
Les géopolymères en retrait

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

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

RÉSUMÉ. De nombreuses études portent sur les géopolymères, elles montrent qu'il est nécessaire d'adapter la formulation aux composants utilisés. Les différentes étapes permettant d'atteindre la géopolymérisation d'un alumino-silicate en milieu alcalin sont sensibles à toute modification des rapports molaires entre les atomes de Si, Al et M (cation). La présente étude est focalisée sur les Na-géopolymères. Plusieurs formulations sont testées et font l'objet d'un suivi massique et de retrait dimensionnel en jouant sur les conditions de conservation. Il apparaît des temps de stabilisation longs, de l'ordre du mois, et des retraits importants, de l'ordre de 10%. Le lien entre variation de volume et de masse évoque un retrait de séchage associé à la géopolymérisation. Par ailleurs, les résultats permettent d'estimer que près de 15% d'eau restait piégée dans la matrice après les différentes phases de géopolymérisation. Afin de réduire le retrait, l'introduction de charges de type silicate de calcium est testée. Elle conduit à la stabilisation dimensionnelle des échantillons durant le séchage.

ABSTRACT. Many studies focus on geopolymers, they show that it is necessary to adapt the formulation to the components used. The various steps to achieve the geopolymerization of an aluminosilicate under alkaline conditions are sensitive to any change in the molar ratios between the atoms of Si, Al and M (cation). This study focuses on Na-geopolymers. Several formulations are tested and are subject to mass monitoring and dimensional shrinkage by playing on the storage conditions. There are long stabilization times, in the order of one month, and significant drying shrinkage, in the order of 10%. The link between volume and mass variation suggests a drying shrinkage associated with geopolymerization. In addition, the results allow us to estimate that nearly 15% of the water remained trapped in the matrix after the various geopolymerization phases. In order to reduce shrinkage, the introduction of calcium silicate fillers is tested. It leads to the dimensional stabilization of the samples during drying.

MOTS-CLÉS : géopolymère, formulation, retrait, stabilisation massique, séchage.

KEY WORDS: geopolymer, formulation, thermal shrinkage, weight stabilization, drying.

1. Introduction

Un géopolymère est un polymère inorganique de type alumino-silicate hydraté. Il se forme lorsque l'on met en présence un alumino-silicate d'origine minérale (d'où son nom) avec une solution d'hydroxyde alcalin et d'eau. Dans les années 70, Davidovits est l'un des premiers à les étudier [DAV 91]. Le procédé de formation d'un géopolymère peut être décomposé en cinq étapes. La première étape nécessite un apport de molécules d'eau pour permettre la dissolution en milieu alcalin de la source alumino-silicate, ce qui dépend du cation M (Na⁺, K⁺, Li⁺ ...) utilisé dans l'hydroxyde, des rapports molaires entre Si, Al et M, du temps et de la méthode de mélangeage. Puis des molécules d'eau sont relarguées à chacune des étapes suivantes. La seconde étape correspond la mise en place d'un équilibre des espèces chimiques. L'étape suivante voit la formation du gel oligo-sialate. Elle intervient pendant le temps de cure. Enfin durant le durcissement, ce gel va se réorganiser, se réticuler (4^{ème} étape) pour ensuite polymériser et se solidifier (5^{ème} étape). Les deux dernières étapes sont fortement conditionnées par le dosage initial en eau. Le processus de formation d'un géopolymère est très sensible à toute variation dans les rapports molaires utilisés, aux composants sélectionnés, et à leur origine géologique ou industrielle [FER 06] [DUX 06].

Les géopolymères restent peu exploités dans le domaine des matériaux du bâtiment. Les formulations avec de tels liants sont délicates à ajuster de façon à satisfaire le cahier des charges pouvant inclure des critères de maniabilité, de résistance mécanique, de durabilité... Ces liants sont présentés comme des liants à faible impact

environnemental (pas de cuisson à haute température des matériaux constituant) car ils permettent de valoriser certains sous-produits industriels (laitier, cendre volante, fumée de silice, argile...).

Les travaux sur les géopolymères souvent académiques s'appuient sur des procédures d'évaluation des performances généralement développées pour des produits cimentaires (ciment Portland). Les travaux présentés dans cet article sont focalisés sur la possibilité d'exploiter le géopolymère dans un contexte industriel, en se limitant à l'utilisation de composants disponibles, une formulation robuste et en cherchant un procédé simple et rapide. Après une présentation des formulations testées et du procédé sélectionné, l'accent est mis sur l'incidence des conditions de conservation sur le retrait, mettant en évidence un retrait de séchage important, particulièrement nuisible aux performances du produit final.

