

Liège, Belgique
8-9 Novembre 2018

PEUT-ON FORMULER UN GÉOPOLYMÈRE OU UN LIANT ALCALI-ACTIVE COMME UN CIMENT PORTLAND ?

CYR Martin^A

A Université de Toulouse, UPS, INSA, Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions, 135, Avenue de Rangueil, F-31077 TOULOUSE Cedex 4, France

Résumé : Les géopolymères et autres liants alcali-activés représentent des alternatives aux ciments portland classiques. Leur formulation semble par contre plus difficile à maîtriser que les ciments, ce qui peut freiner leur utilisation. La complexité de leur formulation est principalement liée à la grande variété de matières de base qui les composent et à la nécessité d'utiliser des activants. Cet article a pour but de présenter certaines indications de formulation des géopolymères et liants alcali-activés. Il définit d'abord les principaux précurseurs et activants, en insistant sur les couplages entre les deux. Il fait ensuite un parallèle avec les ciments portland sur les quantités de liants et d'eau, deux grandeurs importantes en formulation. Enfin, il décrit quelques spécificités de formulation des géopolymères par rapport aux ciments portland, notamment l'utilisation de rapports molaires de certains oxydes. Ces derniers compliquent la formulation du matériau, mais permettent d'optimiser leur composition pour satisfaire les performances visées.

Mots-clés : géopolymère, liant alcali-activé, alcali-activation, laitier de haut-fourneau, métakaolin, cendre volante, formulation

1. INTRODUCTION

Il est relativement aisé de maîtriser la formulation d'une pâte/mortier/béton de ciment portland puisque de façon générale, une augmentation de la quantité de ciment dans le mélange et une diminution du rapport eau-liant suffisent pour viser des performances répétables et reproductibles. Cela est probablement dû au fait que la plupart des ciments portlands sont semblables dans leur composition et leur finesse d'un endroit à l'autre dans le monde. Par ailleurs, ces ciments ne nécessitent au minimum que de l'eau pour réagir et atteindre les performances souhaitées.

La formulation des géopolymères et autres liants alcali-activés est plus complexe pour plusieurs raisons :

- Il existe de nombreux types de précurseurs très différents les uns des autres de par leurs compositions chimiques et minéralogiques : métakaolins, cendres volantes, laitiers de hauts-fourneaux, etc.
- Les précurseurs nécessitent généralement plus que de l'eau pour réagir, si bien qu'il faut envisager d'autres produits (les activants) pour assurer l'obtention des performances souhaitées.
- La gamme des activants nécessaires aux réactions est assez large et certains, qui fonctionnent bien avec un précurseur, peuvent ne pas fonctionner du tout avec un autre.
- Le rôle de l'eau est moins facile à appréhender que pour les ciments portland, puisqu'elle peut s'intégrer ou non dans les produits de réaction.

Cet article a pour but de présenter quelques indications de formulation des géopolymères et liants alcali-activés et montrer qu'il sera probablement difficile de maîtriser leur formulation aussi simplement que pour les ciments portlands.

2. LIANTS ALCALI-ACTIVÉS ET GÉOPOLYMÈRES

Il existe encore certains débats sur les appellations à utiliser pour les liants alcali-activés et les géopolymères. Sans chercher à entrer dans les détails, il a ici été décidé d'adopter certains principes tels que rapportés par le TC RILEM 224-AAM (Provis and van Deventer, 2014). Ainsi, on considère que les liants alcali-activés concernent une classe large de précurseurs formés d'une poudre de silicate (avec plus ou moins de calcium) réagissant grâce à un activant composé d'une source d'alcalins utilisés sous forme solide ou liquide. Les liants alcali-activés sont moins calciques que les ciments portland traditionnels ou les liants alumineux et sulfo-alumineux. Les géopolymères représentent une sous-catégorie des liants alcali-activés, pour laquelle le précurseur est essentiellement un aluminosilicate contenant très peu de calcium.

Les précurseurs peuvent avoir des natures variées, avec plus ou moins de calcium dans leur composition : les laitiers de hauts-fourneaux en contiennent abondamment (de l'ordre de 40%, ce qui est moins que le ciment portland), alors que les aluminosilicates comme les métakaolins et les cendres volantes silico-alumineuses (classe F) en ont peu (quelques pourcents). Les activants incluent principalement des hydroxydes, des silicates, des carbonates ou des sulfates alcalins qui peuvent fournir des cations dits « métaux alcalins » (1^{ère} colonne du tableau périodique : Li, Na, K, Rb, Cs, Fr), et ainsi augmenter le pH de la solution et accélérer la dissolution du précurseur solide. Notons que cette définition exclut ici les activants à base de phosphate (milieu acide) et les systèmes activés uniquement par de la chaux (liants pouzzolane – chaux).

Le pragmatisme de l'industrie des matériaux de construction peut mener à ne pas éliminer de la formulation d'un liant alcali-activé des produits permettant de régler certains problèmes industriels (prise lente par exemple). Ainsi, il n'est pas exclu d'utiliser du ciment portland ou du clinker, en complément des activants cités, à condition de rester en-dehors des normes ciments existantes : moins de 5% pour ne pas entrer dans la composition d'un CEM III/C (5% minimum de clinker, le reste étant du laitier de hauts-

fourneaux) selon l'EN 197-1. C'est le parti pris par le Royaume-Uni dans son document PAS 8820:2016 - Construction materials - Alkali-activated cementitious material and concrete – Specification (BSI, 2016)¹.

