-activated glass powder, two different binary systems were studied. In the first binary system, the GP was combined with FA in proportions of 50%, by volume. In this case, the fly ash is a source of aluminum (Al), while the glass powder is an additional source of silica. In the second binary system, the GP was combined with GU at a proportion of 50%, by volume. The use of cement can improve the rigidity of the system because of its high hydration kinetics in the presence of NaOH [84].

6.7.1. GP – FA binary system

The NaOH concentrations presented in **Tableau 6-6** was used with the GP – FA suspensions. The modified Bingham rheological parameters of the investigated mixtures are summarized in **Figure 6.17**.

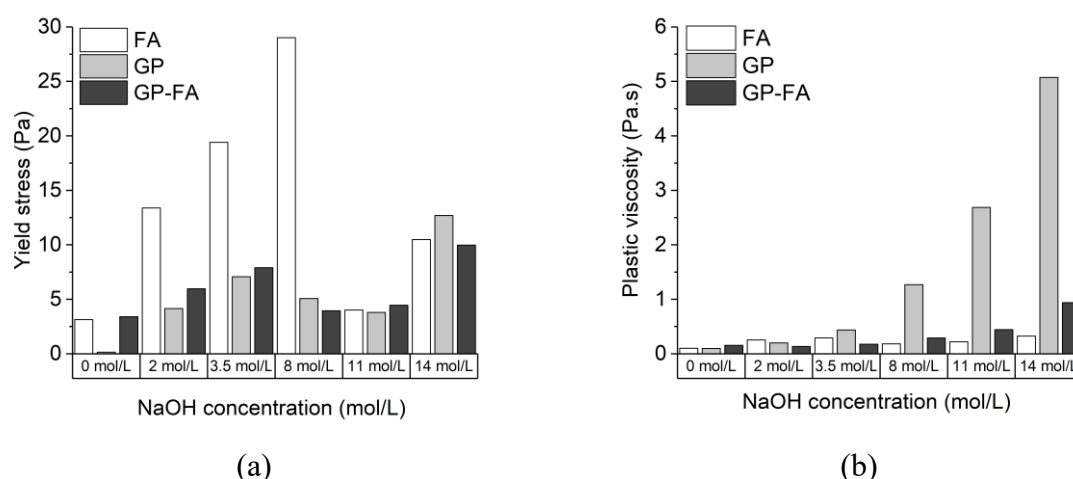


Figure 6.17 : Variation of yield stress (a) and plastic viscosity (b) in terms of NaOH concentration of FA, GP and GP-FA systems.

As can be observed, the FA mixtures showed relatively higher yield stress than GP and FA-GP combination, except for the highest NaOH concentration. The relatively higher yield stress

values observed with the FA matrix are related to the formation of a rigid network between 0 and 8 mol/L [37]. However, the binary system FA-GP resulted in lower yield stress values than those obtained with FA, but slightly higher than those of GP matrices. Overall, the evolution of the yield stress of the GP – FA system followed the same trend of the GP system. However, the GP mixtures showed higher plastic viscosity than FA and FA-GP binary systems. The FA-GP combination system resulted in lower plastic viscosities than the other mixtures, regardless of the NaOH concentration. This can be due to the presence of smooth and spherical particles of FA reduced the inter-particles friction, hence facilitating the flow of particles.

The viscoelastic properties and the build-up kinetics of the GP – FA system were investigated using strain and time sweep measurements. The obtained results are summarized in **Figure 6.18** and **Tableau 6-12**.

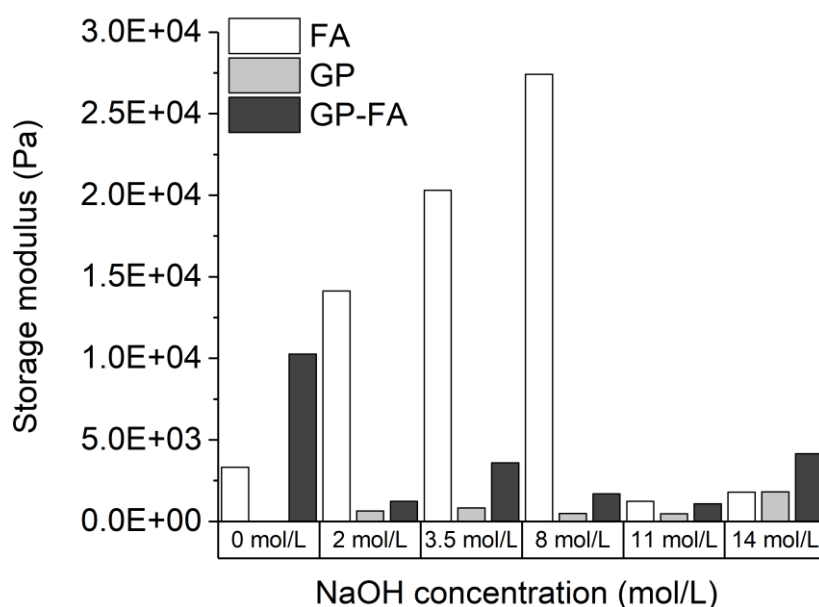


Figure 6.18 : Variation of the storage moduli in terms of NaOH concentration of FA, GP and GP-FA systems.

Tableau 6-12 : Build-up indices of the FA, GP and GP-FA systems.

NaOH concentrations (mol/L)	Build-up Indice $\frac{G_{rig}}{\sqrt{t_{per}}}$ (Pa/min ^{1/2})					
	0.0	2.0	3.5	8.0	11.0	14.0
GP	51	180	76	15	8	57
FA	400	3263	7277	14125	124	46
GP – FA	772	3560	3429	333	72	45

The GP – FA binary system did not show a significant improvement in the storage moduli (**Figure 6.18**). It showed a very low storage modulus for concentration up to 8 mol/L compared to the FA system. This may be due to the absence of a rigid structure at an early age in the presence of GP, although the FA alone showed higher rigidity. Indeed, the build-up kinetics of GP – FA was slightly improved at NaOH concentration up to 8 mol/L compared to the GP system (**Tableau 6-12**). The improvement in the build-up kinetics can be exclusively due to the fly ash geopolymerization process that occurred in this range of concentrations.

Assuming the fact that GP and FA, in the binary system, reacted separately in the presence of NaOH, the desynchronization between the two reaction processes could be the key parameter controlling the obtained results. As mentioned earlier (see section 6.6.2.), the alkali-activation of glass powder is slow and takes days at room temperature. Whereas, the geopolymerization process of fly ash using 2 mol/L of NaOH can take place after only 10 min of age under similar conditions [37]. Thus, the additional silica provided by the dissolution of glass powder did not show a significant effect on the geopolymerization of the GP – FA binary system.

6.7.2. GP – GU binary system

The Bingham modified rheological parameters of alkalis activated GP-GU binary systems using two different NaOH concentrations of 2 and 14 mol/L are summarized in **Figure 6.19**.

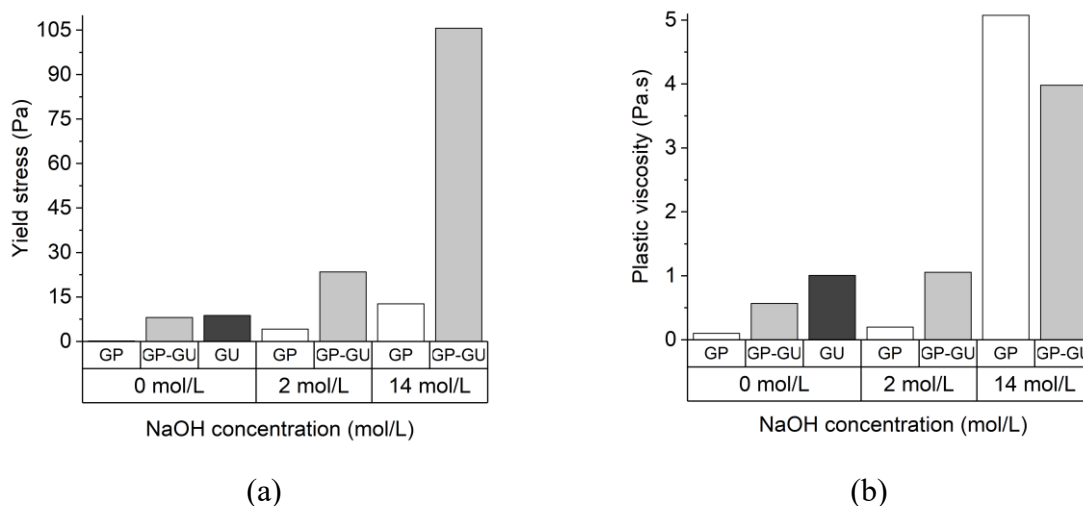


Figure 6.19 : Variation of yield stress (a) and plastic viscosity (b) in terms of NaOH concentration of GP and GP-GU systems.

As can be observed, the combination of GP with GU resulted in higher yield stress values than those obtained with GP. Furthermore, the increase in NaOH concentration increased the yield stress. This increase is due to the accelerated hydration of the cement in the presence of NaOH

[84]. The physical and chemical interactions between the cement particles and glass powder particles can also contribute to the increase in yield stress. Besides, the activation of the GP-GU system at 2 mol/L of NaOH resulted in comparable viscosity than the GU paste. However, the use of a higher concentration increased the plastic viscosity of both GP and GP-GU systems. The GP suspension showed relatively higher viscosity of GP – GU system in the case of 14 mol/L of NaOH.

The evolution of storage modulus within the LVED with NaOH concentration is presented in **Figure 6.20**, while the build-up indices are summarized in **Tableau 6-13**.

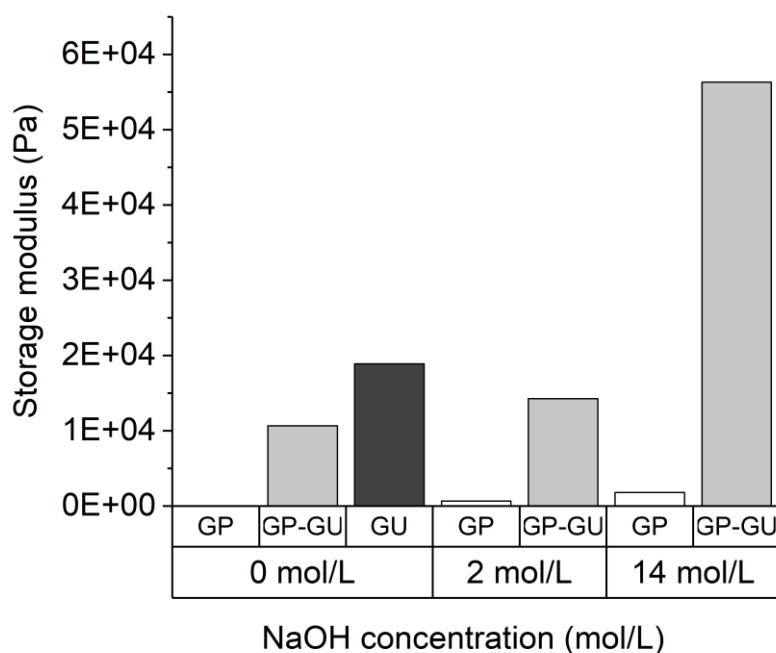


Figure 6.20 : Variation of the storage moduli in terms of NaOH concentration of GP and GP-GU systems.

Tableau 6-13 : Build-up indices of GP and GP – GU systems.

NaOH concentrations (mol/L)	Build-up Indice $\frac{G_{rig}}{\sqrt{t_{per}}}$ (Pa/min ^{1/2})		
	0.0	2.0	14.0
GP	51	180	57
GU	746	---	---
GP – GU	426	2836	1166

The GP – GU binary system exhibited higher storage moduli mol/L than those obtained with GP alone, regardless of the NaOH concentration (**Figure 6.20**). The highest storage modulus was obtained at the highest NaOH concentration of 14 mol/L. Moreover, better build-up kinetic

was also observed in the case of the GP-GU binary system (**Tableau 6-13**). The enhancement in the rigidity and build-up properties at the early age of the GP – GU binary system could be exclusively linked to the contribution of cement hydration, especially in the presence of NaOH. The combination of GP with GU can be a useful alternative to use the GP. The use of GP provided a silica source that could enhance to formation of the C-N-A-S-H gel. The viscoelastic properties at an early stage are controlled by the cement hydration in high alkaline medium, while the alkali-activation of glass powder contributes to the rigidification of the matrix in long term.

6.7.3. Compressive strength development

The compressive strength development of the investigated mixtures was evaluated. The compressive strength of the FA system and GU system was previously reported [85] and are presented for comparison purposes.

Tableau 6-14 : The compressive strength of the investigated mixtures.

