

Conception d'un géopolymère illitique résistant en condition incendie

Luzu B.^{1,2}

¹ Université Gustave Eiffel, MAST/FM2D, 77 447 Marne-la-Vallée Cedex 2, France

² Université Gustave Eiffel, LGE, 77 447 Marne-la-Vallée Cedex 2, France

baptiste.luzu@univ-lorraine.fr

RESUME Dans un contexte de diminution du CO₂ émis lors de la fabrication du clinker et de valorisation de sous-produits industriels, la communauté de la recherche internationale dédiée au génie civil a vu l'émergence des géopolymères en guise d'alternative aux classiques liants hydrauliques. Ces travaux proposent donc de valoriser un sol argileux (argile verte de Romainville) extrait des travaux du Grand Paris avec une composante argileuse de structure TOT majoritaire (54%) pour réaliser des parois de coffre-fort résistantes en condition incendie. Un protocole d'activation adaptable à l'échelle industrielle a été appliqué sur l'argile verte (AV) afin de produire en quantité suffisante un précurseur illitique réactif. Deux formules de pâte et de mortier géopolymérique ont été synthétisées avec le précurseur produit afin d'étudier l'impact du type de solution alcaline silicatée et l'incorporation du sable sur la microstructure des matériaux, leur propriétés mécaniques et thermiques. Ces différents essais ont permis de définir les paramètres de formulation adéquates afin de produire des parois de coffre-fort conformes à une utilisation en condition incendie.

ABSTRACT In a context of a decrease in CO₂ emitted during the manufacture of clinker and the valorization of industrial by-products, the international research community dedicated to civil engineering has seen the emergence of geopolymers as an alternative to conventional hydraulic binders. These works propose to valorize a clay soil (green clay of Romainville) extracted from the works of the Greater Paris composed with a main part of clay with TOT structure (54%) in order to realize safe walls resistant in fire condition. An industry-scale activation protocol was applied to green clay (AV) to produce a sufficient quantity of a reactive illitic precursor. Two geopolymer paste and mortar formulas were synthesized with the precursor produced to observe the impact of the type of silicate alkaline solution and the incorporation of sand on the microstructure of the materials, their mechanical and thermal properties. These various tests allowed to define the appropriate formulation parameters in order to produce safe walls conforming to use in fire conditions.

Mots-clefs Géopolymère, argile illitique, résistance au feu, résistance en compression.

Key words Geopolymer, illitic clay, fire-resistant, compressive strength.

I. INTRODUCTION

Afin de développer de nouvelles alternatives au ciment portland avec de faible émission de CO₂, de nombreux travaux de recherches ces dix dernières années se sont focalisés sur l'étude des géopolymères qui sont des liants inorganiques issus de la réaction entre une source aluminosilicatée et une solution alcaline (Davidovits, 1991). Ces matériaux, classiquement conçus avec du kaolin calciné (métakaolin) ou des cendres volantes (Van Jaarsveld et al., 1999) permettent d'obtenir un matériau possédant de bonnes propriétés mécaniques, une bonne résistance aux agressions chimiques (Bakharev, 2005) ainsi qu'un très bon comportement en condition incendie (Ameri, 2019; Zhang et al., 2014).

Par ailleurs, dans un souci de valoriser des déblais argileux franciliens, excavés des chantiers du Grand Paris, cette étude propose l'utilisation de l'argile verte majoritairement composée d'illite/muscovite, un minéral argileux de structure TOT, comme source aluminosilicatée pour la conception des géopolymères étudiés. En raison de leur structure complexe, il est plus difficile de rendre réactive les argiles illitiques. En effet, leur déshydroxylation totale requiert plus d'énergie que celle de la kaolinite de structure TO nécessitant une simple calcination à 750°C (Gualtieri and Ferrari, 2006). Peu d'auteurs ont étudiés la géopolymérisation de l'illite et les matériaux obtenus possèdent souvent des performances mécaniques médiocres (Buchwald et al., 2009; Dietel et al., 2017). L'activation mécanique après la calcination est une méthode efficace pour amorphiser les précurseurs illitiques et permet la synthèse de géopolymère possédant une résistance à la compression à 28 jours dépassant les 100 MPa (Luzu et al., 2020), cependant une telle méthode d'activation n'est pas adaptable à l'échelle industriel et ne permet pas la production de plusieurs tonnes de précurseurs illitiques.

