



Géopolymères de nouvelle génération

HUYNH Hieu Thao

IFSTTAR, Département Matériaux et Structures (MAST) / Laboratoire Formulation, Microstructure, Modélisation et Durabilité (FM²D)

Géopol2013
2ème Séminaire Français sur les Géopolymères
21-22 nov. 2013 Clermont-Ferrand (France)

1. Contexte

■ Géopolymères corrosifs

Les ciments géopolymériques ayant généralement un rapport molaire de silicates alcalins $M_2O/SiO_2 > 0,625$ ($M = K$ ou Na) sont classifiés dans la catégorie des substances corrosives (directives européennes 67/548/EEC et 91/155/EEC) [1].



[1] Centre Européen d'Etudes des Silicates (CEES). Solubles Silicates. Chemical, toxicological, ecological and legal aspects of production, transport, handling and application. European Chemical Industry Council, Brussels, Belgium (2003).

■ Incompatibilité superplastifiant-géopolymère en milieu fortement alcalin

2.Objectifs

- Développement des liants alternatifs non corrosifs en substitution du clinker.
- Recherche de nouveau type de superplastifiant compatible.

3. Matériaux

3.1. Liants alternatifs précurseurs:

a/ Métakaolin (kaolin calciné)

b/ Mélanges binaires par substitution partielle du métakaolin de 20 à 50% :

- métakaolin + matériau argileux (kaolin ou bentonite)

- métakaolin + sous-produit industriel (cendres volantes ou laitier de haut fourneau)

Objectif: réduction du coût, économie d'énergie, valorisation des déchets industriels, maintien une production suffisante des ciments géopolymériques.

3. Matériaux

3.2. Activateur:

Utilisation des solutions alcalines de silicate de sodium (soude en pastilles + solution de silicate de sodium) ayant un faible rapport molaire $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ entre 0,53 et 0,57 afin d'éviter tout accident par manipulation ou inhalation au cours de la mise en œuvre.



substance irritante ($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 < 0,625$) [1]

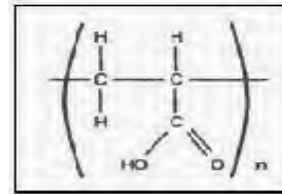


[1] Centre Européen d'Etudes des Silicates (CEES). Solubles Silicates. Chemical, toxicological, ecological and legal aspects of production, transport, handling and application. European Chemical Industry Council, Brussels, Belgium (2003).

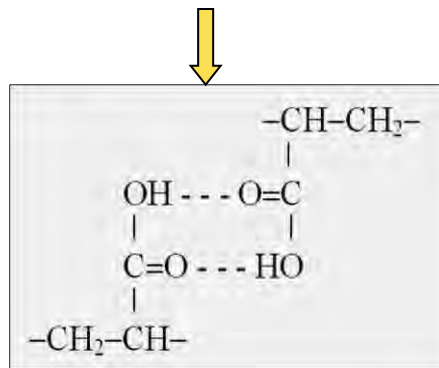
3. Matériaux

3.3. Superplastifiant:

C'est un homopolymère d'acide acrylique réticulé ayant la formule chimique:

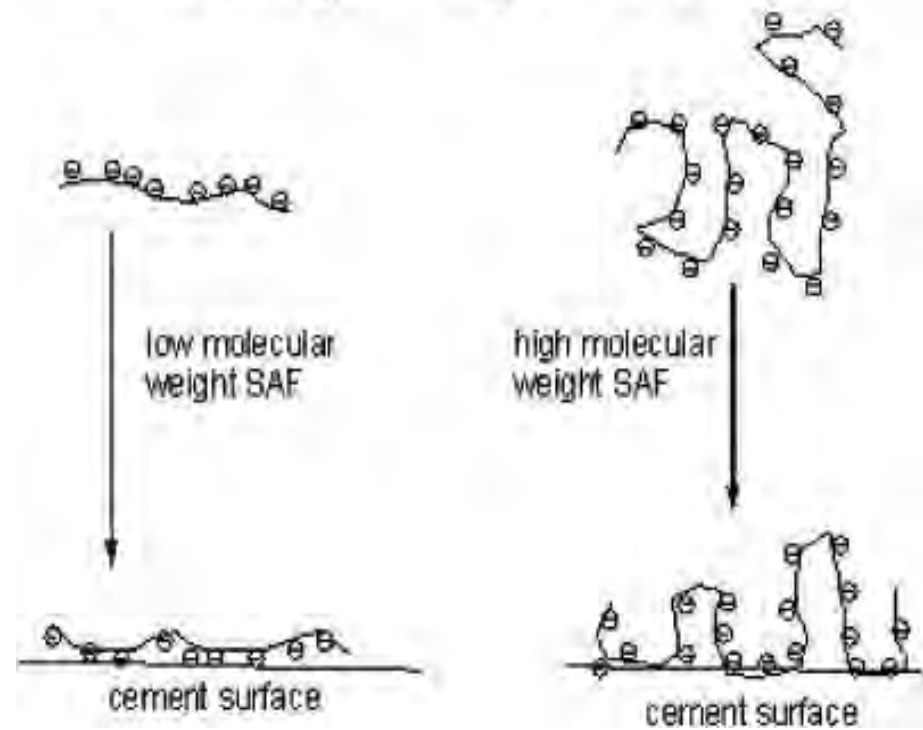


Homolymère réticulé



Réticulation par formation des liaisons hydrogène (---)

“flat train” adsorption “loop and tail” adsorption



Conformations de chaîne macromoléculaire adsorbée (H. Lou et al. / C.C.R. 42 (2012) 1043–1048)

3. Matériaux

3.4. Fibres organiques de renfort:

Les fibres organiques de synthèse utilisées sont des fibres d'aramide de 3cm

3.5. Sable

Le sable utilisé est le sable normalisé CEN (norme EN 196-1).

4. Résultats

4.1. Résistances mécaniques des mortiers géopolymériques : influence de la nature des substituants

Résistances (MPa)	MK (100) Na/Si=0,54 A/S = 1,82	MK + CV (80:20) Na/Si=0,53 A/S = 1,67	MK + L (80:20) Na/Si=0,51 A/S = 1,70	MK + K (80:20) Na/Si=0,54 A/S = 1,82	MK + B (80:20) Na/Si=0,53 A/S = 2,0
Rf à 7 jours	6,5	6,2	5,5	5,0	
Rf à 28 jours	5,9	6,8	6,4	5,6	4,8
Rc à 7 jours	40,6	39,9	38,2	30,3	
Rc à 28 jours	42,6	40,8	39,3	32,7	28,6

Rf: résistance à la flexion - **Rc**: résistance à la compression

A: activateur - **S**: liants solides

B: bentonite - **CV**: cendres volantes - **K**: kaolin - **L**: laitier de haut fourneau - **MK**: métakaolin

4. Résultats

4.2. Résistances mécaniques des mortiers géopolymériques : substitution partielle du métakaolin par le laitier de haut fourneau

Résistances (MPa)	MK (100) Na ₂ O/SiO ₂ =0,54 A/S = 1,82	MK + L (80:20) Na ₂ O/SiO ₂ =0,51 A/S = 1,70	MK + L (50:50) Na ₂ O/SiO ₂ =0,57 A/S = 1,55
Rf à 7 jours	6,5	5,5	4,9
Rf à 28 jours	5,9	6,4	6,0
Rc à 7 jours	40,6	38,2	34,9
Rc à 28 jours	42,6	39,3	43,8