		GU [85]	GP	FA [85]	GP – FA	GP – GU
NaOH concentration (mol/L)		0.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Age (days)	3	43.2 (0.44)	0 (0)	3.1 (0.09)	1.4 0.05	7.6 (0.08)
	7	53.4 (0.50)	0.5 (0.03)	5.8 (0.03)	2.6 (0.09)	10.9 (0.19)
	28	66.6 (1.70)	2.9 (0.13)	8.2 (0.09)	4.0 (0.04)	15.6 (0.98)

(): standard deviation obtained on three different specimens

Regardless of age, the GU system had the highest compressive strength, while the GP system developed the lowest values. On the other hand, the GP – FA system developed lower compressive strength than the FA system, but higher than the GP system. The incorporation of fly ash in combination with glass powder did not significantly improve the compressive strength. This confirms, once again, the lower rigidity (viscoelastic properties) observed with the GP – FA system. However, the combination of GP with GU increased the compressive strength, hence confirming the positive effect of cement hydration on the rigidification of the resulted matrix.

6.8. Conclusions

In this study, the rheological and viscoelastic properties of alkali-activated glass powder using different NaOH concentrations was evaluated using rotational and oscillatory rheometric measurements. In addition, the glass powder was used in binary systems including GU cement and fly ash to assess its activation potential. Mass spectrometry, FTIR, and scanning electron microscopy (SEM) were used to investigate the early stage of the alkali-activation process. Based on the results presented in this paper, the following conclusions can be pointed out:

- The alkali-activated glass powder exhibited setting times higher than 3 days, regardless of the NaOH concentration (between 0 - 14 mol/L)
- The increase of the NaOH concentration increased the plastic viscosity, which can be exclusively linked to the variation of viscosity of NaOH concentration, regardless of the dissolution kinetics.
- The increase of the NaOH concentration did not enhance the viscoelastic properties and the structuration kinetics of suspensions. Thus, the rheological properties of alkali-activated glass powder are mainly influenced by the physical properties of the particles.
- The glass powder showed very low polymerization kinetics at ambient temperature. For NaOH concentration of 2 mol/L, the FTIR measurements showed the dominant presence of Si – OH bonds in the system, while the SEM images revealed small amounts of precipitated gel on the glass powder particles after 28 days of age.
- The use of a binary system of Glass powder–Fly ash did not improve the geopolymerization process of glass powder, because of the desynchronization of their chemical processes at the early stage.
- The use of GU cement enhanced the rheological and mechanical properties of the GP – GU binary system due to its high hydration kinetics in a high alkaline medium.

Thus, the use of the glass powder seems to be inefficient to enhance the performances of the binary systems. Further studies could be carried out to improve the use of the glass powder. Using lower d_{50} and higher activation temperature could be the answer to the lack of effect of the glass powder.

References

- [1] M. Criado, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, and P. F. G. Banfill, “Alkali activated fly ash: Effect of admixtures on paste rheology,” *Rheol. Acta*, vol. 48, pp. 447–455, 2009. <https://doi.org/10.1007/s00397-008-0345-5>
- [2] E. Gartner, “Industrially interesting approaches to ‘low-CO₂’ cements,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, no. 9, pp. 1489–1498, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.01.021>
- [3] J. Skibsted and R. Snellings, “Reactivity of supplementary cementitious materials (SCMs) in cement blends,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 124, 2019, 105799. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105799>
- [4] P. Duan, Z. Shui, W. Chen, and C. Shen, “Effects of metakaolin, silica fume and slag on pore structure, interfacial transition zone and compressive strength of concrete,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 44, pp. 1–6, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.02.075>
- [5] M. Mejdi, W. Wilson, M. Saillio, T. Chaussadent, L. Divet, and A. Tagnit-Hamou, “Quantifying glass powder reaction in blended-cement pastes with the Rietveld-PONKCS method,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 130, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.105999>
- [6] A. M. Ramezani-pour and R. D. Hooton, “A study on hydration, compressive strength, and porosity of Portland-limestone cement mixes containing SCMs,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 51, pp. 1–13, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.03.006>
- [7] D. Jiang *et al.*, “Utilization of limestone powder and fly ash in blended cement: Rheology, strength and hydration characteristics,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 232, 2020, 117228. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117228>
- [8] K. Vance, A. Kumar, G. Sant, and N. Neithalath, “The rheological properties of ternary binders containing Portland cement, limestone, and metakaolin or fly ash,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 52, pp. 196–207, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.07.007>
- [9] Z. Wu, K. H. Khayat, and C. Shi, “Changes in rheology and mechanical properties of ultra-high performance concrete with silica fume content,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 123, 2019, 105786. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105786>

- [10] V. Nežerka, P. Bílý, V. Hrbek, and J. Fládr, “Impact of silica fume, fly ash, and metakaolin on the thickness and strength of the ITZ in concrete,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 103, pp. 252–262, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.05.012>
- [11] A. Oner, S. Akyuz, and R. Yildiz, “An experimental study on strength development of concrete containing fly ash and optimum usage of fly ash in concrete,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, no. 6, pp. 1165-1171, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.09.031>
- [12] D. K. Ashish and S. K. Verma, “Determination of optimum mixture design method for self-compacting concrete: Validation of method with experimental results,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 217, pp. 664-678, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.05.034>
- [13] A. Oner and S. Akyuz, “An experimental study on optimum usage of GGBS for the compressive strength of concrete,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 29, no. 6, pp. 505-514, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2007.01.001>
- [14] A. Yahia, M. Tanimura, and Y. Shimoyama, “Rheological properties of highly flowable mortar containing limestone filler-effect of powder content and W/C ratio,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, no. 3, pp. 532-539, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.05.008>
- [15] A. Omran and A. Tagnit-Hamou, “Performance of glass-powder concrete in field applications,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 109, pp. 84-95, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.02.006>
- [16] F. Pacheco Torgal, S. Miraldo, J. A. Labrincha, and J. De Brito, “An overview on concrete carbonation in the context of eco-efficient construction: Evaluation, use of SCMs and/or RAC,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 36, pp. 141–150, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.04.066>
- [17] S. A. Miller, V. M. John, S. A. Pacca, and A. Horvath, “Carbon dioxide reduction potential in the global cement industry by 2050,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 114, pp. 115–124, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.08.026>
- [18] J. L. Provis and J. Van Deventer, *Geopolymers: structures, processing, properties and industrial applications*. Woodhead publishing limited, 2009.
- [19] J. Davidovits, “Geopolymers – Inorganic polymeric new materials,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 37, no. 8, pp. 1633–1656, 1991. <https://doi.org/10.1007/BF01912193>

- [20] Davidovits J., “Why Alkali-Activated Materials (AAM) are Not Geopolymers, Technical Paper #25,” *Geopolymer Inst. Libr.*, 2018.
<https://doi.org/10.13140/RG.2.2.34337.25441>
- [21] K. Pimraksa, P. Chindapasirt, A. Rungchet, K. Sagoe-Crentsil, and T. Sato, “Lightweight geopolymer made of highly porous siliceous materials with various $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 528, no. 21, pp. 6616-6623, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.04.044>
- [22] J. Davidovits, “Geopolymer cement: A review,” *Geopolymer Sci. Tech. Geopolymer Inst. Libr.*, pp. 1–11, 2013.
- [23] J. Davidovits, *Geopolymer chemistry and applications*. Institut Géopolymère, 2011.
- [24] J. Eikenberg, “On the problem of silica solubility at high pH,” PSI--74, Villigen (Switzerland), 1990.
- [25] M. F. Nuruddin, A. B. Malkawi, A. Fauzi, B. S. Mohammed, and H. M. Almattarneh, “Evolution of geopolymer binders: a review,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 133, 2016. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/133/1/012052>.
- [26] B. Nematollahi and J. Sanjayan, “Effect of different superplasticizers and activator combinations on workability and strength of fly ash based geopolymer,” *Mater. Des.*, vol. 57, pp. 667–672, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.01.064>
- [27] T. Phoo-ngernkham, A. Maegawa, N. Mishima, S. Hatanaka, and P. Chindapasirt, “Effects of sodium hydroxide and sodium silicate solutions on compressive and shear bond strengths of FA – GBFS geopolymer,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 91, pp. 1–8, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.05.001>
- [28] D. Panias, I. P. Giannopoulou, and T. Perraki, “Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 301, no. 1-3, pp. 246-254, 2007.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.12.064>
- [29] P. He *et al.*, “Effects of Si/Al ratio on the structure and properties of metakaolin based geopolymer,” *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 13, pp. 14416-14422, 2016.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.033>
- [30] A. Kamaloo, Y. Ganjkanlou, S. H. Aboutalebi, and H. Nouranian, “Modeling of

- compressive strength of Metakaolin based geopolymers by the use of artificial neural network,” *Int. J. Eng. Trans. A Basics*, vol. 23, no. 2, pp. 145–152, 2010.
- [31] S. Puligilla and P. Mondal, “Role of slag in microstructural development and hardening of fly ash-slag geopolymer,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 43, pp. 70–80, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.10.004>
- [32] G. Ishwarya, B. Singh, S. Deshwal, and S. K. Bhattacharyya, “Effect of sodium carbonate/sodium silicate activator on the rheology, geopolymerization and strength of fly ash/slag geopolymer pastes,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 97, pp. 226–238, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.12.007>
- [33] X. Guo and X. Pan, “Mechanical properties and mechanisms of fiber reinforced fly ash–steel slag based geopolymer mortar,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 179, pp. 633–641, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.198>
- [34] X. Zhao, C. Liu, L. Wang, L. Zuo, Q. Zhu, and W. Ma, “Physical and mechanical properties and micro characteristics of fly ash-based geopolymers incorporating soda residue,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 98, pp. 125–136, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.02.009>
- [35] Y. Rifaai, A. Yahia, A. Mostafa, S. Aggoun, and E. Kadri, “Rheology of fly ash-based geopolymer : Effect of NaOH concentration,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 223, pp. 583–594, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.028>
- [36] B. Panda, C. Unluer, and M. J. Tan, “Investigation of the rheology and strength of geopolymer mixtures for extrusion-based 3D printing,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 94, pp. 307–314, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.10.002>
- [37] Z. Li, S. Zhang, Y. Zuo, W. Chen, and G. Ye, “Chemical deformation of metakaolin based geopolymer,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 120, pp. 108–118, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.03.017>
- [38] X. Zhao, C. Liu, L. Zuo, L. Wang, Q. Zhu, and M. Wang, “Investigation into the effect of calcium on the existence form of geopolymerized gel product of fly ash based geopolymers,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 103, pp. 279–292, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.11.019>
- [39] D. W. Zhang, D. min Wang, Z. Liu, and F. zhu Xie, “Rheology, agglomerate structure,

- and particle shape of fresh geopolymer pastes with different NaOH activators content,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 187, pp. 674–680, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.205>
- [40] H. Güllü, A. Cevik, K. M. A. Al-Ezzi, and M. E. Gülsan, “On the rheology of using geopolymer for grouting: A comparative study with cement-based grout included fly ash and cold bonded fly ash,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 196, pp. 594-610, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.140>
- [41] K. Vance, A. Dakhane, G. Sant, and N. Neithalath, “Observations on the rheological response of alkali activated fly ash suspensions: the role of activator type and concentration,” *Rheol. Acta*, vol. 53, no. 10–11, pp. 843–855, 2014. <https://doi.org/10.1007/s00397-014-0793-z>
- [42] A. Favier, J. Hot, G. Habert, N. Roussel, and J.-B. d’Espinoise de Lacaille, “Flow properties of MK-based geopolymer pastes. A comparative study with standard Portland cement pastes,” *Soft Matter*, vol. 10, no. 8, pp. 1134-1141, 2014. <https://doi.org/10.1039/C3SM51889B>
- [43] H. Mehdizadeh and E. N. Kani, “Rheology and apparent activation energy of alkali activated phosphorous slag,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 171, pp. 197–204, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.03.130>
- [44] M. Romagnoli, C. Leonelli, E. Kamse, and M. L. Gualtieri, “Rheology of geopolymer by DOE approach,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 36, pp. 251–258, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.04.122>
- [45] ASTM, “C1738 Standard Practice for High-Shear Mixing of Hydraulic Cement Pastes,” West Conshohocken, PA; ASTM International, 2014.
- [46] A. Yahia and K. H. Khayat, “Analytical models for estimating yield stress of high performance pseudo-plastic grout,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 31, no. 5, pp. 731–738, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00476-8](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00476-8)
- [47] T. Mezger, *The rheology handbook: For the users of rotational and oscillatory rheometers*. 2006.
- [48] N. Roussel, G. Ovarlez, S. Garrault, and C. Brumaud, “The origins of thixotropy of fresh cement pastes” *Cem. Concr. Res.*, vol. 42, no. 1, pp. 148–157, 2012.