Le contexte normatif français actuel, bien que désireux de réduire l'impact carbone des matériaux utilisés dans le génie civil, n'inclut pas l'utilisation des géopolymères dans le secteur de la construction, c'est pourquoi cette étude propose la conception de paroi de coffre-fort à l'échelle 1:1 résistante en condition incendie afin de démontrer l'intérêt de ces matériaux.

La première étape de cette étude concerne le développement d'un protocole d'activation du précurseur illitique et son adaptation à l'échelle industrielle afin d'en produire plusieurs centaines de kilogrammes. Deux formules de pâtes et de mortiers de géopolymères sont étudiées afin d'observer l'impact du type de solution alcaline silicatée et l'incorporation du sable sur la microstructure des matériaux, leur propriétés mécaniques et thermiques. Ces différents essais ont permis de définir les paramètres de formulation adéquates afin de produire des parois de coffre-fort conformes à une utilisation en condition incendie. Les résultats de cet essai normalisé sont présentés dans la dernière partie de cet article.

II. MATERIAUX ET METHODE

II.A. Matériaux

II.A.1. Les précurseurs illitiques

Deux précurseurs illitiques ont été utilisés dans cette étude.

- **AV850G7,7** (*activation laboratoire*). L'argile verte brute notée AV a été calciné à 850°C pendant 2h dans un four à moufle (AV850) puis broyée dans un broyeur giratoire pendant 4h avec un ratio masse Bille:Poudre (B:P) égal à 7,7.
- **AV1000G8** (*activation industrielle*). AV a été calciné dans un four rotatif puis broyé dans un broyeur à boulet avec un ratio massique Bille:Poudre égal à 8,0. Ce protocole a permis la production de 150 kg de précurseur permettant la conception des parois de coffre-fort à l'échelle 1:1.

II.A.2. Les solutions silicatées alcalines

Trois solutions alcalines silicatées Geosil® ont été utilisées pour cette étude.

- **Na59** est une solution de silicate de sodium Geosil 34417® possédant un ratio molaire $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,59$, une viscosité égale à 450 mPa.s et un pH de 13,6.
- **K59** est une solution de silicate de potassium Geosil 14517® possédant un ratio molaire $\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,59$, une viscosité égale à 20 mPa.s et un pH > 14,0.

TABLEAU 1. Composition des formules.

Formules	Précurseur	Ratio massique Sable/Poudre (S/P)	Solution (L/S)
PGNa59-0,75	AV850G7,7	-	Na59 (0,75)
PGK59-0,5	AV850G7,7	-	K59 (0,5)
MGNa59-0,75	AV850G7,7	3,0	Na59 (0,75)
MGK59-0,5	AV850G7,7	3,0	K59 (0,75)

II.B. Protocole de fabrication des géopolymères

II.B.1. Fabrication des pâtes de géopolymères

Toutes les pâtes de géopolymères ont été malaxées selon le même protocole. À l'issue du malaxage, les pâtes ont été coulées dans des cylindre ($\text{Ø}33 \times 70$ mm) en polyéthylène. Les éprouvettes ont été curées pendant 24h à 40°C puis à 70°C. Ce protocole de cure permet un développement rapide des résistances mécaniques. Après la cure les éprouvettes sont démoulées puis enfermées dans des sacs plastiques hermétiques jusqu'à leur utilisation afin de conserver une humidité relative supérieure à 80%. Le TABLEAU 1 donne la composition et les paramètres de formulation des deux pâtes de géopolymères illitiques réalisées pour cette étude, PGNa59-0,75 et PGK59-0,5.

II.B.2. Fabrication des mortiers de géopolymères

Les deux mortiers MGNa59-0,75 et MGK59-0,5 ont été fabriqués selon la norme NF EN 196-1, coulés dans des prismes $40 \times 40 \times 160$ mm, curés pendant 24h à 40°C puis à 70°C. Après la cure, les éprouvettes sont stockées dans des sacs plastiques hermétiques après démoulage, jusqu'à leur utilisation. Le TABLEAU 1 donne leur composition et leurs paramètres de formulation.