Rf: résistance à la flexion - **Rc**: résistance à la compression

A: activateur - **S**: liants solides

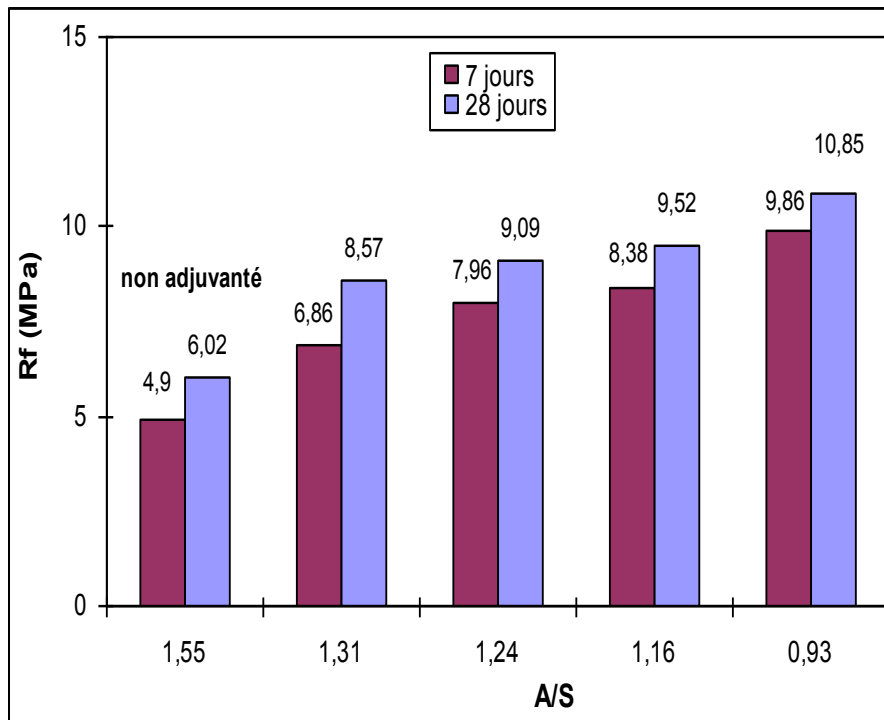
L: laitier de haut fourneau - **MK**: métakaolin



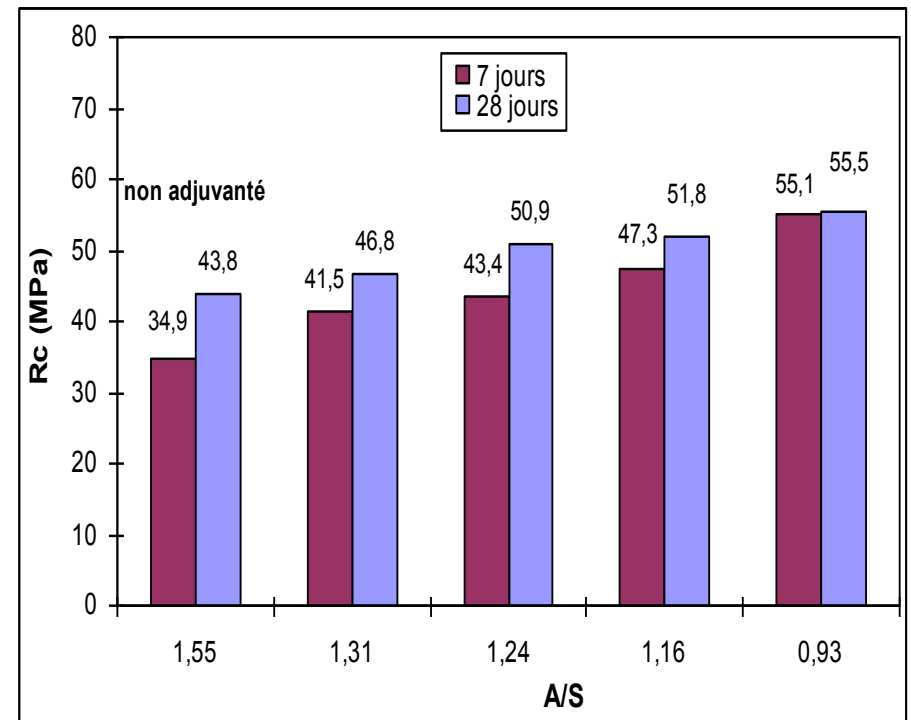
Réduction de 15 % d'activateur avec une substitution de 50% du métakaolin par du laitier de haut fourneau

4. Résultats

4.3. Résistances mécaniques de mortiers adjuvantés (50% métakaolin + 50% laitier de haut fourneau) : influence de la quantité de l'activateur ($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,57$)



Variation de la résistance à la flexion à 7j et 28j en fonction du rapport activateur/liants (A/S).



Variation de la résistance à la compression à 7j et 28j en fonction du rapport activateur/liants (A/S).