2.1 Focus sur les principaux précurseurs - Quels caractéristiques des précurseurs doit-on connaître pour formuler un géopolymère (GP) ou un liant alcali-activé (LAA) ?

Il existe de nombreux types de précurseurs très différents les uns des autres de par leurs compositions chimiques et minéralogiques, les principaux étant les métakaolins (MK), les cendres volantes silico-alumineuses de centrales thermiques (CV) et les laitiers de hauts-fourneaux (LHF). Ces précurseurs diffèrent non seulement entre eux (par exemple pas de calcium pour les MK, alors que c'est un élément essentiel des LHF), mais également au sein d'une même catégorie (on peut difficilement parler « du » métakaolin mais « des » métakaolins). En plus de leurs différences de compositions chimiques, ils se distinguent du ciment portland par leur structure atomique, les précurseurs étant des verres (matériaux fondus puis refroidis rapidement : CV, LHF) ou des matériaux amorphes (pas de passage par un stade fondu : MK), alors que les ciments portland sont composés de minéraux cristallisés solubles dans l'eau.

Les laitiers activés produisent notamment des C-A-S-H (Shi et al., 2006), ce qui n'est pas le cas des métakaolins ou des cendres volantes. En effet, les aluminosilicates présentent une organisation de chaînes de silice, avec des ponts Si-O-Si et Si-O-Al pour former une réticulation et donc une structure tridimensionnelle (Barbosa et al., 2000). L'existence de chaînes d'atomes et de réticulation évoque celle des polymères organiques à base de carbone (d'où le nom de géopolymères).

Contrairement au ciment portland, qui peut pratiquement être considéré comme totalement réactif (même si les gros grains ne s'hydratent jamais complètement), les précurseurs des GP et LAA ont souvent des quantités inférieures de matière réactive. Dans un diagramme ternaire CaO-SiO₂-Al₂O₃ (Figure 1), les principaux précurseurs sont le long d'une ligne partant de 0% de calcium (zone du MK) et allant jusqu'à environ 40-45% de calcium (zone du LHF). Une augmentation du taux de calcium mène au ciment portland (environ 60% de calcium). De façon générale, on considère que l'augmentation de la quantité de calcium des précurseurs permet d'améliorer leur comportement hydraulique. Le LHF est un liant hydraulique latent (peut réagir avec l'eau s'il peut se solubiliser), tout comme certaines cendres volantes calciques (classe C), alors que ce n'est pas le cas des cendres volantes silico-alumineuses ou des métakaolins. De ce fait, il semble que les LHF soient plus simples à activer car ils admettent plus de systèmes d'activation que les aluminosilicates (voir section 2.2).

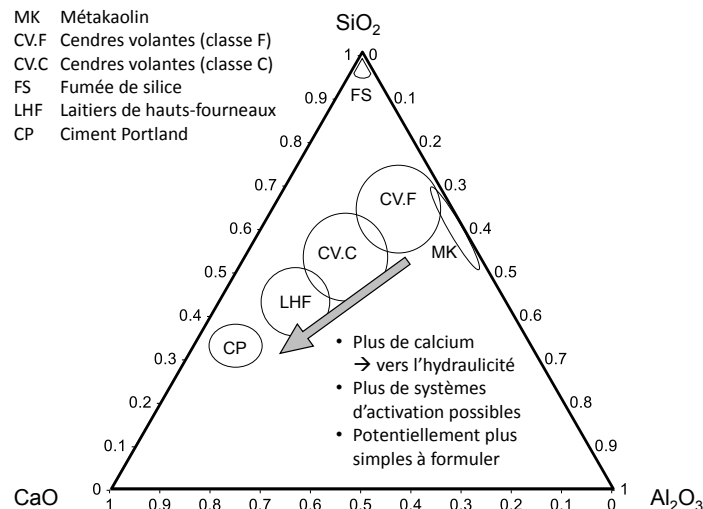


Figure 1. Précurseurs des liants alcali-activés : des aluminosilicates aux aluminosilicates de calcium

¹ "A Publicly Available Specification or PAS is a standardization document that closely resembles a formal standard in structure and format but which has a different development model. The objective of a Publicly Available Specification is to speed up standardization. PASs are often produced in response to an urgent market need." Source : Wikipedia

De façon générale, il est nécessaire de déterminer la quantité de phase réactive du précurseur, même si ce paramètre n'est pas suffisant pour assurer l'obtention d'un matériau ayant de bonnes performances. Dans le cas de ciments portland, on arrive à calculer ou mesurer la minéralogie par les formules de Bogue ou la DRX quantitative, ce qui permet d'appréhender la réactivité à jeune âge selon le taux de C_3S (plus rapide) par rapport au C_2S (plus lent). Le cas des précurseurs des LAA et GP peut être différent :

2.1.1 LHF

La teneur en phase amorphe des laitiers disponibles en Europe de l'Ouest est généralement élevée, à 99% et plus. Des teneurs plus faibles, dues par exemple à des vitesses de refroidissement plus lentes du laitier liquide, peuvent être acceptables mais on doit s'attendre à moins de performances sur les matériaux finaux. Malgré les teneurs élevées en phase amorphe, une composition chimique assez voisine et une finesse équivalente, les performances en alcali-activation peuvent être très différentes selon les sources de laitiers, surtout à jeune âge (Figure 2a). Les indices d'activité calculés avec du ciment portland (50% de laitier) montrent pourtant peu de différence entre les trois laitiers. Comme le montre la Figure 2b, on note dans ce cas particulier un possible effet de l'indice de basicité des laitiers (celui de LHF3 est légèrement plus faible, mais la différence est peu significative), mais cela devrait être confirmé sur une plus grande série d'essais. Il semble donc que les LAA soient plus sensibles à la nature du laitier que les ciments portland avec laitier.

