

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

11 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

3 096 366

21 N° d'enregistrement national : 19 05248

51 Int Cl⁸ : C 04 B 28/26 (2019.01), C 04 B 28/06, 14/38, 111/10

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 20.05.19.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 27.11.20 Bulletin 20/48.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : AGENCE NATIONALE POUR LA GESTION DES
DECHETS RADIOACTIFS (ANDRA) Etablissement public à caractère
industriel et commercial — FR, UNIVERSITE DE LIMOGES Etablissement
public — FR, CNRS (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE) Etablissement public — FR et ECOLE NATIONALE
DES PONTS ET CHAUSSEES Etablissement public — FR.

72 Inventeur(s) : BOURBON Xavier, TEXIER MANDOKI
Nathalie, ARCHEZ Julien, ROSSIGNOL Sylvie et
CARON Jean-François.

73 Titulaire(s) : AGENCE NATIONALE POUR LA GESTION DES
DECHETS RADIOACTIFS (ANDRA) Etablissement public à caractère
industriel et commercial, UNIVERSITE DE LIMOGES Etablissement
public, CNRS (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE) Etablissement public, ECOLE NATIONALE DES PONTS ET
CHAUSSEES Etablissement public.

74 Mandataire(s) : Cabinet Chaillot.

54 COMPOSITION POUR LA FORMATION DE COMPOSITE A MATRICE GEOPOLYMER, PROCEDE DE
FABRICATION DE CE COMPOSITE ET SES UTILISATIONS.

57 -----
COMPOSITION POUR LA FORMATION DE COMPOSITE A MATRICE GEOPOLYMER, PROCEDE DE
FABRICATION DE CE COMPOSITE ET SES UTILISATIONS

La présente invention porte sur une composition pour la
formation d'un composite à matrice géopolymère, caractérisée par le fait qu'elle comporte :

une source alumino-silicatée choisie
parmi les métakaolins calcinés, les argilites calcinées et
leurs mélanges ; une solution aqueuse alcaline
d'au moins un silicate de métal alcalin ; et au moins
un agent de renfort minéral inerte choisi parmi les fibres de
verre, et les silicates de calcium à microstructure fibreuse,

les constituants (A), (B) et (C) étant destinés à être mélangés ensemble pour que (A) et (B) forment une solution colloïdale réactive apte à fournir une matrice géopolymère dans laquelle les constituants (C) sont répartis, et qu'elle est exempte de tout ajout organique.

FR 3 096 366 - A1



Description

Titre de l'invention : COMPOSITION POUR LA FORMATION DE COMPOSITE A MATRICE GEOPOLYMERE, PROCEDE DE FABRICATION DE CE COMPOSITE ET SES UTILISATIONS

- [0001] La présente invention porte sur des compositions pour la formation de composites à matrice géopolymère, leur fabrication et leurs applications.
- [0002] La demande internationale PCT WO2016/156722 divulgue une composition pour un matériau comprenant une matrice renfermant majoritairement un composé à base d'alumino-silicate, tel qu'un métakaolin flashé, et une solution d'activation alcaline.
- [0003] L'ensemble des constituants de la matrice forme une composition se présentant sous la forme d'un liquide épais qui est ensuite mélangé avec un ou plusieurs composés neutres tels que les granulats ou les fibres, la matrice jouant le rôle de liant.
- [0004] La matrice comporte également des adjuvants de nature organique qui permettent de modifier certaines propriétés de base.
- [0005] Dans les exemples décrits dans le document WO2016/156722, toutes les compositions comprennent un réducteur d'eau de type polyacrylate, commercialisé par la société Sika, sous la dénomination Tempo 12.
- [0006] L'ajout d'adjuvant organique est classique dans la technique afin de modifier facilement certaines propriétés soit du matériau final, soit du matériau à l'état frais pour en faciliter la mise en œuvre.
- [0007] Cependant, la présence d'adjuvant de nature organique peut poser des problèmes vis-à-vis des fonctions attendues pour ces composants.
- [0008] Par exemple, dans le domaine du stockage de déchets nucléaires dans des chemisages formés à l'aide de tels matériaux de construction, ces chemisages sont enfouis dans le sol et doivent présenter d'excellentes propriétés mécaniques et une nature inerte vis-à-vis des différents composants du stockage comme du milieu géologique. De plus les propriétés doivent être présentes dans l'état initial du matériau, en raison de l'impossibilité de maintenance une fois le chemisage en exploitation.
- [0009] Les adjuvants organiques peuvent être des supports de développements bactériens et peuvent générer des complexants organiques susceptibles de faciliter les transferts d'éléments radioactifs dans l'environnement.
- [0010] Dans un tel contexte, il est nécessaire d'obtenir une composition pour la préparation de matériaux composites entièrement minéraux et ne nécessitant pas d'adjuvant organique, et tout en étant capable de conserver d'excellentes propriétés mécaniques de résistances en compression et en traction/flexion, et en conservant une facilité de mise en œuvre par différentes méthodes de construction.

