

Durabilité des géopolymères à base de métakaolin et de cendres volantes comparée à celle d'un ciment bas carbone de type III

François El Inaty

Unité Mixte de Recherche - Matériaux pour une Construction Durable (UMR MCD), Université Gustave Eiffel et le Cerema, F-77454 Marne-la-Vallée, France

Laboratoire Expérimentation et Modélisation pour le Génie Civil et Urbain (EMGCU), Université Gustave Eiffel, F-77454 Marne-la-Vallée, France

Institut de Recherche, ESTP, 28 Avenue du Président Wilson, F-94230, Cachan, France

RESUME La production de ciment Portland (OPC), responsable de près de 5 % des émissions mondiales de CO₂, nécessite des alternatives durables. Les géopolymères surpassent souvent l'OPC en termes de performance, mais leur dépendance à la cure thermique, coûteuse et peu écologique, ainsi que l'utilisation de nanomatériaux onéreux, limite leur adoption. De plus, ils sont rarement comparés aux ciments bas carbone, comme le CEM III. Cette étude vise à combler ces lacunes en comparant les performances mécaniques et la durabilité de géopolymères à base de métakaolin et de cendres volantes, n'ayant pas subi de cure thermique et n'incorporant pas de nanomatériaux, à celles des ciments OPC et CEM III. Le métakaolin MK II se distingue par sa résistance à la compression comparable à celle du CEM III (35,2 MPa à 90 jours), et sa résistance face à la carbonatation, aux sulfates, au feu et au gel-dégel. Ces résultats mettent en lumière le potentiel des géopolymères comme alternatives compétitives et écologiques dans des environnements sévères. Toutefois, des recherches supplémentaires sont nécessaires pour améliorer leur capacité de fixation des chlorures et garantir leur durabilité dans des environnements maritimes.

Mots-clefs Géopolymères, Métakaolin, Cendres volantes, Ciment bas carbone, Durabilité.

I. INTRODUCTION

Le secteur de la construction repose fortement sur le ciment Portland (OPC), utilisé pour son coût abordable, sa disponibilité, ainsi que ses propriétés mécaniques et sa durabilité dans des applications variées, y compris les environnements sévères (Amran et al., 2020; El Inaty et al., 2023; Shaikh, 2016). Cependant, la production de l'OPC est responsable de près de 5 % des émissions mondiales de CO₂, ce qui en fait un contributeur majeur au réchauffement climatique (Malhotra and Mehta, 2002). Cette situation critique exige le développement de matériaux de construction alternatifs capables de réduire significativement leur empreinte carbone tout en répondant aux exigences de performance et de durabilité.

Une étude réalisée par le CERIB (CERIB, 2022) illustre les impacts environnementaux des matériaux couramment utilisés pour la production de béton. Par exemple, le ciment Portland

(CEM I) émet environ 765 kg de CO₂ par tonne, tandis que des matériaux alternatifs comme le métakaolin, les cendres volantes et le laitier de haut fourneau affichent des émissions nettement inférieures, avec respectivement 139-239 kg, 47,5 kg et 100 kg de CO₂ par tonne. Ces matériaux offrent donc une opportunité majeure de réduire l'empreinte environnementale du béton. Cependant, leur intégration nécessite une compréhension approfondie de leurs performances mécaniques et de leur durabilité.

Dans ce contexte, les géopolymères, formulés à partir de sous-produits industriels tels que le métakaolin et les cendres volantes, se démarquent par leur faible impact environnemental et leur capacité à rivaliser avec l'OPC en termes de performance et de durabilité (Amorim Júnior et al., 2021; Amran et al., 2021; Bakri et al., 2011; Singh et al., 2024). Leur durabilité exceptionnelle, attribuée à une faible perméabilité, un réseau aluminosilicaté stable et une microstructure dense, leur confère un potentiel unique pour remplacer les ciments traditionnels. Toutefois, leur adoption à grande échelle reste limitée par plusieurs obstacles majeurs. Parmi ceux-ci, l'usage d'une cure thermique pour atteindre des performances optimales qui augmente ainsi leur coût et leur impact environnemental (Aydın and Baradan, 2012; Jindal et al., 2017; Nath et al., 2015; Trindade et al., 2017). De plus, ils intègrent fréquemment des nanomatériaux, limitant leur viabilité économique (Jindal and Sharma, 2020). Enfin, les comparaisons directes avec des ciments bas carbone, comme le CEM III, qui sont conçus pour des environnements agressifs, sont rares dans la littérature (Amran et al., 2020), réduisant davantage encore la visibilité sur ces matériaux.

L'objectif de cette étude est de surmonter ces limites par des formulations de géopolymères à base de métakaolin et de cendres volantes ne nécessitant ni cure thermique ni nanomatériaux, capables de résister aux conditions environnementales sévères. En comparant ces formulations aux ciments OPC et CEM III, cette recherche contribue à identifier des formulations écologiques et performantes adaptées à une construction durable. Les propriétés testées incluent la résistance à la compression, à la carbonatation, aux attaques chimiques (sulfates, et capacité de fixation des chlorures), aux cycles de gel-dégel et au feu.

II. MATERIAUX ET METHODES

A. *Elaboration des mélanges et préparation des échantillons*

Les matériaux utilisés dans cette étude incluent deux types de ciment (CEM I et CEM III), deux métakaolins (MK I et MK II) et deux cendres volantes (FA I et FA II), avec FA II contenant 30 % de biomasse. La composition chimique de ces matériaux, qui possèdent des teneurs en oxydes majeurs tels que SiO₂, Al₂O₃, CaO et Fe₂O₃, est présentée dans le tableau 1. Les géopolymères ont été activés à l'aide d'une solution alcaline de silicate de potassium, avec un rapport de K₂O/SiO₂ de 0,59. Les solutions activatrices à base de silicate de potassium surpassent généralement celles à base de sodium, en améliorant les performances des géopolymères (Taman et al., 2021; Yun-fen and Dong-min, 2007).