II.B.3. Conception des parois de coffre-fort

Les parois de coffre-fort ($50 \times 50 \times 4$ cm) ont été réalisées avec le précurseur AV1000G8. La composition et les paramètres de formulation des parois sont donnés dans le TABLEAU 2. Des fibres et un treillis métalliques ont été ajoutés dans certaines formulations pour ajouter de la ductilité aux parois et améliorer leur résistance à l'effraction. Les mélanges sont directement coulés dans les coffrages métalliques. Afin de respecter les contraintes de mise en œuvre imposées par la ligne de production des parois de coffre-fort, celles-ci ont subi une cure ambiante avant de refermer le coffrage définitivement par soudage.

TABLEAU 2. Caractéristiques des différentes formules de géopolymère.

Formules	Précurseur	Solution (L/S)	S/P	Fibres métalliques	Treillis métalliques
PGK59	AV1000G8	K59 (0,75)	-	-	-
MFGK59	AV1000G8	K59 (0,75)	3,0	126 kg/m ³	-
MFTGK59	AV1000G8	K59 (0,75)	3,0	126 kg/m ³	x

II.C. Les protocoles de caractérisation

La caractérisation minéralogique a été réalisée par diffraction des rayons X. La quantification des différentes phases minérales a été réalisée par la méthode d'affinement Rietveld (logiciel Topaz 4.2). La

quantité de phase amorphe a été déterminée par la méthode de détermination du degré de cristallinité. Le taux de phase amorphe est égal à 100 moins le degré de cristallinité calculé.

Les essais de résistance à la flexion 3 points et à la compression ont été réalisés avec une presse automatique Controlab selon le protocole normalisé de la norme NF EN 196-1.

Les fractions volumiques des différents diamètres de pore ont été déterminées par porosimétrie par intrusion de mercure avec un porosimètre AutoPore IV 9500 (Micromeritics). Le mercure ne pouvant accéder aux pores possédant un diamètre d'entrée inférieur à 3 nm, la fraction volumique [0,5 – 3]nm a été déduite de la valeur de porosité accessible à l'eau réalisée selon la norme NF P18-459 permettant de mesurer la porosité totale d'une éprouvette.

L'essai de résistance à la chaleur a été réalisé pour chaque température sur 3 éprouvettes (40×40×40 mm) de mortiers âgées de 28 jours. Ce protocole consiste à appliquer une rampe de température de 5°C/min aux 3 éprouvettes disposées dans un four à moufle. Une fois le palier de température désiré atteint, il est maintenu 3 heures. La résistance à la compression résiduelle des éprouvettes est mesurée à la fin du refroidissement.

La conductivité thermique λ a été mesurée avec un dispositif de disque chaud (Hot Disk). La sonde est placée entre deux éprouvettes cylindriques de 2 cm d'épaisseur et 5 cm de diamètre.

La rampe de température appliquée lors de l'essai en condition incendie respecte la norme ISO 834. Pour cet essai, des thermocouples sont installés sur la paroi interne des parois non exposée aux flammes comme le montre les FIGURE 1 a) et b). Les parois sont scellées dans un mur avec un matériau réfractaire et la face externe des parois est en contact direct avec les flammes.

III. RESULTATS

III.A. Caractérisation minéralogique des précurseurs

Les résultats des analyses Rietveld réalisés sur chaque précurseur à différentes étapes du protocole d'activation sont montrés sur la FIGURE 2. La calcination à 850°C augmente considérablement le taux de phase amorphe (41%) dans AV850 tandis que les quantités d'illite/muscovite, de montmorillonite et de carbonates ont quant à elles diminuées. Ces transformations minéralogiques sont attribuées à la déshydroxylation des minéraux argileux et à la décarbonatation des carbonates changeant ces phases minérales en éléments amorphe, réactifs en conditions alcaline.

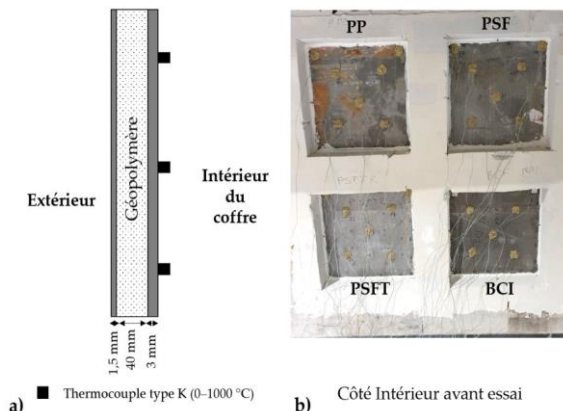


FIGURE 1. a) Schéma de la conception des parois, b) photographie de la paroi du mur expérimental non exposé aux flammes avant l'essai.