- <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.09.004>
- [49] Z. Sun, T. Voigt, and S. P. Shah, “Rheometric and ultrasonic investigations of viscoelastic properties of fresh Portland cement pastes,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 36, no. 2, pp. 278–287, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.08.007>
- [50] A. Mostafa and A. Yahia, “Performance evaluation of different rheometric shearing techniques to disperse concentrated cement suspension,” *Appl. Rheol.*, vol. 25, no. 3, pp. 1–9, 2015. <https://doi.org/10.3933/APPLRHEOL-25-34337>
- [51] R. Wolf, “What is ICP-MS ? ... and more importantly, what can it do?,” 2005. [Online]. Available: <https://crystal.usgs.gov/laboratories/icpms/intro.html>.
- [52] X. Feng, M. D. A. Thomas, T. W. Bremner, K. J. Folliard, and B. Fournier, “New observations on the mechanism of lithium nitrate against alkali silica reaction (ASR),” *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, no. 1, pp. 94–101, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.07.017>
- [53] N. Jaggi and D.R. Vij, “Fourier Transform InfraRed spectroscopy,” *Handb. Appl. Solid State Spectrosc.*, pp. 411–450, 2006. https://doi.org/10.1007/0-387-37590-2_9
- [54] J. Bates, “Fourier Transform Infrared Spectroscopy,” *Science*, vol. 191, no. 4222, pp. 31–37, 1976. <http://www.jstor.org/stable/1741844>.
- [55] Z. Zhang, H. Wang, and J. L. Provis, “Quantitative study of the reactivity of fly ash in geopolymerization by FTIR,” *J. Sustain. Cem. Mater.*, vol. 1, no. 4, pp. 154–166, 2012. <https://doi.org/10.1080/21650373.2012.752620>
- [56] W. R. Taylor, “Application of infrared spectroscopy to studies of silicate glass structure : Examples from the melilite glasses and the systems $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ and $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$,” *Proc. Indian Acad. Sci. - Earth Planet. Sci.*, vol. 99, no. 1, pp. 99–117, 1990. <https://doi.org/10.1007/BF02871899>
- [57] A. Palomo and A. Fernandez-Jiminez, “Mid-infrared spectroscopic studies of alkali-activated fly ash structure,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 86, no. 1-3, pp. 207–214, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.05.057>
- [58] C. A. Rees, J. L. Provis, G. C. Lukey, and J. S. J. Van Deventer, “In situ ATR-FTIR study of the early stages of fly ash geopolymer gel formation,” *Langmuir*, vol. 23, no. 17, pp. 9076–9082, 2007. <https://doi.org/10.1021/la701185g>.

- [59] K. Scrivener, R. Snellings, and B. Lothenbach, *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*. CRC Press, 2018
- [60] ASTM, “C305 Standard Practice for Mechanical Mixing of Hydraulic Cement Pastes and Mortars of Plastic Consistency,” West Conshohocken, PA; ASTM International, 2014.
- [61] ASTM, “C109 Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2-in . or [50-mm] Cube Specimens),” West Conshohocken, PA; ASTM International, 2017.
- [62] ASTM, “C191 Standard Test Method for Time of Setting of Hydraulic Cement by Vicat Needle,” West Conshohocken, PA; ASTM International, 2013.
- [63] N. Roussel, A. Lemaître, R. J. Flatt, and P. Coussot, “Steady state flow of cement suspensions: A micromechanical state of the art” *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, no. 1, pp. 77–84, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.08.026>
- [64] I. M. Krieger and T. J. Dougherty, “A mechanism for non-newtonian flow in suspensions of rigid spheres,” *Trans. Soc. Rheol. III*, pp. 137–152, 1959. <https://doi.org/10.1122/1.548848>
- [65] N. Mikanovic and C. Jolicoeur, “Influence of superplasticizers on the rheology and stability of limestone and cement pastes,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 38, no. 7, pp. 907–919, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.01.015>
- [66] A. M. Mostafa and A. Yahia, “New approach to assess build-up of cement-based suspensions,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 85, pp. 174–182, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.03.005>
- [67] A. Poulesquen, F. Frizon, and D. Lambertin, “Rheological behavior of alkali-activated metakaolin during geopolymerization,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 357, no. 21, pp. 3565–3571, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.07.013>
- [68] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J. L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo, and J. S. J. Van Deventer, “Geopolymer technology: The current state of the art,” *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 9, pp. 2917–2933, 2007. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0637-z>
- [69] R. Redden and N. Neithalath, “Microstructure, strength, and moisture stability of alkali activated glass powder-based binders,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 45, pp. 46–56, 2014.

- <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.09.011>.
- [70] Y. Yu, C. Chen, and W. Chen, "Synthesis and characterization of organic – inorganic hybrid thin films from poly (acrylic) and monodispersed colloidal silica," *Polymer (Guildf)*, vol. 44, no. 3, pp. 593–601, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00824-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00824-8)
- [71] J. Brinker and G. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, 2013.
- [72] S. K. Medda, D. Kundu, and G. De, "Inorganic – organic hybrid coatings on polycarbonate . Spectroscopic studies on the simultaneous polymerizations of methacrylate and silica networks," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 318, no. 1–2, pp. 149–156, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(02\)01862-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01862-8)
- [73] Y. Yan, Y. Hoshino, Z. Duan, and S. R. Chaudhuri, "Design and Characterization of Interconnected , Microporous Hybrid Thin Films by a Sol - Gel Process," *Chem. Mater.*, vol. 9, no. 11, pp. 2583–2587, 1997. <https://doi.org/10.1021/cm970503c>
- [74] C. Chan, S. Peng, I. Chu, and S. Ni, "Effects of heat treatment on the properties of poly (methyl methacrylate)/ silica hybrid materials prepared by sol ± gel process," *Polymer*, vol. 42, no. 9, pp. 4189–4196, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00817-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00817-X)
- [75] O. Weres, A. Yee, and L. Trao, "Kinetics of silica polymerization," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 84, no. 2, pp. 379–402, 1981. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(81\)90230-7](https://doi.org/10.1016/0021-9797(81)90230-7)
- [76] R. K. Iler, *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica*. Wiley, 1979.
- [77] H. Baumann, "Polymerisation und Depolymerisation der Kieselsäure unter verschiedenen Bedingungen," *Kolloid-Zeitschrift*, vol. 162, pp. 28–35, 1959. <https://doi.org/10.1007/BF01513071>
- [78] M. W. Colby, A. Osaka, and J. D. Mackenzie, "Effects of temperature on formation of silica gel," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 82, no. 1-3, pp. 37–41, 1986. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(86\)90108-0](https://doi.org/10.1016/0022-3093(86)90108-0)
- [79] A. Marsh III, G. Klein, and T. Vermeulen, "Polymerization kinetics and equilibria of silicic acid in aqueous systems," California Univ., Davis (USA). Dept. of Engineering 1975. <https://doi.org/10.2172/5073621>

- [80] L. Gmelin, *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*. Verlag Chemie, 1959.
- [81] M. C. Garci Juenger and H. M. Jennings, “Effects of high alkalinity on cement pastes,” *ACI Mater. J.*, vol. 98, no. 3, pp. 251–255, 2001.
- [82] Y. Rifaai, A. Yahia, A. Mostafa, S. Aggoun, and E. Kadri, “Rheological and Mechanical Properties of Alkali-Activated Hybrid Matrix for Self-consolidating Concrete” In: Mechtcherine V., Khayat K., Secrieru E. (eds) *Rheology and Processing of Construction Materials. RILEM Bookseries*, vol 23. Springer, Cham, 2019. https://doi.org/10.1007/978-3-030-22566-7_59

Chapitre 7 : Béton autoplaçant à base de géopolymère

7.1. Introduction

Dans ce dernier chapitre, les suspensions optimisées dans les chapitres précédents sont incorporées dans la matrice d'un béton autoplaçant pour une application structurelle. Les performances à l'état frais et à l'état durci sont évaluées selon les méthodes présentées dans le **Chapitre 3** (section **3.3.2.2.**).

Récemment, plusieurs chercheurs se sont intéressés à l'étude des bétons autoplaçants à base de géopolymères [1–3]. Cependant, le développement de cette classe de béton s'avère difficile en raison de la chimie et des caractéristiques des géopolymères. De plus, la diversité des types de géopolymères complique le compromis entre l'ouvrabilité et les propriétés mécaniques. En général, ceci est essentiellement dû au fait que les adjuvants chimiques utilisés pour améliorer l'ouvrabilité sont instables dans un milieu alcalin. De plus, la prédiction de leur impact est fortement influencée par les types de précurseurs et les concentrations d'activateurs [4,5]. De ce fait, une étude de compatibilité entre les deux types d'adjuvants, les pâtes de géopolymères et les matrices hybrides a été réalisée. Cette étude a permis d'optimiser les paramètres de formulation afin d'obtenir une meilleure ouvrabilité, tout en assurant des propriétés mécaniques adéquates.

D'autre part, une analyse du cycle de vie (ACV) est réalisée pour évaluer l'impact environnemental des bétons étudiés. En effet, cette méthode fournit des informations scientifiquement fondées pour soutenir la prise de décision, de point de vue environnemental, dans plusieurs études [6–8]. Ceci est réalisé grâce à une analyse systématique des ressources consommées et des émissions générées à différentes étapes du cycle de vie d'un produit. Par exemple, des études d'ACV ont révélé que le béton à base de géopolymère réduit l'empreinte carbone de 60% par rapport au BAP conventionnel à base de ciment [9,10]. Ces informations accentuent l'intérêt environnemental porté sur cette classe de béton.

Les ACV réalisées entrent dans la catégorie « entre la fabrication et le départ de l'usine », c'est-à-dire sans tenir en compte des étapes d'utilisation du béton. Deux unités fonctionnelles ont été considérées séparément dans cette étude (en tant qu'analyse de sensibilité), à savoir respectivement 1 m³ de béton et 1 MPa de résistance à la compression.

Afin de mener les modélisations de l'ACV, les données représentatives du Québec ont été utilisées. Elles sont disponibles dans la base de données EcoInvent. Les sources de données d'arrière-plan et de premier plan ainsi que les processus évalués sont répertoriés dans le **Tableau 7-1**. Ces données sont utilisées pour modéliser le cycle de production de chaque composant des bétons.

Il est important de préciser que les cendres volantes et les poudres de verre sont généralement considérées comme des sous-produits. En effet, les cendres volantes sont des sous-produits de la production d'électricité, et la poudre de verre provient du recyclage des bouteilles. Ainsi, aucun impact de ces processus n'a été attribué à ces matériaux.

Cependant, tous les flux de traitement et de transport ont été inclus. Cette évaluation se concentre exclusivement sur l'indicateur du potentiel de réchauffement global (PRG) de chaque mélange. Cet indicateur est calculé à l'aide des facteurs de caractérisation publiés par le Groupe d'experts intergouvernemental sur le changement climatique [11].

De plus, une analyse d'incertitude via la simulation de Monte Carlo a été réalisée pour tenir compte de la variabilité des résultats due à la qualité des données. Cela n'était possible que pour les données fournies par EcoInvent. En effet, cette base de données fournit les écarts-types et les courbes de distribution de probabilité de chaque flux d'entrée et de sortie dans les processus unitaires utilisés. La simulation a été fixée à 5000 itérations et les résultats sont présentés dans un intervalle de confiance à 95%.

Tableau 7-1 : Les sources de données utilisées pour modéliser le cycle de production des différents composants.

		Données de base	Données de premier plan
Matériaux	Ciment GU	Ecoinvent v3.5	
	Cendres volantes	Ecoinvent v3.5	Chen et al. [12]
	Poudre de verre	Deschamps et al. [13]	
	Pastilles d'Hydroxyde de Sodium	Ecoinvent v3.5	
	Gravier	Ecoinvent v3.5	
	Sable	Ecoinvent v3.5	
	Eau	Ecoinvent v3.5	
	Entraîneur d'air	EFCA EPD ^a	
	Superplastifiant	EFCA EPD ^a	
Processus	Transport	Ecoinvent v3.5	
	Cure au four	Ecoinvent v3.5	Caractéristiques techniques du four

^aEuropean Federation for Concrete Admixtures (EFCA) Environmental Product Declaration. C'est la base de donnée la plus utilisée pour déterminer l'impact environnemental des adjuvants [8].

Ainsi, dans ce chapitre, quatre types de béton ont été évalués en termes de rhéologie, de propriétés mécaniques et de durabilité. L'objectif est d'évaluer l'effet des remplacements partiel (matrices hybrides) et total du ciment sur les propriétés rhéologiques et mécaniques du BAP. Ces propriétés ont été étudiées et comparées à celles du BAP conventionnel à base de matériaux cimentaires. De plus, l'ACV a été menée pour évaluer l'impact environnemental de cette classe de béton, qu'il soit défavorable ou bénéfique, qui pourrait résulter de son utilisation et de son application dans l'industrie du béton.

7.2. Paramètres de formulation

Selon les spécifications de l'ASTM D6910 [14], le temps d'écoulement d'une pâte dans le cône de Marsh est déterminé. Il s'agit du temps nécessaire pour l'écoulement d'un litre de pâte à travers le cône ayant une ouverture de 4,75 mm. Les des résultats obtenus sont présentés dans le **Tableau 7-2**.

Ainsi, l'adjuvant 1 est choisi pour la suite de cette étude. Il s'agit du superplastifiant à base du polymère polycarboxylate. Par ailleurs, la composition et les proportions des différents bétons sont présentées dans les **Tableau 7-3** et **Tableau 7-4**.

