(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
30 juillet 2020 (30.07.2020)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2020/152638 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C04B 28/00 (2006.01) *C04B 33/13* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/IB2020/050561

(22) Date de dépôt international :
24 janvier 2020 (24.01.2020)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1900700 25 janvier 2019 (25.01.2019) FR

(71) Déposants : **AGENCE NATIONALE POUR LA GESTION DES DÉCHETS RADIOACTIFS (ANDRA)** [FR/FR] ; 1/7 rue Jean Monnet, 92298 Chatenay-Malabry Cedex (FR). **UNIVERSITÉ DE LIMOGES** [FR/FR] ; 33 rue François Mitterand, 87032 Limoges Cedex (FR). **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE** [FR/FR] ; 3 rue Michel-Ange, 75016 Paris (FR).

(72) Inventeurs : **ROSSIGNOL, Sylvie** ; 1 Allée Bertran de Born, 87570 Rilhac Rancon (FR). **GHARZOUNI, Ameni** ; 29 rue Claude Monet, 87100 Limoges (FR). **TEXIER MANDOKI, Nathalie** ; 15 chemin de l'Epine Montain, 91120 Palaiseau (FR). **BOURBON, Xavier** ; 1 allée de la Bièvre, 92160 Antony (FR).

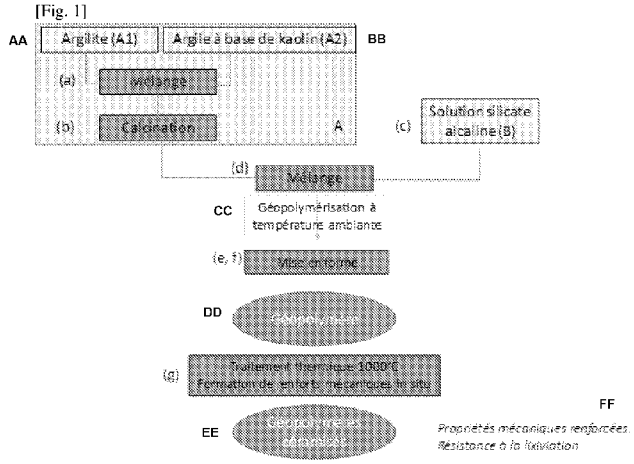
(74) Mandataire : **CABINET CHAILLOT** ; 16/20 Avenue de l'Agent Sarre, 92703 Colombes Cedex (FR).

(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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,

(54) Title: COMPOSITION FOR FORMING A GEOPOLYMER WITH IMPROVED FIREPROOF AND MECHANICAL PROPERTIES, METHOD FOR MANUFACTURING THIS GEOPOLYMER AND THE USES THEREOF

(54) Titre : COMPOSITION POUR LA FORMATION D'UN GÉOPOLYMÈRE À PROPRIÉTÉS IGNIFUGES ET MÉCANIQUES AMÉLIORÉES, PROCÉDÉ DE FABRICATION DE CE GÉOPOLYMÈRE ET SES UTILISATIONS

[Fig. 1]



AA Mudstone (A1)
(a) Mixture
(b) Calcination
BB Kaolin-based clay (A2)
(c) Alkaline-silicate solution (B)
(d) Mixture
CC Geopolymerisation at ambient temperature
(e, f) Forming
DD Geopolymer
(g) Heat treatment 1000°C / Formation of mechanical reinforcements in situ
EE Ceramic geopolymers
FF Enhanced mechanical properties. Lixiviation resistance.

(57) Abstract: The invention relates to a composition for forming a geopolymer, characterised in that it comprises: (A) an alumino-silicate powder mixture made up of: (A1) 10 to 75 parts by weight of at least one clay material having, by mass composition (by % mass): • 30 to 70 % of SiO_2; • 10 to 40 % of Al_2O_3; • 5 to 20 % of CaO; • 0.5 to 6 % of MgO, and (A2) 90 to 25 parts by weight of at least one kaolin, with (A1) + (A2) representing 100 parts by weight, and the constituents (A1) and (A2) having being mixed, then calcinated to form said alumino-silicate powder mixture (A); and (B) an alkaline aqueous solution of at least one alkaline metal silicate; the constituents (A) and (B) being intended to be mixed to form a reactive colloidal solution able to provide said geopolymer by hardening.

(57) Abrégé : L'invention porte sur une composition pour la formation d'un géopolymère caractérisée par le fait qu'elle comporte : (A) un mélange pulvérulent alumino-silicaté formé de : (A1) 10 à 75 parties en poids d'au moins un matériau argileux présentant, en composition massique (en % massique) : • 30 à 70 % de SiO_2; • 10 à 40 % d'Al_2O_3; • 5 à 20 % de CaO; • 0,5 à 6 % de MgO, et (A2) 90 à 25 parties en poids d'au moins un kaolin, (A1) + (A2) représentant 100 parties en poids, et les constituants (A1) et (A2) ayant été mélangés puis calcinés pour former ledit mélange pulvérulent alumino-silicaté (A); et (B) une solution aqueuse alcaline d'au moins un silicate de métal alcalin; les constituants (A) et (B) étant destinés à être mélangés pour former une solution colloïdale réactive apte à fournir ledit géopolymère par durcissement.

WO 2020/152638 A1

[Suite sur la page suivante]

EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17(iv))*

Publiée:

— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

— *en noir et blanc ; la demande internationale telle que déposée était en couleur ou en échelle de gris et est disponible sur PATENTSCOPE pour téléchargement.*

Description

Titre de l'invention : Composition pour la formation d'un géopolymère à propriétés ignifuges et mécaniques améliorées, procédé de fabrication de ce géopolymère et ses utilisations

[0001] La présente invention concerne des géopolymères à propriétés ignifuges et mécaniques renforcées, leur fabrication et leurs applications.

[0002] Par « géopolymères », on entend des composés aluminosilicates préparés à température ambiante. Les matériaux géopolymères sont des gels d'aluminosilicates amorphes résultant de l'activation alcaline d'une source aluminosilicate à basse température (< inférieure à 100°C). La formule générale de ces matériaux est $M^+_n\{(SiO_2)_z, Al_2O_3\}_n, wH_2O)$ avec n, le degré de polymérisation, z le rapport molaire Si/Al et M^+ un cation monovalent. Les réactions de polycondensation et de géopolymérisation sont responsables de la formation d'un réseau tridimensionnel de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 conduisant à la consolidation du matériau.

[0003] Les géopolymères sont généralement préparés à partir d'une source aluminosilicate réactive constituée idéalement de kaolins traités ou d'argilites activées, puis activée en milieux aqueux alcalins (soude ou potasse et silicate alcalin). On obtient alors des matrices solides par réactions de polycondensation de silicates alcalins.

