

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
24 février 2011 (24.02.2011)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2011/020975 A2

(51) Classification internationale des brevets :

C04B 28/00 (2006.01) C04B 28/26 (2006.01)
C04B 12/04 (2006.01) C04B 14/10 (2006.01)
C04B 24/24 (2006.01) C04B 103/32 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2010/051746

(22) Date de dépôt international :

20 août 2010 (20.08.2010)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

0955740 21 août 2009 (21.08.2009) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :

LABORATOIRE CENTRAL DES PONTS ET
CHAUSSÉES [FR/FR]; 58 boulevard Lefebvre, F-75015
Paris (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : HUYNH,
Hieu, Thao [FR/FR]; 9 Avenue de Brie, F-77220 Gretz
Armainvilliers (FR).

(74) Mandataires : NEVANT, Marc et al.; Cabinet Beau De
Lomenie, 158, rue de l'Université, F-75340 Paris Cedex
07 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport (règle 48.2.g))

(54) Title : GEOPOLYMER CEMENT AND USE THEREOF

(54) Titre : CIMENT GEOPOLYMERIQUE ET SON UTILISATION

(57) Abstract : The present invention relates to a novel type of non-corrosive geopolymer cement in which said cement comprises a metakaolin or a mixture of metakaolin and of an aluminosilicate that is not thermally activated, in a weight ratio within the range extending from around 40:60 to around 80:20, and an alkaline silicate solution having an $M_2O:SiO_2$ molar ratio within the range extending from 0.51 to 0.60, M representing Na or K and also the use of a superplasticizer comprising a crosslinked polymer of acrylic acid in the manufacture of geopolymer cement.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un nouveau type de ciment géopolymérique non corrosif dans lequel ledit ciment comprend un métakaolin ou un mélange de métakaolin et d'un aluminosilicate non activé thermiquement, dans un rapport pondéral compris dans la gamme allant d'environ 40:60 à environ 80:20, et une solution alcaline de silicate ayant un rapport molaire $M_2O:SiO_2$ compris dans la gamme allant de 0,51 à 0,60, M représentant Na ou K ainsi que l'utilisation d'un superplastifiant comprenant un polymère d'acide acrylique réticulé dans la fabrication de ciment géopolymérique.



WO 2011/020975 A2

Ciment géopolymérique et son utilisation

Etat de la technique

La présente invention concerne le domaine de la construction et du bâtiment. Plus précisément, l'invention concerne un nouveau type de ciment géopolymérique non corrosif.

Il existe deux types de ciment, les ciments dits hydrauliques tels que les ciments Portland, et les ciments dits géopolymériques. Ces derniers sont appelés ciments géopolymériques car ils sont à base de géopolymère minéral formé par la polymérisation d'oxydes d'aluminosilicate en présence d'un activateur alcalin, tel qu'un polysilicate alcalin. Le géopolymère ainsi obtenu a une structure tridimensionnelle contenant la liaison Si-O-Al.

La production de ciment géopolymérique est significativement plus écologique que la production de ciment hydraulique étant donné que la formation d'une tonne de ciment hydraulique génère environ 1 tonne de CO₂ alors qu'une tonne de ciment géopolymérique génère seulement environ 0,1 tonne de CO₂. De plus, la consommation d'énergie totale impliquée dans la production de ciment géopolymérique ne représente qu'environ 1/3 de la consommation d'énergie nécessaire à la production de ciment hydraulique. En effet, la production de ciment hydraulique nécessite la cuisson de calcaire et d'argile à très haute température (de l'ordre de 1450°C) alors que les kaolins généralement utilisés dans la production de ciment géopolymérique ne nécessitent une cuisson qu'à une température d'environ 750°C.

Du fait de la nécessité d'utiliser une entité alcaline pour activer la polymérisation du mélange d'aluminosilicate, les ciments géopolymériques sont en général classifiés dans la catégorie des substances « corrosives » en se référant aux directives européennes 67/548/EEC (substances dangereuses) et 91/155/EEC (préparations dangereuses) du fait que le rapport molaire de silicates alcalins M₂O:SiO₂ (M étant en général un métal alcalin tel que le sodium (M=Na) ou le potassium (M=K)) de la solution d'activateurs est supérieur à 0,625.