➔ **En présence de superplastifiant: réduction ≥ 40 % d'activateur associée à une croissance notable des résistances mécaniques**

4. Résultats

4.4. Résistances mécaniques de mortiers géopolymériques (substitution de 50% de MK) renforcés par des fibres en présence de superplastifiant

Résistances (MPa)	MK + L A/S = 1,16	MK + L + F (2%) A/S = 1,18
Rf à 28 jours	9,5	11,0
Rc à 28 jours	51,8	54,1

Rf: résistance à la flexion - **Rc**: résistance à la compression

A: activateur ($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,57$) - **S**: liants solides

F: fibres d'aramide - **L**: laitier de haut fourneau - **MK**: métakaolin

➔ **Augmentation des résistances mécaniques par le renforcement de fibres**

4. Résultats

4.5. Résistances mécaniques des mortiers géopolymériques : influence de la nature des argiles en présence de superplastifiant

Résistances (MPa)	MK + K (80:20) $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0,54$ A/S = 1,82	MK + K (a) (80:20) $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0,54$ A/S = 1,56	MK + B (80:20) $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0,53$ A/S = 2,0	MK + B (a) (80:20) $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0,53$ A/S = 1,73
Rf à 28 jours	5,6	6,2	4,8	4,8
Rc à 28 jours	32,7	39,4	28,6	31,5

(a): mélange adjuvanté

Rf: résistance à la flexion - **Rc**: résistance à la compression

A: activateur - **S**: liants solides

B: bentonite - **K**: kaolin - **MK**: métakaolin



Réduction de l'activateur et augmentation des résistances mécaniques en présence de superplastifiant

4. Résultats

4.6. Influence de superplastifiant (2,7%) sur les résistances mécaniques des mortiers géopolymériques avec une substitution de 50% de MK)

Résistances (MPa)	MK (na) (100) $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0,54$ A/S = 1,82	MK + CV (50:50) $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0,57$ A/S = 0,93	MK + L (50:50) $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0,57$ A/S = 0,93
Rf à 28 jours	5,9	10,4	10,9
Rc à 28 jours	42,6	56,7	55,5

(na): mortier non adjuvanté

Rf: résistance à la flexion - **Rc**: résistance à la compression

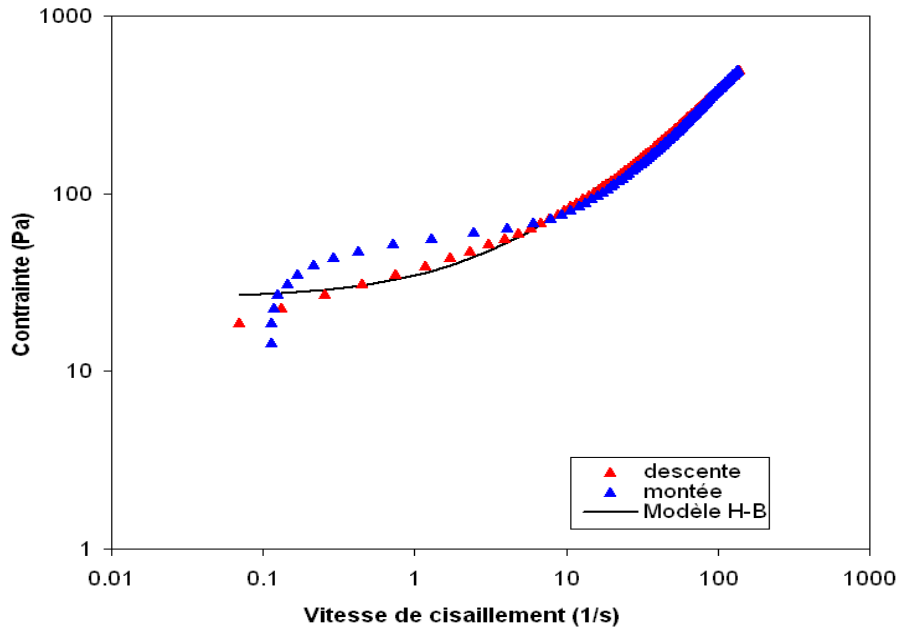
A: activateur - **S**: liants solides

CV: cendres volantes - **L**: laitier de haut fourneau - **MK**: métakaolin

- ➔ Une substitution de 50% de métakaolin en présence de superplastifiant :
- réduction ≥ 49 % d'activateur,
 - augmentation importante des résistances mécaniques (≥ 76 % en flexion et ≥ 30 % en compression).