[0004] Les géopolymères possèdent des propriétés qui leurs confèrent un bon comportement face aux sollicitations thermiques, au point d'être parfois employés comme matériaux de protection contre les incendies.

[0005] Les domaines d'application des géopolymères sont majoritairement :

[0006] le développement de nouveaux liants minéraux avec une demande énergétique moins importante que les liants cimentaires ;

[0007] l'inertage de déchets industriels, par exemple pour formuler des matrices de confinement de déchets radioactifs métalliques réactifs ;

[0008] la valorisation de coproduits ou sous-produits industriels ;

[0009] le développement de barrière de protection thermique.

[0010] Les besoins en géopolymères et l'étendue de leurs applications sont tels qu'il convient d'en proposer de nouveaux. Il est ainsi possible de développer des géopolymères présentant des propriétés ignifuges et mécaniques renforcées.

[0011] A cet effet, l'invention porte sur une composition pour la formation d'un géopolymère caractérisée par le fait qu'elle comporte :

[0012] (A) un mélange pulvérulent alumino-silicaté formé de :

[0013] (A1) 10 à 75 parties en poids d'au moins un matériau argileux présentant, en composition massique (en % massique) :

[0014] • 30 à 70 % de SiO_2 ;
• 10 à 40 % d'Al_2O_3 ;
• 5 à 20 % de CaO ;
• 0,5 à 6 % de MgO, et

[0015] (A2) 90 à 25 parties en poids d'au moins un kaolin,

[0016] (A1) + (A2) représentant 100 parties en poids,

[0017] et les constituants (A1) et (A2) ayant été mélangés puis calcinés pour former ledit mélange pulvérulent alumino-silicaté (A) ; et

[0018] (B) une solution aqueuse alcaline d'au moins un silicate de métal alcalin ;

[0019] les constituants (A) et(B) étant destinés à être mélangés pour former une solution colloïdale réactive apte à fournir ledit géopolymère par durcissement.

[0020] Pour le durcissement du géopolymère, on peut parler de prise du géopolymère. Cette prise de propriétés physiques résulte de réactions de polycondensation et de géopolymérisation.

[0021] Cette polycondensation correspond à une réaction de réticulation, en milieu alcalin, d'un squelette silicaté constituant la matrice solide du géopolymère.

[0022] Les constituants (A1) et (A2) peuvent en outre contenir des carbonates alcalino-terreux, des oxydes métalliques ou de la silice cristallisée sous forme de quartz, dont la réactivité peut s'exprimer (i) lors de la prise du géopolymère ; (ii) lors d'un « traitement thermique » ultérieur, volontaire ou non, en provoquant en particulier la formation de silicates de calcium, de zéolithe ou d'aluminates (type structures spinelles) agissant comme renforts mécaniques dans le matériau après transitoire thermique.

[0023] Le ou les matériaux argileux du constituant (A1) peuvent être choisis parmi ceux présentant une composition massique en SiO_2, Al_2O_3, MgO et CaO (% massique) notamment dans les plages telles que définies ci-dessous :

[0024] • 55 à 65 % de SiO_2 ;
• 15 à 29 % d'Al_2O_3 ;
• 7 à 13 % de CaO ;
• 1 à 3 % de MgO.

[0025] Le ou les matériaux argileux du constituant (A1) peuvent être issus des argilites du Callovo-Oxfordien ayant la composition minéralogique suivante :

[0026]

		% massique
Minéraux argileux (dont kaolin)		20-55 (3-5)
Carbonates	Calcite ($CaCO_3$) Dolomite ($CaMg(CO_3)_2$) ; et Ankérite $Ca(Fe,Mg)(CO_3)_2$	20-40 1,5-6,5
Silicates et Testosilicates	Quartz (SiO_2) Feldspath potassique Plagioclase	15-28 1-2 0,5-1,5
Minéraux annexes	(dont pyrites)	1,5-3,0

[0027] ou la composition massique suivante, en % massique :

[0028]
- SiO_2 : 50-60 ;
- Al_2O_3 : 10-20 ;
- Na_2O : 0-1 ;
- K_2O : 3-4 ;
- CaO : 5-20 ;
- MgO : 2-6 ;
- Fe_2O_3 : 4-6 ;
- S : 1-3, et

[0029] ayant un rapport molaire Si/Al compris entre 2,5 et 3,5.

[0030] Le constituant (A2) peut être un kaolin soit purifié (dénommé ci-dessous K_{pur}), soit contenant des minéraux accessoires comme du quartz et des carbonates alcalino-terreux (dénommé ci-dessous K_{carb}), choisi parmi ceux ayant les compositions massiques suivantes :

[0031]

Dénomination	SiO_2 (% massique)	Al_2O_3 (% massique)	Rapport molaire Si/Al
K_{pur}	54±5	46±5	1
K_{carb}	60±3	35±3	1,44

[0032] ou la composition minéralogique suivante, en % massique :

[0033]

Dénomination	K_{pur}	K_{carb}
Kaolin	98	54,9
Quartz	0	41,7
Carbonates	0	1,2
Hématite	0	0,7
Minéraux annexes	2	1,5

[0034] Le constituant (A1) peut représenter 50 à 70 parties en poids du mélange (A), et le constituant (A2), 50 à 30 parties en poids.

[0035] Le mélange (A) peut être calciné à une température comprise entre 550 et 800°C, bornes incluses, et préférentiellement entre 600 et 750°C, bornes incluses.

[0036] Le ou les silicates de métaux alcalins peuvent être choisis parmi un silicate de potassium et un silicate de sodium.

[0037] Le rapport molaire silicium/métal alcalin ou métaux alcalins du ou des silicates du constituant (B) peut être compris entre 0,4 et 1,7, bornes incluses, et préférentiellement entre 0,5 et 0,9, bornes incluses.

[0038] La solution aqueuse formant le constituant (B) peut avoir une teneur en eau de 80 à 40 % en poids, notamment de 70 à 50 % en poids.

[0039] L'invention porte également sur un procédé de fabrication d'un géopolymère à partir d'une composition telle que définie ci-dessus, caractérisé par le fait qu'il comporte les étapes suivantes :

[0040]
a. on mélange les constituants (A1) et (A2), lesdits constituants étant broyés séparément puis mélangés ou étant co-broyés ;
b. on calcine ledit mélange pour obtenir le mélange calciné (A) ;
c. on prépare une solution aqueuse (B), dite solution d'activation, par dissolution de pastilles d'hydroxyde d'au moins un métal alcalin dans une solution aqueuse de silicate d'au moins un métal alcalin, pour obtenir un rapport molaire silicium/métal alcalin ou métaux alcalins de 0,4 à 1,7, bornes incluses, et préférentiellement de 0,5 à 0,9, bornes incluses ;
d. on mélange le mélange calciné (A) issu de l'étape (b) et la solution d'activation (B) issue de l'étape (c) pour obtenir une solution colloïdale réactive ;
e. on met en forme la solution colloïdale réactive issue de l'étape (d) ;
f. on laisse durcir la solution colloïdale réactive mise en forme à l'étape (e) pour

obtenir le géopolymère ; et

g. le cas échéant, on fait subir au géopolymère un traitement thermique à une température comprise entre 800 et 1 200°C, dans une atmosphère sèche ou humide pour l'obtention d'un géopolymère céramisé.