TABLEAU 1. Composition chimique des matières premières utilisées dans les formulations des pâtes de ciment et de géopolymère étudiées

	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	TiO ₂ (%)	SO ₃ (%)	LOI* (%)
CEM I	20,38	4,30	3,80	62,79	1,25	0,35	0,73	0,24	3,46	2,54
CEM III	24,93	8,22	2,12	51,15	5,50	1,30	0,85	0,73	3,73	1,30
MK I	67,10	28,80	2,60	1,10	7,20	0,01	0,12	1,40	-	0,84
MK II	55,00	40,00	1,41	0,3	0,21	-	0,82	1,50	-	1,00
FA I	55,46	23,30	6,16	4,83	2,50	1,60	2,17	1,38	0,80	1,52
FA II	48,69	22,03	7,41	8,96	2,80	1,70	3,07	1,21	2,41	1,47

Les formulations des pâtes étudiées ont été ajustées pour optimiser la réaction d'hydratation des ciments et la géopolymérisation des liants géopolymères. Pour les pâtes de ciment, un rapport eau/liant de 0,55 a été utilisé pour les deux types de ciments, garantissant une hydratation complète pour les tests d'attaque chimique tout en évitant les problèmes de ségrégation. De manière similaire, les formulations de géopolymères à base de métakaolin (MK I et MK II) ont été préparées avec un rapport eau/liant de 0,55, en accord avec les formulations à base de ciment, afin de permettre une comparaison équitable des performances dans des conditions équivalentes. Toutefois, pour les géopolymères à base de cendres volantes (FA I et FA II), un rapport eau/liant de 0,55 a conduit à une insuffisance de séchage et à des problèmes d'intégrité des échantillons. Pour y remédier, un rapport inférieur de 0,40 a été adopté pour ces formulations, ce qui a facilité le processus de séchage et assuré la stabilité des échantillons. Le rapport liquide/solide (L/S) des formulations de géopolymères a été optimisé à 1 pour les géopolymères à base de métakaolin et à 0,70 pour ceux à base de cendres volantes afin de promouvoir une géopolymérisation complète des liants.

Des tests préliminaires ont été effectués pour évaluer la géopolymérisation et l'hydratation des échantillons, en utilisant notamment l'essai de résistance à l'ébullition de l'eau, une méthode rapide recommandée par Davidovits (Davidovits, 2020). Cet essai permet de déterminer le degré de condensation des géopolymères, où ceux totalement condensés doivent résister, tandis que les échantillons peu réactifs ou incomplets se désintègrent (Alloul et al., 2023). Les échantillons cylindriques ont été immergés dans de l'eau bouillante pendant 15 minutes, suivis de tests de résistance à la compression et de mesure de la vitesse des impulsions ultrasonores pour évaluer la perte par rapport aux échantillons témoins âgés de 90 jours. La perte observée pour les formulations testées était inférieure à 6%, ce qui est considéré comme négligeable selon d'autres études (Alloul et al., 2023).

Une procédure de mélange identique a été suivie pour les pâtes de ciment et de géopolymère. Les matières premières ont été mélangées mécaniquement pour assurer une homogénéité optimale. Le processus de malaxage pour les pâtes de ciment et de géopolymère a commencé par l'ajout du liquide (eau ou silicate de potassium) au liant dans un malaxeur Hobart. Le malaxage a débuté à une faible vitesse de 100 tours par minute (tpm) pendant 3 minutes, suivi d'un malaxage à une vitesse élevée de 300 tpm pendant 2 minutes. Les pâtes ainsi préparées ont été coulées dans des moules cylindriques de diamètre 50 mm et de hauteur 50 mm. Pour les essais de résistance au feu,

des échantillons prismatiques spécifiques de dimensions $45 \times 45 \times 50 \text{ mm}^3$ ont été fabriqués. Afin d'éliminer les bulles d'air, tous les échantillons ont été vibrés pendant 2 minutes après le coulage.

Après démoulage, effectué 24 heures après la fabrication de tous les échantillons, les échantillons de ciment ont été conservés dans l'eau à $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ pendant une période de 90 jours pour garantir une hydratation complète. Les échantillons de géopolymère n'ont reçu aucune cure thermique particulière afin de maintenir l'objectif de faible niveau d'émission de CO_2 . Ils ont été stockés dans des sacs en plastique scellés à température ambiante ($20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$).

Après 90 jours de cure, les résistances à la compression des six formulations se sont distinguées comme suit : le CEM I a atteint $39,8 \pm 4,5 \text{ MPa}$, suivi du CEM III avec $35,2 \pm 2,4 \text{ MPa}$, confirmant les performances mécaniques robustes des formulations cimentaires. Parmi les géopolymères, MK II a affiché une résistance remarquable de $33 \pm 2,7 \text{ MPa}$, tandis que MK I a atteint $27,2 \pm 0,5 \text{ MPa}$, démontrant le potentiel des métakaolins dans les formulations de géopolymères. Les géopolymères à base de cendres volantes présentent des résistances mécaniques inférieures par rapport aux autres formulations ($26,7 \pm 2,6 \text{ MPa}$ pour FA I et $21,3 \pm 3,5 \text{ MPa}$ pour FA II).