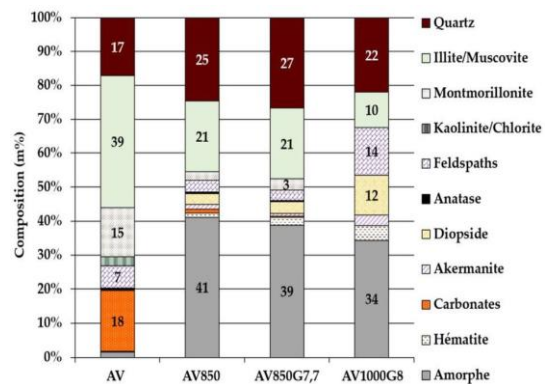


FIGURE 2. Quantification minéralogique des précurseurs en fonction de leur mode d'activation.

Aucun changement minéralogique significatif n'est observée suite au broyage giratoire subi par AV850G7,7. Cette étape du processus de préparation a pour unique objectif de diminuer la taille des grains et d'augmenter la réactivité par une augmentation de la surface spécifique.

Le taux d'illite/muscovite d'AV1000G8, précurseur préparé avec les équipements industriels, est le plus faible (10%), cependant la quantité de phase amorphe est inférieure à celle d'AV850G7,7. Les quantités relativement élevées de feldspaths et de diopside indiquent que la température de calcination a atteint les 1000°C dans le four rotatif et qu'une partie importante des éléments ayant été amorphisés suite à la déshydroxylation et à la décarbonatation se sont recombinaés en phase cristalline conduisant à la production d'un précurseur un peu moins réactif que son équivalent préparé avec des équipement de laboratoire (AV850G7,7).

III.B. Propriétés mécaniques et microstructurales des géopolymères

La FIGURE 3. a) montre que la résistance à la compression (R_c) de PGK59-0,5 à 28 jours est plus élevée que celle de PGNa59-0,75 compte tenu de la quantité de solution silicatée utilisée moins importante. Moins d'eau est ajoutée lors de la synthèse ce qui engendre la formation d'une porosité moins importante lors de l'évacuation de cette eau suite à la polycondensation comme le confirme les valeurs de porosité totale mesurée sur la FIGURE 4. De plus la distribution de la taille des pores est significativement différente entre ces deux éprouvettes. PGK59-0,5 possède une porosité totale moins importante, constituée de pore de plus petite taille que PGNa59-0,75, ce qui explique sa R_c plus élevée à 28 jours.

Lorsque l'on ajoute du sable, la R_c augmente de 16,2 % pour MGK59-0,5 et 53,4% pour MGNa59-0,75. L'impact est plus important lorsque le L/S est plus élevé. Une partie de l'augmentation de la R_c est attribué au changement de géométrie des éprouvettes, cylindrique pour les pâtes et prismatique pour les mortiers. La R_c maximale est atteinte à 2 jours pour MGK59-0,5 tandis que l'évolution des résistances est plus lente pour MGNa59-0,75 avec un maximum atteint à 28 jours. Ce constat peut également être fait concernant la résistance à la flexion (R_f) sur la FIGURE 4. b). L'utilisation du silicate de potassium K59 implique donc une réaction plus rapide et quasi totale à 48h avec le protocole de cure accélérée appliqué tandis que le développement des résistances mécaniques est plus lent lors de l'utilisation de Na59.

Les mesures des fractions volumiques des diamètres de pores des mortiers (FIGURE 4) montrent les mêmes tendances que sur les pâtes avec une porosité totale moins importante pour MGK59-0,5 compte tenu du L/S plus faible. L'ajout de sable dans les deux formules conduit à l'augmentation de la fraction des pores capillaires [50 – 10 000]nm et également à l'augmentation de la fraction [10 - 50]nm, peu représentée sur pâte lorsque l'on utilise Na59.