[0041] A l'étape (a), le mélange (A1) + (A2) peut être homogénéisé pendant 4 à 12 heures.

[0042] A l'étape (b), le mélange peut être calciné à une température comprise entre 550 et 800°C, notamment de 600 à 750°C, soit dans un four cellule pendant une durée de 3 à 5 heures, soit dans un four rotatif pendant une durée de 0,5 à 1 heure, soit dans un four flash pendant une durée de 1 à 15 secondes.

[0043] A l'étape (e), on peut mettre en forme la solution colloïdale réactive par moulage, par coulage, par injection ou par extrusion pour la réalisation de pièces massives, ou par projection pour la réalisation de placages, ladite solution colloïdale réactive durcissant en l'espace de 1 à 360 minutes après sa mise en forme et formant le géopolymère sous la forme de :

[0044]
- pièces massives de géométries variables, telles que blocs ou pièces pouvant s'assembler, coulis injectés *in situ* dans des ouvrages ;
- couches en revêtement d'une surface d'un autre matériau tel que des bétons, des briques ; ou
- par mélange avec un autre matériau, auquel cas il joue le rôle d'un liant en faisant suivre par son durcissement en mélange avec cet autre matériau.

[0045] Après l'étape (e), on peut maintenir la solution colloïdale réactive dans cet état pendant 0,5 à 2 jours avant de la laisser subir son durcissement, par ajout d'additifs minéraux « retardateurs de prise » choisis parmi ceux à base de bore ou de phosphore, tels que l'acide borique, le borax ou l'acide phosphorique, à raison notamment de 2 à 3 % en masse par rapport à la solution colloïdale.

[0046] Pour l'obtention d'un géopolymère céramisé, on peut mettre en œuvre l'étape (g) consistant à porter le géopolymère obtenu à l'étape (f), à une température comprise entre 800 et 1 200°C en atmosphère sèche ou humide pendant une durée de 15 à 120 minutes.

[0047] Cette étape permet de générer des phases cristallines permettant la création de renforts mécaniques dans le matériau. Ce traitement thermique permet ainsi une augmentation des résistances mécaniques du fait de la néoformation de ces renforts cristallins.

[0048] Le géopolymère céramisé obtenu soit par traitement thermique, soit suite à une élévation de température importante, par exemple lors d'un incendie, présente par ailleurs une résistance à la lixiviation accrue.

[0049] L'invention porte également sur l'utilisation d'un géopolymère obtenu par le procédé tel que défini ci-dessus :

[0050]
- comme liant minéral, ledit géopolymère se présentant sous la forme d'un matériau consolidé ;
- pour l'inertage de déchets industriels, ledit géopolymère ayant été amené à durcir en mélange avec lesdits déchets industriels ;
- pour former une barrière de protection thermique, ledit géopolymère ayant été obtenu par projection pour former une couche sur une surface à protéger ;
- comme élément réfractaire, ledit géopolymère ayant été obtenu par moulage ou projection.

[0051] L'invention porte également sur l'utilisation d'un géopolymère céramisé obtenu par le procédé tel que défini ci-dessus :

[0052]
- pour former une barrière de protection thermique ;
- comme élément réfractaire.

[0053] Les Exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée.

[0054] Mode opératoire général

[0055] 1. Préparation d'un mélange alumino-silicaté (A)

[0056] On mélange les deux poudres composant le mélange alumino-silicaté à l'aide d'un agitateur à rouleau pendant une durée t_1. On calcine ensuite le mélange à une température de 600 ou 750°C avec un four choisi parmi les fours cellules, rotatifs et flash. Les durées de calcination sont de $t_{cellule}$, $t_{rotatif}$ et t_{flash} pour une calcination dans un four respectivement cellule, rotatif et flash.

[0057] 2. Préparation d'une solution d'activation (B)

[0058] On prépare une solution d'activation par dissolution de pastilles d'hydroxyde de potassium dans une solution commerciale de silicate de potassium afin de fixer le rapport molaire Si/K à la valeur r et le taux d'eau à t_{eau}.

[0059] 3. Préparation d'une solution colloïdale réactive de (A) + (B), laquelle est amenée à durcir par coulage en moule

[0060] On ajoute une quantité Q du mélange (A) à la solution d'activation (B). On malaxe la solution colloïdale pendant une durée t_2 et on la coule à la température ambiante dans un moule fermé dans lequel elle est maintenue pendant un temps de cure endogène jusqu'à 7 jours.

[0061] 4. Test des géopolymères obtenus

[0062] 4.1 Résistance au feu

[0063] La résistance des géopolymères en température est testée dans un four cellule à une vitesse de rampe de 5°C/min jusqu'à 1000°C, suivie d'une isotherme de 15 min. Le refroidissement est mené de manière naturelle.

[0064] 4.2 Résistance à la compression

[0065] Des tests de résistance en compression simple ont été réalisés sur des éprouvettes cy-

lindriques à l'aide d'une presse Instron 5969 avec un capteur de force de 50 kN. Les éprouvettes sont préalablement rectifiées à l'aide d'une meule diamantée afin d'obtenir un élancement (hauteur/diamètre) au minimum égal à 2 (ASTM D1633 – 00. Standard Test Methods for Compressive Strength of Molded Soil Cement Cylinders. 2007) (ø 15 X 30 mm) et des faces parfaitement parallèles et planes. Les éprouvettes sont soumises à une charge croissante jusqu'à la rupture à la vitesse de 0,5 $mm.min^{-1}$. Les essais ont été réalisés sur des échantillons avant et après traitement thermique à 1000°C.

[0066] Exemples

[0067] Dans ces exemples, on a utilisé comme constituant A1, l'argilite crue notée par la suite « A25 » ; et comme constituant A2, les kaolins notés K1 et K5, correspondant respectivement à K_{pur} et K_{carb}.

[0068] Les compositions massiques de A25, K1 et K5 avec leur rapport molaire Si/Al sont données dans le Tableau 1 ci-après.

[0069] [Tableaux1]

	Composition massique (% massique)								Rapport molaire Si/Al
	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	S	
A25	57,07	15,72	0,23	3,82	12,58	2,93	5,29	1	3,09
K1	54	46	-	-	-	-	-	-	1
K5	59,9	35,3	-	-	0,5	-	-	-	1,44

[0070] [Fig.1] est un diagramme montrant les étapes à suivre pour la formation d'un géo-polymère ou d'un géopolymère céramisé après traitement thermique.