B. Tests de durabilité

Plusieurs essais de durabilité ont été réalisés pour évaluer les performances des pâtes de ciment et des géopolymères dans des conditions environnementales agressives et les comparer entre elles. Le test de résistance au gel-dégel, conforme à la norme NF P 18-424 (Afnor, 2008), consiste à exposer des échantillons cylindriques à 150 cycles alternant entre -18°C et $+8^\circ\text{C}$ avec une durée conforme à la norme applicable. Avant les essais, les échantillons ont été préalablement complètement saturés par immersion dans l'eau pendant 48 heures, puis enveloppés dans un film plastique pour éviter tout échange d'humidité avec l'atmosphère extérieure, comme recommandé par Omary et al. (Omary, 2017). Un contrôle visuel et des analyses par microscopie électronique à balayage ont été effectués, alors que la porosité totale à l'eau et la résistance à la compression ont été mesurées tous les 30 cycles pour quantifier les dommages causés par de tels cycles thermiques.

L'essai de carbonatation, réalisé selon la norme XP P 18-458 (Afnor, 2022), a été effectué sur des échantillons sous forme de poudre, obtenue en broyant les échantillons cylindriques ($d=50 \text{ mm}$; $h=50 \text{ mm}$) 90 jours après leur fabrication, jusqu'à une taille de particules inférieure à 2,5 mm. Ces poudres ont ensuite été exposées à une atmosphère contrôlée contenant 3 % de CO_2 à une humidité relative de 65 %. Selon une étude de Visser (Visser, 2014), la concentration de CO_2 n'altère pas la réaction chimique de la carbonatation, mais influence uniquement le processus de diffusion du CO_2 . Les évolutions du pH ont été mesurées (comme indiqué dans la section D) à différents intervalles (0(T0), 1(T1), 3(T2), 5(T3), 7(T4), 14(T5) et 28(TF) jours de carbonatation) pour évaluer la progression de la carbonatation. La phénophtaléine a été pulvérisée sur les échantillons en poudre pour compléter ces analyses.

Pour les attaques chimiques, des échantillons sous forme de poudre, présentant également une taille de particules inférieure à 2,5 mm et extraites 90 jours après leur fabrication, ont été immergés dans des solutions de sulfate de sodium (15 g/L) et de chlorure de sodium (30 g/L). Ces essais ont permis de simuler de manière accélérée les attaques par les sulfates et d'évaluer la capacité de fixation des chlorures. Le ratio solutions d'attaques/solide (poudres obtenues des

échantillons après 90 jours de fabrication) a été fixé à 8:1, et des analyses périodiques (de T0 à TF) ont permis de surveiller l'absorption des ions.

Enfin, la résistance au feu a été testée selon les normes EN 13501-1 (AFNOR, 2018) et ISO 1182 (NF EN ISO 1182, 2020). Des échantillons prismatiques ont été chauffés à 750 °C pendant 30 minutes. La stabilité thermique et la conformité aux critères de classification A1 ont été mesurées et utilisées comme indicateurs clés de leur performance.

C. Caractérisations physiques et mécaniques

Les caractéristiques physiques et mécaniques des pâtes de ciment et des géopolymères ont été étudiées par des essais de compression, de porosité totale accessible à l'eau, et des analyses par microscopie électronique à balayage (MEB). La résistance à la compression a été mesurée conformément à la norme NF EN 196-1 (NF 196-1, 2006) sur des échantillons cylindriques, en appliquant une charge croissante jusqu'à rupture. La porosité totale accessible à l'eau a été déterminée selon la norme NF P18-459 (AFNOR, 2010). Les échantillons ont été soumis à un vide de 30 mbar pendant 4 heures, puis immergés sous vide pendant 44 heures pour saturer complètement les pores. Après immersion, les échantillons ont été pesés sous l'eau, séchés en surface, et ensuite placés dans un four à 60 °C jusqu'à stabilisation de la masse, permettant ainsi de calculer la porosité totale en pourcentage. L'adoption de 60°C pour le séchage a été choisie afin de réaliser un séchage doux, évitant ainsi tout dommage aux échantillons, bien que la norme recommande une température de $105 \pm 5^\circ\text{C}$. Enfin, l'analyse microstructurale a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (Zeiss Auriga 40) sur des fragments d'échantillons (surface et cœur de l'échantillon) avant (état initial, T0) et après (TF, après détérioration) les cycles de gel-dégel. Ces fragments ont été séchés, imprégnés de résine époxy et polis avec une pâte de diamant et sous éthanol pour obtenir une surface adaptée à l'imagerie. Les images obtenues ont été analysées avec le logiciel Olympus Stream pour identifier les phases microstructurales et les pores, fournissant ainsi des informations essentielles sur l'évolution des matériaux après soumission à ces contraintes environnementales.

D. Caractérisation chimique

Les propriétés chimiques des matériaux ont été étudiées par des tests de lixiviation pour le pH, la spectroscopie d'émission atomique à plasma induit (ICP-AES), et la titration des ions chlorure. Le test de lixiviation a été réalisé sur des poudres carbonatées avec un ratio liquide/poudre de 10, en utilisant de l'eau distillée agitée pour une immersion complète pendant 36 heures à 20 °C. Après filtration, le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre Mettler Toledo, fournissant l'évolution de l'alcalinité des matériaux après carbonatation. La technique ICP-AES a été mise en œuvre pour quantifier les concentrations des ions sulfates dans les solutions d'attaque chimique prélevées à intervalles réguliers (1, 3, 5, 7, 14 et 28 jours). Les solutions diluées ont été introduites dans un plasma à haute température pour analyser les émissions spectrales des ions, fournissant ainsi un suivi des interactions des solutions avec les matériaux. Enfin, la capacité de fixation des ions chlorure a été quantifiée par titration potentiométrique. Les solutions résultantes de l'attaque, filtrées à l'aide de papier filtrant qualitatif VWR européen (8–12 μm) pour éliminer les particules solides, ont été analysées à l'aide d'un titrateur automatique afin de mesurer les concentrations résiduelles en chlorures libres. Ces méthodes analytiques ont permis de caractériser la stabilité

chimique des matériaux et leur comportement dans des environnements agressifs, notamment en présence de sulfates, chlorures et CO₂.

