

Stabilité dimensionnelle de mortiers géopolymères

Phelipot-Mardelé A.¹, Le Talludec C.¹, Lanos C.¹

¹ Université de Rennes, LGCGM, 3 rue du Clos Courtel, 35704 Rennes Cedex, annabelle.phelipot@univ-rennes1.fr

RESUME Différentes formulations de mortiers de Na-géopolymères composés de silicates de sodium, de métakaolin, de fumée de silice couplés à des charges minérales sont étudiées. Les pertes de masses et les retraits durant les phases de séchage et de stabilisation puis sous l'effet d'une exposition aux hautes températures sont mesurés. L'interprétation des résultats permet d'identifier les mécanismes de couplage entre retrait et perte de masse lors du séchage. Le retrait thermique induit lors d'exposition à des températures allant jusqu'à 950°C apparaît également coordonné aux évolutions de masse qui physiquement restent liées à des départs de molécules d'eau. L'effet des conditions de géopolymérisation du liant est mis en évidence. L'adaptation des formulations à un usage aux hautes températures est discutée.

Mots-clefs géopolymère, retrait, stabilité thermique, séchage.

I. INTRODUCTION




Dans l'industrie du Bâtiment, les géopolymères sont des liants très intéressants, alternatifs au ciment Portland pour formuler des mortiers et bétons. Ils sont en effet à faible impact environnemental, du fait de l'utilisation de déchets et sous-produits issus de l'industrie tels que les laitiers d'aciérie, les cendres volantes, les fumées de silice, les argiles... (Duxson *et al.* 2006, Juenger *et al.* 2011). Ce type de liant est caractérisé par un réseau amorphe d'alumino-silicate hydratés. Ce polymère inorganique se forme au cours de 5 étapes où les molécules d'eau jouent un rôle très important en dissolvant dans un premier temps les aluminosilicate (milieu alcalin nécessaire) puis en étant relarguées lors du réarrangement des espèces dissoutes pour former un gel oligo-sialate. Ce gel va se condenser, réticuler, polymériser et se solidifier. L'apparition d'un géopolymère reste très sensible à l'origine des composants (géologique et/ou industrielle), à de faibles variations des rapports molaires entre Si, Al et M (le cation : Na⁺, K⁺, Li⁺...), mais aussi à la teneur en eau ; ce qui en fait un matériau encore difficile à maîtriser sur chantier, son utilisation reste actuellement anecdotique. De même les études présentées dans la littérature font le plus souvent état d'échantillons conservés dans un milieu humide et donc non utilisables en l'état sur chantier, ces matériaux restent toutefois très intéressants du fait d'une prise rapide et de performances mécaniques élevées dès le jeune âge. L'étude présentée s'intéresse au lien entre la perte de masse et le retrait dimensionnel que peuvent présenter des mortiers géopolymères, durant le séchage mais également lorsqu'ils sont exposés à des températures élevées. Les essais

sont réalisés sur des formulations choisies de Na-géopolymères permettant d'évaluer l'incidence de différents paramètres sur les résultats. Ces derniers permettent de discuter l'aptitude des formulations à une utilisation en matériau de protection aux hautes températures (incendie).

II. MATERIAUX ET METHODES

Les composants ainsi que les rapports molaires (cf. Tableau 1) sont basés sur la littérature (Kuenzel *et al.* 2012) : l'alumino-silicate est un métakaolin, Metastar 501® (Imerys), la solution hydroxide est composée d'eau du robinet, et d'un silicate de sodium en poudre (Na_2SiO_3 - Fisher) ou sous forme liquide ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,31$ en masse et H_2O , abcr GmbH). Les ratios molaires choisis pour cette étude sont : $\text{Si}/\text{Al} = 2$ et $1,5$, $\text{Na}/\text{Al} = 0,95$ et $1,23$. Afin d'atteindre ces ratios, l'ajout de SiO_2 (Fumée de Silice - Elkem) ou de NaOH (solution concentrée à 30 w%) est nécessaire.