[0071] Exemple 1

[0072] On prépare 24 g de mélange alumino-silicaté à partir de 8 g de kaolin K5 et 16 g d'argilite A25, mélangés pendant t_1= 4 heures.

[0073] Le mélange alumino-silicaté est calciné à la température de 600°C pendant une durée de 4 heures dans un four cellule.

[0074] A 15,6 g d'une solution commerciale de silicate de potassium de rapport molaire Si/K de 1,7, on ajoute 3,16 g de pastilles d'hydroxyde de potassium afin d'obtenir un rapport molaire r de 0,58 et un taux d'eau t_{eau} de 76 % en poids.

[0075] On ajoute le mélange (A) à la solution de silicate de potassium (B) préparée ci-dessus. On malaxe cette solution colloïdale pendant 5 minutes puis on la coule dans un moule fermé à la température ambiante et on l'y maintient pendant un temps de cure endogène de 7 jours.

[0076] Exemple 2

[0077] On procède comme à l'Exemple 1, à l'exception que le mélange (A) est calciné à la

température de 750°C pendant une durée de 4 heures dans un four cellule.

[0078] Exemple 3

[0079] On procède comme à l'Exemple 1, à l'exception que l'on prépare 28,2 g de mélange (A) à partir de 18,8 g de kaolin K5 et de 9,4 g d'argilite A25.

[0080] Exemple 4

[0081] On procède comme à l'Exemple 2, à l'exception que l'on prépare 24 g de mélange (A) à partir de 12 g d'argilite A25 et de 12 g de kaolin K5.

[0082] Exemple comparatif 1

[0083] On procède comme à l'Exemple 1, à l'exception que l'on prépare le mélange (A) avec 24 g de kaolin K5.

[0084] Exemple comparatif 2

[0085] On procède comme à l'Exemple comparatif 1, à l'exception que le mélange (A) est calciné à la température de 750°C pendant une durée de 4 heures dans un four cellule.

[0086] Résistance à la compression après traitement thermique

[0087] [Fig.2] représente en partie gauche un graphique montrant le rapport de la résistance à la compression pour des géopolymères obtenus à partir d'une composition dont le mélange (A) contient 0, 33, 50 ou 67 % en masse d'argilite A25 et le reste de kaolin K5 et qui a été calciné à une température de 600 ou 750°C, avant (σ) et après (σtt) traitement thermique à 1000°C des géopolymères obtenus, un tel traitement thermique étant destiné à évaluer leur tenue mécanique au feu. [Fig. 2] représente en partie droite, les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus pour le géopolymère obtenu à l'aide d'un mélange (A) contenant 67 % en masse d'argilite A25 et le reste de kaolin K5 et calciné à 750°C, le diagramme du haut correspondant à celui du géopolymère ayant un subi un traitement thermique à 1000°C et le diagramme du bas correspondant à celui du géopolymère qui n'a pas subi de traitement thermique. Ces diagrammes de diffraction des rayons X ont été obtenus à l'aide d'un appareil Brucker-AXS D8 de type Debye-Scherrer avec la radiation Cu Kα (λKα = 1,54056 Å).

[0088] Le graphique en partie gauche de [Fig.2] indique l'effet de la température de calcination des mélanges (K51-xA25x) sur la résistance en compression avant (σ) et après traitement thermique (σtt) pour les deux températures de calcination. Quelle que soit la température de calcination, la présence de l'argilite dans le mélange induit un gain de résistance après traitement thermique. En revanche, deux comportements distincts sont observés selon la température de calcination.

[0089] En effet, dans le cas d'une calcination du mélange (A)à 600°C, à 33% et 67% en masse de A25, la valeur de la résistance est multipliée par 1,7 à 1,8 après traitement thermique suggérant un effet de A25 constant sur tout le domaine de variation de composition couvert. Dans le cas d'une calcination du mélange (A) à 750°C, l'effet de A25 semble être progressif, avec une résistance mécanique multipliée, après traitement

thermique, par 1,25 à 50% en masse de A25 et jusqu'à 1,8 à 67% en masse de A25 dans le mélange (A).

[0090] La partie droite de [Fig.2] présente les phases minéralogiques cristallisées identifiées après le test à la température de 1000°C. La caractérisation par diffraction des rayons X permet d'établir une description des différents phénomènes et réactions chimiques intervenant lors du traitement thermique. L'utilisation de la solution de silicate de potassium conduit principalement à la cristallisation de phase zéolitique (notée z) et de wollastonite (notée w). En présence d'autre cation alcalin, il peut y avoir la formation d'autres phases alumino-silicatées (alcalines et alcalines/alcalino-terreuses) comme la combeite, la néphéline, la leucite et du KAlSiO4.

[0091] Le changement de traitement thermique du mélange initial permet la formation d'une plus grande quantité de wollastonite, et donc l'obtention d'une meilleure résistance mécanique après le traitement thermique. Cela peut s'expliquer, lors de la formation de la wollastonite, par une réactivité différente de la calcite (présente dans l'argilite) et de l'oxyde de calcium (formé lors du traitement thermique de l'argilite).

[0092] [Fig.3] représente en partie gauche, en haut les courbes de résistance en compression pour un géopolymère obtenu à l'aide d'un mélange (A) contenant 50% en masse de A1 et de 50% en masse de A2 et calciné à 600°C, et n'ayant pas subi de traitement thermique, et en bas une image de microscopie électronique à balayage avant traitement thermique du géopolymère. [Fig. 3] représente en partie droite, en haut les courbes de résistance en compression du même géopolymère ayant subi un traitement thermique à 1000°C avec la présence d'aiguilles de wollastonite visibles sur l'image de microscopie électronique à balayage.

[0093] La formation de la wollastonite est le paramètre responsable de l'amélioration des propriétés mécaniques des échantillons au cours du traitement thermique à température élevée. En effet, la wollastonite est un silicate de calcium présentant une morphologie fibreuse, qui est souvent utilisée comme renfort au sein de liants organiques.

[0094] [Fig.4] représente des photographies montrant de gauche à droite l'aspect visuel de différents revêtements sur des briques, avant et après traitement thermique à 800°C, les photographies sur la ligne du bas étant celles prises après le traitement thermique, les revêtements étant constitués, de gauche à droite :

[0095]
- d'un géopolymère formé à partir d'un métakaolin impur $M1_{22}$ et activé par une solution d'activation notée S1K ;
- d'un géopolymère selon l'invention dont le mélange (A) est constitué de 67 % en masse de A25 et de 33 % en masse du kaolin 5 et a été calciné à 750°C ;
- d'un liant cimentaire commercial CEM I avec un rapport E/C entre 0,4 et 0,6.