- [0011] Dans le cas d'une mise en œuvre par fabrication additive, il est également souhaitable de réduire l'affaissement des couches.
- [0012] A cet effet, la présente invention porte sur une composition pour la formation d'un composite à matrice géopolymère, caractérisée par le fait qu'elle comporte :
- [0013] A. une source alumino-silicatée choisie parmi les métakaolins calcinés, les argilites calcinées et leurs mélanges ;
- B. une solution aqueuse alcaline d'au moins un silicate de métal alcalin ; et
- C. au moins un agent de renfort minéral inerte choisi parmi les fibres de verre, et les silicates de calcium à microstructure fibreuse,
- [0014] les constituants (A), (B) et (C) étant destinés à être mélangés ensemble pour que (A) et (B) forment une solution colloïdale réactive apte à fournir une matrice géopolymère dans laquelle les constituants (C) sont répartis, et qu'elle est exempte de tout ajout organique.
- [0015] Les métakaolins calcinés entrant dans la définition de (A) peuvent être choisis parmi les métakaolins calcinés ayant un rapport molaire Si/Al compris entre 0,9 et 1,6 et ayant notamment un D_{50} de 5 à 50 μm . Ces métakaolins sont généralement obtenus par calcination flash ou au four rotatif.
- [0016] Les argilites calcinées entrant dans la définition de (A) peuvent avoir la composition suivante, en % massique :
- [0017] • 30 à 70 %, en particulier 55 à 65 % de SiO_2 ;
- 10 à 40 %, en particulier 15 à 29 % d' Al_2O_3 ;
- 5 à 20 %, en particulier 7 à 13 % de CaO ;
- 0,5 à 6 %, en particulier 1 à 3 % de MgO .
- [0018] En particulier, le constituant (A) peut être une argilite du Callovo-Oxfordien ayant la composition minéralogique suivante :
- [0019]

	% massique
Minéraux argileux	20-55
(dont kaolin)	(3-5)
	Calcite (CaCO_3) 20-40
	Dolomite
	($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) ;
Carbonates	et 1,5-6,5
	Ankérite
	$\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})(\text{CO}_3)_2$
	Quartz (SiO_2) 15-28
Silicates et	Feldspath
Testosilicates	potassique 1-2
	Plagioclase 0,5-1,5
Minéraux annexes	(dont pyrites) 1,5-3,0

[0020] ou la composition massique suivante, en % massique :

- [0021] • 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

[0022] ayant un rapport molaire Si/Al compris entre 2,5 et 3,5.

[0023] Le ou les silicates de métaux alcalins entrant dans la définition de (B) peuvent être choisis parmi un silicate de potassium et un silicate de sodium.

[0024] 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.

[0025] 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, ou une concentration en silicate alcalin de 3 à 10 mol/L, préférentiellement de 5 à 7 mol/L.

[0026] Les fibres de verre du constituant (C) peuvent avoir une longueur de 3 à 6 mm et un diamètre de 10 à 15 μm .