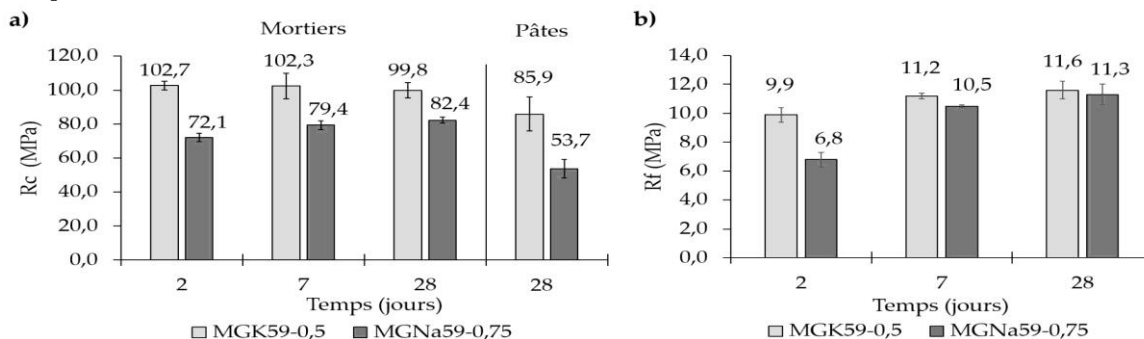


FIGURE 3. Résistance à la compression (a) et à la flexion (b) en fonction du temps.

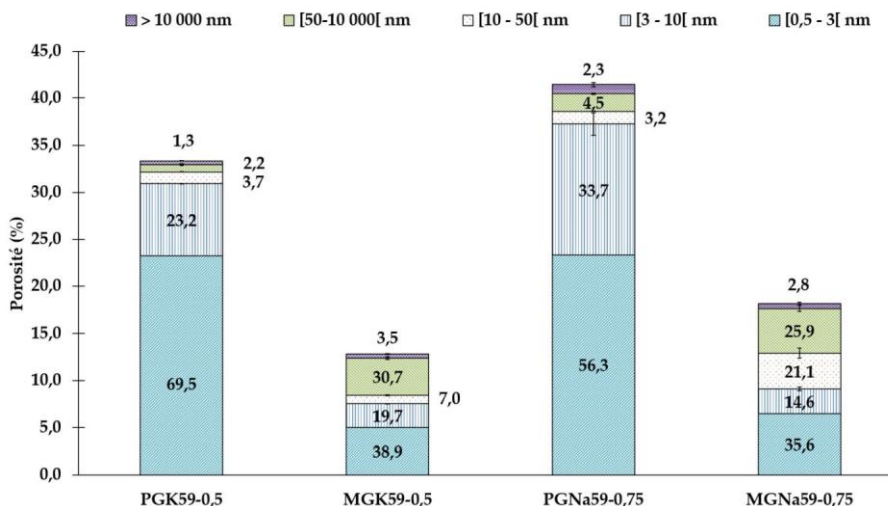


FIGURE 4. Représentation des fractions volumiques de la porosité des différents géopolymères.

III.C. Propriétés thermiques des géopolymères

La FIGURE 5 montre que la Rc de MGK59-0,5 augmente de 15,8% suite à une exposition à 200°C probablement grâce à la polycondensation résiduelle engendrant la formation de gel supplémentaire bouchant une partie de la porosité du géopolymère. Au-delà, les performances mécaniques chutent à cause de la déshydroxylation du gel entraînant sa contraction et par conséquent la fissuration de la microstructure. À partir de 600°C, une diminution de 23,7% de la Rc peut être observée. En plus de la contraction du gel, la transition du quartz α en quarts β à 573°C entraîne un gonflement des grains de quartz favorisant l'apparition de fissure (Rickard et al., 2010; Subaer and van Riessen, 2007). Après une exposition à 800°C, des fissures apparaissent clairement sur la surface des éprouvettes cubiques, la Rc chute de 62% et atteint 31,2%.

Concernant MGNa59-0,75, les évolutions sont moins impressionnantes. L'évolution de la Rc lorsque la température d'exposition augmente est plus complexe à analyser. Des fissures apparaissent à la surface des cubes dès 200°C d'exposition et la Rc mesurée après une exposition à 800°C atteint 32,7 MPa, valeur proche de celle de MGK59-0,5. Par ailleurs des analyses par diffraction des rayons X montrent la cristallisation d'albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), de néphéline ($\text{Na}_3\text{KAl}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$) et de diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) après une exposition à 800°C des éprouvettes de MGNa59-0,75 tandis qu'aucune cristallisation de phase n'est observée sur MGK59-0,5.

TABLEAU 3. Propriétés physiques des géopolymères déterminées par l'analyseur à disques chauds (Hot Disk).