[0096] On peut constater que le revêtement formé du géopolymère selon l'invention présente un meilleur aspect visuel que les autres revêtements, présentant moins de

fissures que les autres revêtements. Le géopolymère selon l'invention présente donc bien une meilleure tenue en température.

Revendications

[Revendication 1] – Composition pour la formation d'un géopolymère caractérisée par le fait qu'elle comporte :
(A) un mélange pulvérulent alumino-silicaté formé de :
(A1) 10 à 75 parties en poids d'au moins un matériau argileux présentant, en composition massique (en % massique) :

- 30 à 70 % de SiO_2 ;
- 10 à 40 % d'Al_2O_3 ;
- 5 à 20 % de CaO ;
- 0,5 à 6 % de MgO, et

(A2) 90 à 25 parties en poids d'au moins un kaolin,
(A1) + (A2) représentant 100 parties en poids,
et les constituants (A1) et (A2) ayant été mélangés puis calcinés pour former ledit mélange pulvérulent alumino-silicaté (A) ; et
(B) une solution aqueuse alcaline d'au moins un silicate de métal alcalin ;
les constituants (A) et(B) étant destinés à être mélangés pour former une solution colloïdale réactive apte à fournir ledit géopolymère par durcissement.

[Revendication 2] – Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le ou les matériaux argileux du constituant (A1) sont choisis parmi ceux présentant en composition massique (en % massique) :

- 55 à 65 % de SiO_2 ;
- 15 à 29 % d'Al_2O_3 ;
- 7 à 13 % de CaO ;
- 1 à 3 % de MgO.

[Revendication 3] - Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le ou les matériaux argileux du constituant (A1) sont issus des argilites du Callovo-Oxfordien ayant la composition minéralogique suivante :

		% massique
Minéraux argileux (dont kaolin)		20-55 (3-5)
Carbonates	Calcite ($CaCO_3$)	20-40
	Dolomite ($CaMg(CO_3)_2$) ; et Ankérite $Ca(Fe,Mg)(CO_3)_2$	1,5-6,5
Silicates et Testosilicates	Quartz (SiO_2)	15-28
	Feldspath potassique	1-2
	Plagioclase	0,5-1,5
Minéraux annexes	(dont pyrites)	1,5-3,0

ou la composition massique suivante, en % massique :

- SiO_2 : 50-60 ;
- Al_2O_3 : 10-20 ;
- Na_2O : 0-1 ;
- K_2O : 3-4 ;
- CaO : 5-20 ;
- MgO : 2-6 ;
- Fe_2O_3 : 4-6 ;
- S : 1-3, et

ayant un rapport molaire Si/Al compris entre 2,5 et 3,5.

[Revendication 4] – Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que le constituant (A2) est un kaolin soit purifié (dénommé ci-dessous K_{pur}), soit contenant des minéraux accessoires comme du quartz et des carbonates alcalino-terreux (dénommé ci-dessous K_{carb}), choisi parmi ceux ayant les compositions massiques suivantes :

Dénomination	SiO_2 (% massique)	Al_2O_3 (% massique)	Rapport molaire Si/Al
K_{pur}	54±5	46±5	1
K_{carb}	60±3	35±3	1,44

ou la composition minéralogique suivante, en % massique :

Dénomination	K_{pur}	K_{carb}
Kaolin	98	54,9
Quartz	0	41,7
Carbonates	0	1,2
Hématite	0	0,7
Minéraux annexes	2	1,5

[Revendication 5] – Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que le constituant (A1) représente 50 à 70 parties en poids du mélange (A), et le constituant (A2), 50 à 30 parties en poids.

[Revendication 6] – Composition selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que le mélange (A) a été calciné à une température comprise entre 550 et 800°C, bornes incluses, et préférentiellement entre 600 et 750°C, bornes incluses.

[Revendication 7] – Composition selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que le ou les silicates de métaux alcalins sont choisis parmi un silicate de potassium et un silicate de sodium.

[Revendication 8] - Composition selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que le rapport molaire silicium/métal alcalin ou métaux alcalins du ou des silicates du constituant (B) est compris entre 0,4 et 1,7, bornes incluses, et préférentiellement entre 0,5 et 0,9, bornes incluses.

[Revendication 9] - Composition selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait que la solution aqueuse formant le constituant (B) a une teneur en eau de 80 à 40 % en poids, notamment de 70 à 50 % en poids.

[Revendication 10] – Procédé de fabrication d'un géopolymère à partir d'une composition telle que définie à l'une des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait qu'il comporte les étapes suivantes :

a. on mélange les constituants (A1) et (A2), lesdits constituants étant broyés séparément puis mélangés ou étant co-broyés ;
b. on calcine ledit mélange pour obtenir le mélange calciné (A) ;
c. on prépare une solution aqueuse (B), dite solution d'activation, par dissolution de pastilles d'hydroxyde d'au moins un métal alcalin dans une solution aqueuse de silicate d'au moins un métal alcalin, pour obtenir un rapport molaire silicium/métal alcalin ou métaux alcalins de 0,4 à 1,7, bornes incluses, et préférentiellement de 0,5 à 0,9, bornes incluses ;
d. on mélange le mélange calciné (A) issu de l'étape (b) et la

solution d'activation (B) issue de l'étape (c) pour obtenir une solution colloïdale réactive ;

e. on met en forme la solution colloïdale réactive issue de l'étape (d) ;

f. on laisse durcir la solution colloïdale réactive mise en forme à l'étape (e) pour obtenir le géopolymère ; et

g. le cas échéant, on fait subir au géopolymère un traitement thermique à une température comprise entre 800 et 1 200°C, dans une atmosphère sèche ou humide pour l'obtention d'un géopolymère céramisé.

[Revendication 11] – Procédé selon la revendication 10, caractérisé par le fait qu'à l'étape (a), le mélange (A1) + (A2) est homogénéisé pendant 4 à 12 heures.

[Revendication 12] - Procédé selon l'une des revendications 10 et 11, caractérisé par le fait qu'à l'étape (b), le mélange est calciné à une température comprise entre 550 et 800°C, notamment de 600 à 750°C, soit dans un four cellule pendant une durée de 3 à 5 heures, soit dans un four rotatif pendant une durée de 0,5 à 1 heure, soit dans un four flash pendant une durée de 1 à 15 secondes.