- [0027] En particulier, un silicate de calcium à microstructure fibreuse peut être la wolastonite.
- [0028] La composition selon l'invention peut comporter en outre au moins une charge minérale pulvérulente (D) choisie notamment parmi les argilites non calcinées, les kaolins non calcinés, les bentonites et les sables.
- [0029] Les constituants peuvent être présents dans la composition, pour 100 parties en poids de (A)+(B)+(C)+(D)
- [0030] (A) : 30 - 65
- [0031] (B) : 25 - 60
- [0032] (C) : 3 - 35
- [0033] (D) : 0 - 15
- [0034] La viscosité de la composition peut être ajustée :
- [0035] • à moins de 5 Pa.s pour sa mise en forme par coulage/projection ;
- entre 5 et 15 Pa.s pour sa mise en forme par injection ; et
- à partir de 15 Pa.s pour sa mise en forme par fabrication additive ou extrusion.
- [0036] Le rapport molaire n_{Si}/n_{Al} de la composition peut être ajusté entre 1,40 et 3,00.
- [0037] Le rapport molaire n_M/n_{Al} de la composition peut être ajusté entre 0,40 et 1,00, M représentant le métal alcalin ou les métaux alcalins du constituant (B).
- [0038] L'invention porte également sur un procédé de fabrication d'un composite à matrice géopolymère à partir d'une composition telle que définie ci-dessus, caractérisé par le fait qu'il comporte les étapes suivantes dans cet ordre :
- [0039] a. on prépare une solution aqueuse (B), dite solution d'activation, de concentration en silicate alcalin de 3 à 10 mol/L, préférentiellement de 5 à 7 mol/L ;
- b. on mélange la solution aqueuse (B) avec la source alumino-silicatée (A) et on homogénéise ;
- c. on ajoute le constituant (C) et, le cas échéant également le constituant (D) au mélange homogénéisé obtenu à l'étape (b) et on homogénéise pour obtenir une solution colloïdale réactive contenant les constituants (C) et le cas échéant (D) répartis dans celle-ci ;
- d. le cas échéant, 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 notamment 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 ;
- e. on met en forme la solution colloïdale issue de l'étape (c) ou de l'étape (d) pour obtenir le composite à matrice géopolymère.

- [0040] A l'étape (a) la solution aqueuse (B) peut être obtenue 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 la concentration en silicate alcalin de 5 mol/L et de rapport molaire Si/M = 0,58.
- [0041] A l'étape (b), on peut introduire la source alumino-silicatée (A) dans la solution aqueuse (B) à raison de 10 - 50 g/min et on homogénéise simultanément le mélange par malaxage.
- [0042] A l'étape (c), on peut introduire le constituant (C) et le cas échéant également le constituant (D) à raison de 10 - 50 g/min, l'étape (c) étant conduite dans les 3 - 5 minutes après le début du mélange de l'étape (b).
- [0043] A l'étape (e), on peut mettre en forme la solution réactive pour la réalisation de pièces de géométries variables, pour lesquelles des propriétés mécaniques et/ou chimiques sont recherchées. Il peut s'agir d'éléments pleins comme d'éléments portants (dalles ou poutres) ou d'éléments creux, de sections variables circulaires ou carrées pour, par exemple, réaliser des conduits, canalisations ou réservoirs.
- [0044] A titre d'exemple, il est possible de mettre en œuvre la solution réactive issue des étapes (a) à (d) pour réaliser des cylindres creux présentant les caractéristiques physiques spécifiées pour les chemisages des alvéoles de déchets radioactifs de haute activité, en substitution à des éléments métalliques, la mise en forme pouvant alors être choisie, par coulée/injection ou par fabrication additive, en fonction des formulations sélectionnées au regard des moyens de réalisation employés. Par ailleurs, les compositions selon l'invention peuvent être utilisées pour la formation non seulement de pièces entières, mais encore des seules parties de pièces qui nécessitent un renfort, par exemple pour des parties qui seraient tendues par les chargements extérieurs.
- [0045] L'invention porte également sur des pièces réalisées à l'aide d'un matériau composite à matrice géopolymère tel que défini ci-dessus et mis en œuvre par le procédé tel que défini ci-dessus.
- [0046] Les Exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée. Dans ces Exemples, on a utilisé :
- [0047] (A) Les sources alumino-silicatées suivantes :
- [0048] • Métakaolin noté M1 fourni par la Société Imerys, ayant la composition massique et le rapport molaire Si/Al donnés dans le Tableau 1 et ayant un D50 de 10 µm.
- Métakaolin noté M2 fourni par la Société Imerys, ayant la composition massique et le rapport molaire Si/Al donnés dans le Tableau 1 et ayant un D50 de 8 µm.
- Argilite notée A650 fournie par l'Agence Nationale pour la Gestion des Déchets Radioactifs (Andra) ayant été calcinée à 650°C, ayant la composition

massique et le rapport molaire Si/Al donnés dans le Tableau 1, et ayant un D50 de 28 μ m.