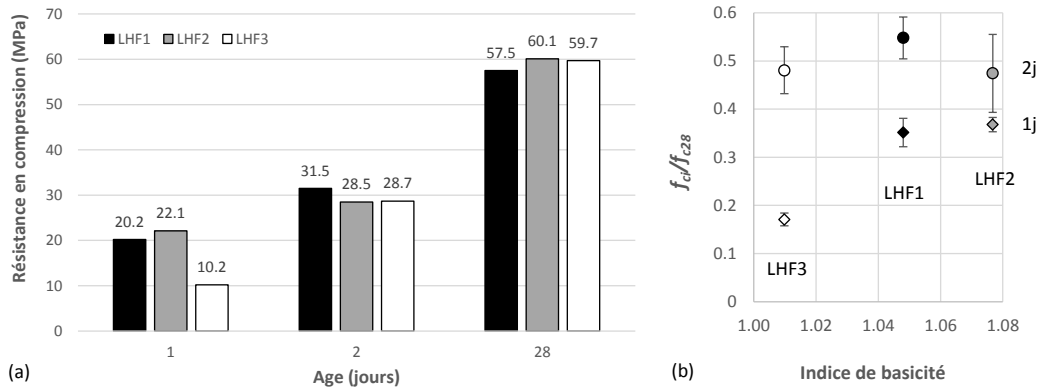


Figure 2. (a) Résistance en compression à 1, 2 et 28 jours de trois laitiers activés par un silicate de sodium (module : 1,7). (b) Résistance relative à 1 et 2 jours (référence : résistance à 28 jours) des trois laitiers activés, en fonction de leur indice de basicité $(CaO+MgO)/(SiO_2+Al_2O_3)$.

2.1.2 MK et CV silico-alumineuses

Les métakaolins sont rarement purs (San Nicolas et al, 2013), les impuretés dépendant du lieu d'extraction et, tout comme les CV silico-alumineuses, ils contiennent des phases cristallisées très peu actives (à faible solubilité) dans un milieu basique. Les principales phases silico-alumineuses de ces matériaux sont une phase amorphe contenant de la silice et de l'alumine, et des phases cristallisées comme le quartz (SiO_2) et la mullite ($Al_6Si_2O_{13}$). L'analyse chimique ne suffit pas à caractériser la réactivité potentielle du matériau car le quartz et la mullite sont pratiquement inertes en milieu basique, malgré le pH initial très élevé de la solution porale. Il a été montré (Pouhet, 2015) que le quartz initialement présent dans le MK n'est pas consommé par la solution de silicate de sodium, malgré un pH au-dessus de 13. Il est donc nécessaire de déterminer la proportion de phase réactive pour éviter de comptabiliser l'ensemble de la silice et de l'alumine comme participant à la réaction. Afin de quantifier les phases réactives, il est par exemple possible de procéder à des dissolutions en milieu basique, mais la silice dissoute est instable et reprécipite facilement, ce qui rend difficile la quantification des espèces mobilisables. Il est également possible de quantifier la phase amorphe en la dissolvant en milieu acide, par exemple à l'aide d'acide fluorhydrique à 1% (Murat et Driouche, 1988). La DRX quantitative est quelquefois également utilisée (Cyr et al., 1998).

La pureté et la finesse d'un précurseur comme le métakaolin ont une certaine importance : le formulateur peut avoir tendance à chercher le matériau le plus pur et le plus fin possible afin d'obtenir une réactivité maximale et donc de meilleures performances. C'est oublier l'augmentation significative de la demande en eau, causée par la plus grande quantité de très fines particules d'argile calcinée. La quantité d'eau étant primordiale pour les géopolymères et matériaux alcali-activés (voir section 3.2), il faut alors veiller à un équilibre « pureté-finesse-demande en eau » permettant d'optimiser au mieux les propriétés rhéologiques et les performances recherchées.

2.2 Focus sur les principaux activateurs - Quels activateurs peuvent être utilisés avec un précurseur donné ?

Les activateurs sont nécessaires car les précurseurs utilisés sont au mieux hydrauliques latents (laitiers, CV classe C), au pire pratiquement inertes en présence d'eau à pH neutre. Les LHF semblent plus faciles à activer que les aluminosilicates probablement car ils sont hydrauliques latents. Les principaux sels alcalins (1^{ère} colonne du tableau périodique) de type hydroxydes, silicates, carbonates ou sulfates fonctionnent généralement avec le LHF. Les cations les plus fréquents sont le sodium et le potassium, les autres n'étant généralement pas utilisés pour des raisons de coût ou de dangerosité (caractère radioactif du Fr par exemple). Le Tableau 1 et le texte ci-dessous résument les activateurs courants des liants alcali-activés, en fonction des principaux précurseurs disponibles.