En revanche, les ciments hydrauliques sont en général classés dans la catégorie des substances « irritantes » en se référant aux directives

européennes ci-dessus c'est-à-dire ayant un rapport molaire $M_2O:SiO_2$ inférieur à 0,625.

Les ciments géopolymériques de l'art antérieur sont en général activés par une solution alcaline de silicate ayant un rapport molaire

5 $M_2O:SiO_2$ supérieur à la limite de 0,625 imposée par les directives européennes et sont donc considérés comme corrosifs. En tant qu'exemple on peut citer les brevets US4640715 (rapport molaire $M_2O:SiO_2$ égal à 3,0), US4642137 (rapport molaire $M_2O:SiO_2$ supérieur à 1), US5084102 (rapport molaire $M_2O:SiO_2$ compris entre 0,83 et 1,25),

10 ainsi que la demande internationale WO 2005/019130 (rapport molaire $M_2O:SiO_2$ égal à 3,22). La demande internationale WO 03/099738 fait référence à une solution de silicate dont le rapport molaire $M_2O:SiO_2$ est compris entre 0,5 et 0,8 ; toutefois les exemples de cette demande mettent en œuvre la même solution de silicate de potassium, ayant un

15 rapport molaire $K_2O:SiO_2$ égal à 0,78. On peut noter également que l'article de Puyam S. Singh *et al.* publié dans la revue « Material Science and Engineering A », volume 396, 2005, pages 392-402 décrit la préparation de ciments géopolymériques à partir d'une solution alcaline de silicate ayant un rapport molaire $Na_2O:SiO_2$ supérieur à 0,625 (et donc

20 corrosifs). Ces valeurs élevées sont essentiellement dues à la présence de Na_2O supplémentaire provenant de l'ajout de NaOH anhydre nécessaire pour permettre une activation suffisante de la réaction de polymérisation.

Aussi, de manière à éviter tout accident par manipulation ou inhalation au moment de la préparation du ciment géopolymérique, il est

25 préférable que l'homme du métier travaille avec des substances dites « irritantes » et non « corrosives ».

Il est également souhaitable de pouvoir disposer d'un ciment géopolymérique « non corrosif » permettant d'obtenir des bétons ou mortiers présentant des propriétés mécaniques (fluidité et ouvrabilité

30 avant durcissement et résistance mécanique après durcissement) adaptées à leur utilisation dans la construction de bâtiments. On peut noter que la résistance en compression d'un mortier utile dans la construction de bâtiments est d'au minimum de 25 MPa.

Les solutions d'activateurs alcalines utilisées dans la production de

35 ciment géopolymérique sont des solutions aqueuses. Par conséquent, l'addition de ces solutions contribue à l'augmentation de la quantité d'eau

présente dans le ciment géopolymérique, ce qui peut entraîner une réduction de la résistance mécanique du ciment ainsi formé. Inversement, une réduction trop importante de la quantité de solution d'activateurs utilisée, et donc de la quantité d'eau contenue dans le mélange, entraîne

5 une perte de fluidité et donc d'ouvrabilité résultant en des temps de durcissement du ciment très courts qui ne sont généralement pas compatibles avec l'utilisation souhaitée. Il est donc souhaitable de pouvoir maîtriser la quantité de solution alcaline de silicate utilisée dans un ciment géopolymérique, sans affecter les propriétés mécaniques du ciment,

10 mortier ou béton obtenu à partir dudit ciment géopolymérique.

Description de l'invention

L'invention a pour objet un ciment géopolymérique « non corrosif » utile pour la fabrication de ciment, mortier ou béton conservant des

15 propriétés mécaniques appropriées au domaine de la construction et du bâtiment.

Selon un premier aspect, l'invention concerne un ciment géopolymérique comprenant

- a) un métakaolin ou un mélange de métakaolin et d'un aluminosilicate
- 20 non activé thermiquement, et
- b) une solution alcaline de silicate ayant un rapport molaire $M_2O:SiO_2$ compris dans la gamme allant de 0,51 à 0,60, M représentant Na ou K.