TABLEAU 1. Formulations des produits de cuissons

| Si/Al | Na/Al | Fumée de Silice | Silicate de Sodium | Eau/Solide | Charges/Solide |
|---|-------|-----------------|--------------------|-------------|----------------|
| 1,5  | 0,95 | Sans | Liquide | 0,6 à 0,8 | 0,47 à 0,73 |
| 2  | 0,95 | Avec | Liquide | 0,55 à 0,73 | 0,45 à 0,65 |
| 2  | 1,23 | Avec | Poudre | 0,8 à 0,9 | 0,4 à 0,53 |

La masse volumique apparente recherchée pour les mortiers géopolymères se situe entre 500 et 600 kg/m^3 , gamme traditionnelle des isolants hautes températures silico-calcaire. Pour y parvenir, une méthode de moussage est utilisée ainsi que l'ajout de charges minérales allégeantes dans la composition. Le mélangeage des constituants se fait en une seule fois à l'aide d'un mixer de type Kitchen Aid, équipé d'une pale puis d'un fouet. Le mortier obtenu est déversé dans un moule en PVC. L'échantillon est recouvert d'un film plastique, mis à l'étuve à 40 °C pendant 24 heures et conservé couvert dans des conditions ambiantes. Après 6 jours, les échantillons sont découverts et font l'objet d'un suivi massique ($\pm 0,001$ g) et dimensionnel ($\pm 0,1$ mm). La stabilisation de la masse nécessite une vingtaine de jours. Après ce délai, des analyses thermogravimétriques ATG sont réalisées en atmosphère nitrogène de 25 °C jusqu'à 950 °C avec une vitesse de 10 °C/min, l'essai se termine par un palier de 15 minutes à 950 °C sous conditions atmosphériques. En parallèle des mesures de variations dimensionnelles et de perte massique sont effectuées sur des échantillons de 15 mm de diamètre placés dans un four à mouffles durant 4 h, de la température ambiante à 950°C puis refroidis. Ces essais sont reproduits 3 fois. Le retrait thermique présenté correspond à la moyenne du retrait mesuré sur la longueur et le diamètre. Toutes les masses volumiques apparentes ont été obtenues par mesures dimensionnelle et massique.

II. RESULTATS

Les masses volumiques à l'état frais, au moment du moulage, sont identifiées et comparées aux masses volumiques mesurées après durcissement et séchage jusqu'à stabilisation massique. Le moussage permet de moduler la masse volumique sans modifier la formulation. Une large gamme de masses volumiques après durcissement est obtenue (entre 440 et 850 kg/m^3). La morphologie des mousses est visible sur les deux photos MEB présentées sur la figure 1. L'analyse des données montre que la taille moyenne des bulles reste de l'ordre de 200 μm et la matrice solide apparaît essentiellement phylliteuse.

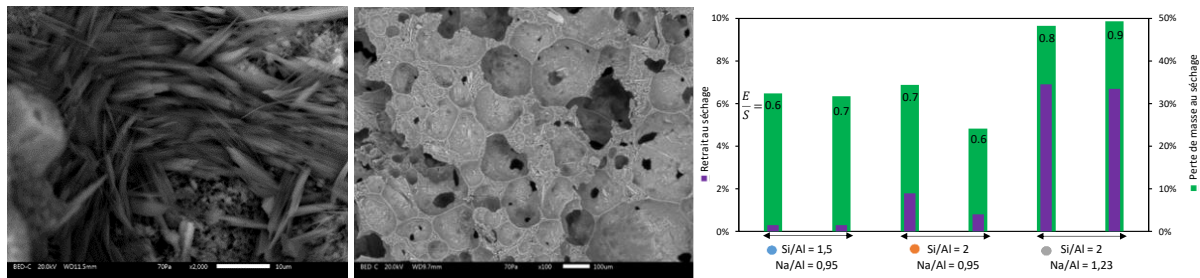


FIGURE 1. Photographie au MEB (gauche) - Perte de masse associée au retrait durant le séchage (droite)