Précurseur / Activateur	Laitier de hauts fourneaux	Métakaolin	Cendres volantes silico-alumineuses (classe F)
Hydroxydes alcalins ⊕ Corrosif ⊖ Coût intermédiaire ⊕ Dommageable environnement	Acceptable ⊖ Cinétique rapide (mais moins efficaces que silicates)	Acceptable ⊖ Cinétique lente	Acceptable ⊖ Cinétique très lente
Silicates alcalins ⊕ Corrosif ⊕ Coût élevé ⊕ Dommageable environnement	Souhaitable ⊖ Cinétique très rapide ⊕ Grande efficacité	Souhaitable ⊖ Cinétique rapide à très rapide	Souhaitable ⊖ Cinétique souvent lente, améliorée par la température
Carbonates alcalins ⊖ Non corrosif ⊖ Coût faible/intermédiaire ⊖ Peu dommageable environnement	Souhaitable ⊖ Lent si utilisé seul, sauf à forte concentration	Inefficace si utilisé seul	Inefficace si utilisé seul
Sulfates alcalins ⊖ Non corrosif ⊖ Coût faible ⊖ Peu dommageable environnement	Acceptable ⊖ Très lent si utilisé seul ⊖ Mieux avec une source d'alcalins (incluant clinker)	Inefficace si utilisé seul ⊖ Nécessite une source de pH (clinker par exemple)	Inefficace si utilisé seul ⊖ Nécessite une source de pH (clinker par exemple)

Souhaitable : activateur à privilégier, pour ses performances techniques, économiques et/ou environnementales

Acceptable : activateur permettant de fabriquer un liant alcali-activé présentant des performances acceptables, sans être le meilleur disponible

Inefficace : activateur ne permettant pas d'obtenir facilement un matériau consolidé, sauf s'il est utilisé en combinaison avec un autre activateur (ciment/clinker portland par exemple)

Tableau 1. Activateurs courants des liants alcali-activés, en fonction des principaux précurseurs disponibles (inspiré de Provis et van Deventer, 2014).

2.2.1 Hydroxydes et silicates alcalins

Les hydroxydes et silicates alcalins, de par leur pH élevé, attaquent le réseau vitreux du laitier et favorisent la dissolution et la précipitation d'hydrotalcite et de C-A-S-H. Les silicates alcalins sont particulièrement efficaces (en général plus que les hydroxydes) car ils contiennent déjà de la silice en solution, ce qui permet d'amorcer plus facilement la formation de produits de réaction. La prise peut être rapide et le développement des résistances également, si bien qu'il est possible d'atteindre plus de 20 MPa à 1 jour. Le maintien de la rhéologie est néanmoins difficile au-delà de 30 minutes (principalement

avec les LHF), sauf si des additifs sont utilisés. Par ailleurs, ces activants sont fortement corrosifs et peuvent être difficiles à utiliser ailleurs que dans des conditions très surveillées (préfabrication par exemple).

Les silicates alcalins sont généralement sous la forme de solutions aqueuses, plus ou moins visqueuses, composées de SiO_2 , M_2O ($\text{M} = \text{Na}$ ou K) et d'eau. Ils sont caractérisés par le module $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ et leur teneur en eau. Les plus fréquents sont les silicates de sodium, essentiellement pour des raisons de coûts (le KOH est plus cher que le NaOH). Plus le module est élevé, moins il y a d'alcalins, si bien que les modules autour de 3 (utilisés dans les lessives par exemple) sont trop peu alcalins pour activer correctement les précurseurs. La diminution du module à des valeurs de 2 et moins est alors préférable pour permettre une bonne activation du système. Cependant, il peut être difficile de réaliser commercialement des solutions de silicate de sodium stables à des modules inférieurs à 1,7 (précipitation de composés silicatés dans la solution), à moins d'augmenter fortement la quantité d'eau du produit. Cela est généralement peu pratiqué car non viable économiquement (peu de matière active et beaucoup d'eau), en plus du fait que les phases actives (SiO_2 et Na_2O) seraient trop diluées et cela mènerait à mettre trop d'eau dans le mélange, ce qui est très néfaste pour les performances (section 3.2). Un moyen d'abaisser le module des silicates de sodium est de les utiliser après séchage (par exemple par atomisation). On trouve donc commercialement des métasilicates de sodium de module 1, mais ces derniers ont un coût élevé.

2.2.2 Carbonates alcalins

L'avantage principal des carbonates alcalins est qu'ils ne sont pas corrosifs, donc moins dangereux à utiliser que les hydroxydes et silicates alcalins. Disponibles à l'état solide, ils sont également meilleur marché que les silicates alcalins. Cependant, ils sont essentiellement efficaces avec les précurseurs de type LHF, selon un mécanisme de production différée de soude (Bernal et al., 2015), car leur pH d'équilibre dans l'eau est trop faible pour attaquer directement le réseau vitreux du laitier. Ils doivent donc être utilisés en grande quantité pour améliorer la cinétique de réaction, sauf s'ils sont couplés à un activant plus alcalin (hydroxyde, silicate ou ciment/clinker).

Les carbonates semblent inefficaces pour activer les précurseurs aluminosilicates car ils ne sont pas en mesure de fournir le pH nécessaire à la destruction du réseau vitreux/amorphe des cendres volantes ou des métakaolins.