Avantageusement, le constituant a) est un mélange de métakaolin et d'aluminosilicate non activé thermiquement, dans un rapport pondéral

25 compris dans la gamme allant d'environ 40:60 à environ 80:20, de préférence compris dans la gamme allant d'environ 50:50 à environ 80:20.

Par « aluminosilicate non activé thermiquement » on entend un aluminosilicate choisi parmi du kaolin, de la bentonite, des cendres volantes, du laitier de haut fourneau, ou un mélange de ces composés. De

30 préférence, l'aluminosilicate est du kaolin ou de la bentonite.

La solution alcaline de silicate a de préférence un rapport molaire $M_2O:SiO_2$ compris dans la gamme allant de 0,51 à 0,57, de préférence encore dans la gamme allant de 0,53 à 0,57. Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, on utilise une solution de silicate de sodium ($M =$

35 Na).

Le ciment géopolymérique selon l'invention est obtenu par mélange des constituants a) et b) selon des techniques bien connues de l'homme du métier.

5 La solution alcaline de silicate selon l'invention peut être une solution commerciale pouvant être utilisée telle quelle pour autant qu'elle présente un rapport molaire $M_2O:SiO_2$ compris dans la gamme allant de 0,51 à 0,60.

10 La solution alcaline de silicate selon l'invention peut alternativement être obtenue à partir d'une solution précurseur (commerciale ou non) ayant un rapport molaire $M_2O:SiO_2$ initialement non-compris dans la gamme de valeurs précitée et subséquentement ajustée avec une quantité appropriée d'hydroxyde alcalin MOH (anhydre ou en solution) pour obtenir une solution alcaline de silicate ayant un rapport molaire $M_2O:SiO_2$ compris dans la gamme de valeurs selon l'invention.

15 L'ajout de l'hydroxyde alcalin peut naturellement intervenir avant ou après le mélange de la solution alcaline de silicate et du métakaolin (ou du mélange de métakaolin et d'aluminosilicate non activé thermiquement).

20 Dans ces conditions, la quantité molaire de M_2O utile pour calculer le rapport molaire $M_2O:SiO_2$ selon l'invention est la quantité provenant de la solution de silicate précurseur avant son mélange avec le métakaolin (ou le mélange de métakaolin et d'aluminosilicate non activé thermiquement), et celle provenant de l'hydroxyde alcalin MOH ajouté.

25 On notera donc que par « solution alcaline de silicate » on entend la solution permettant d'activer la réaction de polymérisation d'un métakaolin ou d'un mélange de métakaolin et d'un aluminosilicate non activé thermiquement, avant ou après tous éventuels ajustements du rapport molaire $M_2O:SiO_2$ par ajout d'un ou plusieurs réactifs tel qu'un hydroxyde alcalin MOH, que l'ajout intervienne avant ou après le mélange de la solution alcaline de silicate et du métakaolin ou d'un mélange de
30 métakaolin et d'un aluminosilicate non activé thermiquement.

La solution alcaline de silicate a généralement une teneur pondérale en eau comprise dans la gamme allant de 55 à 63 %.

35 Le métakaolin (ou kaolin calciné) utilisé dans le cadre de la présente invention est un silicate d'alumine déshydroxylé de composition générale $Al_2O_3, 2Si_2O_2$. C'est une pouzzolane artificielle à l'état amorphe dont les particules présentent une forme lamellaire. Elle est obtenue par

calcination et broyage d'une argile kaolinique dans un four flash pour obtenir un produit hyper réactif de d50 compris entre 1 et 2 μm (surface spécifique BET égale à environ 19 m^2/g). Les particules sont d'abord placées dans une enceinte dont la température peut atteindre 900 à 1000°C pendant un temps très bref, de sorte que les échanges thermiques amènent les particules à la température modérée de l'ordre de 750-850°C.

Le kaolin utilisé dans le cadre de la présente invention est une argile de la famille des silicates d'alumine, qui est broyée et séchée, de d50 inférieur à 1 μm . Il présente une surface spécifique BET égale à environ 22 m^2/g .