Tableau 7-2 : Effet des différents adjuvants sur l'ouvrabilité des suspensions étudiées.

	Concentration de NaOH (mol/L)	Fraction volumique des particules solides	Adjuvant 1	Adjuvant 2	Adjuvant 3
50% Ciment – 50% Cendres volantes	2	0,442	Aucun effet	Aucun effet	Aucun effet
	2	0,476	Aucun effet	Aucun effet	Aucun effet
	1	0,476	Améliore l'ouvrabilité	Aucun effet	Aucun effet
50% Ciment – 50% Poudre de verre	2	0,442	Aucun effet	Aucun effet	Aucun effet
	2	0,476	Aucun effet	Aucun effet	Aucun effet
	1	0,476	Améliore l'ouvrabilité	Aucun effet	Aucun effet
100% Cendres volantes	7	0,442	Petite amélioration d'ouvrabilité	Petite amélioration d'ouvrabilité	Aucun effet

Tableau 7-3 : Compositions des bétons autoplaçants étudiés.

Code du béton		100GU	100FA	50GU-50FA	50GU-50GP
Pâte	Fraction volumique des particules solides	0,442	0,442	0,476	0,476
	Volume du ciment GU (%)	100,0	0,0	50,0	50,0
	Volume des cendres volantes (%)	0,0	100,0	50,0	0,0
	Volume de la poudre de verre (%)	0,0	0,0	0,0	50,0
	Concentration du NaOH (mol/L)	0,0	7,0	1,0	1,0
Volume de la pâte / Volume total (%)		35,0	35,0	35,0	35,0
Taille maximale des granulats (mm)		14,0	14,0	14,0	14,0
Sable / Volume total des granulats (%)		51,7	51,7	51,7	51,7
CA1 / Volume total des granulats (%)		33,8	33,8	33,8	33,8
CA2 / Volume total des granulats (%)		14,5	14,5	14,5	14,5

CA1 = Gravier (1.25 mm – 10 mm)

CA2 = Gravier (1.25 mm – 14 mm)

Tableau 7-4 : Proportions des bétons autoplaçants étudiés.

Code		100GU	100FA	50GU-50FA	50GU-50GP
Phase liquide	Eau (kg/m³)	194	175	184	184
	Pastilles du NaOH (kg/m³)	0,0	52,7	7,3	7,3
Liant	Ciment (kg/m³)	488	--	275	275
	Cendres volantes (kg/m³)	0	382	220,5	0
	Poudre de verre (kg/m³)	0	0	0	220
CA1 (1,25 mm – 10 mm) (kg/m³)		540	540	540	540
CA2 (1,25 mm - 14 mm) (kg/m³)		233	233	233	233
Sable (kg/m³)		806	806	806	806
Superplastifiant (L/m³)		1,52	1,00	4,00	8,10
Agent entraîneur d'air (L/m³)		0,12	0,12	0,20	0,10

7.3. Résultats et discussions

7.3.1. Ouvrabilité et propriétés rhéologiques

Les résultats de l'ouvrabilité des BAP étudiés sont présentés dans le **Tableau 7-5**.

Tableau 7-5 : Propriétés à l'état frais des BAP.

Mélange	Teneur en air (%)	Masse volumique (kg/m ³)	Étalement (mm)	J-ring (mm)	T ₅₀ (s)	Indice L-Box (h ₂ /h ₁)	Stabilité statique W _f /W _i (%)
100GU	8	2190	650	560	1:1	0,46	2
100FA	5	2300	515	460	2:3	0,50	2
50GU – 50FA	5	2300	640	590	0:8	0,64	2
50GU – 50GP	6	2260	580	540	3:6	0,71	2

Le mélange 100FA n'a pas atteint l'étalement ciblé de 550 mm, même en augmentant le dosage de superplastifiant. Cela peut être dû à l'instabilité de l'adjuvant dans le milieu très basique, puisque ce mélange était réalisé avec une concentration en NaOH de 7 mol/L. De plus, dans le cas de la matrice hybride 50GU - 50GP, l'utilisation de superplastifiant n'était pas efficace pour surmonter la viscosité élevée et le manque de maniabilité du béton. Cette dernière, peut être limitée par de l'instabilité des superplastifiants dans les milieux basiques, la rugosité des particules de poudre de verre. En ce qui concerne l'entraînement d'air, tous les mélanges des BAP étudiés ont atteint la teneur en air ciblée qui était entre 5 et 8%. De plus, les bétons étudiés présentaient une stabilité statique adéquate et une capacité de remplissage relativement bonne.

Les courbes d'écoulement des BAP étudiés ont été également déterminées en utilisant le rhéomètre à cylindres coaxiaux ConTec (**Figure 7.1**). Les paramètres rhéologiques résumés dans le **Tableau 7-6** (seuil de cisaillement et viscosité plastique) ont été déterminés en utilisant le modèle linéaire de Bingham.

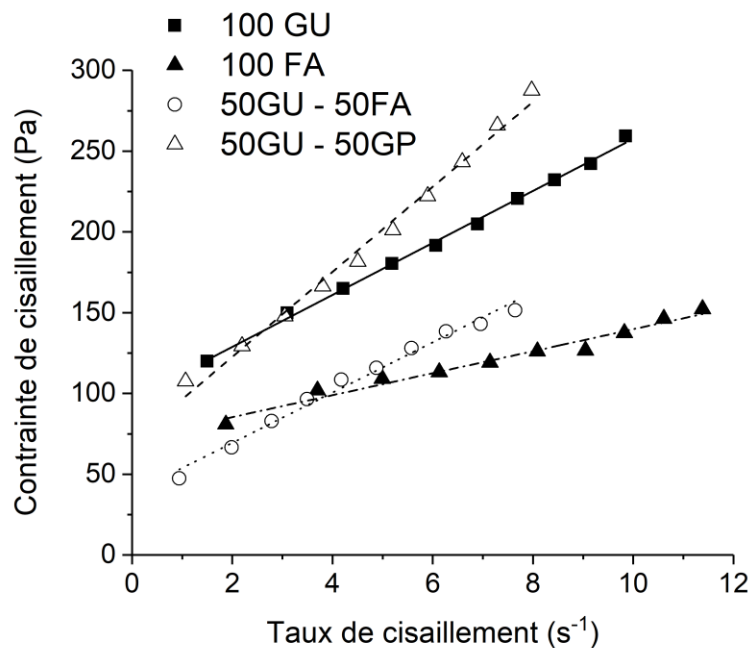


Figure 7.1 : Courbes d'écoulement des BAP étudiés.

Tableau 7-6 : Paramètres de Bingham des BAP étudiés.

Mélange	100 GU	100FA	50GU – 50FA	50GU – 50GP
Seuil de cisaillement (Pa)	97	72	38	70
Viscosité plastique (Pa.s)	16,1	6,8	15,6	26.3

Le BAP hybride 50GU-50GP présentait la viscosité plastique la plus élevée parmi tous les bétons étudiés. Ceci est cohérent avec les valeurs de T_{50} reflétant son écoulement lent dans l'essai d'étalement. D'un autre côté, le 100FA présentait la viscosité plastique la plus faible, tandis que les mélanges 100GU et 50GU - 50FA SCC présentaient des valeurs de viscosité plastique comparables. Cependant, le mélange 100GU présentait une valeur de seuil de cisaillement relativement plus élevée que les autres formulations, ce qui peut limiter sa déformabilité.

En plus des paramètres rhéologiques, l'évolution de la contrainte de cisaillement à un faible taux de cisaillement constant (vitesse de cisaillement $V = 0,006$ tps) a été évaluée pour caractériser la cinétique de structuration des BAP étudiés. L'essai consiste à soumettre l'échantillon à une faible vitesse de rotation constante de 0,006 tps pour déterminer l'évolution

de la contrainte de cisaillement avec le temps (**Figure 7.2**). Le seuil de cisaillement statique correspond à la valeur de contrainte maximale.

Les BAP présentaient un comportement viscoélastique linéaire classique avec un temps viscoélastique t_m égal à μ_0/G_0 , où μ_0 et G_0 sont respectivement la viscosité et le module élastique à $t = 0$. Le cisaillement appliqué était suffisamment faible pour éviter toute rupture de la structure. Ainsi, ce faible cisaillement a permis de maintenir une viscosité et un module élastique constants. En général, l'augmentation de la contrainte, due à l'aspect élastique, et sa réduction, due au caractère thixotrope, se produisent simultanément. Ceci se traduit par une diminution de la contrainte une fois le seuil de cisaillement statique est dépassé. Cela dépend principalement de l'ampleur du régime de cisaillement appliqué pour évaluer le seuil de cisaillement statique.

Comme on peut l'observer sur la **Figure 7.2**, le mélange 100GU a atteint la contrainte de cisaillement maximale dans les plus brefs délais. Par ailleurs, les mélanges 50GU - 50FA et 100FA ont atteint leurs contraintes de cisaillement maximale en un temps similaire. L'augmentation linéaire de la contrainte de cisaillement avec le temps est une indication de l'aspect élastique de la matrice. De plus, tous les bétons étudiés ont atteint un plateau de contraintes de cisaillement maximales. Ces résultats pourraient indiquer une structuration relativement rapide du 100GU par rapport aux autres mélanges. De plus, la valeur maximale de la contrainte de cisaillement (la valeur enregistrée au plateau de chaque mélange) du 100GU est légèrement supérieure à celles des mélanges 100FA et 50GU - 50FA. Ceci indique une rigidité de la formulation 100GU plus élevée à l'état statique. Le comportement de la formulation 50GU - 50GP a montré une valeur maximale de contrainte de cisaillement très élevée, faisant environ 10 fois la valeur maximale du mélange 50GU - 50FA. Cela pourrait être dû à une rigidification élevée de la structure ou à l'augmentation de l'interaction entre les particules du liant en raison de leur rugosité et de leurs formes. La valeur maximale de la contrainte de cisaillement et le temps nécessaire pour l'atteindre sont présentés dans le **Tableau 7-7**.

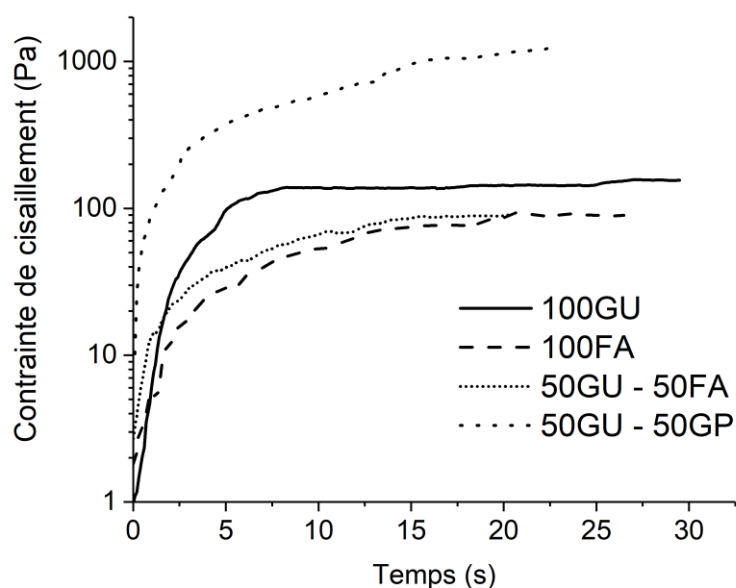


Figure 7.2 : Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction du temps à un faible taux de cisaillement ($V = 0,006$ tps).

Tableau 7-7 : Valeurs maximales de contrainte de cisaillement et du taux de rigidification à faible cisaillement ($V = 0,006$ tps).

Mix	100 GU	100FA	50GU – 50FA	50GU – 50GP
Contraite de cisaillement maximale (Pa)	140	80	85	1100
Temps (s)	8	18	14	20
Pente « taux de rigidification ($\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}$) » à 0,006 tps	19,3	4,6	5,4	56,1

7.3.2. Résistance à la compression

Les valeurs des résistances à la compression obtenues pour les échantillons ayant subi une cure humide (humidité relative = 100%) sont présentées sur la **Figure 7.3** et celles des échantillons ayant subi une cure à une température de 45°C sont présentées sur la **Figure 7.4**. Il convient de mentionner que les échantillons 100FA ont subi une cure à 45°C seulement. Cette valeur de température a été choisie en se basant sur les résultats obtenus dans le **Chapitre 4**, et pouvant assurer une meilleure géopolymérisation [15]. Comme les mélanges étudiés contiennent le

même squelette granulaire, la différence entre les résistances à la compression observée dans cette étude serait uniquement liée à l'effet de la formulation de la pâte, c'est-à-dire la phase suspendante.