4. Résultats

4.7. Propriétés rhéologiques d'une pâte géopolymérique (80% métakaolin + 20% kaolin)

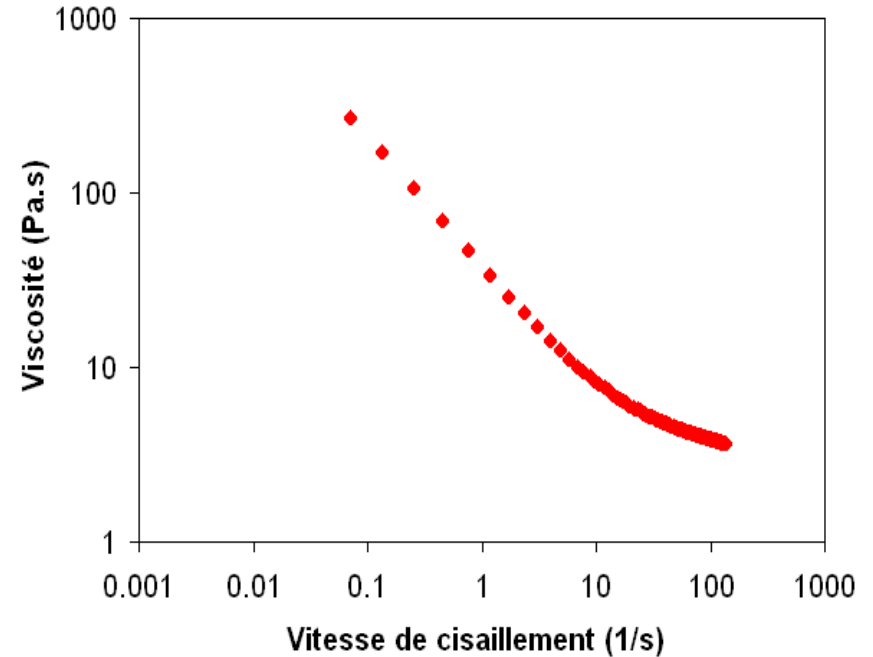


Courbe d'écoulement d'une pâte de géopolymère (80% MK+ 20% K).

$$\dot{\gamma} = 0 \quad \text{si } \tau < \tau_c$$

$$\tau = \tau_c + K \cdot \dot{\gamma}^n \quad \text{si } \tau \geq \tau_c$$

(Modèle d'Herschel-Bulkley)



Variation de la viscosité avec la vitesse de cisaillement pour une pâte de géopolymère (80% MK+20%K).