2.2.3 Sulfates alcalins

Ces activants sont partiellement efficaces pour les laitiers, mais pratiquement inefficaces pour les précurseurs aluminosilicates à cause de leur faible pH. Ils doivent donc être utilisés en combinaison avec un autre activant, ou avec un additif permettant d'augmenter le pH (clinker par exemple).

3. FORMULATION DES LIANTS ALCALI-ACTIVÉS ET GÉOPOLYMÈRES

- Quels sont les paramètres qui doivent être pris en compte pour la formulation, autre que les quantités de liants et d'eau ?
- Doit-on systématiquement utiliser des rapports molaires d'éléments pour viser une performance requise ?

3.1 Quantité de liant

Il est usuel pour les bétons de ciment de fixer une quantité de liant (ex : 300 kg/m^3), ce qui permet de viser des performances données, soit en résistance, soit en durabilité à une ou des agressions. Cela est possible car les ciments ont des performances garanties par les normes en vigueur (de résistance à jeune âge et à 28 jours pour l'EN 197-1). Ainsi, un ciment donné doit permettre d'atteindre une résistance à un âge donné sur mortier en fixant une teneur en ciment et un rapport eau/ciment.

Dans le cas des matériaux alcali-activés, les difficultés pour utiliser la même approche sont nombreuses :

- La variété des précurseurs rend difficile une généralisation systématique, car les produits de réaction sont différents selon les précurseurs et une même classe de précurseur peut contenir des quantités très variables de matière active. Ainsi, il est difficile, lors du développement d'une formule, de fixer de manière absolue la quantité de liant en kg par m^3 , comme on le fait pour les bétons de ciment.
- Par ailleurs, on peut se questionner sur le fait de compter ou non l'activant dans le liant. La quantité d'activant est souvent loin d'être négligeable, puisqu'elle peut atteindre plusieurs dizaines de kg/m^3 (en extrait sec) dans le cas des métakaolins activés par des silicates (Pouhet, 2015). Qu'en est-il lorsque ce dernier est dissout dans l'eau, comme c'est le cas des silicates alcalins ?
- Les performances d'un précurseur dépendent totalement de la nature de l'activant utilisé, si bien qu'une quantité donnée de liant aura des performances très différentes selon le couple précurseur-activant.

On constate donc qu'il est peu probable que les quantités de liant données dans les normes bétons de type EN 206 soient représentatives des valeurs nécessaires pour atteindre des performances mécaniques ou de durabilité. Sans possibilité de généralisation sur la quantité de liant, il semble qu'une approche performantielle soit plus adaptée afin d'atteindre les objectifs fixés.

3.2 Quantité d'eau

Le rapport eau/ciment est l'un des paramètres les plus importants des bétons de ciment portland et ce rapport est limité pour toutes les classes d'exposition de la norme EN 206. Dans le cas des matériaux alcali-activés, l'eau semble avoir des fonctions assez différentes selon le couple précurseur/activant utilisé. Dans le cas des laitiers, les produits de réaction sont essentiellement des C-A-S-H de faible rapport Ca/Si, si bien que l'eau est en partie contenue dans des hydrates, comme pour les ciments portland. L'activation sulfatique produit également de l'ettringite, qui inclut l'eau dans sa structure.

Par contre, les aluminosilicates (MK et CV classe F) attaqués par un silicate alcalin forment un réseau tridimensionnel, modélisé à la Figure 3. On remarque que l'eau entre peu dans la structure des produits de réaction, qui s'apparente plus à une polymérisation par condensation qu'à une hydratation proprement dite. On voit souvent dans la littérature le terme N-A-S-H, utilisé par opposition aux C-A-S-H du laitier ou du ciment portland, mais on peut se demander s'il ne s'agit pas d'un abus de langage qui peut d'ailleurs mener à une confusion car on s'attend alors à une réaction de type hydratation impliquant la participation de l'eau aux réactions. Certains OH existent néanmoins dans la structure.

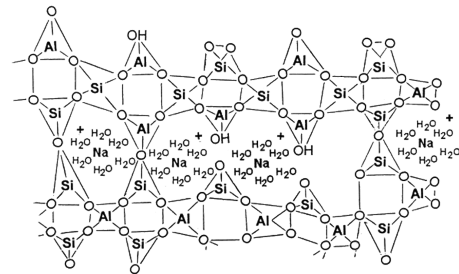


Figure 3. Modèle de structure des géopolymères à base d'aluminosilicates activés par du sodium (Barbosa et al., 2000).

Dans le cas des aluminosilicates, l'eau a probablement plus un rôle de support des réactions, puisqu'elle est nécessaire à la phase d'attaque des précurseurs par dissolution, puis polymérisation. La quasi-absence d'eau dans les produits de réaction est d'ailleurs montrée par des mesures de séchage de pâtes de géopolymères, puisque plus de 90% de l'eau initiale est facilement évaporable à des températures inférieures à 100°C (Pouhet, 2015). Cela explique que les géopolymères sont très sensibles à l'eau :

- Difficulté à les faire prendre dès qu'on met trop d'eau ;
- Forte diminution des performances avec l'ajout d'eau, encore pire que pour les ciments portland (Figure 4) ;
- Cela est dû à la forte porosité des géopolymères, pour des rapports eau/solide semblables à ceux utilisés pour les ciments portland (Figure 5).