Matériaux	Conductivité thermique (W/m.K)	Densité (kg/m ³)
PGK59-0,5	2,046	1734
MGK59-0,5	5,504	2204
MGNa59-0,75	5,196	2058

La conductivité thermique de PGK59-0,5 (TABLEAU 3) est bien plus faible que celle des mortiers, notamment à cause de la proportion de sable (quartz) nettement inférieure. En effet la conductivité thermique du quartz valant 6,49 W/m.K augmente significativement la conductivité thermique des mortiers géopolymériques. La conductivité thermique de MGK59-0,5 est supérieure à celle de MGNa59-0,75 à cause de la porosité moins importante de MGK59-0,5 comme le confirme les valeurs de densité répertoriées dans le TABLEAU 3. Ainsi comme attendu, la quantité de quartz et la porosité affecte significativement la conductivité thermique de ces matériaux.

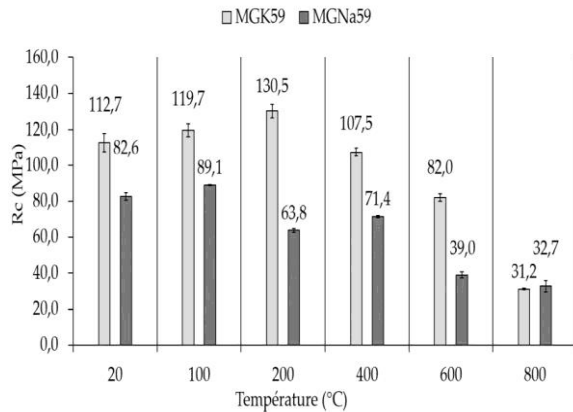


FIGURE 5. Résistance à la compression des mortiers géopolymériques en fonction de la température d'exposition.

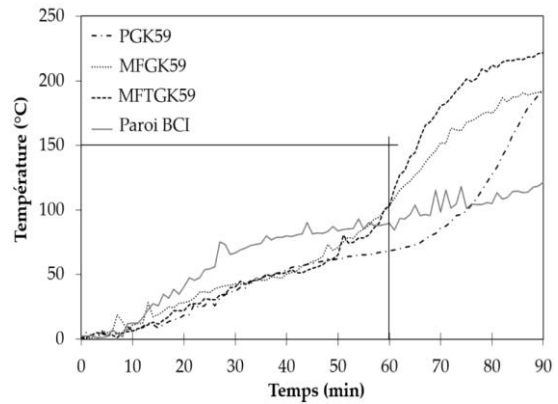


FIGURE 6. Courbes représentant la montée en température détectée par les thermocouples en fonction du temps d'exposition des plaques.

Pour les essais en condition incendie, une matrice géopolymérique à base de potassium (K59) a été choisie compte tenu du renforcement mécanique jusqu'à 200°C et de la stabilité minéralogique de ce type de matrice, même à 800°C. Le ratio S/P a été réduit de 3,0 à 1,0 et le ratio L/S augmenté de 0,50 à 0,75 afin d'augmenter la quantité de pore. Ces deux ajustements ont pour objectif de diminuer la conductivité thermique des parois fabriquées et de compenser l'augmentation de la conductivité thermique engendrée par l'ajout des fibres et du treillis métalliques dans certaines formulations.

La FIGURE 6 compare les résultats des essais en condition incendie des géopolymères illitiques étudiés avec celui d'un matériau isolant de référence appelé BCI (Béton Cellulaire Isolant). Ce type de matériau est donc un très bon isolant thermique parce que très poreux cependant les performances de résistance à l'effraction sont insatisfaisantes (R_c à 28j = 3 MPa).

La réussite du test en condition incendie selon la norme ISO 834 nécessite l'atteinte d'une différence de température vis-à-vis de la température ambiante de 150°C à l'intérieur du coffre, paroi sur laquelle sont fixés les thermocouples (FIGURE 1. a)), après 60 minutes comme le montre les deux barres illustrées sur la FIGURE 6. Toutes les parois en géopolymère illitique fabriquées dans cette étude ont réussi le test. La paroi la plus isolante est celle réalisée en pâte pure, PGK59-0,75. En effet, le $\Delta 150^\circ\text{C}$ a été atteint après 84 minutes. Lorsque le sable, les fibres et le treillis métalliques sont ajoutés (MFTGK59), la paroi devient plus conductrice cependant le $\Delta 150^\circ\text{C}$ est quand même atteint au-delà des 60 minutes requises.