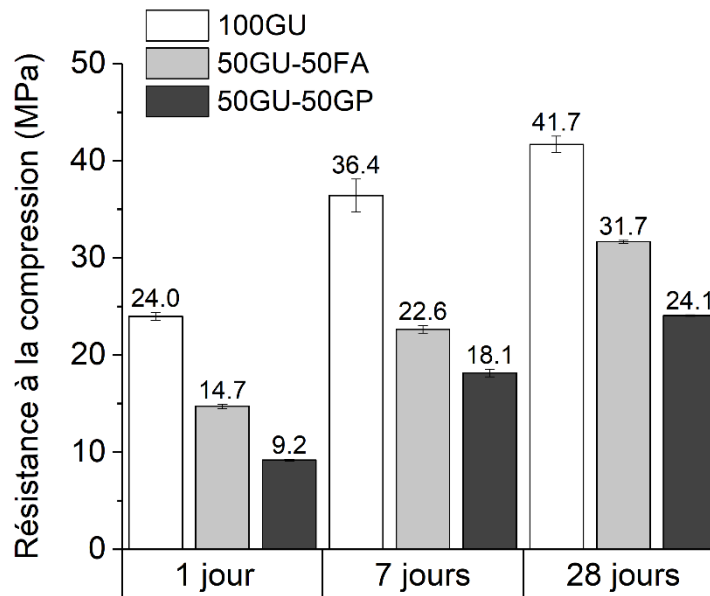


Figure 7.3 : Valeurs de résistance à la compression des BAP étudiés soumis à une cure humide.

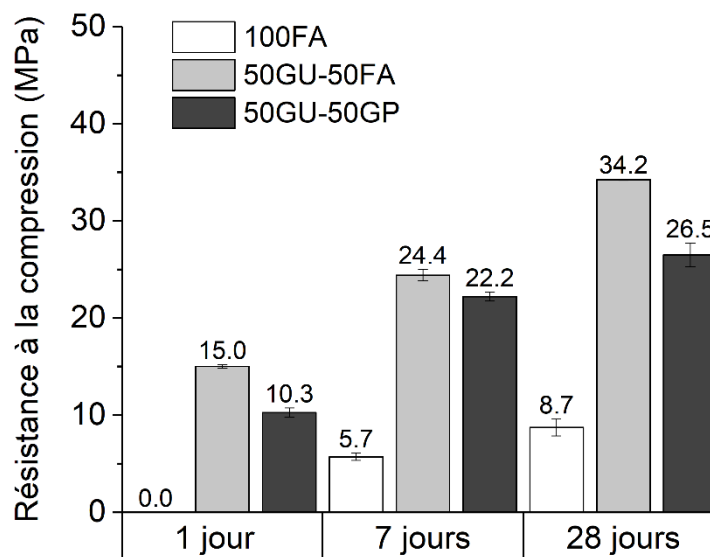


Figure 7.4 : Valeurs de résistance à la compression des BAP étudiés soumis à une cure à 45°C.

Dans le cas de la cure humide (**Figure 7.3**), le BAP 100GU a présenté les valeurs de résistance à la compression les plus élevées, quel que soit l'âge du béton. Cependant, le BAP hybride

50GU - 50GP a développé les valeurs les plus faibles. La matrice hybride 50GU - 50FA a montré des valeurs de résistance à la compression relativement bonnes par rapport au mélange 100GU. En effet, la matrice hybride 50GU - 50FA a atteint une résistance à la compression de 15 MPa après un jour de mûrissement, ce qui peut permettre un démoulage rapide pour des applications spéciales, notamment la préfabrication. De plus, la résistance à la compression à 28 jours de la matrice 50GU – 50FA était de 32 MPa. Cette valeur répond aux exigences d'un béton structural selon ACI 318-19 [16]. Ainsi, la matrice hybride (50GU - 50FA) présente une alternative intéressante pour une utilisation plus large dans le domaine de la construction.

La cure thermique à 45 °C a été adoptée pour évaluer une éventuelle amélioration du développement de la résistance à la compression dans le cas des matrices hybrides 50GU - 50FA et 50GU - 50GP. Il convient de mentionner que des mélanges de mortiers similaires ont été étudiés et durcis à température ambiante (**Chapitres 5 et 6**) [17]. Cette cure n'a montré aucune amélioration significative de la résistance à la compression par rapport à la cure humide. On peut ainsi conclure que la cure thermique n'a pas contribué à l'amélioration de la résistance des BAP à base de géopolymère étudiés.

7.3.3. Explications et discussions

Les propriétés à l'état frais et à l'état durci dépendent des processus chimiques relatifs à chaque précurseur. Pour expliquer les résultats obtenus et les différences en termes de valeurs de résistance, on suppose que les différents précurseurs réagissent séparément dans les matrices hybrides. Ceci suppose que le ciment, la poudre de verre et les cendres volantes ont réagi séparément en présence de NaOH.

En ce qui concerne l'ouvrabilité et les propriétés rhéologiques, la matrice hybride 50GU - 50FA a montré une maniabilité relativement meilleure que 50GU - 50GP. Cela peut être dû à la morphologie des particules des cendres volantes. En effet, contrairement à la forme sphérique des particules des cendres volantes, celles de la poudre de verre sont plutôt rugueuses. Ceci induit une résistance au cisaillement plus élevée et une ouvrabilité plus faible de la matrice hybride 50GU - 50GP par rapport à 50GU - 50FA. Théoriquement, la cinétique de dissolution de la poudre de verre s'accélère en augmentant la température et le pH de la solution [18,19]. Toutefois, la concentration relativement faible de NaOH utilisée dans ce cas a conduit à une dissolution plus faible de la poudre de verre. Ceci conduit ainsi à une faible maniabilité de la matrice à cause de la morphologie des particules de poudre de verre. Contrairement à la poudre

de verre, le processus de géopolymérisation des cendres volantes reste rapide même à faible concentration de NaOH. Comme présenté dans le **Chapitre 5** et publié auparavant [15], 10 minutes suffisent pour déclencher la géopolymérisation des cendres volantes en présence de 2 mol/L de NaOH. Cela peut donc réduire les interactions inter-particulaires et améliorer la maniabilité de la matrice 50GU-50FA.

D'un autre côté, puisque les deux matrices hybrides contiennent la même teneur en ciment, la différence en termes de performances mécaniques serait liée aux contributions de la poudre de verre et des cendres volantes. Les cinétiques chimiques des précurseurs utilisés peuvent également expliquer les différences observées en termes de résistance à la compression. Concernant l'activation alcaline de la poudre de verre, des études antérieures ont rapporté la formation de gel siliceux en milieu fortement alcalin [20]. Cela nécessite une température élevée entre 200 et 250 °C [21]. En absence d'un gradient thermique, la formation de ce gel prendrait beaucoup plus de temps à température ambiante [22].

La microstructure de la poudre de verre activée à faible concentration de NaOH après 28 jours (**Figure 7.5.a**) a révélé une faible quantité de gel siliceux précipité, reflétant une faible réactivité de la poudre de verre. Cela pourrait donc confirmer la faible résistance à la compression de la matrice 50GU - 50GP. Dans ce cas, la poudre de verre pourrait agir principalement comme un filler à cet âge, limitant ainsi sa contribution au développement de la résistance.

D'autre part, les images de la microstructure d'un géopolymère à base de cendres volantes à faible concentration de NaOH à 28 jours ont montré une quantité relativement élevée de géopolymère formé. On remarque ainsi que les particules de cendres volantes sont presque couvertes par le géopolymère formé (**Figure 7.5.b**). Cela pourrait refléter une réactivité et une structuration plus élevées de la matrice de cendres volantes. Les ponts entre les particules du ciment et les particules de cendres volantes pourraient être renforcés en raison de la présence éventuelle du gel C-S-H et de géopolymère. Ceci entraîne une résistance à la compression plus élevée que la matrice 50GU - 50GP.

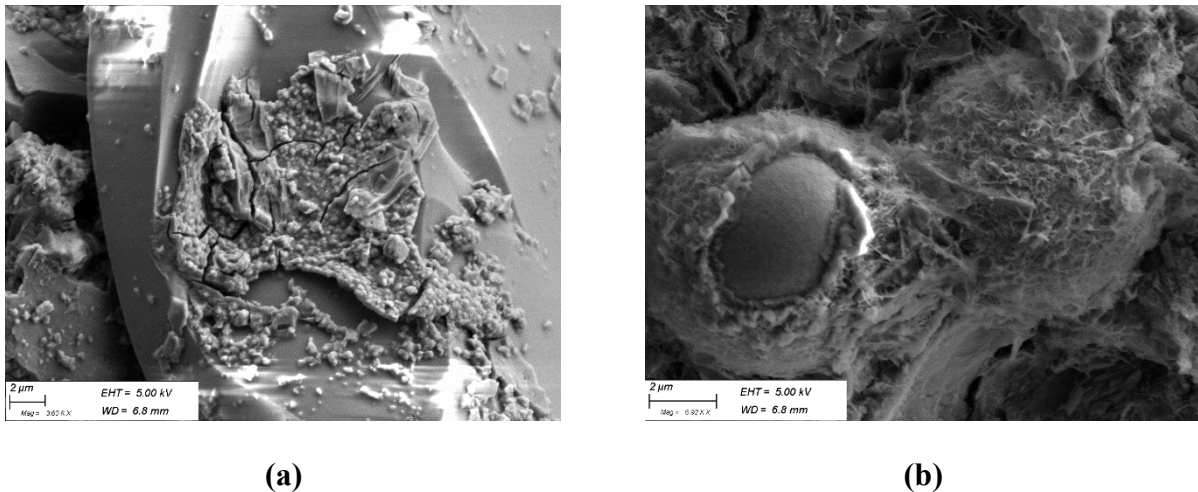


Figure 7.5 : Images MEB de (a) poudre de verre activée et (b) géopolymère à base de cendres volantes à faible concentration de NaOH.

7.3.4. Résistance à la pénétration des ions chlorure

Les indications qualitatives de la perméabilité aux ions chlorure sont basées sur les spécifications de l'ASTM C1202 [23]. Comme on peut le remarquer sur le **Tableau 7-8**, le BAP de référence 100GU a présenté la valeur de perméabilité la plus faible, tandis que le béton 100FA a présenté la perméabilité la plus élevée à 28 jours, dépassant la limite maximale de l'équipement de mesure. Cela peut être dû à sa porosité relativement élevée. Par ailleurs, les matrices hybrides (50GU - 50FA et 50GU - 50GP) ont montré des valeurs de perméabilité aux ions chlorure similaires. Ainsi, ces matrices hybrides constituent des alternatives intéressantes pour contrarier les risques de pénétration des ions chlorure. Les valeurs obtenues pour les matrices hybrides sont inférieures à 1500 Coulombs, rejoignant ainsi les exigences de la classe d'exposition C-1 ou A-1 de la norme canadienne CSA A23.1 [24]. Ces classes d'exposition couvrent les bétons armés exposés aux chlorures tels que les tabliers de ponts, ouvrages maritimes, etc.

Tableau 7-8 : Perméabilité aux ions chlorures des bétons étudiés.

	100GU	50GU-50FA	50GU-50GP	100FA
Type de cure	Température ambiante Humidité relative = 100%			T = 45°C (dans le four)
Charge passée (Coulombs)	799	1260	1273	----
Perméabilité aux ions chlorures (ASTM C1202)	Très faible	Faible	Faible	élevée

7.3.5. Résistance aux cycles de gel – dégel

Les résultats de résistance aux cycles gel-dégel, effectués selon les spécifications de l'ASTM C666 [25], obtenus sont présentés dans le **Tableau 7-10**. Sur la base de ces résultats, les facteurs de durabilité sont calculés et présentés dans le **Tableau 7-9**.

Tableau 7-9 : Les facteurs de durabilité des BAP étudiés.

	100GU	50GU-50FA	50GU-50GP	100FA
Type de cure	Température ambiante Humidité relative = 100%			T = 45°C (dans le four)
Teneur en air à l'état frais (%)	8	5	6	5
Facteur de durabilité (%)	102	101	104	13

Les matrices hybrides 50GU - 50FA et 50GU - 50GP ont présenté une bonne résistance aux cycles de gel-dégel, reflétée par des facteurs de durabilité relativement élevés de respectivement 101% et 104%. De plus, aucune détérioration ou fissuration n'a été observée sur ces échantillons. Cependant, le mélange 100FA a montré une très mauvaise performance vis-à-vis de la durabilité, ce qui a entraîné une défaillance soudaine après seulement 75 cycles de gel-dégel. Cela peut être dû à sa grande porosité.

Les matrices hybrides (50GU - 50FA et 50GU - 50GP) offrent des propriétés mécaniques et des performances de durabilité acceptables selon les normes et les exigences structurelles. Ces

bétons à base de géopolymères constituent une bonne alternative pour remplacer le BAP conventionnel à base de matériaux cimentaires [16, 25].

Tableau 7-10 : Les résultats des mesures de la résistance aux cycles gel-dégel (1/2).