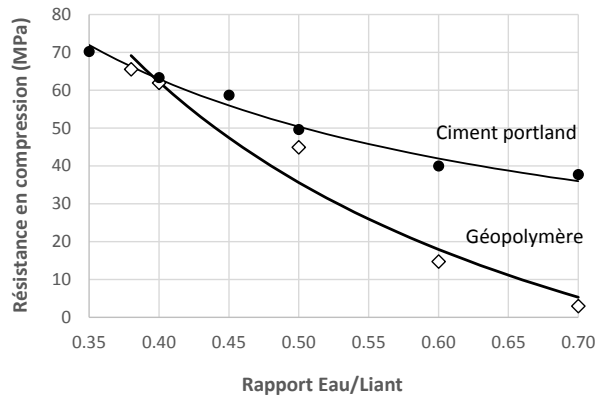


Figure 4. Influence du rapport liquide/solide d'un géopolymère (MK) sur la résistance en compression, en comparaison avec un ciment portland.

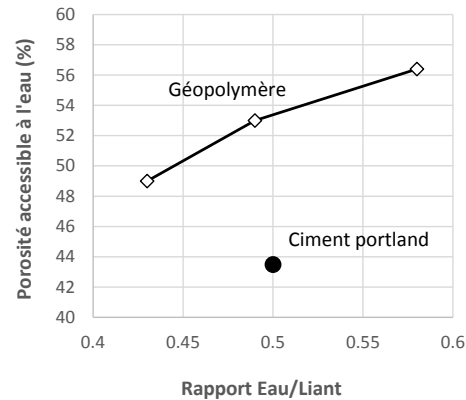


Figure 5. Influence du rapport liquide/solide d'un géopolymère (MK) sur la porosité accessible à l'eau, en comparaison avec un ciment portland.

3.3 Formulation des liants alcali-activés à faible taux de calcium (géopolymères)

On trouve souvent dans la littérature des indications de formules de géopolymères basées sur des rapports molaires entre les différents oxydes formant le matériau (SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , H_2O). Cette pratique est très différente de celle des matériaux cimentaires et évidemment moins facile à utiliser que la quantité de ciment et le rapport E/C.

Doit-on systématiquement utiliser des rapports molaires d'éléments (ou d'oxydes) pour viser une performance requise ?

Dans le cas d'un ciment portland, la composition du ciment permet de former des C-S-H ayant des rapports Ca/Si autour de 1,7, ce qui semble être convenable pour obtenir des performances acceptables. Or, les produits de réaction d'un géopolymère ne sont pas ceux d'un ciment ou même d'un laitier. Les MK activés sont composés de chaînes de silicium intégrant des atomes d'aluminium. Ils n'ont pas de stœchiométrie fixe, leur composition dépendant des quantités de silicium (provenant du MK et du silicate alcalin) et d'aluminium (provenant du MK) insérées initialement dans le mélange. La pratique consiste donc à viser des performances en variant les proportions des constituants, ce qui modifie donc la composition des produits de réaction. Il se trouve que les performances obtenues dépendent des ratios des oxydes du géopolymère, si bien qu'on vise habituellement un optimum, ce dernier demeurant difficile à atteindre à cause de la multitude de compositions de précurseurs et d'activants.

Par exemple, dans le cas des MK activés par des silicates de sodium, une des façons de s'assurer d'obtenir les meilleures performances mécaniques en compression est de fixer un certain nombre de rapports des différents oxydes présents (SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , H_2O). A noter que les oxydes de silicium et d'aluminium du métakaolin à prendre en compte sont ceux provenant de la phase amorphe, car il est généralement considéré que les phases cristallisées (par exemple le quartz et la mullite) ne participent pas à la réaction.

3.3.1 Rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Le rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ permet notamment de contrôler les performances au cours du temps. Son augmentation a pour effet de retarder la prise du géopolymère (Figure 6a), de quelques heures à plusieurs dizaines d'heures (3h à 50h pour le géopolymère fabriqué avec MK1, soit un facteur 16). L'évolution de ce rapport (Figure 6b) entraîne également une variation des résistances en compression, les valeurs optimales typiques pour les MK activés étant autour de 3,6-4,0 et ce, peu importe le MK utilisé (à condition de ne compter dans le rapport que la matière réactive – voir section 2.1).