La perte de masse d'un géopolymère est essentiellement due à la perte de molécules d'eau liée aux différentes étapes durant la géopolymérisation. Cette dernière est plus ou moins longue selon les conditions de conservation. Dans le cas présent, la perte de masse durant la conservation sous film reste très limitée et la stabilisation est obtenue entre 20 à 30 jours. La cinétique et le temps de stabilisation dépendent essentiellement de la quantité d'eau de formulation comme discuté antérieurement par (Le Talludec *et al.* 2019). La phase de séchage est associée à un retrait qui peut être important sur un échantillon de liant seul. Ce retrait s'avère plus contrôlé dans le cas des mortiers étudiés et l'intégrité des échantillons n'est pas compromise par une fissuration. Les retrait et pertes de masse au séchage sont présentés sur la figure 1 (droite). Pour les formulations Na/Al = 1,23 ; le retrait au séchage reste notable, voisin de 7 %. Il correspond à une formulation présentant un rapport en masse d'eau sur masse de la phase solide (E/S) élevé. Un rapport E/S compris entre 0,6 et 0,7 permet de limiter la durée de la phase de stabilisation, d'enregistrer une perte de masse durant le séchage autour de 30% et surtout de limiter le retrait de séchage à 1,8%.

Les résultats ATG (cf. Figure 2a) montrent une perte de masse importante jusqu'à 200°C. Les molécules d'eau les plus facilement libérables s'évaporent. La perte de masse évolue lentement entre 200 et 700°C. Les molécules d'eau piégées dans la structure du géopolymère sont alors progressivement libérées. Au-delà de 700°C, les masses sont stables. Les essais au four à mouffles (Figure 3.a) conduisent à des valeurs de perte de masse semblables à celles de l'ATG : entre 11 et 20 %. La perte de masse à haute température n'est pas liée au rapport E/S comme dans le cas du séchage mais semble plutôt liée à la proportion de liant (cf. Figure 2.b). Seules les formulations Na/Al = 1,23 ne suivent pas cette tendance. Ils sont caractérisés par une très forte perte en eau durant le séchage et une perte en eau à l'ATG limitée à 10 %. Or d'après (Le Talludec *et al.* 2019), la perte de masse d'eau piégée dans le liant est de l'ordre de 15 %. Cette famille d'échantillons présente donc une géopolymérisation partielle à associer à l'utilisation d'un silicate de sodium en poudre dont la dissolution est certainement incomplète ce qui conduit à fausser les ratios Na/Al (constat confirmé par des mesures EDS et par l'apparition d'efflorescences blanches associées à une migration du sodium non bloqué dans la matrice géopolymère). Le retrait thermique semble également lié à la proportion de liant (Figure 2.b) si l'on écarte le cas Na/Al = 1,23. Pour les formulations avec un rapport Na/Al égal à 0,95, le retrait thermique aux hautes températures reste élevé pour une application de protection incendie (Figure 3.a), entre 4 et 15 % pour les deux valeurs de Si/Al testées. Pour Na/Al = 1,23, le retrait thermique est réduit (entre 2,3 et 8,4 %). Par ailleurs, le retrait est plus homogène (sans fissures) dans le cas des mélanges Na/Al = 1,23 puis Si/Al = 1,5. Dans le dernier cas des fissurations importantes sont constatées (Figure 3.b).