La bentonite utilisée dans le cadre de la présente invention est une argile de la famille des smectites présentant une importante capacité de gonflement à l'eau. Sa surface spécifique est comprise entre environ 80 et 150 m^2/g .

Le laitier de haut fourneau utilisé dans le cadre de la présente invention est un coproduit de la fabrication de la fonte, issu d'un traitement à haute température de coke et de minerai de fer agglomérés. Le laitier broyé a une surface Blaine comprise entre environ 4350 et 4380 cm^2/g .

Les cendres volantes utilisées dans le cadre de la présente invention sont des cendres volantes de classe F, issues de la combustion de houille pulvérisée en centrale thermique à flamme à la température d'environ 1400°C. Les cendres volantes, ayant une finesse Blaine comprise entre environ 1900 et 2500 cm^2/g , se présentent sous la forme d'une poudre grise constituée de sphères pleines ou creuses, de nature vitreuse.

Afin d'améliorer la rhéologie des mortiers et bétons préparés à l'aide du ciment géopolymérique selon l'invention, il est possible d'ajouter différents adjuvants bien connus de l'homme du métier.

A ce jour, les études réalisées sur les adjuvants de type « superplastifiant » n'ont pas permis de mettre en évidence une quelconque amélioration des propriétés mécaniques des ciments, mortiers ou bétons préparés à partir de liants géopolymériques incorporant de tels « superplastifiants » (voir notamment Puertas et al. - *Advances in Cement Research*, 2003, 15, No.1, January, 23-28 ; Palacios et Puertas - *Cement and Concrete Research*, 2005, 35, 1358-1367 ; Chindaprasirt et al. - *Cement and Concrete Composites*, 2007, 29, 224-229).

Contre toute attente, il a été trouvé de façon tout à fait surprenante que l'utilisation d'un polymère d'acide acrylique réticulé comme superplastifiant, permet de diminuer la quantité de solution alcaline de silicate utilisée, donc de la quantité d'eau présente dans le ciment géopolymérique, tout en apportant une amélioration des résistances mécaniques des ciments, mortiers ou bétons obtenus à partir dudit ciment géopolymérique.

Ainsi, selon un autre aspect, l'invention concerne un ciment géopolymérique comprenant

- a) un métakaolin ou un mélange de métakaolin et d'un aluminosilicate non activé thermiquement,
- b) une solution alcaline de silicate ayant un rapport molaire $M_2O:SiO_2$ compris dans la gamme allant de 0,51 à 0,60, M représentant Na ou K, et
- c) un superplastifiant comprenant un polymère d'acide acrylique réticulé.

Les constituants a) et b) sont tels que définis ci-dessus. Avantageusement, le superplastifiant est un homopolymère d'acide acrylique réticulé et de préférence le superplastifiant est un homopolymère d'acide acrylique réticulé avec des éthers polyalkényle ou du divinyle glycol. De tels homopolymères (également appelés carbomères), sont commercialisés par la société Lubrizol sous la dénomination CARBOPOL[®]. Un homopolymère particulièrement préféré est le carbomère commercialisé sous la dénomination CARBOPOL[®] Ultrez 10.

Avantageusement, on utilise le superplastifiant sous la forme d'une solution aqueuse obtenue de préférence par un procédé comprenant les étapes de a) dissolution du carbomère dans de l'eau distillée et b) neutralisation partielle de la solution obtenue pour l'obtention d'un gel avec une base minérale ou organique. L'extrait sec en poids de la solution aqueuse de superplastifiant est compris dans la gamme allant d'environ 0,5 % à environ 2 %.

Un des avantages associés à l'utilisation d'un polymère d'acide acrylique réticulé réside dans le fait qu'une faible quantité est nécessaire pour obtenir les propriétés susmentionnées. Ceci contribue à la réduction du coût de fabrication du ciment géopolymérique. Ainsi, la quantité de superplastifiant utilisée est avantagement comprise dans la gamme allant d'environ 0,01 % à environ 0,04 % en poids d'extrait sec par

rapport à la quantité totale de ciment géopolymérique, de préférence comprise dans la gamme allant d'environ 0,016 % à environ 0,027 %.