III. RESULTATS ET DISCUSSIONS

A. Gel dégel

Les essais de gel-dégel ont mis en évidence des différences significatives dans les performances des formulations testées. Les observations visuelles (Fig. 1) ont révélé une dégradation progressive, plus marquée pour les formulations à base de cendres volantes (FA I et FA II), avec une désintégration complète des échantillons contenant du FA II après 120 cycles. En revanche, les échantillons de ciment Portland (CEM I) et de ciment bas carbone (CEM III) ont présenté des microfissures limitées après 150 cycles, confirmant une meilleure capacité à résister à de tels cycles thermiques sévères. Les géopolymères à base de métakaolin (MK I et MK II) ont montré des performances intermédiaires, avec des fissures internes modérées, attribuables à leur réseau aluminosilicaté relativement stable, bien que sensible aux variations de température.

La résistance à la compression après les cycles de gel-dégel corrobore ces observations, comme le montre la Fig. 1. Les formulations cimentaires ont maintenu les pertes de résistance les plus faibles, avec une réduction de 57 % pour CEM I et de 70 % pour CEM III, soulignant leur capacité à préserver une microstructure intacte. Les pertes plus élevées des géopolymères (82 % pour MK I et 76 % pour MK II) traduisent une dégradation partielle de leur réseau, probablement attribuable à la formation de microfissures dans les zones moins densifiées. Les cendres volantes (FA I et FA II) ont montré des pertes critiques de résistance supérieures à 70 % après 90 cycles seulement, reflétant leur faible cohésion structurelle sous cycles thermiques.

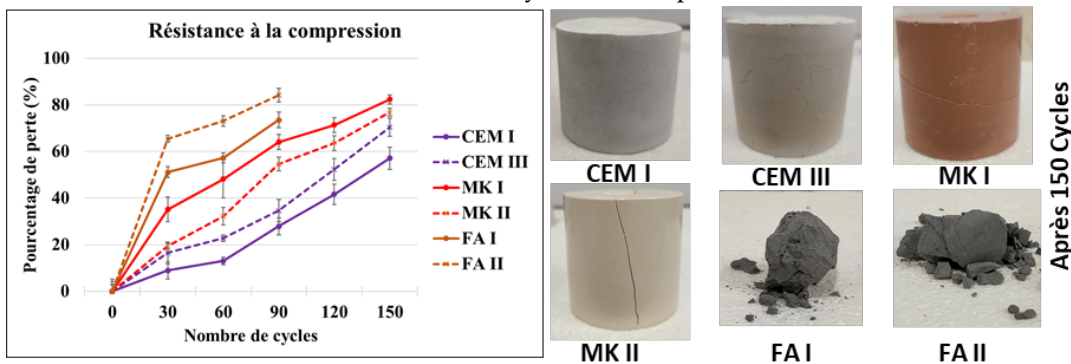


FIGURE 1. Perte de résistance à la compression (%) des échantillons en fonction du nombre de cycles de gel-dégel (de -18°C à +8°C) ainsi qu'une observation visuelle après 150 cycles

L'augmentation de la porosité totale accessible à l'eau a également mis en évidence l'effet des cycles de gel-dégel sur la microstructure des matériaux (Fig. 2). Alors que les formulations cimentaires ont montré une augmentation limitée (de 28 % à 38 % pour CEM I), les formulations géopolymères ont enregistré des augmentations significatives de la porosité accessible à l'eau (de 17 % à 37 % pour MK II). Les cendres volantes, en particulier FA II, ont affiché une augmentation drastique de la porosité, dépassant 42 % pour FA II après seulement 90 cycles, ce qui explique leur désintégration précoce.

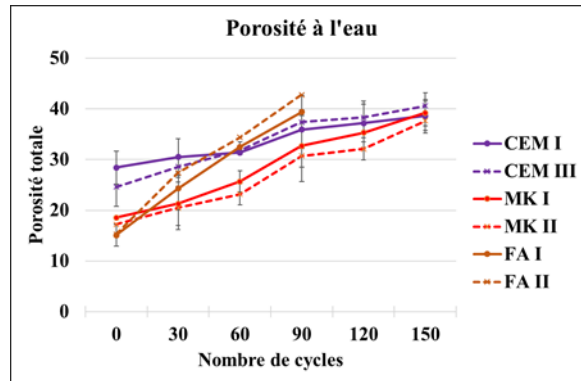


FIGURE 2. Porosité totale accessible à l'eau (%) en fonction du nombre de cycles de gel-dégel (de -18°C à $+8^{\circ}\text{C}$)

L'analyse MEB a confirmé ces tendances, révélant des microstructures distinctes après 150 cycles. Les échantillons cimentaires ont conservé une matrice compacte, avec une légère augmentation des microfissurations. En revanche, les échantillons à base de cendres volantes ont présenté des fissures larges et des vides considérables (Fig.3), confirmant leur instabilité structurelle. Les géopolymères à base de métakaolin ont montré une structure relativement dense, bien qu'affaiblie par des fissures internes, indiquant une dégradation localisée du réseau aluminosilicaté.