2. Matériaux et Procédé

Le choix de la formulation est basé sur des données de la littérature. La plupart des travaux ayant utilisé un métakaolin comme source aluminosilicate (Duxson, 2006), le Metastar 501® a été sélectionné. La solution hydroxyde est composée d'eau, de silicate de sodium poudre (Na_2SiO_3 , Fisher). Les rapports molaires sélectionnés sont : $\text{Si}/\text{Al} = 2$ (soit un rapport massique $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,34\text{w}$) et $\text{Na}/\text{Al} = 1$ (soit un rapport massique $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,8\text{w}$). D'après le diagramme ternaire de la Figure 1, les géopolymères se situent dans le cercle bleu. L'étude présentée ici est restée concentrée dans cette zone, mais a aussi explorée quelques formulations annexes. Les rapports molaires évoluent donc entre 1,8 et 2,2 pour Si/Al et entre 1 et 2,3 pour Na/Al . La modification de la formulation oblige alors à l'ajout dans le mélange, de SiO_2 (Fumée de silice, Elkem) ou de NaOH (hydroxyde de sodium dilué à 30% dans de l'eau).

Le procédé de mélangeage se décompose en plusieurs étapes. Tous les éléments sont mis ensemble dans un bol puis mélangés à l'aide d'un mixer de type Kitchen Aid, équipé d'une pâle. Le mélange est ensuite coulé dans un moule cylindrique en PVC, couvert d'un film étanche puis mis à l'étuve à 60°C pendant une durée minimale de 2h. A la sortie de l'étuve, les échantillons restent couverts 7 jours à température ambiante. Les échantillons font l'objet d'un suivi massique et dimensionnelle à température et humidité ambiantes. De nombreux essais de formulation ont été réalisés (Figure 1). Sur plus de 40 échantillons l'évolution de masse a été effectuée à l'aide d'une balance de précision $\pm 0,001\text{g}$ et, sur 17 échantillons, l'évolution du retrait diamétral à l'aide d'un pied à coulisse de précision $\pm 0,1\text{ mm}$.

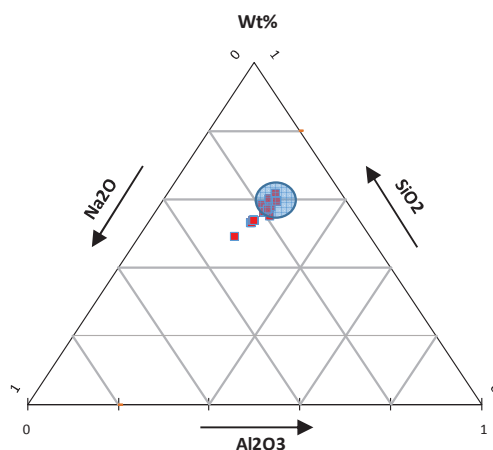


Figure 1. Diagramme ternaire représentant les échantillons étudiés et présentés dans cet article

3. Résultats

Le suivi de masse pendant la stabilisation des échantillons a permis de déterminer l'évolution de la masse relative en fonction de leur âge. La masse relative correspond au rapport entre la masse mesurée sur la masse stabilisée. La stabilité de la masse est atteinte entre 20 et 30 jours pour l'ensemble des compositions testées. Les échantillons conformes aux rapports molaires : $\text{Si}/\text{Al} = 2$ et $\text{Na}/\text{Si} = 1$ avec un rapport $\text{E}/\text{L} = 0,41$ présentent une masse relative initiale de 1,29.

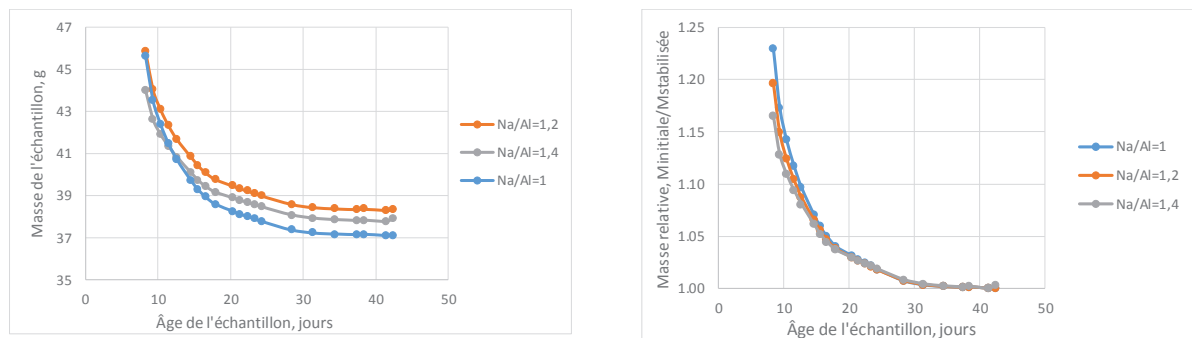
Les allures des courbes (Figure 2) sont identiques quel que soit le rapport molaire Na/Al testé. On remarque une première phase, entre 7 et 15 jours, où la masse diminue fortement, puis une deuxième phase, de 15 à 30 jours, où la masse diminue plus lentement vers la masse stabilisée. On peut penser que ces deux phases correspondent aux deux dernières étapes de géopolymérisation. Un durcissement sensible des échantillons est enregistré durant la 4^{ème} étape. Pour l'ensemble des échantillons (Figure 3), les masses relatives initiales sont comprises entre 1,18 et