[Revendication 13] - Procédé selon l'une des revendications 10 à 12, caractérisé par le fait qu'à l'étape (e), on met en forme la solution colloïdale réactive par moulage, par coulage, par injection ou par extrusion pour la réalisation de pièces massives, ou par projection pour la réalisation de placages, ladite solution colloïdale réactive durcissant en l'espace de 1 à 360 minutes après sa mise en forme et formant le géopolymère sous la forme de :

- pièces massives de géométries variables, telles que blocs ou pièces pouvant s'assembler, coulis injectés *in situ* dans des ouvrages ;
- couches en revêtement d'une surface d'un autre matériau tel que des bétons, des briques ; ou
- par mélange avec un autre matériau, auquel cas il joue le rôle d'un liant en faisant suivre par son durcissement en mélange avec cet autre matériau.

[Revendication 14] - Procédé selon l'une des revendications 10 à 13, caractérisé par le fait

qu'après l'étape (e), on maintient la solution colloïdale réactive dans cet état pendant 0,5 à 2 jours avant de la laisser subir son durcissement, par ajout d'additifs minéraux « retardateurs de prise » choisis parmi ceux à base de bore ou de phosphore, tels que l'acide borique, le borax ou l'acide phosphorique, à raison notamment de 2 à 3 % en masse par rapport à la solution colloïdale.

[Revendication 15] – Procédé selon l'une des revendications 10 à 14 pour l'obtention d'un géopolymère céramisé, caractérisé par le fait qu'on met en œuvre l'étape (g) consistant à porter le géopolymère obtenu à l'étape (f), à une température comprise entre 800 et 1 200°C en atmosphère sèche ou humide pendant une durée de 15 à 120 minutes.

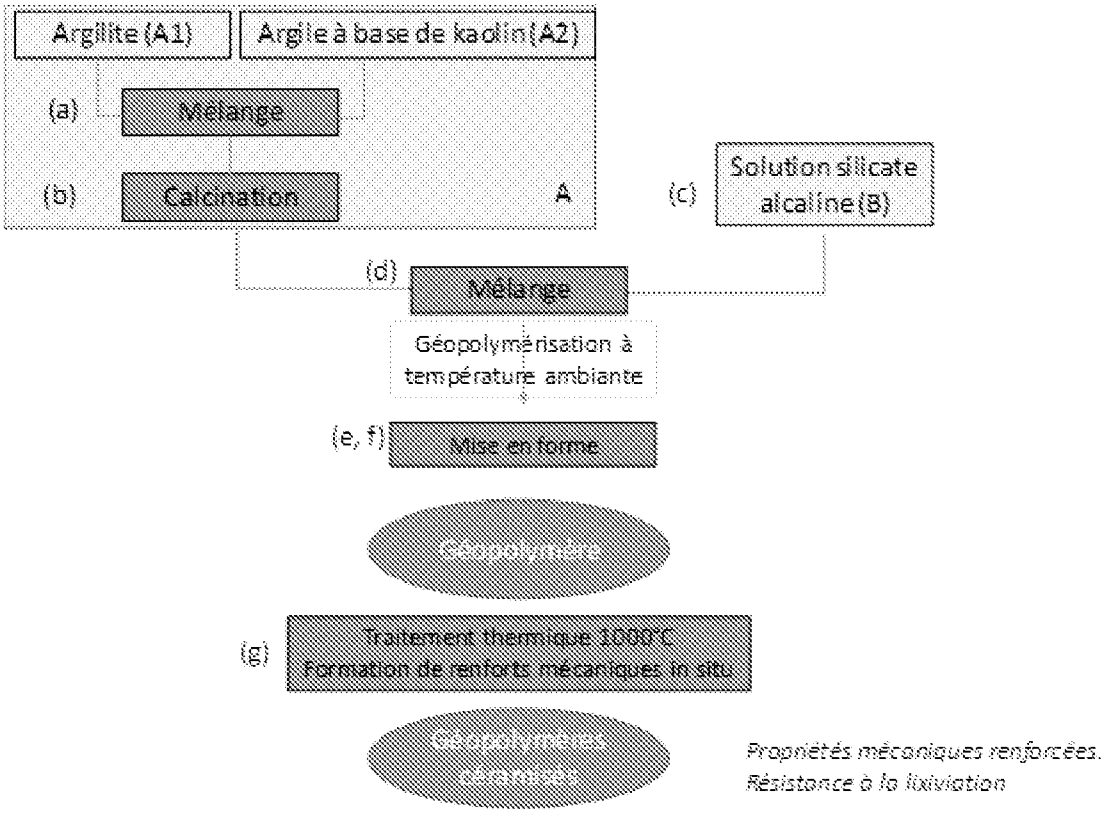
[Revendication 16] – Utilisation d'un géopolymère obtenu par le procédé tel que défini à l'une des revendications 10 à 14 :

- comme liant minéral, ledit géopolymère se présentant sous la forme d'un matériau consolidé ;
- pour l'inertage de déchets industriels, ledit géopolymère ayant été amené à durcir en mélange avec lesdits déchets industriels ;
- pour former une barrière de protection thermique, ledit géopolymère ayant été obtenu par projection pour former une couche sur une surface à protéger ;
- comme élément réfractaire, ledit géopolymère ayant été obtenu par moulage ou projection

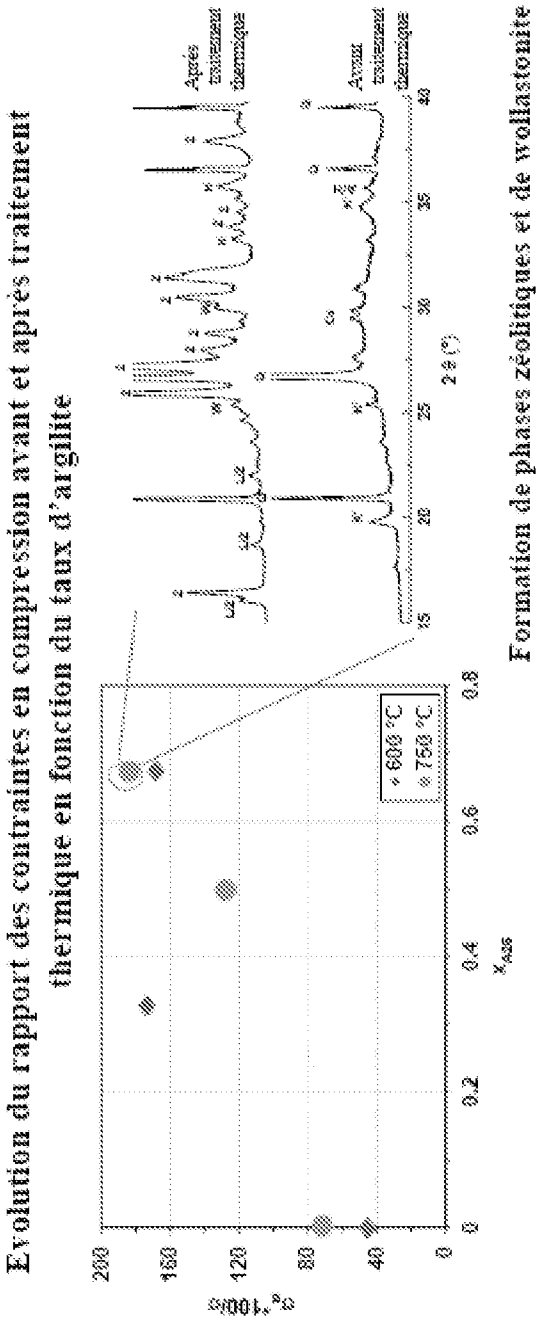
[Revendication 17] – Utilisation d'un géopolymère céramisé obtenu par le procédé tel que défini à l'une des revendications 10 et 15 :

- pour former une barrière de protection thermique ;
- comme élément réfractaire.