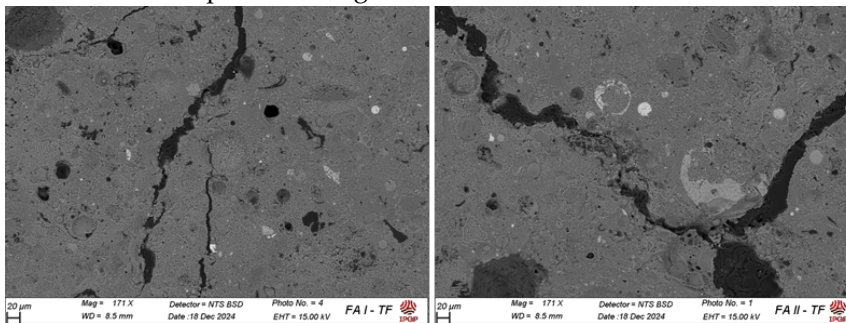


FIGURE 3. Images MEB de FA I (gauche) et de FA II (à droite) après 150 cycles

À l'état initial (T_0), l'analyse MEB a montré que les ciments présentaient des matrices denses avec des proportions beaucoup plus élevées de calcium (Ca) par rapport aux géopolymères, favorisant la formation d'hydroxydes de calcium (C-H) et de phases C-S-H, essentielles pour la cohésion structurelle. Le CEM III, ayant une teneur en silicium (Si) plus élevée ($10,6\% \pm 4,5$) et une teneur en calcium plus faible ($19,9\% \pm 4,4$) par rapport au CEM I ($23,4\% \pm 5,4$ de Ca, $7,6\% \pm 2,6$ de Si), a montré une résistance plus faible par rapport au CEM I. Les géopolymères à base de métakaolin (MK I et MK II) se distinguent par leurs réseaux silicatés denses et une teneur en aluminium (Al) plus élevée ($12,9\% \pm 2,5$ pour MK II contre $11,4\% \pm 1,8$ pour MK I), contribuant à leur meilleure résistance par rapport aux géopolymères à base de cendres volantes ($5,0\% \pm 1,4$ d'Al pour FA II contre $5,4\% \pm 0,9$ pour FA I).

B. Carbonatation

Les essais de carbonatation ont également révélé des différences significatives entre les formulations, tant en raison de leur composition chimique que de leur microstructure. Les observations après application de la phénolphthaléine ont montré qu'à T_0 , tous les échantillons

présentaient une coloration rose intense, indiquant un pH alcalin et l'absence de carbonatation, comme le montre la Fig. 4 (gauche). Les ciments (CEM I : 12,6 ; CEM III : 12,2) et les géopolymères à base de métakaolin (MK I : 12,4 ; MK II : 12,1) ont maintenu une alcalinité initiale élevée (Fig. 5). À T6, les ciments avaient complètement perdu leur coloration rose, indiquant une carbonatation complète, attribuée à la réaction rapide du CO₂ avec les hydroxydes de calcium et les C-S-H pour former du carbonate de calcium (Hobbs, 2001; Pouhet and Cyr, 2016). En revanche, les géopolymères à base de métakaolin ont conservé une légère coloration rose, traduisant une meilleure résistance à la carbonatation grâce à leur réseau aluminosilicaté stable, qui probablement réagit moins avec le CO₂.

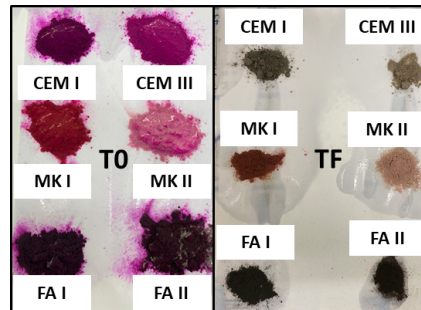


FIGURE 4. Test de l'indicateur phénolphthaléine à T0 (à gauche) et TF (à droite)

Les mesures de pH (Fig. 5) corroborent ces observations : les ciments ont subi des baisses marquées, atteignant 8,4 (CEM I) et 8,6 (CEM III) à T6, indiquant une carbonatation avancée. Un pH inférieur à 9 est susceptible d'entraîner la rupture de la couche de passivation protégeant les armatures en acier dans les éléments en béton armé (Pouhet and Cyr, 2016). Les géopolymères à base de métakaolin ont montré un meilleur maintien de leur alcalinité, avec des pH de 9,3 (MK I) et 9,1 (MK II) à T6, attribuables à la faible réactivité de leur réseau aluminosilicaté. En revanche, les géopolymères à base de cendres volantes (FA I et FA II) ont affiché les baisses de pH les plus rapides, atteignant 7,8 (FA I) et 7,4 (FA II) à T6, reflétant leur faible teneur en aluminium, dans le cas de FA II, l'effet aggravant de sa fraction organique.

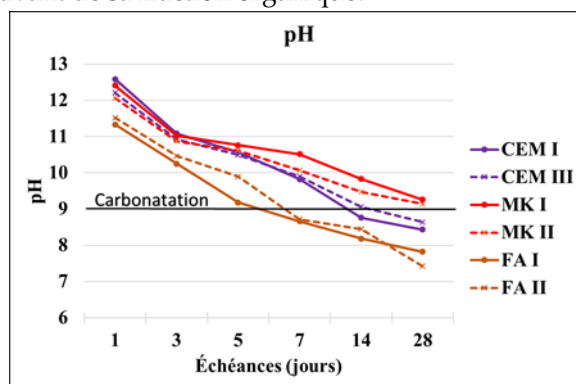


FIGURE 5. Évolution du pH des échantillons pendant la carbonatation à différents intervalles de temps, le seuil critique de carbonatation étant fixé à 9

Ces résultats soulignent le rôle crucial de la composition chimique des matériaux dans leur résistance à la carbonatation, mettant en évidence le potentiel des géopolymères à base de métakaolin pour des applications dans des environnements riches en CO₂.