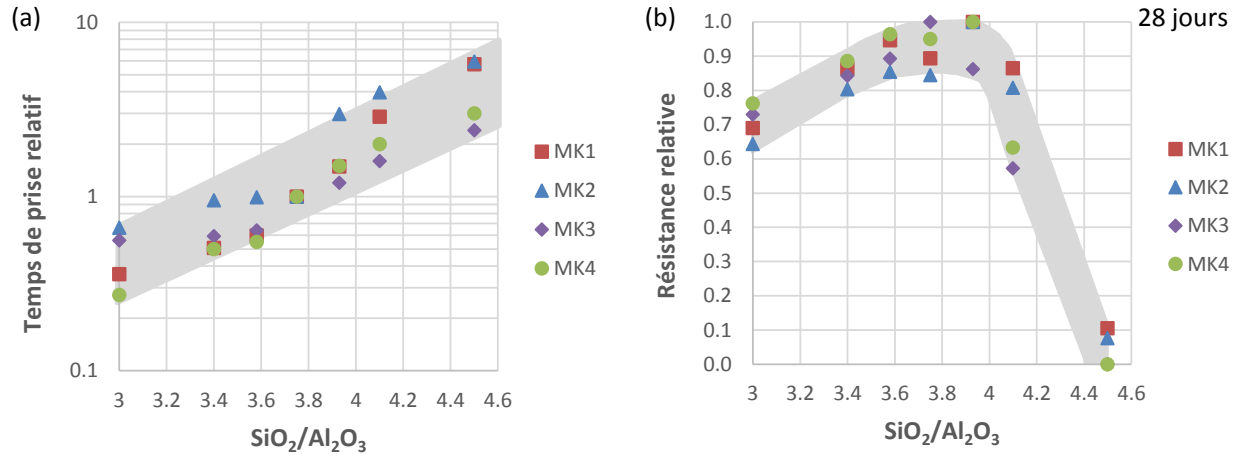


Figure 6. (a) Temps de prise relatif (référence : $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,75$) et (b) résistances en compression relatives à 28 jours (référence : valeur maximale de la série), en fonction du rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (matière réactive des MK), pour quatre métakaolins commerciaux ayant des puretés entre 50 et 95%. $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.9$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 14.5$.

3.3.2 Rapport molaire $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Le rapport molaire $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ est souvent fixé autour de 1, afin que les Na^+ compensent les charges libres des atomes d'aluminium dans le réseau. Un ratio trop faible entraîne souvent une réactivité plus faible (par manque d'alcalins), alors qu'un ratio très élevé produit un surplus d'alcalins libres menant à l'apparition d'efflorescences (carbonates alcalins).

3.3.3 Rapport molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$

Le rapport molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ est un indicateur de la concentration en alcalins du mélange et il permet quelquefois (mais rarement, voir ci-dessous) de contrôler la teneur en eau du géopolymère. Il doit néanmoins être pris le plus bas possible afin d'améliorer les performances du matériau.

3.3.4 Rapport massique Eau/Solide

A ces rapports molaires, il est généralement nécessaire d'ajouter un rapport massique eau/solide, afin de contrôler la porosité du mélange. En effet, le rapport molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ n'est pas suffisant pour maintenir la quantité d'eau constante dans le géopolymère. Cela est dû au fait que les rapports molaires $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ sont interdépendants et il est impossible d'en fixer deux pour faire varier le troisième sans impacter le rapport Eau/Solide. Cela est illustré par la Figure 7, qui montre l'évolution des proportions des constituants de géopolymères (MK + silicate de sodium + eau) et du rapport massique Eau/Solide en fonction du rapport molaire $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ou $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, tout en maintenant constant les deux autres rapports molaires, dont le rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$. On remarque que même en gardant constant le rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$, cela entraîne systématiquement une variation du rapport Eau/Solide. Il a été montré que le rapport Eau/Solide a, tout comme pour les ciments portland, un effet très significatif sur les performances mécaniques des géopolymères (Figure 4).

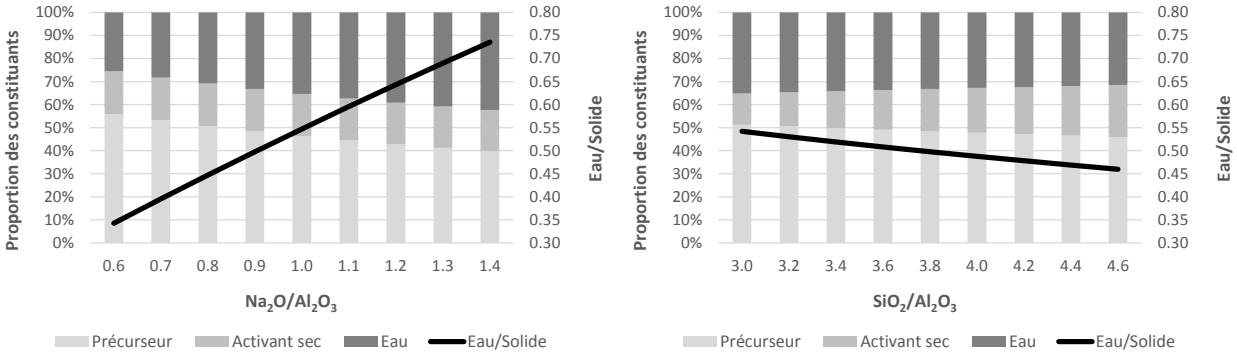


Figure 7. Exemples d'évolution des proportions des constituants de géopolymères (MK + silicate de sodium + eau) et du rapport massique Eau/Solide en fonction du rapport molaire $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ou $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, en maintenant constant les deux autres rapports molaires, dont le rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$.

3.4 Formulation des liants alcali-activés à fort taux de calcium

Les laitiers activés sont très différents des géopolymères de par leur teneur en calcium, leur permettant notamment de produire des C-A-S-H. Ainsi, la présence de calcium rend peu significative l'utilisation de rapports molaires comme pour les aluminosilicates activés. Il est donc assez courant d'exprimer l'activant en pourcentage par rapport au laitier, puisque le laitier est généralement presque totalement réactif. Par ailleurs, plus on augmente le taux d'activant, plus l'activation est efficace (Figure 8a). On constate néanmoins que les comportements mécaniques peuvent être très différents des ciments portland :

- Le manque d'activant (proportion trop faible) est très pénalisant à jeune âge, notamment à 1 et 2 jours. La Figure 8a montre que plus de 3% Na_2O est nécessaire pour espérer un minimum de résistance à 1 jour.
- Par contre, le démarrage peut être fulgurant, comme l'atteste la résistance de 38 MPa à 1 jour lorsque 8% de Na_2O est utilisée.
- Les performances à 28 jours peuvent atteindre des valeurs aussi élevées que les ciments portland.