[0049] [Tableaux1]

	Composition massique (% massique)								Rapport molaire Si/Al
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	
M1	55	40	<1	<1					1,17
M2	55	39	<1	<1					1,20
A650	49	13		3	11	3	5	1	3,08

[0050] (B) Les solutions d'activation suivantes :

- [0051] – Solution notée S1+KOH préparée comme suit : on a dissous par agitation par barreau aimanté pendant 10 min des pastilles d'hydroxyde de potassium (commercialisées par Sigma-Aldrich) de pureté 85,2% en masse dans une solution S1 de silicate de potassium à 5,2 mol/L afin de fixer le rapport molaire Si/K à 0,58 (telle que commercialisée par la Société Wöllner).
- Solution S2 : solution aqueuse de silicate de potassium à 7,0 mol/L, avec un rapport molaire Si/K à 0,67 (telle que commercialisée par la Société Wöllner).

[0052] (C) Les agents de renfort minéraux inertes suivants :

- [0053] – Wollastonite W fournie par la Société Imerys, ayant la composition massique suivante (%):
- SiO₂ : 53
 - CaO : 45
 - MgO : 1
- Fibres de verre V commercialisées par la Société Owens Corning ayant une longueur L de 6 mm et un diamètre de 13-15 μ m et ayant la composition massique suivante (%):
- SiO₂ : 55
 - K₂O : 20
 - ZrO₂ : 20

[0054] (D) Les charges minérales pulvérulentes suivantes :

- [0055] – Bentonite B commercialisée par la société Céradel sous le nom Bentonite (Pa90) et ayant la composition massique suivante(%):
- SiO₂ : 59
 - Al₂O₃ : 17
 - Fe₂O₃ : 6
 - Na₂O : 1
 - CaO : 2
 - MgO : 3

- ZrO_2 : 2
 - TiO_2 : 1
 - Kaolin K, kaolin non calciné, commercialisé par la Société Imerys Ceramics France sous la marque BIP, et ayant la composition massique suivante (%):
 - SiO_2 : 49
 - Al_2O_3 : 35
 - K_2O : 2
 - Argilite A25, argilite non calcinée, fournie par Andra, ayant une composition massique identique à A650.
 - Sable Sa, commercialisé en tant que sable S8 par la Société Sibelco, ayant une teneur en SiO_2 de 99,8% en masse et un D_{50} de 250 μm .
- [0056] Exemples 1 à 13 (les Exemples 1, 5 et 9 sont des exemples comparatifs)
- [0057] Mode opératoire général de préparation d'une composition pour la formation d'un composite à matrice géopolymère
- [0058] Dans une solution alcaline silicatée (S1+KOH ou S2), on a introduit à raison de 30 g/min une quantité de source alumino-silicatée (M1, M2, A650) en homogénéisant par malaxage.
- [0059] Après un laps de temps de 3 min, toujours en homogénéisant par malaxage, on a ajouté une quantité de wollastonite (W) et/ou de fibres de verre (V), le cas échéant avec une quantité d'une charge minérale pulvérulente (B, K, A25, Sa) à raison de 10 g/min.
- [0060] Au bout de 10 min, on a obtenu un mélange réactif que l'on a versé dans un moule (cylindrique ou rectangulaire fermé) en conditions endogènes dans le cas d'une mise en œuvre par coulage ou que l'on a utilisé pour injection ou fabrication additive (avec une buse de dimension millimétrique ou centimétrique).
- [0061] Le composite à matrice géopolymère ainsi obtenu possédait une prise de quelques heures et s'est consolidé à température ambiante.
- [0062] Il a été stocké en enceinte climatique à 20°C, 85% d'humidité relative (HR).
- [0063] Dans le Tableau 2 ci-après, sont indiqués, pour chacun des Exemples 1 à 13, les différents constituants mis en œuvre ainsi que leurs quantités, les viscosités des mélanges réactifs, et leur caractère coulable/projetable (c), injectable (i) ou extrudable, par exemple en fabrication additive (e), les valeurs de résistance en compression simple ($\sigma_{compression}$) et en flexion ($\sigma_{flexion}$) et la concentration en [Al], le rapport n_{Si}/n_{Al} et le rapport n_M/n_{Al} .
- [0064] La mesure de viscosité consiste à élaborer le mélange réactif puis à mesurer sa viscosité après trente minutes à l'aide d'un viscosimètre Brookfield DV2T-LV. La valeur moyenne de viscosité sur une minute de mesure est déterminée.
- [0065] Les essais de compression réalisés sur les échantillons géopolymères permettent de