C. Attaques chimiques

Les tests ICP-AES et de titration des chlorures (Fig. 6) ont aussi mis en évidence des différences significatives entre les formulations cimentaires et géopolymériques face aux attaques chimiques. Concernant l'attaque sulfatique externe, le CEM I a rapidement absorbé des ions sulfates, réduisant leur concentration en solution de 5,3 g/L à 1,8 g/L après 28 jours. Cette absorption, attribuée à la formation de phases expansives telles que le gypse et l'ettringite, compromet la durabilité du matériau en favorisant des fissurations internes. Le CEM III, grâce à sa teneur réduite en hydroxyde de calcium libre et à la présence de laitier, a présenté une absorption plus modérée, avec une concentration finale de 3,9 g/L, traduisant une meilleure stabilité chimique. Les géopolymères à base de métakaolin (MK I et MK II) ont affiché une meilleure résistance, avec des réductions limitées des teneurs en sulfates (de 10,2 g/L à 9 g/L pour MK I et de 10,1 g/L à 7,9 g/L pour MK II), ce qui suggérerait une faible réactivité du réseau aluminosilicaté avec les ions sulfates libres de la solution. En revanche, les géopolymères à base de cendres volantes (FA I et FA II) ont montré une réactivité moindre, avec des résidus de sulfates plus élevés, traduisant une faible capacité de liaison.

Les ciments se sont révélés plus performants en matière de fixation des chlorures. Le CEM I a réduit la concentration des ions chlorure de 8,6 g/L à 3,3 g/L après 28 jours, principalement grâce à la formation de composés tels que le sel de Friedel. Le CEM III, bien que moins rapide, a atteint une réduction notable à 5,9 g/L, ce qui reflète une cinétique de liaison plus lente mais une microstructure dense assurant une durabilité accrue. Les géopolymères à base de métakaolin ont montré une capacité plus limitée, avec des concentrations résiduelles de 10,5 g/L pour MK I et 9 g/L pour MK II, tandis que les formulations à base de cendres volantes (FA I et FA II) ont affiché des performances encore moindres, avec des résidus respectifs de 8,4 g/L et 7,3 g/L. Ces résultats soulignent que, bien que les géopolymères soient plus stables face aux sulfates, leur capacité de fixation des chlorures reste limitée, ce qui posera des problèmes dans des environnements maritimes.

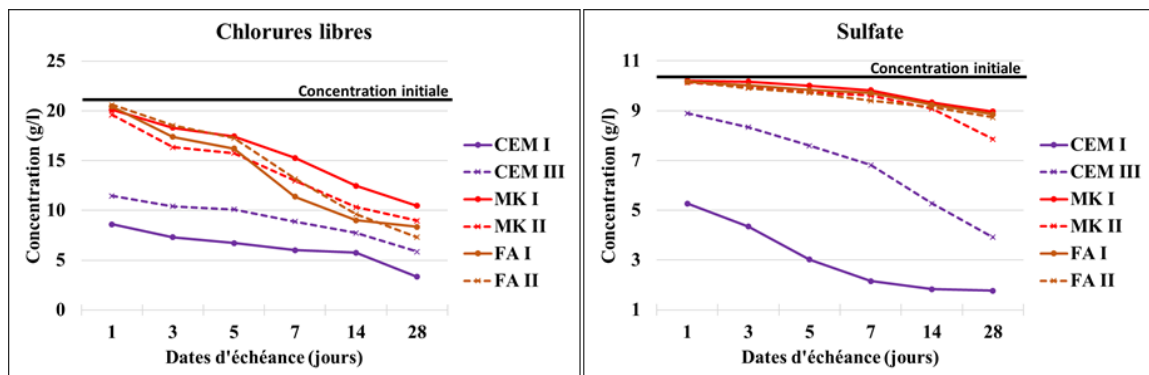


FIGURE 6. Concentration des ions chlorure libres (à droite) et des ions de sulfate dans la solution d'attaque (à gauche) pendant les attaques chimiques en fonction du temps

D. Résistance au feu

Des différences significatives de propriétés thermiques des formulations testées sont ressorties des essais de résistance au feu (voir le Tableau 2). Bien que ces tests aient été effectués sur des pâtes et non sur du béton, ils fournissent néanmoins des indications importantes sur le

comportement des matériaux sous des contraintes thermiques élevées. L'élévation de température a été mesurée après le test, en utilisant un thermomètre pour enregistrer la température de surface des échantillons.

Les géopolymères à base de métakaolin (MK I et MK II) ainsi que le ciment bas carbone (CEM III) ont satisfait aux critères de classification A1, démontrant une excellente stabilité thermique. MK II a présenté la meilleure performance globale, avec une perte de masse de 4,5 % et une élévation de température limitée à 42 °C, tandis que MK I affichait une perte de masse de 4,2 % et une élévation de température de 43 °C. Cette stabilité thermique peut être attribuée au réseau dense et stable d'aluminosilicates, qui limite la décomposition thermique et ralentit le transfert de chaleur. Le CEM III, avec une perte de masse modérée de 12,8 % et une élévation de température de 45 °C, a également démontré une bonne résistance au feu, due à la présence de laitier dans sa composition, qui favorise la formation de phases thermiquement stables.

En revanche, le ciment Portland (CEM I) et les géopolymères à base de cendres volantes (FA I et FA II) ont montré une résistance inférieure. CEM I, bien qu'exempt d'ignition, n'a pas satisfait aux critères A1 en raison d'une élévation de température de 61 °C, excédant le seuil de 50 °C. Les géopolymères FA I et FA II ont enregistré les performances les plus faibles. FA I, malgré l'absence d'ignition, a affiché une perte de masse de 13,3 % et une augmentation de température de 72 °C. FA II, contenant des cendres volantes issues de biomasse, a présenté les résultats les plus défavorables avec une ignition, une perte de masse de 14,8 % et une augmentation de température de 78 °C. Ces performances médiocres sont attribuées à la porosité élevée et à la composition hétérogène des matrices de cendres volantes, qui favorisent la diffusion de la chaleur et la dégradation thermique.