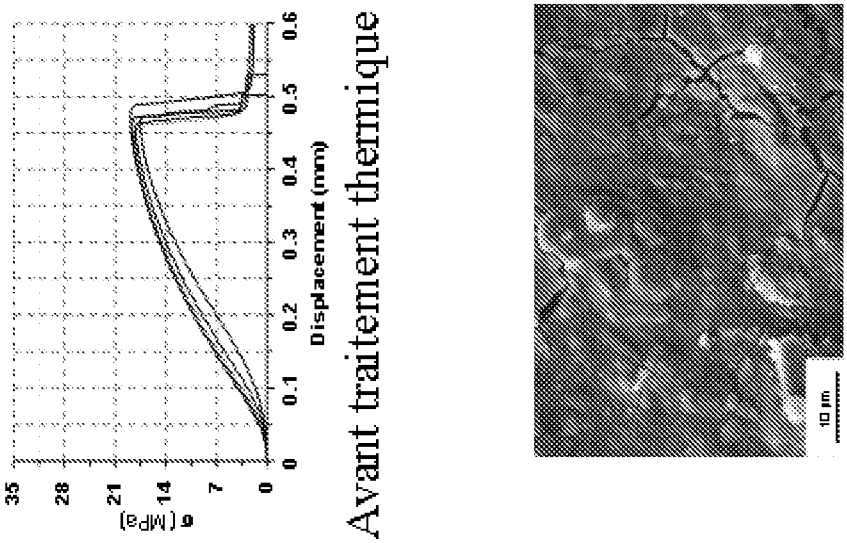
[Fig. 1]


Argilite (A1)
Argile à base de kaolin (A2)
(a)
Mélange
(b)
Calcination
A
(c)
Solution silicate alcaline (B)
(d)
Mélange
Géopolymérisation à température ambiante
(e, f)
Mise en forme
Géopolymères
(g)
Traitement thermique 1000°C
Formation de renforts mécaniques in situ
Géopolymères céramiques
Propriétés mécaniques renforcées.
Résistance à la lixiviation

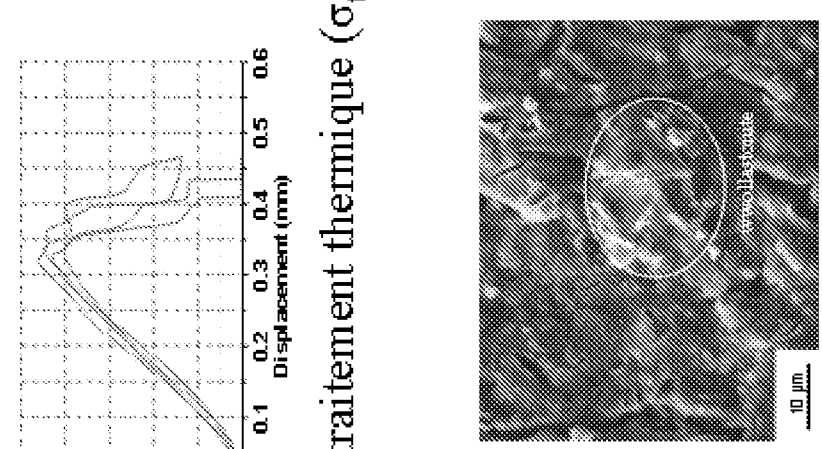
[Fig. 2]


Evolution du rapport des contraintes en compression avant et après traitement thermique en fonction du taux d'argilite
σc*100/σ
200
160
120
80
40
0
0
0.2
0.4
0.6
0.8
xAcs
600 °C
750 °C
15
20
25
30
35
40
2θ (°)
Avant traitement thermique
Après traitement thermique
Formation de phases zéolitiques et de wollastonite après traitement thermique

[Fig. 3]