déterminer la contrainte maximale à la rupture $\sigma_{\text{compression}}$ dans la direction de sollicitation. Ces essais imposent la rupture de l'échantillon par un chargement dans une seule direction. Pour chaque composition, six éprouvettes cylindriques ($H / \varnothing = 2$ et $H = 30$ mm) sont testées à sept jours. Ces tests de compression sont réalisés sur l'appareil INSTRON 5969 équipé d'une cellule de charge de 50 kN, avec un pilotage en déplacement jusqu'à la rupture à la vitesse de $0,5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$.

[0066] Des essais de flexion trois points ont également été effectués. Pour chaque composition, six éprouvettes ($e = 20$ mm, $H = 20$ mm, $L = 100$ mm) sont testées sur un montage trois points de longueur 60 mm. Les essais sont réalisés sur un appareil INSTRON 6022 avec une cellule de charge de 10 kN pilotée en déplacement à la vitesse de $0,5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. La déformation est mesurée par une jauge d'extensométrie, produites par Kyowa de 5 mm de longueur et de facteur de jauge de 2,1 et centrée sous l'éprouvette. La contrainte maximale à la rupture en flexion σ_{flexion} est analysée.

[0067]

[Tableaux2]

Exemple	Source aluminosilicatée (A)			SOLUTION d'activation (B)			Agent de renfort (C)			Charge polyvulcanée (D)			VULCANISÉ (Pa.s)	Compression (MPa)	Elongation (MPa)	[AI] mol/L	E ₁₁ /R ₁₁	D ₁₁ /D ₂₂
	01 (g)	02 (g)	03 (g)	04 (g)	05 (g)	06 (g)	07 (g)	08 (g)	09 (g)	10 (g)	11 (g)	12 (g)						
1 (comparatif)	12,00			18,76									0,2 (c)	32	3	15,7	1,62	0,78
2	12,00			18,76	5,23								1,3 (c)	40	3	12,4	2,1	0,78
3	12,00			18,76		1,88							0,3 (c)	22	7	14,3	1,75	0,78
4	12,00			18,76	2,77	0,68							0,5 (c)	28	6	15,5	1,94	0,78
5 (comparatif)	18,00			18,76									0,7 (c)	55	9	15,4	1,45	0,49
6	18,00			18,76	5,28								1,2 (c)	54	11	13,7	1,76	0,49
7	18,00			18,76		2,26							0,1 (e)	35	18	14,0	1,55	0,49
8	18,00			18,76	1,5	1,3							0,2 (e)	43	15	13,4	1,48	0,49
9 (comparatif)	16,00			15,60									2,4 (e)	71	13	15,6	1,55	0,58
10	16,00			15,60	3,16	1,26							> 6000 (e)	101	19	15,2	1,97	0,58
11	16,00			15,60	6,73	0,63							> 6000 (e)	95	16	13,9	2,07	0,58
12	18,56			15,60	6,73	0,63							> 6000 (e)	81	20	11,7	2,15	0,59
13	12,00	1,35	3,02	15,60	6,73	0,63							> 6000 (e)	87	19	12,6	2,52	0,64

[0068] [fig.1] montre l'évolution des propriétés mécaniques en compression en fonction de

la concentration en aluminium [Al] des compositions 1 à 13.

[0069] [fig.2] montre l'évolution des propriétés mécaniques en flexion en fonction de la concentration en aluminium [Al] des compositions 1 à 13.

[0070] Ces figures montrent qu'il est possible d'obtenir des propriétés adéquates de résistances en compression et en flexion par ajout des agents de renfort (C).