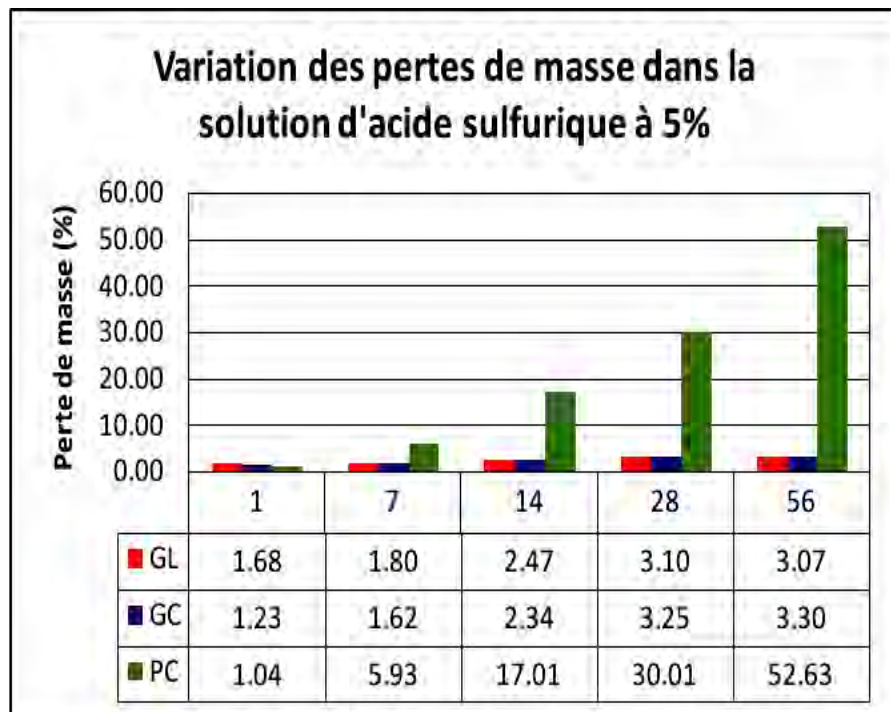


τ_c (Pa)	K	n
25,8	8,8	0,8

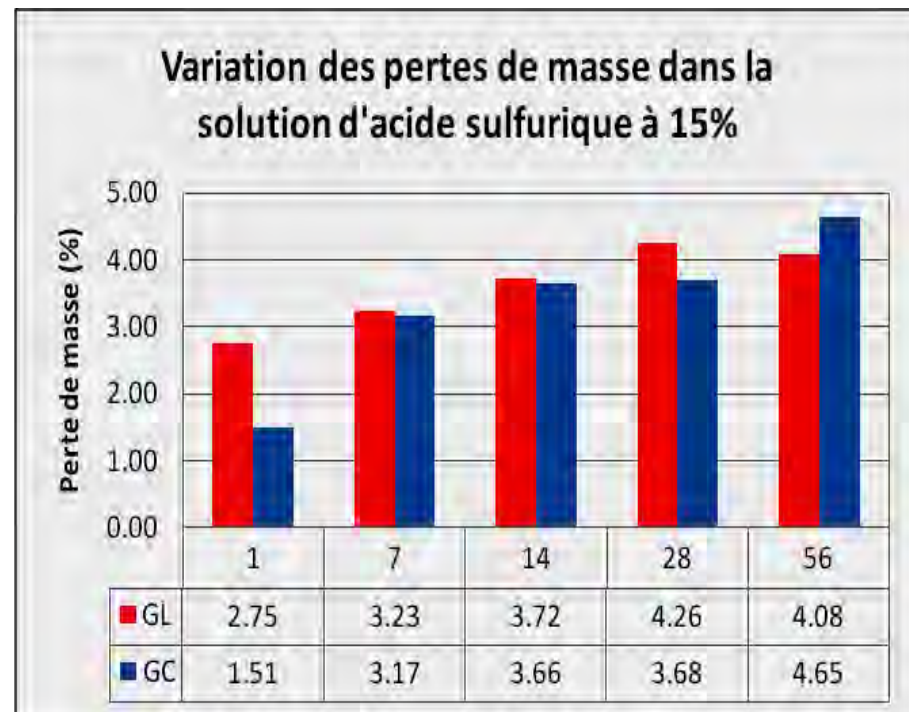
➡ **C'est un fluide rhéofluidifiant à seuil associé à un caractère thixotrope**

4. Résultats

4.8. Résistance aux acides sulfuriques des mortiers géopolymériques (50% MK + 50% CV) et (50% MK + 50% L) avec ($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,57$)



(a)



(b)

Variation de la perte de masse au cours du temps d'immersion (1- 56 jours) dans les solutions d'acide sulfurique à 5% (a) et à 15% (b)

GC: mortier (50% MK+50% CV) – GL: mortier (50% MK+50% L)

PC (référence): mortier de ciment Portland CEM I ($E/C = 0,5$).

➔ **Bonne résistance à l'agressivité des acides sulfuriques**

5. Conclusions

- Le développement d'un ciment géopolymérique classé en tant que ciment irritant et non corrosif comme le cas de ciment Portland ;
- Le durcissement du ciment géopolymérique à température ambiante ;
- Le remplacement partiel du métakaolin par un aluminosilicate non activé thermiquement, ce qui est avantageux d'un point de vue économique et éventuellement de production ;
- L'utilisation d'un nouveau type de superplastifiant compatible permettant de réduire fortement la quantité de l'activateur, ce qui est associée également à une amélioration notable des résistances mécaniques du matériau ;
- La valorisation des déchets industriels (cendres volantes et laitier de haut fourneau) et l'économie des matières premières naturelles non renouvelables ;
- L'obtention de deux brevets délivrés en 2013 : brevet national FR 2949227-B1 et U.S. Patent US 8444763 B2 et le dépôt d'autres brevets étrangers : AU 2010284901 A1, CN 102596848 A, EP 2467349 A2, JP 2013502367 A.

Merci pour votre attention

Remerciements:

- AGS Minéraux, IMERYS (métakaolin M-1200S et kaolin B24),
- SURSCHISTE (cendres volantes Silicoline®),
- SLAG (laitier de haut fourneau),
- I. LEREBOURG et D. SIMITAMBE, IFSTTAR/FM²D (essais mécaniques)