100GU				50GU – 50FA			
Nombre de cycles	Variation de masse (%)	Déformation (µm/m)	Module élastique relatif (%)	Nombre de cycles	Variation de masse (%)	Déformation (µm/m)	Module élastique relatif (%)
0	0,0	0	100	0	0,0	0	100
55	0,0	-29	99	55	0,0	-1	98
102	0,0	-21	98	102	0,0	15	97
131	0,0	-12	98	131	0,0	15	97
177	0,1	-13	99	177	0,0	19	99
206	0,2	7	102	206	0,0	43	100
240	0,2	7	101	240	0,0	47	100
280	0,2	-1	101	280	0,0	59	100
307	0,2	-13	102	307	0,0	57	101

Tableau 7-10 : Les résultats des mesures de la résistance aux cycles gel-dégel (2/2).

50GU – 50GP				100FA			
Nombre de cycles	Variation de masse (%)	Déformation (µm/m)	Module élastique relatif (%)	Nombre de cycles	Variation de masse (%)	Déformation (µm/m)	Module élastique relatif (%)
0	0	0	100	0	0	0	100
29	0,0	-8	99	29	2.1	220	123
75	0,0	21	106	75	---	---	---
104	0,0	33	105	104	---	---	---
138	-0,1	83	104	138	---	---	---
178	-0,1	77	102	178	---	---	---
205	-0,2	63	108	205	---	---	---
241	-0,4	123	104	241	---	---	---
277	-0,5	108	104	277	---	---	---

7.3.6. Analyse du cycle de vie

Les valeurs du PRG (Potentiel de Réchauffement Global) par m^3 de chaque béton sont résumées sur la **Figure 7.6**. Les barres d'erreur montrent la variation des résultats calculés par analyse Monte Carlo. En général, l'augmentation de la teneur en ajouts cimentaires provoque la réduction de l'impact environnemental des bétons. Ceci confirme l'attractivité environnementale de ces ajouts. Ces résultats sont largement publiés dans la littérature [12,13,26]. Les charges de transport ont montré une contribution non négligeable aux charges totales du PRG, tout comme le processus de cure au four, adopté pour le béton 100FA. Les résultats du PRG des mélanges 50GU-50FA et 50GU-50GP ayant subi une cure à 45 °C sont présentés sur la **Figure 7.7**. Comme discuté dans le paragraphe 7.3.2. , la cure au four a conduit à une faible amélioration de la résistance mécanique. De plus, elle a également provoqué une augmentation significative du PRG. Ceci diminue le bénéfice de cette cure dans la suite de cette étude.

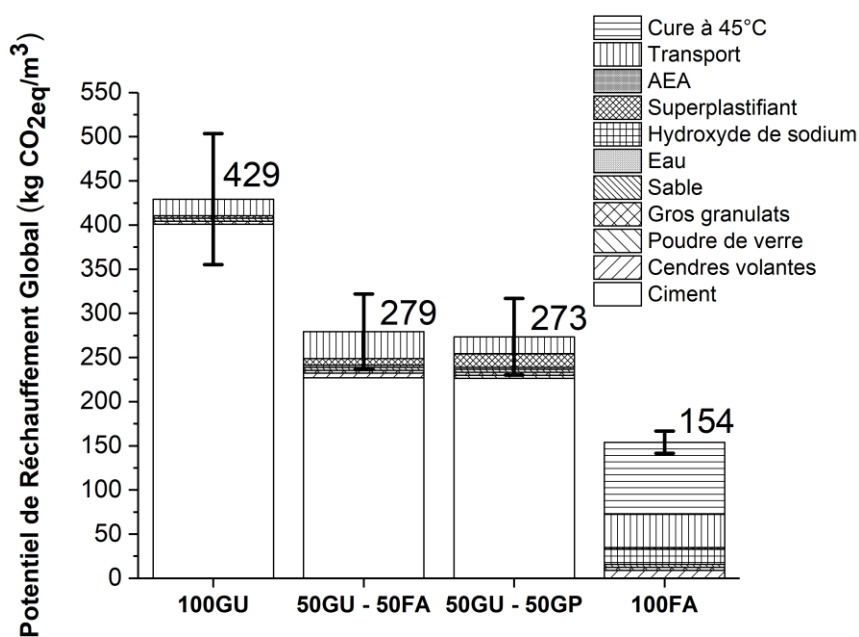


Figure 7.6 : Le PRG par m^3 des différents bétons étudiés (cure humide pour 100GU, 50GU – 50FA et 50GU – 50GP ; cure à 45°C pour 100FA).

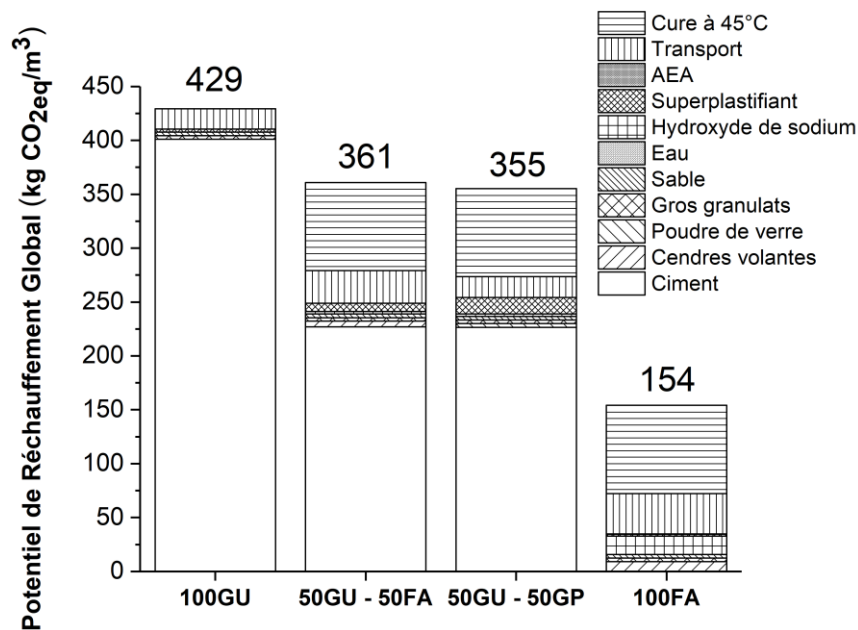


Figure 7.7 : Le PRG par m³ des différents bétons étudiés (cure humide pour 100GU; cure à 45°C pour 100FA, 50GU – 50FA et 50GU – 50GP).

L’incertitude des analyses du PRG (**Figure 7.6**) n’a pas affecté l’intérêt environnemental de l’incorporation des cendres volantes et de la poudre de verre dans la matrice du BAP. En effet, les résultats obtenus montrent une faible différence entre le PRG des matrices hybrides (50GU – 50FA et 50GU – 50GP). Ainsi, il serait déraisonnable de choisir la meilleure option, uniquement en fonction du PRG, entre l’utilisation de 50% de cendres volantes et de 50% de poudre de verre. Une analyse comparative de l’incertitude entre ces deux options est présentée sur la **Figure 7.8**. Cette analyse confirme que le PRG du 50GU – 50FA est supérieur à celui du 50GU – 50GP pour les 5000 itérations effectuées.

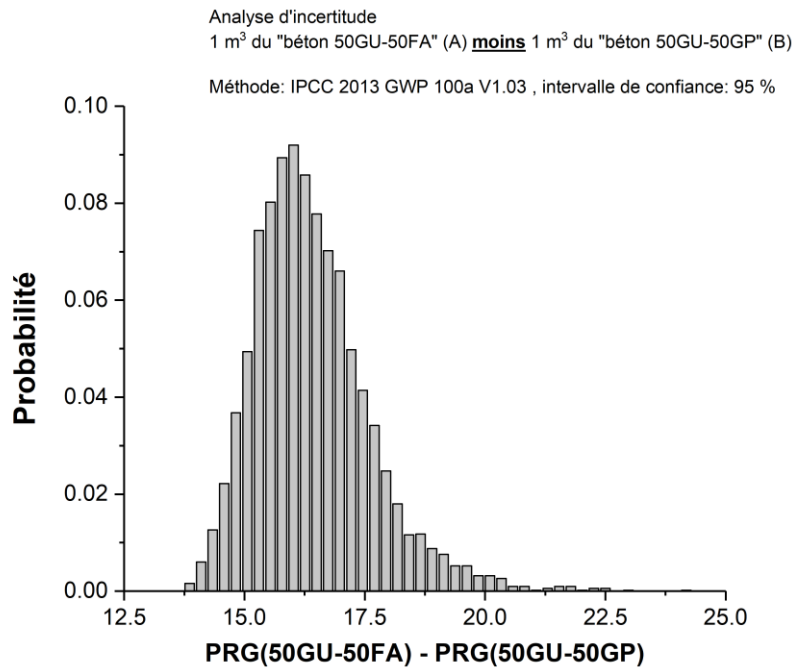


Figure 7.8 : Analyse comparative de l'incertitude entre les PRG des matrices hybrides.

La combinaison des performances mécaniques du béton avec son ACV propose un classement plus cohérent des mélanges. Les résultats du PRG par MPa de résistance à la compression à 28 jours (**Figure 7.9**) montrent que la matrice 50GU – 50FA possède le meilleur potentiel par rapport au béton de référence 100GU. En effet, la réduction de l’empreinte carbone des autres mélanges n'a pas compensé la différence des performances mécaniques à 28 jours par rapport au béton de référence 100GU. En ce qui concerne la matrice 100FA, l’effet de la cure et de transport ont profondément entravé son attractivité.

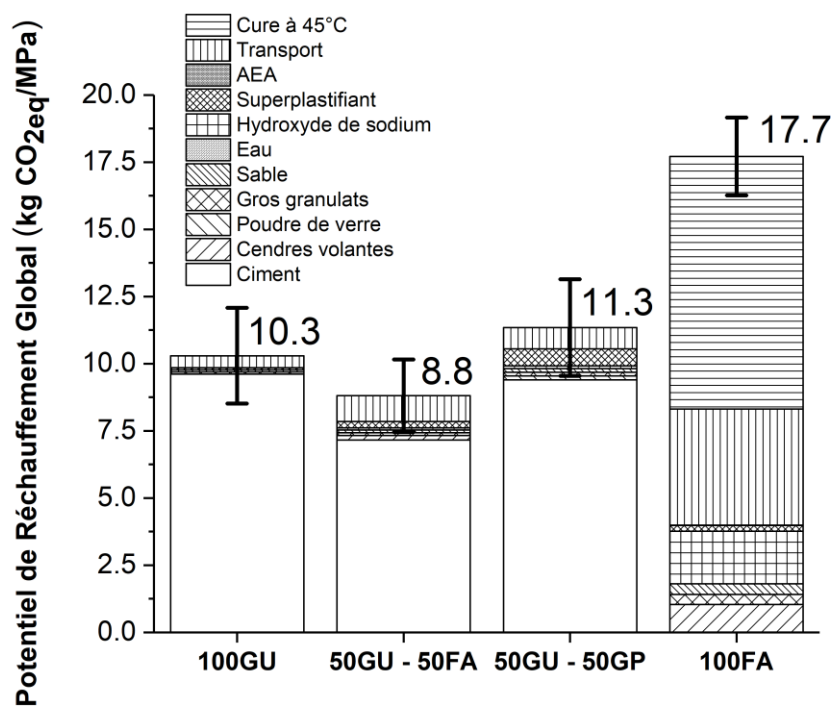


Figure 7.9 : Le PRG par MPa des différents bétons étudiés (cure humide pour 100GU, 50GU – 50FA et 50GU – 50GP ; cure à 45°C pour 100FA).

Pour une meilleure évaluation des performances des bétons étudiés, des corrélations entre les paramètres à l'état frais et à l'état durci ont été établies (**Figure 7.10 – 7.12**). Ces corrélations prennent en considération la rhéologie (étalement et le temps nécessaire pour atteindre un affaissement de 500 mm, T_{50} , en secondes), la résistance à la compression et les indicateurs du PRG, en tenant compte des résultats obtenus à 1, 7 et 28 jours.

Les résultats obtenus indiquent une corrélation claire entre la résistance, l'étalement et le PRG avec la teneur en ciment. Ces paramètres ont augmenté lors du passage d'un mélange contenant 100% de cendres volantes à un mélange de 100% ciment. En ce qui concerne les mesures à 1 et 7 jours, le mélange 50GU - 50GP rivalise étroitement avec le mélange 50GU – 50FA. Cependant la résistance à un âge plus avancé (28 jours) a augmenté la différence entre les deux options. Cette augmentation met en évidence les propriétés souhaitables des cendres volantes sur la résistance à la compression du mélange à des âges ultérieurs.

En termes de rhéologie, le mélange 50GU-50FA a présenté des résultats similaires au mélange de référence 100GU. De plus, la matrice hybride 50GU-50FA a également présenté une résistance à la compression satisfaisante, même à jeune âge, et une réduction significative (environ 35% par m³) des valeurs du PRG.