TABLEAU 2. Propriétés de résistance au feu et classification A1 des formulations

	Ignition (Oui/Non)	Perte de masse (%)	Élévation de température (°C)	Classification A1 (Oui/Non)
CEM I	Non	12,2	61	Non
CEM III	Non	12,8	45	Oui
MK I	Non	4,2	43	Oui
MK II	Non	4,5	42	Oui
FA I	Non	13,3	72	Non
FA II	Oui	14,8	78	Non

IV. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Cette étude a permis d'évaluer les performances mécaniques et la durabilité des formulations de géopolymères à base de métakaolin et de cendres volantes, en comparaison aux matériaux cimentaires (CEM I et CEM III), sous diverses conditions environnementales agressives, et ce, sans recours à la cure thermique pour les géopolymères. Les résultats obtenus mettent en lumière des différences significatives entre les formulations testées et leur aptitude à répondre à des exigences spécifiques en fonction des conditions d'exposition. La Fig. 7 indique quelle formulation a franchi avec succès chaque test de durabilité. Les notes attribuées dans le tableau de la Fig. 7 reflètent les

performances relatives des formulations, basées sur une évaluation qualitative des résultats expérimentaux obtenus dans différents tests.

Pâtes de ciments/géopolymères	CEM I	CEM III	MK I	MK II	FA I	FA II
Conditions de cure	22°C, 100% RH	22°C, 100% RH	22°C, Hermétique	22°C, Hermétique	22°C, Hermétique	22°C, Hermétique
Compression (90 jours)	39,8 ± 4,5 MPA	35,2 ± 2,4 MPA	27,2 ± 0,5 MPA	33,0 ± 2,7 MPA	26,7 ± 2,6 MPA	21,3 ± 3,5 MPA
Gel-dégel	★ ★ ★ ★ ★	★ ★ ★ ★ ★	★ ★ ★ ☆ ☆	★ ★ ★ ★ ☆	★ ☆ ☆ ☆ ☆	★ ☆ ☆ ☆ ☆
Carbonation	★ ★ ★ ☆ ☆	★ ★ ★ ☆ ☆	★ ★ ★ ★ ★	★ ★ ★ ★ ★	★ ★ ☆ ☆ ☆	★ ★ ☆ ☆ ☆
Attaque aux sulfates	★ ☆ ☆ ☆ ☆	★ ★ ☆ ☆ ☆	★ ★ ★ ★ ★	★ ★ ★ ★ ☆	★ ★ ★ ★ ★	★ ★ ★ ★ ★
Fixation des chlorures	★ ★ ★ ★ ★	★ ★ ★ ★ ☆	★ ☆ ☆ ☆ ☆	★ ★ ☆ ☆ ☆	★ ★ ☆ ☆ ☆	★ ★ ☆ ☆ ☆
Résistance au feu	★ ★ ☆ ☆ ☆	★ ★ ★ ★ ☆	★ ★ ★ ★ ★	★ ★ ★ ★ ★	★ ☆ ☆ ☆ ☆	★ ☆ ☆ ☆ ☆

FIGURE 7. Résumé des performances des formulations utiliser dans divers environnements agressifs

- Les géopolymères à base de métakaolin, notamment MK II, ont démontré des performances mécaniques élevées, avec une résistance à la compression de 33 MPa à 90 jours rivalisant avec le CEM III.
- Les formulations à base de cendres volantes (FA I et FA II) ont montré des résultats inférieurs, avec une forte dégradation sous cycles de gel-dégel et des augmentations significatives de porosité, en raison de leur microstructure et de leur composition chimique hétérogène.
- Les géopolymères à base de métakaolin ont présenté une meilleure résistance à la carbonatation et à l'attaque sulfatique par rapport aux ciments, grâce à leur réseau aluminosilicaté stable.
- La capacité de fixation des chlorures reste cependant un point faible pour les formulations de géopolymères, limitant leur utilisation dans des environnements riches en chlorures comme les milieux marins.
- Les tests de résistance au feu ont mis en évidence la supériorité des géopolymères MK I et MK II, qui ont satisfait aux critères de classification A1, confirmant leur stabilité thermique et leur aptitude pour des applications exposées aux incendies.

Pour aller plus loin, plusieurs pistes de recherche peuvent être envisagées. L'optimisation des formulations géopolymériques, notamment par l'intégration de matériaux supplémentaires comme le laitier ou d'autres ajouts minéraux, améliorerait leurs performances, notamment en termes de résistance aux cycles de gel-dégel et de capacité de fixation des ions chlorure. Par ailleurs, une transition vers des études à l'échelle des mortiers et des bétons est essentielle pour évaluer l'applicabilité pratique de ces matériaux dans des scénarios de construction réels.

REFERENCES

- Afnor, 2022. XP P18-458 Essai sur béton durci - Essai de carbonatation accélérée [WWW Document]. Afnor Ed. URL <https://www.boutique.afnor.org/fr-fr/norme/xp-p18458/essai-sur-beton-durci-essai-de-carbonatation-acceleree/fa187358/340442> (accessed 8.12.24).
- AFNOR, 2010. Béton - Essai pour béton durci - Essai de porosité et de masse volumique NF P18-459 [WWW Document]. Afnor Ed. URL <https://www.boutique.afnor.org/fr-fr/norme/nf-p18459/beton-essai-pour-beton-durci-essai-de-porosite-et-de-masse-volumique/fa160729/34961> (accessed 1.9.24).