1,8 (avec un point extrême à 2,18). Elles évoluent de manière linéaire avec le rapport E/L (masse d'eau totale / masse de produit sec dans le mélange).

On peut traduire cette droite de manière physique à partir de la relation suivante :

$$\frac{M_o}{M_{stabilisée}} = \frac{L + E}{\alpha \cdot L} = \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\alpha} \times \frac{E}{L}$$

M_o masse initiale de l'échantillon, $M_{stabilisée}$ masse de l'échantillon une fois stabilisé, $\frac{1}{\alpha}$ pente de la droite identifiée Figure 3. D'après la Figure 3, α serait égal à 1,15 pour l'ensemble de nos échantillons : soit une moyenne de 15% de masse d'eau piégée dans le réseau solide des géopolymères.



(a) Evolution de la masse des échantillons avec leur âge

(b) Variation du rapport molaire Na/Al en modifiant la quantité de Fumée de silice avec E/L proche de 0,39

Figure 2. Evolution de la masse (a) et de la masse relative (b) d'échantillons de même rapport molaire Si/Al = 2,2 et un rapport molaire Na/Al variable

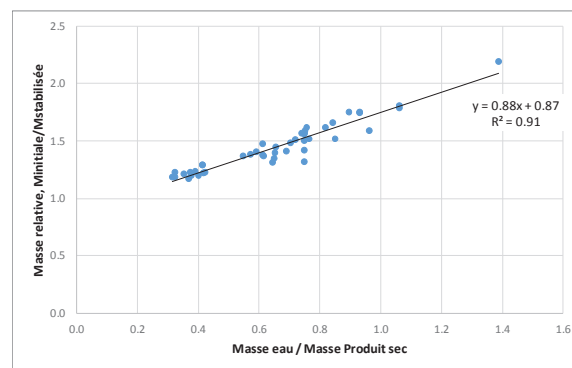


Figure 3. Variation de la masse relative en fonction du rapport Eau/Produit sec, pour l'ensemble des échantillons.

3.1. Variation diamétrale dimensionnelle

Les valeurs de retrait ont été effectuées sur 17 échantillons, à partir de mesures diamétrales réalisées quotidiennement. La Figure 5a présente les valeurs relevées pour 3 échantillons. Un échantillon Référence correspond à un liant seul, tel que Si/Al = 2 et Na/Si = 1 avec un rapport E/L = 0,41. Le retrait reste nul tant que l'échantillon reste couvert. Le retrait s'amorce lorsque l'échantillon est laissé à l'air ambiant. Les valeurs de retrait pour cette Référence atteignent plus de 10% et sont coordonnées à une stabilisation de la masse lente, qui peut durer 40 jours. Ce retrait évoque un retrait de séchage, certainement associé aux dernières étapes de déshydratation du géopolymère [KUE 12]. La Figure 4 illustre l'effet du retrait d'une éprouvette posée sur un plan avec un décollement et une courbure de la surface particulièrement notable.

Pour limiter ou supprimer ce phénomène, l'introduction de charges inertes dans le mélange est testée. Une telle méthode est couramment utilisée dans le cas des pâtes de ciment (introduction de sable). Deux charges de type silicate de calcium (A – naturel et B – de synthèse) sont exploitées. L'ajout de la charge A, à raison de A/L=0,22, permet de réduire de moitié le retrait, mais sa valeur reste toutefois trop importante. L'ajout des deux charges A et B (A/L=B/L=0,16) permet de bloquer le retrait. Il est intéressant de noter sur la Figure 5b qu'il existe une relation intime linéaire entre le retrait et la masse relative durant la phase de stabilisation massique, évoquant un retrait de séchage.