IV. CONCLUSION

Cet article met en évidence la démarche de conception d'un matériau isolant possédant des résistances mécaniques élevées à base de liant géopolymérique. De l'activation du précurseur illitique au test en condition incendie normalisé de corps d'épreuve à l'échelle 1:1, en passant par l'étude de deux formulations de pâtes et de mortiers géopolymères ayant permis de caractériser l'influence de plusieurs paramètres de formulation sur la microstructure ainsi que sur les performances mécaniques et thermiques de ces matériaux.

La quantification des phases minérales a montré que le contrôle difficile de la température dans le four rotatif peut conduire à la production d'un précurseur moins réactif qu'avec des équipements de laboratoire.

L'utilisation de silicate de potassium (K59) lors de la synthèse des pâtes ou des mortiers, engendre un développement de la R_c maximale à deux jours et semble favoriser la formation de pore de plus petit diamètre. Les géopolymères illitiques synthétisés avec K59 possèdent un comportement plus intéressant lors de leur exposition aux hautes températures qu'avec Na59. Un renforcement mécanique de la matrice

attribuée à une polycondensation résiduelle diminuant la porosité est observée jusqu'à 200°C avant la diminution de la résistance en compression pour des températures supérieures.

La conductivité thermique est impactée par les quantités de sable et de pores dans le matériau durci. Les paramètres de formulation des parois ont été adaptés en conséquence. Finalement, toutes les parois fabriquées sont conformes à une utilisation en condition incendie. La plaque fabriquée en pâtes pure PGK59-0,75 est le meilleur bouclier thermique cependant la paroi MFTGK59-0,75 possédant du sable, des fibres et un treillis métallique possède une meilleure résistance à l'effraction. Il s'agit donc de la paroi répondant le plus efficacement à l'objectif de cette étude.

REFERENCES

- Ameri, F., 2019. Geopolymers vs. alkali-activated materials (AAMs): A comparative study on durability, microstructure, and resistance to elevated temperatures of lightweight mortars. *Construction and Building Materials* 15.
- Bakharev, T., 2005. Resistance of geopolymer materials to acid attack. *Cement and Concrete Research* 13.
- Buchwald, A., Hohmann, M., Posern, K., Brendler, E., 2009. The suitability of thermally activated illite/smectite clay as raw material for geopolymer binders. *Applied Clay Science* 46, 300–304. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.08.026>
- Davidovits, J., 1991. Inorganic polymer new materials. *Journal of Thermal Analysis* 37, 24.
- Dietel, J., Warr, L.N., Bertmer, M., Steudel, A., Grathoff, G.H., Emmerich, K., 2017. The importance of specific surface area in the geopolymerization of heated illitic clay. *Applied Clay Science* 139, 99–107. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.01.001>
- Gualtieri, A.F., Ferrari, S., 2006. Kinetics of illite dehydroxylation. *Physics and Chemistry of Minerals* 33, 490–501. <https://doi.org/10.1007/s00269-006-0092-z>
- Luzu, B., Duc, M., Djerbi, A., Gautron, L., 2020. High Performance Illitic Clay-Based Geopolymer: Influence of the Mechanochemical Activation Duration on the Strength Development, in: Bishnoi, S. (Ed.), *Calcined Clays for Sustainable Concrete*, RILEM Bookseries. Springer, Singapore, pp. 363–373. https://doi.org/10.1007/978-981-15-2806-4_43
- Rickard, W.D.A., Riessen, A. van, Walls, P., 2010. Thermal Character of Geopolymers Synthesized from Class F Fly Ash Containing High Concentrations of Iron and $\hat{\pm}$ -Quartz. *International Journal of Applied Ceramic Technology* 7, 81–88. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2008.02328.x>
- Subaer, van Riessen, A., 2007. Thermo-mechanical and microstructural characterisation of sodium-poly(sialate-siloxo) (Na-PSS) geopolymers. *J Mater Sci* 42, 3117–3123. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0522-9>
- Van Jaarsveld, J.G.S., Van Deventer, J.S.J., Schwartzman, A., 1999. The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part II. Material and leaching characteristics. *Minerals Engineering* 12, 75–91. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(98\)00121-6](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(98)00121-6)
- Zhang, H.Y., Kodur, V., Qi, S.L., Cao, L., Wu, B., 2014. Development of metakaolin–fly ash based geopolymers for fire resistance applications. *Construction and Building Materials* 55, 38–45. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.01.040>