Cependant, le T_{50} ne suit pas les tendances précédemment présentées. Ceci est dû au fait que ce paramètre demeure indépendant de la valeur finale de l'étalement. Les formulations 50GU-50FA et 100GU présentent un faible T_{50} . Ceci peut être bénéfique, puisqu'il indique un écoulement rapide. De plus, les résultats des essais de stabilité au tamis, présentés dans le paragraphe 7.3.1., montrent une très bonne stabilité et une grande résistance à la ségrégation. Par conséquent, ces résultats positionnent le mélange 50GU-50FA comme l'option optimale entre les différentes alternatives évaluées.

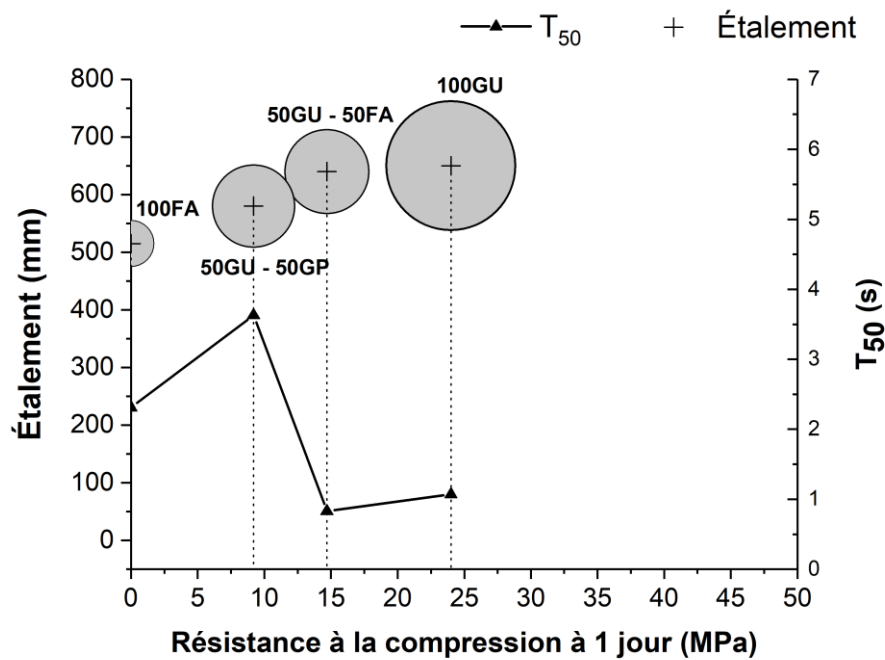


Figure 7.10 : Corrélation de l'étalement, T_{50} , la résistance à la compression à 1 jour et les valeurs de PRG. Les diamètres des cercles représentent la valeur de PRG obtenue par m³ de chaque mélange.

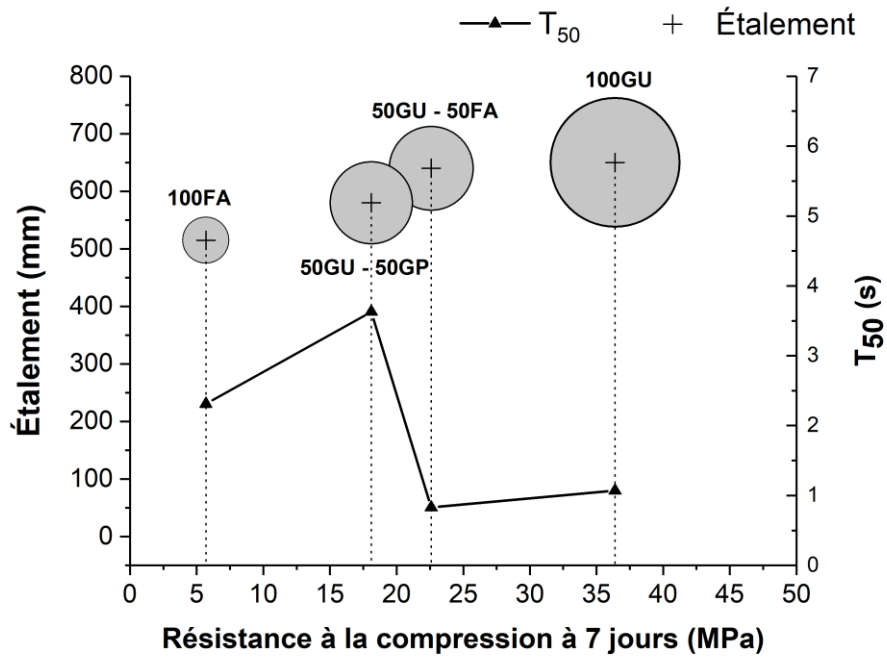


Figure 7.11 : Corrélation de l'étalement, T₅₀, la résistance à la compression à 7 jours et les valeurs de PRG. Les diamètres des cercles représentent la valeur de PRG obtenue par m³ de chaque mélange.

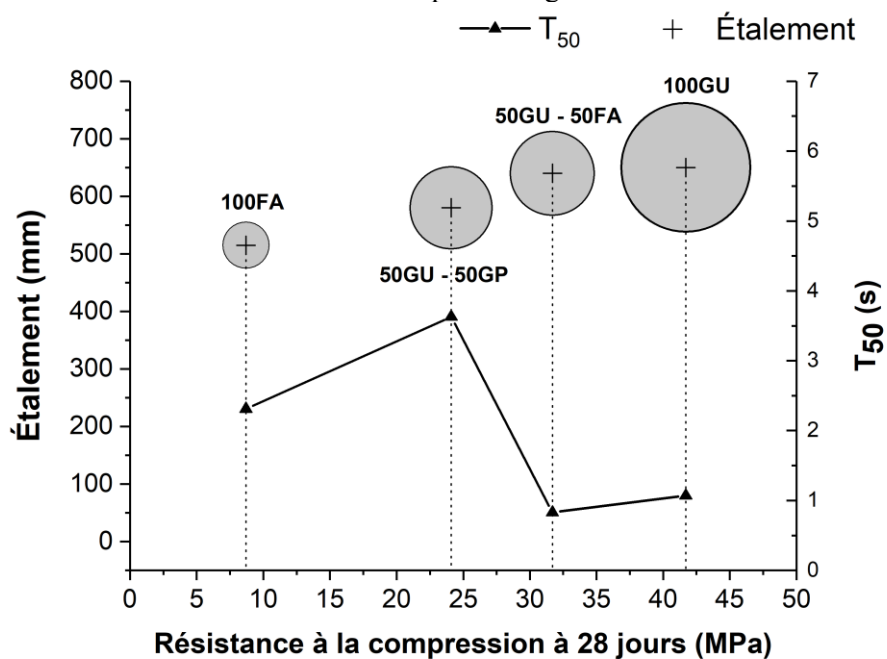


Figure 7.12 : Corrélation de l'étalement, T₅₀, la résistance à la compression à 28 jours et les valeurs de PRG. Les diamètres des cercles représentent la valeur de PRG obtenue par m³ de chaque mélange.

7.4. Conclusions

Dans ce chapitre, les propriétés à l'état frais et à l'état durci d'un béton autoplaçant à base de géopolymère et de 2 matrices hybrides ont été étudiées. Leurs performances et leur utilisation dans le domaine de la construction ont été évaluées. L'ouvrabilité, la capacité de passage et la stabilité statique ont été évaluées en utilisant respectivement l'étalement, les tests L-Box et J-Ring ainsi que la stabilité au tamis. La résistance à la compression, la résistance aux cycles gel-dégel et la résistance à la pénétration des ions chlorure ont été déterminées pour étudier les performances mécaniques et de durabilité des mélanges étudiés. De plus, l'analyse du cycle de vie a été réalisée pour évaluer l'impact environnemental des différentes matrices.

En tenant compte des résultats obtenus, les conclusions suivantes peuvent être soulignées :

- Les mélanges 50GU - 50FA et 50GU - 50GP ont montré de bonnes propriétés à l'état frais et ont répondu aux exigences des BAP. De plus, le mélange 50GU - 50FA possède un faible seuil de cisaillement et une faible viscosité plastique comparé au mélange 100GU tout en maintenant une bonne stabilité statique.
- Les 50GU - 50FA et 50GU - 50GP ont montré de bonnes performances mécaniques et de durabilité et répondent aux exigences du béton structural. Cependant, le mélange 100FA a présenté une résistance à la compression très faible et des performances de durabilité très médiocres par rapport au mélange 100GU. Les propriétés à l'état durci du 100FA sont inférieures aux performances requises du béton structural.
- Bien que le mélange 100FA présente une empreinte carbone considérablement faible, ses faibles performances mécaniques entravent son bénéfice environnemental final, dans lequel l'ACV et les indicateurs de performances ont été considérés ensemble. Le mélange 50GU-50FA était la seule option qui offre des performances techniques similaires au BAP de référence tout en réduisant l'impact environnemental.

Il est à noter que les disponibilités de cendres volantes et des poudres de verre sont limitées car dépendantes de certaines activités industrielles. Les recommandations sur leur large utilisation devraient tenir compte de ces limitations. Néanmoins, d'un point de vue technique et environnemental, les résultats ont montré que le mélange 50GU – 50FA serait une alternative intéressante pour remplacer le BAP conventionnel à base de 100GU.

Références

- [1] Y. J. Patel and N. Shah, “Development of self-compacting geopolymer concrete as a sustainable construction material,” *Sustain. Environ. Res.*, vol. 28, no. 6, pp. 412–421, 2018.
- [2] Y. J. Patel and N. Shah, “Enhancement of the properties of Ground Granulated Blast Furnace Slag based Self Compacting Geopolymer Concrete by incorporating Rice Husk Ash,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 171, pp. 654–662, 2018.
- [3] S. Demie, M. F. Nuruddin, and N. Shafiq, “Effects of micro-structure characteristics of interfacial transition zone on the compressive strength of self-compacting geopolymer concrete,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 41, pp. 91–98, 2013.
- [4] B. Nematollahi and J. Sanjayan, “Effect of different superplasticizers and activator combinations on workability and strength of fly ash based geopolymer,” *Mater. Des.*, vol. 57, pp. 667–672, 2014.
- [5] A. M. Rashad, “A comprehensive overview about the influence of different admixtures and additives on the properties of alkali-activated fly ash,” *Mater. Des.*, vol. 53, pp. 1005–1025, 2014.
- [6] D. J. M. Flower and J. G. Sanjayan, “Green house gas emissions due to concrete manufacture,” *Int. J. Life Cycle Assess.*, vol. 12, pp. 282 – 288, 2007.
- [7] P. Van Den Heede and N. De Belie, “Environmental impact and life cycle assessment (LCA) of traditional and ‘green’ concretes: Literature review and theoretical calculations,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 34, no. 4, pp. 431–442, 2012.
- [8] M. R. M. Saade, A. Passer, and F. Mittermayr, “(Sprayed) concrete production in life cycle assessments: a systematic literature review,” *Int. J. Life Cycle Assess.*, vol. 25, pp. 188–207, 2020.
- [9] D. A. Salas, A. D. Ramirez, N. Ulloa, H. Baykara, and A. J. Boero, “Life cycle assessment of geopolymer concrete,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 190, pp. 170–177, 2018.
- [10] K. H. Yang, J. K. Song, and K. Il Song, “Assessment of CO₂ reduction of alkali-activated concrete,” *J. Clean. Prod.*, vol. 39, pp. 265–272, 2013.
- [11] IPCC, “Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Working Group I

- Contribution to the IPCC Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change,” 2013.
- [12] C. Chen, G. Habert, Y. Bouzidi, A. Jullien, and A. Ventura, “LCA allocation procedure used as an incitative method for waste recycling: An application to mineral additions in concrete,” *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 54, no. 12, pp. 1231–1240, 2010.
- [13] J. Deschamps, B. Simon, A. Tagnit-Hamou, and B. Amor, “Is open-loop recycling the lowest preference in a circular economy? Answering through LCA of glass powder in concrete,” *J. Clean. Prod.*, vol. 185, pp. 14–22, 2018.
- [14] ASTM, “D6910/D6910M – 19 Standard Test Method for Marsh Funnel Viscosity of Construction Slurries,” West Conshohocken, PA; ASTM International, 2019.
- [15] Y. Rifaai, A. Yahia, A. Mostafa, S. Aggoun, and E. Kadri, “Rheology of fly ash-based geopolymer : Effect of NaOH concentration,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 223, pp. 583–594, 2019.
- [16] ACI, “ACI 318-19 Building Code Requirements for Structural Concrete,” 2019.
- [17] Y. Rifaai, A. Yahia, A. Mostafa, S. Aggoun, and E. H. Kadri, “Rheological and Mechanical Properties of Alkali-Activated Hybrid Matrix for Self-consolidating Concrete,” in *RILEM Bookseries*, vol. 23, Dresden: Springer, 2020, pp. 508–516.
- [18] O. Weres, A. Yee, and L. Trao, “Kinetics of silica polymerization,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 84, no. 2, pp. 379–402, 1981.
- [19] J. Eikenberg, “On the problem of silica solubility at high pH,” Villigen (Switzerland), 1990.
- [20] R. Redden and N. Neithalath, “Microstructure, strength, and moisture stability of alkali activated glass powder-based binders,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 45, pp. 46–56, 2014.
- [21] J. Davidovits, *Geopolymer chemistry and applications*. Institut Géopolymère, 2011.
- [22] M. W. Colby, A. Osaka, and J. D. MAckenzie, “Effects of temperature on formation of silica gel,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 82, no. 1–3, pp. 37–41, 1986.
- [23] ASTM, “C1202 – 19 Standard Test Method for Electrical Indication of Concrete’s Ability to Resist Chloride Ion Penetration,” West Conshohocken, PA; ASTM International, 2019.