5 Selon un autre aspect, l'invention concerne l'utilisation d'un superplastifiant comprenant un polymère d'acide carboxylique réticulé, tel que défini ci-dessus, dans la fabrication d'un ciment géopolymérique, d'un mortier ou d'un béton.

10 Le ciment géopolymérique selon l'invention possède un rapport molaire $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ compris dans la gamme allant d'environ 4,0 à environ 5,2, un rapport molaire $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ compris dans la gamme allant d'environ 0,2 à environ 0,3, un rapport molaire $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$ compris dans la gamme allant d'environ 0,85 à environ 1,4, et un rapport molaire $\text{H}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O}$ est compris dans la gamme allant d'environ 14,5 à environ 16,5.

15 Le ciment géopolymérique selon l'invention peut être utilisé dans la fabrication de mortiers ou béton, dans lesquels le ciment est mélangé à des granulats, tels que du sable, de la grave ou des gravillons. Par exemple, pour la formulation des mortiers, leur composition comprend de préférence environ 10 % en poids de métakaolin, environ 10 % en poids d'aluminosilicate non activé thermiquement, au plus environ 20 % en poids de solution alcaline de silicate, environ 0,5 % en poids de superplastifiant selon l'invention, le reste étant constitué par des granulats.

20 Il va de soi que les mortiers et bétons réalisés à partir du ciment géopolymérique selon l'invention peuvent comprendre un ou plusieurs additifs couramment utilisés dans le domaine de l'invention, par exemple un entraîneur d'air.

25 A titre indicatif, les mortiers obtenus à partir du ciment géopolymérique ont une résistance à la compression à 28 jours, mesurée selon la norme NF EN 196-1, d'au moins 28 MPa, et généralement comprise entre environ 30 MPa et environ 56 MPa, de préférence entre environ 30 et environ 45 MPa.

30 Avantageusement, des fibres de renfort peuvent être utilisées en association avec le ciment géopolymérique selon l'invention pour la fabrication de mortiers et bétons. Ces fibres peuvent être d'origine métallique, organique (de synthèse ou naturelle (chanvre, lin ou bambou par exemple)) ou minérale et de préférence d'origine organique de synthèse.

Ainsi, le mortier ou béton comprenant le ciment géopolymérique selon l'invention peut également contenir des fibres, de préférence des fibres organiques, et de préférence encore des fibres organiques de synthèse de type polymère aramide préférentiellement choisies parmi les
5 fibres polyacrylonitrile, les fibres d'alcool polyvinylique, les fibres polyamide, les fibres polyéthylène haute densité et les fibres polypropylène.

A titre purement indicatif, on notera que les mortiers ou bétons ainsi obtenus sont en général dénommés par l'homme du métier
10 « mortiers fibrés » ou « bétons fibrés ».

On notera également que l'ordre d'addition des composants constituant le ciment géopolymérique selon l'invention et les bétons et mortiers préparés à partir de ce ciment, c'est-à-dire par exemple, le métakaolin ou le mélange de métakaolin et d'un aluminosilicate non activé
15 thermiquement, la solution alcaline de silicate, le superplastifiant comprenant un polymère d'acide acrylique réticulé, les fibres organiques et tous autres additifs connus de l'homme du métier, n'est pas important mais de préférence on préparera tout d'abord le ciment géopolymérique en mélangeant le métakaolin et éventuellement l'aluminosilicate non
20 activé thermiquement auquel/auxquels on pourra ajouter les fibres de renfort, ensuite la solution alcaline de silicate puis, subséquentment, les autres additifs tels que les granulats et finalement le superplastifiant avec ou sans entraîneur d'air.

Il va de soi que le ciment géopolymérique selon l'invention peut
25 également être utilisé dans la fabrication des pâtes de ciment et des coulis en association avec un ou plusieurs additifs/adjuvants tels que déjà mentionnés ci-dessus.