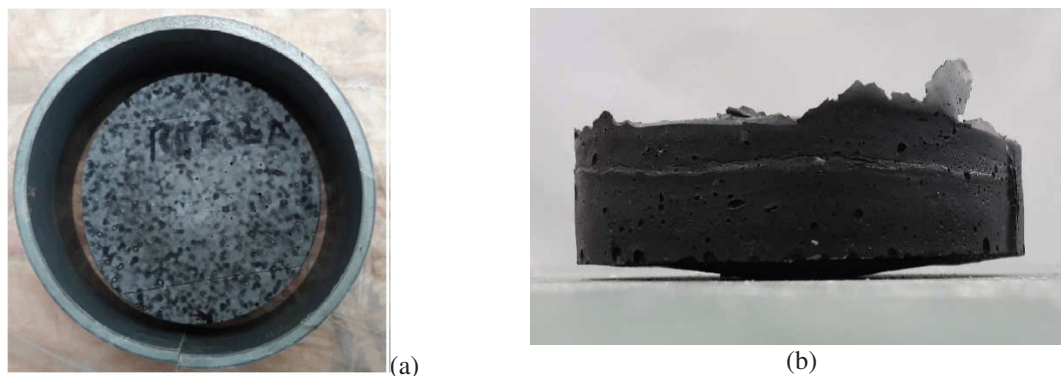


Figure 4. Image illustrant un retrait de séchage pour l'éprouvette de Référence (a) et pour une éprouvette posée sur un plan (b)

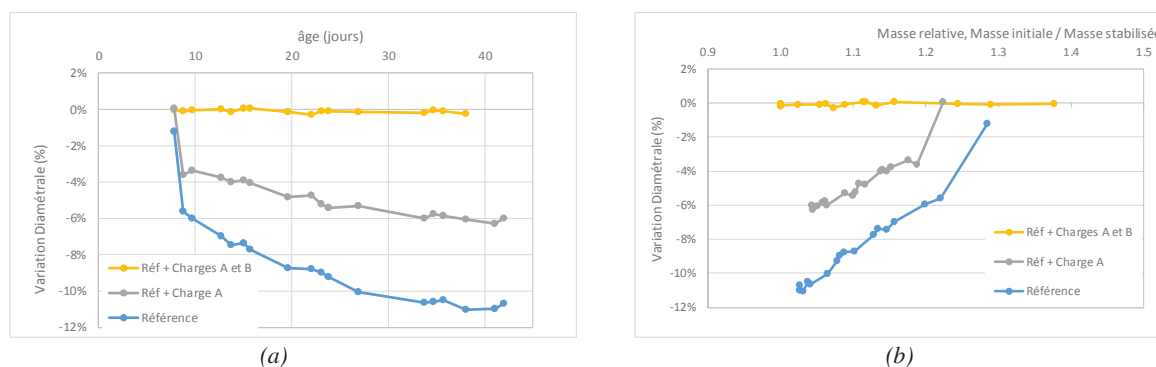


Figure 5. Variation de la dimension diamétrale en fonction de l'âge de l'échantillon (a) et en fonction de sa masse relative (b).

4. Conclusions et Perspectives

Les travaux sur les géopolymères se poursuivent depuis plus de 50 ans, mais leur application industrielle est restée limitée. Le retrait de séchage associé aux dernières étapes de géopolymérisation est certainement un élément très pénalisant dans un process industriel. Ce phénomène reste marqué même si les ratios Si/Al et Na/Al sont modifiés. L'étude a montré qu'il était possible de réduire l'effet du retrait lors de la géopolymérisation, en ayant recours à l'introduction de charges fines dans la formulation. Une modification de la cure thermique lors de la préparation des échantillons vient également perturber les conditions de retrait. Si la géopolymérisation n'est pas assez avancée avant l'amorçage du séchage, les dernières étapes de géopolymérisation sont affectées et l'échantillon peut se fragmenter intégralement. Dans le cas contraire, le retrait se fait alors en conservant l'intégrité de l'échantillon. Par ailleurs, les essais réalisés permettent de montrer que l'eau bloquée dans le géopolymère représente près de 15% de la masse de liant, ce qui peut s'expliquer par un réseau poral très fin et un caractère hygroscopique évident pour ce type de matrice. Les expériences se poursuivent actuellement pour améliorer la formulation et les conditions de cure en vue de limiter les effets du retrait et d'accélérer les étapes de gélification et de polymérisation.

5. Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier la société ETEX qui a apporté son soutien à la réalisation de ces travaux.

6. Bibliographie

- [DAV 91] Davidovits, J., « Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials », *J. Thermal Analysis*, Vol. 37, 1991, p. 1633–1656
- [DUX 06] Duxson P., (2006). « The structure and thermal evolution of metakaolin geopolymers », Thèse de Doctotat Ph.D., Department of chemical and biomolecular engineering, The University of Melbourne, 355 p
- [FER 06] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados, J. Sanz “The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes”, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 91, p. 111-119
- [KUE 12] C. Kuenzel, L.J. Vandeperre, S. Donatello, A.R. Boccaccini, C. Cheeseman, “Ambient temperature drying shrinkage and cracking in metakaolin-based geopolymers”, *J. Am. Ceram. Soc.* 95 [10], 2012, p. 3270-3277.