- Afnor, 2008. NF P18-424 Bétons - Essai de gel sur béton durci - Gel dans l'eau - Dégel dans l'eau [WWW Document]. Afnor Ed. URL <https://www.boutique.afnor.org/fr-fr/norme/nf-p18424/betons-essai-de-gel-sur-beton-durci-gel-dans-leau-degel-dans-leau/fa157736/916> (accessed 8.12.24).
- Alloul, A., Amar, M., Benzerzour, M., Abriak, N.-E., 2023. Geopolymer mortar with flash-calcined sediments cured under ambient conditions. *Constr. Build. Mater.* 391, 131809. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.131809>
- Amorim Júnior, N.S., Andrade Neto, J.S., Santana, H.A., Cilla, M.S., Ribeiro, D.V., 2021. Durability and service life analysis of metakaolin-based geopolymer concretes with respect to chloride penetration using chloride migration test and corrosion potential. *Constr. Build. Mater.* 287, 122970. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122970>
- Amran, M., Al-Fakih, A., Chu, S.H., Fediuk, R., Haruna, S., Azevedo, A., Vatin, N., 2021. Long-term durability properties of geopolymer concrete: An in-depth review. *Case Stud. Constr. Mater.* 15, e00661. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2021.e00661>
- Amran, Y.H.M., Alyousef, R., Alabduljabbar, H., El-Zeadani, M., 2020. Clean production and properties of geopolymer concrete; A review. *J. Clean. Prod.* 251, 119679. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119679>
- Aydın, S., Baradan, B., 2012. Mechanical and microstructural properties of heat cured alkali-activated slag mortars. *Mater. Des., New Rubber Materials, Test Methods and Processes* 35, 374–383. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.10.005>
- Bakri, M.M.A., Mohammed, H., Kamarudin, H., Niza, I.K., Zarina, Y., 2011. Review on fly ash-based geopolymer concrete without Portland Cement. *J. Eng. Technol. Res.* 3, 1–4.
- CERIB, 2022. Ressources minérales pour les liants des bétons décarbonés : disponibilité, perspectives d'évolution et innovations.
- Davidovits, J., 2020. *Geopolymer: chemistry & applications*, 5th ed. ed. Institut Géopolymère, Saint-Quentin.
- El Inaty, F., Marchetti, M., Quiertant, M., Omikrine Metalsi, O., 2023. Chemical Mechanisms Involved in the Coupled Attack of Sulfate and Chloride Ions on Low-Carbon Cementitious Materials: An In-Depth Study. *Appl. Sci.* 13, 11729. <https://doi.org/10.3390/app132111729>
- French Standardization Association (AFNOR), 2018. NF EN 13501-1 [WWW Document]. Afnor Ed. URL <https://www.boutique.afnor.org/en-gb/standard/nf-en-135011/fire-classification-of-construction-products-and-building-elements-part-1-c/fa187539/82734> (accessed 8.7.24).
- Hobbs, 2001. Concrete deterioration: causes, diagnosis, and minimising risk [WWW Document]. URL <https://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1179/095066001101528420> (accessed 11.19.24).
- Jindal, B.B., Sharma, R., 2020. The effect of nanomaterials on properties of geopolymers derived from industrial by-products: A state-of-the-art review. *Constr. Build. Mater.* 252, 119028. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119028>
- Jindal, B.B., Singhal, D., Sharma, S.K., Ashish, D.K., Parveen, 2017. Improving compressive strength of low calcium fly ash geopolymer concrete with alccofine. *Adv. Concr. Constr.* 5, 017–029.
- Malhotra, V.M., Mehta, P.K., 2002. High-performance, high-volume fly ash concrete: materials, mixture proportioning, properties, construction practice, and case histories.

- Nath, P., Sarker, P.K., Rangan, V.B., 2015. Early Age Properties of Low-calcium Fly Ash Geopolymer Concrete Suitable for Ambient Curing. *Procedia Eng., Civil Engineering Innovation for a Sustainable* 125, 601–607. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.11.077>
- NF 196-1, 2006. Méthodes d'essais des ciments.
- Omary, S., 2017. Effet de l'incorporation des granulats recyclés sur le comportement et la durabilité vis-à-vis du gel-dégel des bétons (These de doctorat). Cergy-Pontoise.
- Pouhet, R., Cyr, M., 2016. Carbonation in the pore solution of metakaolin-based geopolymer. *Cem. Concr. Res.* 88, 227–235. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.05.008>
- Shaikh, F.U.A., 2016. Mechanical and durability properties of fly ash geopolymer concrete containing recycled coarse aggregates. *Int. J. Sustain. Built Environ.* 5, 277–287. <https://doi.org/10.1016/j.ijsbe.2016.05.009>
- Singh, R.P., Vanapalli, K.R., Jadda, K., Mohanty, B., 2024. Durability assessment of fly ash, GGBS, and silica fume based geopolymer concrete with recycled aggregates against acid and sulfate attack. *J. Build. Eng.* 82, 108354. <https://doi.org/10.1016/j.job.2023.108354>
- Standard NF EN ISO 1182 [WWW Document], 2020. . Afnor Ed. URL <https://www.boutique.afnor.org/en-gb/standard/nf-en-iso-1182/reaction-to-fire-tests-for-products-noncombustibility-test/fa190427/85794> (accessed 11.28.24).
- Taman, M., Ghazy, M., Abd Elaty, M., Eissa, M., 2021. Fresh and mechanical properties of fly ash-based geopolymer mortars activated by different alkaline. *Int. J. Adv. Struct. Geotech. Eng.* 05, 24–39. <https://doi.org/10.21608/asge.2022.152693.1003>
- Trindade, A.C.C., Silva, F. de A., Alcamand, H.A., Borges, P.H.R., 2017. On The Mechanical Behavior of Metakaolin Based Geopolymers Under Elevated Temperatures. *Mater. Res.* 20, 265–272. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2017-0101>
- Visser, J.H.M., 2014. Influence of the carbon dioxide concentration on the resistance to carbonation of concrete. *Constr. Build. Mater., International Conference on Sustainable Construction Materials & Technologies* 67, 8–13. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.11.005>
- Yun-fen, H., Dong-min, W., 2007. Effects of Activator on Compressive Strength of Fly Ash-Based Geopolymers. *J. Build. Mater.*