Les pâtes de ciment sont des suspensions de ciment dans l'eau, c'est-à-dire dans le cas présent le mélange d'aluminosilicate et de solution
30 alcaline de silicate. On notera que, en pratique, la pâte de ciment pure est généralement peu utilisée et est le plus souvent utilisée sous forme de mélanges fluides appelés « coulis » c'est-à-dire une pâte de ciment en association avec un ou plusieurs adjuvants (par exemple : fluidifiant, superplastifiant, accélérateur de prise, retardateur de prise) et
35 éventuellement certains ajouts (par exemple : argile, cendres volantes, fillers calcaires, laitier, fumée de silice, sable très fin (0/1 mm)).

Les coulis peuvent être utilisés dans des applications diverses et variées telles que :

- le remplissage des joints et des fissures ;
- l'injection dans des gaines de précontrainte ;
- 5 - l'isolation des déchets dangereux (chimiques ou radioactifs) stockés dans des cavités creusées dans des formations salifères;
- le scellement de tirants d'ancrage ;
- la réalisation de sols semi-rigides ;
- la mise en œuvre dans la construction des puits de pétrole.

10 L'invention concerne également l'utilisation d'un superplastifiant comprenant un polymère d'acide carboxylique réticulé, tel que défini ci-dessus, dans la fabrication d'un coulis.

Les avantages liés à la présente invention sont notamment les suivants :

- 15 - l'obtention d'un ciment géopolymérique classé en tant que ciment irritant et pas corrosif selon les directives européennes en vigueur ;
- une réduction du coût de production du ciment géopolymérique du fait de la quantité réduite de métakaolin utilisé ;
- une réduction du coût de production du ciment géopolymérique du fait
- 20 d'une quantité réduite de solution alcaline de silicate ;
- le durcissement du ciment géopolymérique à température ambiante ;
- une réduction de l'impact néfaste sur l'environnement entre autres par la réduction de la quantité d'énergie utilisée pour produire le ciment géopolymérique ;
- 25 - de bonnes propriétés de fluidité et d'ouvrabilité du ciment géopolymérique, ainsi qu'un maintien ou une amélioration des propriétés mécaniques des mortiers ou bétons obtenus à partir dudit ciment.

L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples ci-après, donnés à titre purement illustratif.

30

Dans ces exemples, les constituants suivants sont utilisés :

- métakaolin : produit (en poudre) commercialisé sous la dénomination Argical-M 1200S par la société AGS Minéraux ;
- cendres volantes : produit (en poudre) commercialisé sous la
- 35 dénomination Silicoline® par la société SURSCHISTE ;

- kaolin : produit (en poudre) commercialisé sous la dénomination Argirec B24 par la société AGS Minéraux ;
- laitier de haut fourneau : produit (en poudre) commercialisé sous la dénomination laitier concassé 0/4 par la société SLAG ;
- 5 - bentonite : produit (en poudre) commercialisé sous la dénomination Impersol par la société Française des Bentonites et Dérivés ;
- fibres d'aramide : fibres organiques de synthèse commercialisées sous la dénomination Technora® T321 par la société Teijin ;
- 10 - solutions aqueuses de silicate de sodium : les solutions suivantes sont préparées à partir du produit commercialisé sous la dénomination sodium silicate solution TECHNICAL ($\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ en poids = 3,25) et sodium hydroxyde solide (97%) par la société VWR :
 - o solution 1 : solution de rapport molaire $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ égal à 0,54, contenant 62,4% en poids d'eau
 - 15 o solution 2 : solution de rapport molaire $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ égal à 0,53, contenant 62,8% en poids d'eau
 - o solution 3 : solution de rapport molaire $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ égal à 0,57, contenant 62,1% en poids d'eau
 - 20 o solution 4 : solution de rapport molaire $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ égal à 0,51, contenant 63% en poids d'eau
 - o solution 5 : solution de rapport molaire $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ égal à 0,53, contenant 62,7% en poids d'eau
 - 25 o solution 6 : solution de rapport molaire $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ égal à 0,57, contenant 62,1 % en poids d'eau
- superplastifiant : produit commercialisé sous la dénomination CARBOPOL® Ultrez 10 par la société Lubrizol.