Les activateurs peuvent néanmoins varier au sein d'une même catégorie, si bien qu'il est nécessaire d'en préciser la composition. Ainsi, les silicates de sodium sont définis par leur ratio molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ et plusieurs ratios sont disponibles commercialement, avec donc plus ou moins de silice et d'alcalins. Il est donc évident que l'efficacité d'un silicate, pour une quantité donnée, sera dépendante de sa composition. L'utilisation de deux activateurs simultanés permet quelquefois d'améliorer le comportement du mélange. La Figure 8b montre l'effet de l'ajout de 5% de CEM I au laitier activé de la Figure 8a. On constate qu'on améliore fortement la résistance à 1 jour des mélanges à faible taux de Na_2O (5 à 10 MPa contre 0 lorsqu'il n'y a pas de ciment), mais qu'on dégrade les performances à fort taux Na_2O à tous les âges. Il convient donc de formuler les liants alcali-activés en fonction des applications désirées, qui peuvent ou non nécessiter des performances à jeune âge. Par ailleurs, il est très probable que la durabilité de ces matériaux sera impactée par la vitesse de formation des produits de réaction, tout comme les ciments portland.

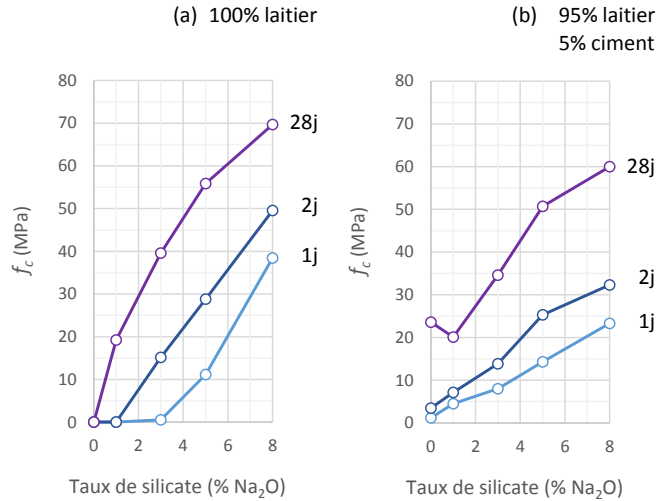


Figure 8. Effet du taux de silicate alcalin (exprimé en % de Na_2O par rapport au précurseur) sur les résistances en compression d'un laitier activé, à 1, 2 et 28 jours. (a) 100% laitier (b) 95% laitier et 5% CEM I

4. CONCLUSION

Cet article, qui n'avait pas vocation à être exhaustif quant à la formulation des géopolymères et liants alcali-activés, a fait un état des lieux des principaux précurseurs utilisés, ainsi que des couples précurseurs-activants compatibles entre eux. Il a ensuite discuté des effets de la quantité de liant et d'eau de ces matériaux, en comparaison avec les ciments portland classiques. Enfin, il a rappelé certains principes utilisables en formulation, en distinguant les liants à faible et fort taux de calcium. Dans le premier cas (celui des géopolymères à base de métakaolin ou cendres volantes), il semble difficile pour l'instant de se contenter d'ajouter des fractions d'activants par rapport au précurseur, l'utilisation de rapports molaire étant tout à fait justifiée. Pour la 2^e catégorie (avec laitier), il est tout à fait envisageable de simplifier la formulation en utilisant les activants en pourcentage de précurseur. Dans ce cas, on se rapproche un peu plus de la formulation des ciments portland.

RÉFÉRENCES

- Barbosa V.F.F., MacKenzie K.J.D. et Thaumaturgo C. (2000), Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers, *International Journal of Inorganic Materials*, 2(4): 309-317.
- Bernal S.A., Provis J.L., Myers R.J., San Nicolas R. et Van Deventer J.S. (2015), Role of carbonates in the chemical evolution of sodium carbonate-activated slag binders, *Materials and Structures* 48:517-529
- BSI Standards Publication, PAS 8820:2016 - Construction materials - Alkali-activated cementitious material and concrete – Specification.
- Cyr M., Husson B. et Carles-Gibergues A. (1998), Détermination, par diffraction des rayons X, de la teneur en phase amorphe de certains matériaux minéraux, *Journal de physique IV*, 8(5):23-30.
- Pouhet R. (2015), Formulation and durability of metakaolin-based geopolymers, PhD thesis, Toulouse University.
- Murat M. et Driouche M. (1988), Chemical reactivity of thermally activated clay minerals - Estimation by dissolution in hydrofluoric acid, *Cement and Concrete Research*, 18:221-228.
- Provis J. et van Deventer J. (2014), *Alkali Activated Materials: State-of-the-Art Report*, RILEM TC 224-AAM, Springer.
- San Nicolas R., Cyr M. et Escadeillas G. (2013), Characteristics and applications of flash metakaolins, *Applied Clay Science*, 83-84:253-262
- Shi C., Roy D. et Krivenko P. (2006), *Alkali-Activated Cements and Concretes*, CRC Press.