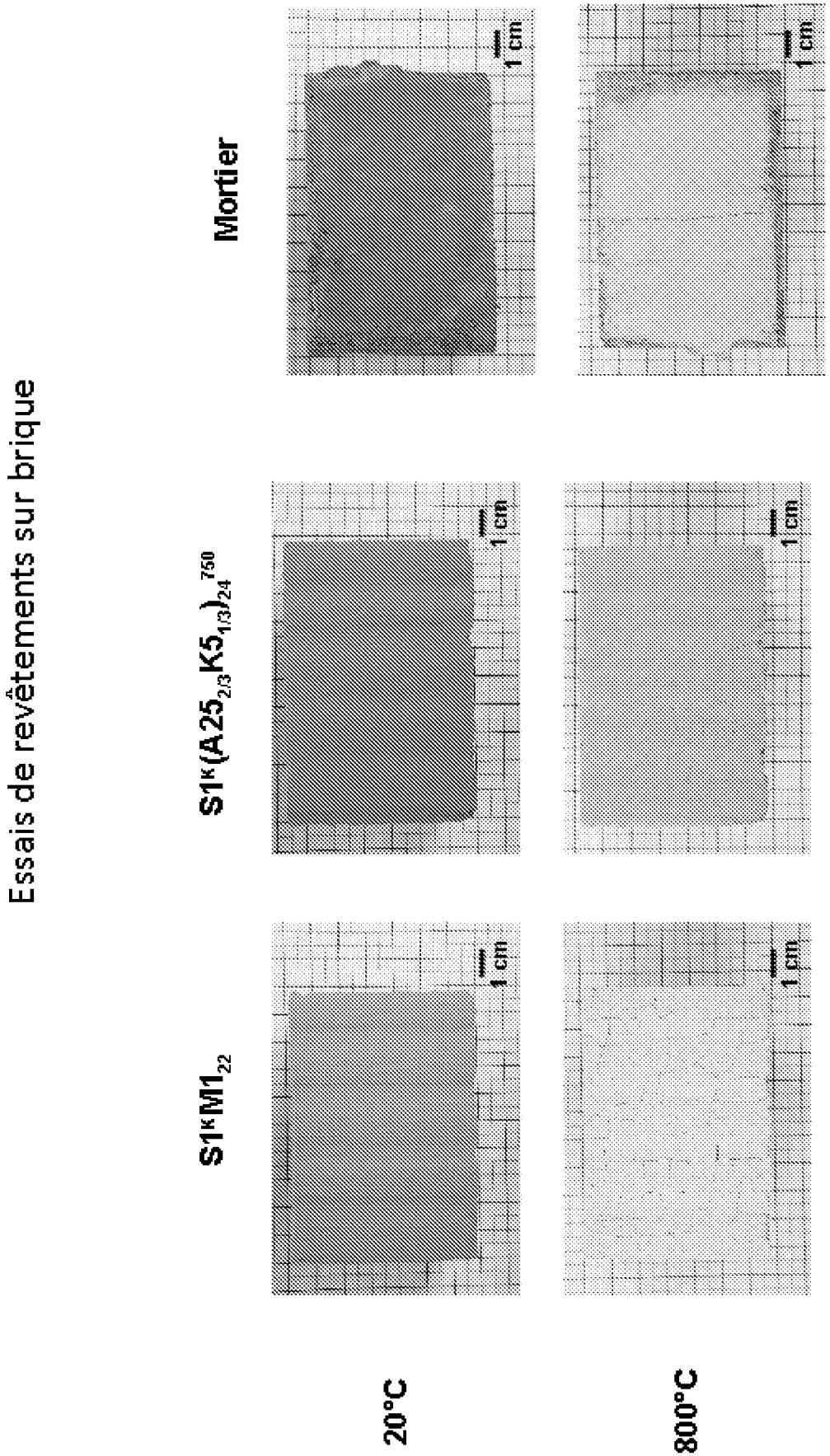


Avant traitement thermique (σ)



Après traitement thermique (σ_{tt})

[Fig. 4]


Essais de revêtements sur brique
S1K M1 22
S1K (A25 2/3 K5 1/3) 24 750
Mortier
20°C
800°C
1 cm
1 cm
1 cm
1 cm
1 cm
1 cm

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/IB2020/050561

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B 28/00(2006.01)i; ***C04B 33/13***(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	C Dupuy ET AL. "Alkali-Activated Materials Based on Callovo-Oxfordian Argillite: Formation, Structure and Mechanical Properties" *J. Ceram. Sci. Technol,* 01 June 2018 (2018-06-01), pages 127-140, Retrieved from the Internet: https://www.ceramic-science.com/articles/all-articles.html?article_id=100648&doi=10.4416/JCST2017-00086 [retrieved on 2019-09-24] DOI: 10.4416/JCST2017-00086 XP055625533 page 128, paragraphs II. Experimental (1), (2); table 1 page 136, paragraph IV. Discussion	1-17
A	GHARZOUNI A ET AL. "The effect of furnace and flash heating on COx argillite for the synthesis of alkali-activated binders" *JOURNAL OF CLEANER PRODUCTION, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL,* Vol. 156, 10 April 2017 (2017-04-10), pages 670-678 DOI: 10.1016/J.JCLEPRO.2017.04.056 ISSN: 0959-6526, XP085020063 page 670, paragraphs 1, 2.1 - page 671 page 676, paragraphs 3.3, 4 - page 678	1-17

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
09 April 2020	**24 April 2020**
Name and mailing address of the ISA/EP **European Patent Office** **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands** Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	Authorized officer **Theodoridou, K** Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GHARZOUNI A ET AL. "Alkali-activated materials from different aluminosilicate sources: Effect of aluminum and calcium availability" *JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS, NORTH-HOLLAND PHYSICS PUBLISHING. AMSTERDAM, NL,* Vol. 484, 16 January 2018 (2018-01-16), pages 14-25 DOI: 10.1016/J.JNONCRYSOL.2018.01.014 ISSN: 0022-3093, XP085349982 page 14, paragraphs 1, 2.1 - page 15 page 21, paragraph 4. Discussion - page 24	1-17
A	M Monsif ET AL. "The implementation of geopolymers materials from Moroccan clay, within the framework of the valorization of the local natural resources" *Journal of Materials and Environmental Science,* 01 January 2017 (2017-01-01), pages 2704-2721, Retrieved from the Internet: http://jmaterenvironsci.com/Document/vol8/vol8_N8/ 290-JMES-Monsif.pdf XP055625218 paragraph [2.2.2]; table 2 paragraph [03.3]; table 4	1-17

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/IB2020/050561

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C04B28/00 C04B33/13
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C04B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	C Dupuy ET AL: "Alkali-Activated Materials Based on Callovo-Oxfordian Argillite: Formation, Structure and Mechanical Properties", J. Ceram. Sci. Technol, 1 juin 2018 (2018-06-01), pages 127-140, XP055625533, DOI: 10.4416/JCST2017-00086 Extrait de l'Internet: URL:https://www.ceramic-science.com/articles/all-articles.html?article_id=100648&doi=10.4416/JCST2017-00086 [extrait le 2019-09-24] page 128, alinéas II. Experimental (1),(2); tableau 1 page 136, alinéa IV. Discussion ----- -/--	1-17

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[ ] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
9 avril 2020	24/04/2020

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Theodoridou, K

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/IB2020/050561

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	GHARZOUNI A ET AL: "The effect of furnace and flash heating on COx argillite for the synthesis of alkali-activated binders", JOURNAL OF CLEANER PRODUCTION, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 156, 10 avril 2017 (2017-04-10), pages 670-678, XP085020063, ISSN: 0959-6526, DOI: 10.1016/J.JCLEPRO.2017.04.056 page 670, alinéas 1, 2.1 - page 671 page 676, alinéas 3.3, 4 - page 678 -----	1-17
A	GHARZOUNI A ET AL: "Alkali-activated materials from different aluminosilicate sources: Effect of aluminum and calcium availability", JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS, NORTH-HOLLAND PHYSICS PUBLISHING. AMSTERDAM, NL, vol. 484, 16 janvier 2018 (2018-01-16), pages 14-25, XP085349982, ISSN: 0022-3093, DOI: 10.1016/J.JNONCRYSOL.2018.01.014 page 14, alinéas 1,2.1 - page 15 page 21, alinéa 4. Discussion - page 24 -----	1-17
A	M Monsif ET AL: "The implementation of geopolymers materials from Moroccan clay, within the framework of the valorization of the local natural resources", Journal of Materials and Environmental Science, 1 janvier 2017 (2017-01-01), pages 2704-2721, XP055625218, Extrait de l'Internet: URL:http://jmaterenvironsci.com/Document/vol8/vol8_N8/290-JMES-Monsif.pdf alinéa [2.2.2]; tableau 2 alinéa [03.3]; tableau 4 -----	1-17

1