Etape 1 : formulation de mortiers à partir du ciment géopolymérique selon l'invention

On prépare les formulations ayant la composition indiquée dans le tableau 1 (toutes les quantités sont exprimées en g).

Etape 2 : préparation de mortiers et détermination des résistances mécaniques

On prépare un mortier selon un procédé bien connu de l'homme du métier, à savoir : malaxer d'abord à petite vitesse les constituants en
5 poudre des ciments géopolymériques préparés à l'étape 1 avec la solution aqueuse de silicate de sodium correspondante pendant 30 secondes, puis introduire le sable normalisé CEN (EN 196-1) pendant 30 secondes, à raison de trois parties en poids de sable par une partie en poids de métakaolin ou de mélange de métakaolin et d'aluminosilicate non activé
10 thermiquement, passer ensuite à grande vitesse pendant 30 secondes supplémentaires et arrêter le malaxeur pendant 90 secondes. Pendant l'arrêt du malaxeur, ajouter éventuellement le superplastifiant puis racler le mélange et reprendre ensuite le malaxage à grande vitesse pendant 60 secondes.

15 On notera que lorsque les fibres de renfort sont utilisées, ces dernières sont préférablement mélangées avec les constituants en poudre du ciment avant ajout de la solution aqueuse de silicate de sodium correspondante.

Après malaxage, le mortier ainsi obtenu est versé dans un moule et
20 laissé durcir à la température ambiante pour obtenir des prismes de dimensions 4x4x16 cm. Les éprouvettes sont alors démoulées après 24 heures et testées à l'essai de flexion puis à la compression simple à 7 jours et à 28 jours selon la norme NF EN 196-1.

Le tableau 2 ci-dessous résume les résultats des résistances
25 mécaniques obtenus pour les mortiers formulés selon l'invention.

Tableau 2

Résistances (MPa)	Ex1	Ex2	Ex3*	Ex4*	Ex5	Ex6*	Ex7	Ex8	Ex9*	Ex10*	Ex11*	Ex12*	Ex13	Ex14*	Ex15**
Flexion à 7j	6,46	6,15	7,67	9,31	4,96	5,56	5,54	4,9	6,86	7,96	8,38	9,86	-	4,60	-
Compression à 7j	40,64	39,87	39,97	56,00	30,30	34,25	38,16	34,91	41,45	43,4	47,3	55,07	-	31,10	-
Flexion à 28j	5,85	6,77	9,06	10,44	5,57	6,20	6,42	6,02	8,57	9,09	9,52	-	4,78	4,84	10,95
Compression à 28j	42,64	40,75	48,60	56,65	32,72	39,41	39,27	43,76	46,76	50,87	51,80	-	28,63	31,45	54,14

* indique la présence d'un superplastifiant

** indique la présence d'un superplastifiant et de fibres de renfort

Les exemples ci-dessus montrent bien que le remplacement partiel du métakaolin par un aluminosilicate non activé thermiquement, ce qui est avantageux d'un point de vue économique, n'altère pas ou très peu la résistance à la flexion et à la compression à 28 jours particulièrement en présence de superplastifiant selon l'invention.

On notera que l'homme du métier se serait attendu à ce que la diminution de la quantité de métakaolin nécessite une augmentation de la quantité de solution alcaline de silicate ou utiliser des solutions alcalines « corrosives ». Il est donc très surprenant de pouvoir obtenir des mortiers à base de ciment géopolymérique à teneur réduite en métakaolin tout en étant répertorié dans la catégorie des matériaux « irritants ».

De façon très remarquable, il est également possible de diminuer de manière significative la quantité de solution alcaline de silicate utilisée, en ajoutant un superplastifiant de type « carbomère » au ciment géopolymérique, tout en conservant ou améliorant les propriétés mécaniques des mortiers obtenus à partir dudit ciment. En effet, en comparant les résultats obtenus dans les exemples 8 à 12, on s'aperçoit qu'il est possible de diminuer la quantité de solution alcaline de silicate d'environ 40% en utilisant un homopolymère d'acide acrylique réticulé. Le coût total de la production d'un mortier et son impact sur l'environnement sont donc réduits de façon significative.