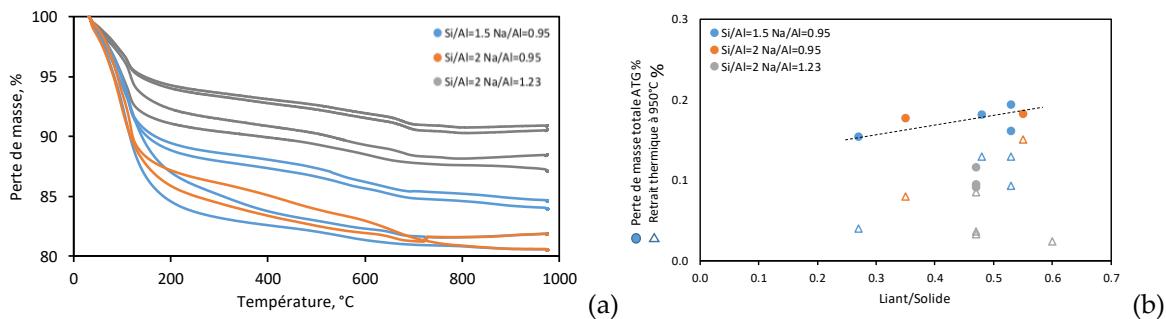


FIGURE 2. Variation de la masse relative vs temps durant un essai ATG (a) - Valeurs de perte de masse associée au retrait avant et après un passage au four à 950°C (b)

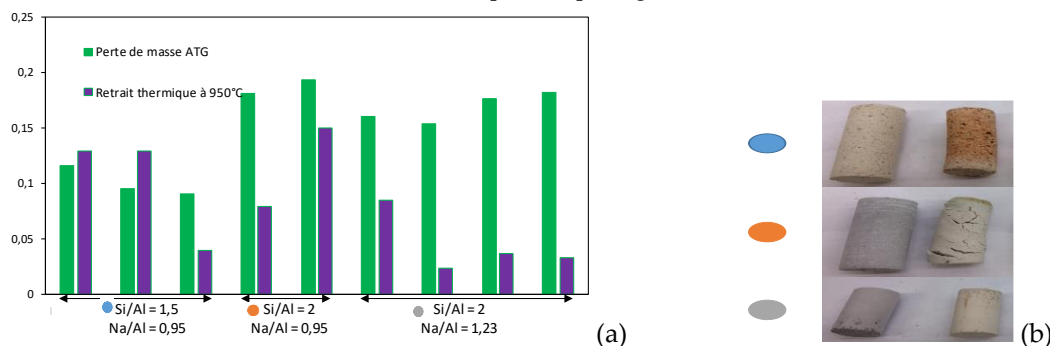


FIGURE 3. Evolution de la perte de masse ATG et du retrait thermique à 950°C en fonction du rapport Liant/Solide (a) Photographie d'éprouvettes avant et après passage au four à 950°C (b)

CONCLUSION et PERSPECTIVES

Les mortiers géopolymères testés sont caractérisés par un retrait de séchage limité sauf dans le cas d'un dosage en eau de formulation élevé et/ou d'une géopolymérisation pénalisée. Une partie de l'eau reste piégée dans le liant et n'est relarguée que lorsque le matériau est soumis à des températures dépassant les 100°C et jusqu'à 700°C. L'ATG peut être utilisée pour estimer la proportion d'eau piégée et donc estimer le taux de géopolymérisation du liant. Le retrait thermique est également coordonné à ce départ d'eau pour des liants bien géopolymérisés. Les valeurs élevées constatées rendent leur utilisation en protection incendie compliquée à envisager.

REFERENCES

Duxson, P., Fernández-Jiménez, A., Provis, J.L., Lukey, G.C., Palomo, A., & Van Deventer, J.S.J. (2006). Geopolymer technology: the current state of the art, *J. Mater. Sci.*, 42, 2917–2933.

Juenger, M. C. G., Winnefeld, F., Provis, J. L., & Ideker, J. H. (2011). Advances in alternative cementitious binders, *Cement and Concrete Research*, 41(12), 1232-1243.

Kuenzel, C., Vandeperre, L.J., Donatello, S., Boccaccini, A.R., Cheeseman, C., (2012). Ambient temperature drying shrinkage and cracking in metakaolin-based geopolymers, *J. Am. Ceram. Soc.*, 95(10), 3270-3277.

Le Talludec C., Phelipot-Mardelé A., Lanos C. (2019). Les géopolymères en retrait, 37èmes Rencontres Universitaires de Génie-Civil, Nice, France, 19-21 juin 2019.