- [24] CSA Group, “CSA A23.1:19/CSA A23.2:19 Concrete materials and methods of concrete construction/Test methods and standard practices for concrete,” 2019.
- [25] ASTM, “C666/C666M – 15 Standard Test Method for Resistance of Concrete to Rapid Freezing and Thawing,” West Conshohocken, PA; ASTM International, 2015.
- [26] G. Habert, J. B. D’Espinose De Lacaillerie, and N. Roussel, “An environmental evaluation of geopolymer based concrete production: Reviewing current research trends,” *J. Clean. Prod.*, vol. 19, no. 11, pp. 1229–1238, 2011.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale

L'objectif général de ce travail de thèse est d'étudier la faisabilité de l'incorporation des géopolymères dans la matrice d'un béton autoplaçant. Etant donné que les géopolymères réduisent l'empreinte CO₂, leur utilisation dans les bétons autoplaçants serait une alternative intéressante du point de vue environnemental. Cependant, le choix des précurseurs ainsi que les paramètres de formulation influencent les propriétés à l'état frais et à l'état durci des géopolymères. De ce fait, l'optimisation des combinaisons des précurseurs s'est avérée nécessaire pour obtenir les meilleures performances rhéologiques, mécaniques et de durabilité.

Comme les cendres volantes sont des sous-produits industriels, leur empreinte CO₂ demeure très faible. Ceci justifie leur intérêt environnemental comme étant le précurseur principal du géopolymère. De plus, l'utilisation de la poudre de verre pourrait fournir une source de silice pour la matrice de géopolymère. Ce qui éviterait d'utiliser les silicates de sodium, comme activateur principal, connus pour leur impact environnemental élevé et leur prix exorbitant.

Afin d'optimiser les matrices de base pouvant être incorporées dans un BAP, plusieurs procédures expérimentales ont été réalisées. Les rhéométries rotationnelle et oscillatoire ont été utilisées pour évaluer les propriétés rhéologiques et viscoélastiques des différentes suspensions. Le couplage de ces procédés avec d'autres méthodes, notamment la spectroscopie de masse, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et la microscopie électronique à balayage, a permis d'identifier les suspensions ayant les propriétés optimales à l'état frais. Ce couplage nous a permis également de comprendre et expliquer les différents phénomènes régissant l'état frais des géopolymères et des matrices hybrides étudiées.

Les suspensions de géopolymère et de matrices hybrides optimisées dans cette étude ont été incorporées dans la matrice d'un béton autoplaçant. L'évaluation des propriétés rhéologiques, des propriétés mécaniques et de durabilité, ainsi que l'analyse du cycle de vie a permis de mettre en évidence les avantages structurels et environnementaux de cette nouvelle classe de BAP.

➤ **Géopolymère à base de cendre volantes**

- Les géopolymères à base de cendres volantes ont présenté des valeurs de temps de prise raisonnables en utilisant des concentrations de NaOH inférieures à 8 mol/L. Cependant,

l'utilisation de concentrations plus élevées a retardé la prise. Un temps de prise de 7 jours est observé dans le cas d'une concentration de NaOH de 14 mol/L.

- Le comportement à l'état frais des géopolymères à base de cendres volantes peut être perçu comme une compétition entre deux phénomènes chimiques : la dissolution et la géopolymérisation. Deux différents domaines de concentrations de NaOH sont identifiés. Pour une concentration inférieure à 7 mol/L, bien que la dissolution des cendres volantes soit accélérée, la cinétique de géopolymérisation demeure plus rapide. Ceci est traduit par une augmentation des seuils de cisaillement et des modules de stockage. Une période de 10 min était nécessaire pour initier la géopolymérisation en utilisant une concentration de 2 mol/L de NaOH.
- L'utilisation d'une concentration plus élevée de NaOH jusqu'à 14 mol/L accélère la cinétique de dissolution sans pour autant favoriser la cinétique de géopolymérisation. En effet, la cinétique de géopolymérisation est inférieure à celle de la dissolution, d'où l'obtention d'un module de stockage et des taux de rigidification assez faibles. Cela est probablement dû à la formation excessive de monomères Si – OH chargés négativement, ce qui induit une augmentation des forces répulsives empêchant la géopolymérisation.
- L'utilisation d'une faible concentration de 2 mol/L de NaOH et une température de 40°C (température de l'échantillon à l'état frais) augmente les propriétés viscoélastiques et le taux de rigidification de la suspension. Les propriétés obtenues dans ce cas sont supérieures à celles obtenues dans le cas d'une concentration de 7 mol/L de NaOH et une température de 25°C.

➤ **Activation alcaline des poudres de verre**

- La poudre de verre activée a présenté des temps de prise supérieurs à 3 jours, quelle que soit la concentration en NaOH (entre 0 et 14 mol/L).
- L'augmentation de la concentration du NaOH augmente la viscosité plastique de la suspension. Cette augmentation peut être exclusivement liée à la variation de la viscosité de la solution. En effet, l'effet de la viscosité de la solution d'activation paraît dominant quelle que soit la concentration utilisée.
- L'augmentation de la concentration du NaOH n'a pas amélioré les propriétés viscoélastiques et la cinétique de structuration des suspensions. Ainsi, les propriétés rhéologiques de la poudre de verre sont principalement influencées par les propriétés physiques des particules.

- La poudre de verre présente une cinétique de polymérisation très faible à température ambiante. Pour une concentration en NaOH de 2 mol/L, les mesures de spectroscopie FTIR ont montré la présence dominante des liaisons Si – OH dans le système. Ceci explique également le retard de la prise. D'autres part, les images de microscopie ont révélé de petites quantités de gel précipité sur les particules de poudre de verre après 28 jours.

➤ **Système hybride : Ciment – Cendres volantes**

- Le système hybride ciment – cendres volantes préparé à 2 mol/L de NaOH présente un comportement rhéofluidifiant. Cependant le système proportionné à 14 mol/L présente un écoulement Binghamien (linéaire).
- Les caractéristiques rhéologiques, viscoélastiques et de structuration présentés par le système hybride ciment – cendres volantes sont supérieure à celles du système composé uniquement de cendres volantes, quelle que soit la concentration de NaOH.
- En augmentant la concentration du NaOH jusqu'à 14 mol/L, les propriétés à l'état frais de ce système hybride sont exclusivement liées à la contribution du ciment. En effet, l'hydratation rapide du ciment compense la chute des propriétés des cendres volantes à 14 mol/L. Ceci est dû à l'accélération de la cinétique de l'hydratation du ciment en présence du NaOH.
- À température ambiante, les mortiers à base de cendres volantes et de matrice hybride (ciment – cendres volantes) présentent des valeurs de résistance à la compression inférieures à celles de la formulation de référence (100% ciment).

➤ **Système hybride : Ciment – poudre de verre**

- Le système ciment – poudre de verre possède des propriétés rhéologiques et viscoélastiques supérieures à celles obtenues dans le cas de la poudre de verre seule. En effet, le ciment reprend entièrement, par le biais de son hydratation rapide en présence du NaOH, les faibles performances de la matrice composée uniquement de poudres de verre.
- Le système ciment – poudre de verre développe des résistances à la compression supérieures à celles développées par la matrice à base de la poudre de verre. Cependant, ces valeurs restent inférieures aux résistances à la compression de la formulation de référence (100% ciment).

➤ **Système hybride : Cendres volantes – poudre de verre**

- Le système cendres volantes – poudre de verre possède des propriétés rhéologiques et viscoélastiques supérieures à celles obtenues dans le cas du système à base de la poudre de verre seule. Cependant, ces valeurs restent inférieures à celles du géopolymère à base de cendres volantes. Ceci montre l'effet négatif de l'incorporation de la poudre de verre.
- Le système cendres volantes – poudre de verre développe une résistance à la compression inférieure à celle du système à base de cendres volantes. Cependant, ces valeurs sont supérieures à celles du système à base de la poudre de verre. L'incorporation de cendres volantes n'a pas amélioré de manière significative la résistance à la compression.
- L'utilisation du système binaire de cendres volantes – poudre de verre n'a pas amélioré le processus de polymérisation de la poudre de verre. Ceci est expliqué par la désynchronisation de leurs processus chimiques à jeune âge. En effet, une durée de 10 min est nécessaire pour initier la géopolymérisation des cendres volantes. Toutefois, la polymérisation de la poudre de verre prend plus de temps pour s'amorcer à température ambiante.

➤ **Béton autoplaçant à base de géopolymère et de matrice hybride**

- Les mélanges 50% ciment – 50% cendres volantes et 50% ciment – 50% poudre de verre répondent aux exigences des BAP conventionnels à base de ciment. De plus, le mélange 50GU - 50FA possède un faible seuil de cisaillement et une faible viscosité plastique comparé au mélange 100GU tout en maintenant une bonne stabilité statique.
- Les mélanges 50% ciment – 50% cendres volantes et 50% ciment – 50% poudre de verre montrent de bonnes performances mécaniques et de durabilité et répondent aux exigences du béton structurel.
- Les performances rhéologiques, mécaniques et de durabilité du béton à base de 100% de cendres volantes n'atteignent pas les performances requises pour un béton structurel.
- Le mélange 50% ciment – 50% cendres volantes permet une réduction de l'empreinte CO₂ d'environ 35% par m³ (et 15% par MPa de résistance) par rapport au béton de référence. Ainsi, ce béton offre des performances techniques similaires au BAP de référence tout en réduisant l'impact environnemental.

Perspectives

À travers les travaux effectués dans cette thèse, nous dressons ci-dessous une liste de suggestions pouvant apporter des explications plus profondes sur le comportement rhéologique et les performances à l'état durci des géopolymères. Ces pistes pourront également enrichir les connaissances établies et développer l'état de l'art vers une meilleure compréhension des géopolymères.

- Le type d'activateur joue un rôle très important dans la détermination des propriétés rhéologiques et viscoélastiques. De ce fait, il serait judicieux de tester plusieurs d'autres types et d'activateurs et également des combinaisons d'activateurs afin d'élargir la théorie établie en présence du NaOH uniquement.
- Lors de notre campagne expérimentale, des procédés (comme la spectroscopie infrarouge) ont été utilisés pour déterminer la nature des produits résultats des réactions chimiques. Cependant, ces méthodes ne sont pas très précises quant à la nature microscopique des produits. Ainsi, il serait intéressant d'adopter de nouvelles méthodes, comme la résonance magnétique nucléaire, pour déterminer de façon précise la nature des produits de la réaction. Ces méthodes peuvent apporter une compréhension approfondie de l'état frais des géopolymères.
- Dans cette étude, nous avons utilisé un seul produit de chaque précurseur. Il serait opportun donc d'établir la même procédure expérimentale en changeant des paramètres physiques des précurseurs (finesse, granulométrie, etc.). La corrélation des résultats obtenus pourrait dresser une théorie physico-chimique et son effet sur les propriétés rhéologiques et viscoélastiques de ce type de matériau.
- Dans le cas des matrices hybrides, une seule combinaison de 50% - 50% a été adoptée. Dans le but d'élargir cette étude, il serait utile d'étudier plusieurs combinaisons afin de quantifier l'apport de chaque précurseur et son effet sur le comportement final de la matrice. Cette piste pourrait fournir une deuxième optimisation des matrices afin d'augmenter les performances rhéologiques et mécaniques des BAP à base de géopolymère.
- L'emploi de la microscopie électronique à balayage pourrait fournir plus de détails sur les matériaux étudiés. En fait, le couplage de cette technique avec la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie permettrait de donner une composition chimique des surfaces examinés par le microscope. L'étude de la distribution statistique des

compositions chimiques pourrait expliquer les performances mécaniques et de durabilité de façon plus précise. De plus, le couplage des données obtenues avec les résultats de l'essai de la nano indentation pourrait fournir une meilleure corrélation entre les propriétés mécaniques et la composition chimique de la matrice étudiée.

- La stabilité des adjuvants dans les géopolymères reste un sujet peu évalué. De ce fait, une étude approfondie sur la stabilité et la compatibilité des adjuvants dans les milieux très basiques semble être primordiale afin de concevoir des adjuvants adaptés à la formulation des géopolymères. Ainsi, leur incorporation dans les BAP à base de géopolymère deviendrait plus facile.
- L'évaluation d'autres performances mécaniques et de durabilité pourrait optimiser davantage les paramètres de formulation et le choix des précurseurs. Ainsi, ces résultats pourraient déterminer la meilleure alternative à utiliser selon chaque type d'utilisation de BAP à base de géopolymères.