REVENDICATIONS

1. Ciment géopolymérique comprenant
 - a) un métakaolin, et
 - 5 b) une solution alcaline de silicate ayant un rapport molaire $M_2O:SiO_2$ compris dans la gamme allant de 0,51 à 0,60, de préférence de 0,51 à 0,57, de préférence encore de 0,53 à 0,57, M représentant Na ou K.
- 10 2. Ciment géopolymérique selon la revendication 1 comprenant également un aluminosilicate non activé thermiquement, avec un rapport pondéral métakaolin:aluminosilicate compris dans la gamme allant d'environ 40:60 à environ 80:20, de préférence compris dans la gamme allant d'environ 50:50 à environ 80:20.
- 15 3. Ciment géopolymérique selon la revendication 2, dans lequel l'aluminosilicate non activé thermiquement est choisi parmi le groupe constitué d'un kaolin, d'une bentonite, de cendres volantes, d'un laitier de haut fourneau et de leurs mélanges.
- 20 4. Ciment géopolymérique selon la revendication 2 ou 3, dans lequel l'aluminosilicate non activé thermiquement est choisi parmi le kaolin et la bentonite.
- 25 5. Ciment géopolymérique selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, qui comprend également :
 - c) un superplastifiant comprenant un polymère d'acide acrylique réticulé.
- 30 6. Ciment géopolymérique selon la revendication 5, dans lequel le superplastifiant est un homopolymère d'acide acrylique réticulé et de préférence un homopolymère d'acide acrylique réticulé avec des éthers polyalkényle ou du divinyle glycol.
- 35 7. Ciment géopolymérique selon la revendication 5 ou 6, dans lequel ledit superplastifiant est commercialisé sous la dénomination CARBOPOL[®].

8. Ciment géopolymérique selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, dans lequel le superplastifiant se présente sous la forme d'une solution aqueuse ayant un extrait sec en poids compris dans la gamme allant d'environ 0,5 à environ 2%.
- 5
9. Ciment géopolymérique selon la revendication 8, dans lequel le superplastifiant est présent à raison d'environ 0,01% à environ 0,04% en extrait sec par rapport audit ciment.
- 10
10. Ciment géopolymérique selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel M est Na.
11. Ciment géopolymérique selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel
- 15
- le rapport molaire $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ est compris dans la gamme allant d'environ 4,0 à environ 5,2 ;
 - le rapport molaire $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ est compris dans la gamme allant d'environ 0,2 à environ 0,3 ;
 - le rapport molaire $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$ est compris dans la gamme allant
- 20
- d'environ 0,85 à environ 1,4 ; et
 - le rapport molaire $\text{H}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O}$ est compris dans la gamme allant d'environ 14,5 à environ 16,5.
12. Mortier ou béton comprenant un ciment géopolymérique selon l'une
- 25
- quelconque des revendications 1 à 11, et des granulats.
13. Coulis ou pâte de ciment comprenant un ciment géopolymérique selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.
- 30
14. Mortier ou béton selon la revendication 12 comprenant également des fibres, de préférence des fibres organiques, et de préférence encore des fibres organiques de synthèse de type polymère aramide choisies parmi les fibres polyacrylonitrile, les fibres d'alcool polyvinylique, les fibres polyamide, les fibres polyéthylène haute densité et les fibres
- 35
- polypropylène.

15. Utilisation d'un polymère d'acide carboxylique réticulé dans la fabrication de ciment géopolymérique, mortier, béton ou coulis.
16. Utilisation selon la revendication 15, dans laquelle le superplastifiant
5 est un homopolymère d'acide acrylique réticulé et de préférence un homopolymère d'acide acrylique réticulé avec des éthers polyalkényle ou du divinyle glycol.
17. Utilisation selon les revendications 15 ou 16, dans laquelle ledit
10 superplastifiant est commercialisé sous la dénomination CARBOPOL®.