[0071] Exemples 14 à 19 : Abaissement de l'affaissement des couches en fabrication additive avec les compositions de l'invention.

[0072] Des pièces ont été fabriquées par fabrication additive à l'aide de compositions préparées par le même mode opératoire qu'indiqué ci-dessus.

[0073] Dans le Tableau 3 ci-après, sont indiqués, pour chacun des Exemples 14 à 19, les différents constituants mis en œuvre ainsi que leurs quantités, le rapport n_{Si}/n_{Al} et le rapport n_M/n_{Al} .

[0074]

[Tableaux3]

Exemple	Source aluminio-silicatée (A)			Solution d'activation (B)		Agent de renfort (C)			Charge équivalente (D)				T ₂₀ /T ₂₁	T ₂₀ /T ₂₁	
	M1 (g)	M2 (g)	A350 (g)	SILICOH (g)	SE (g)	W (g)	V (g)	B (g)	K (g)	A25 (g)	Sa (g)				
14	16,00				15,60	3,16	0,63					1,92	0,58		
15	16,00				15,60	4,42	0,63	0,63	0,63			1,90	0,55		
16	16,00				15,60	3,16	0,63			0,16		1,90	0,54		
17	16,00				15,60	3,16	0,63	3,5				1,92	0,53		
18	12,00	0,8	1,9		15,60	6,73	0,63	0,36	0,93	0,64		2,27	0,63		
19	14,00				15,60	6,73	0,63			1,85	3	2,71	0,65		

- [0075] Les pièces réalisées mesurent 10 à 15 cm de haut, 10 cm de diamètre et ont été réalisées avec une buse cylindrique de 10 mm, une hauteur de couche de 6,5 mm et une vitesse de buse de 3 mm/s.
- [0076] [fig.3] montre une photographie de la pièce formée à l'Exemple 15 ($\phi = 10$ cm, $h = 15$ cm, $e = 1$ cm).
- [0077] L'affaissement (A en %) a été calculé à partir du rapport de la hauteur de plusieurs couches ($h_{\text{mesurée}}$) divisée par la hauteur théorique des couches $h_{\text{théorique}}$:
- $$A = \frac{h_{\text{mesurée}}}{h_{\text{théorique}}}$$
- [0078] [fig.4] indique les Valeurs d'affaissement en fonction du rapport $\frac{m_{\text{sources aluminosilicatées}}}{m_{\text{sources aluminosilicatées}} + m_{\text{renforts}}}$ des formulations. L'exemple comparatif 9 présente un affaissement de 100%.
- [0079] Dans cet exemple, « renforts » représente le total des constituants (C) ou (C)+(D).
- [0080] L'ajout d'agents de renfort (C) permet la fabrication de pièces par fabrication additive, impossible avec la matrice (A)+(B) seule. Les charges pulvérulentes (D) permettent de diminuer encore plus l'affaissement.
- [0081] Exemple 20
- [0082] [fig.5] montre des pièces coulées dans des moules cylindriques avec un composite à base de fibres de verre et/ou de wollastonite (S2 = 15,6g, M1 = 16 g).

Revendications

- [Revendication 1] – Composition pour la formation d'un composite à matrice géopolymère, caractérisée par le fait qu'elle comporte :
- A. une source alumino-silicatée choisie parmi les métakaolins calcinés, les argilites calcinées et leurs mélanges ;
 - B. une solution aqueuse alcaline d'au moins un silicate de métal alcalin ; et
 - C. au moins un agent de renfort minéral inerte choisi parmi les fibres de verre, et les silicates de calcium à microstructure fibreuse,

les constituants (A), (B) et (C) étant destinés à être mélangés ensemble pour que (A) et (B) forment une solution colloïdale réactive apte à fournir une matrice géopolymère dans laquelle les constituants (C) sont répartis, et qu'elle est exempte de tout ajout organique.

- [Revendication 2] - Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les métakaolins calcinés entrant dans la définition de (A) sont choisis parmi les métakaolins calcinés ayant un rapport molaire Si/Al compris entre 0,9 et 1,6 et ayant notamment un D_{50} de 5 à 50 μm .

- [Revendication 3] - Composition selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée par le fait que les argilites calcinées entrant dans la définition de (A) ont la composition suivante, en % massique :

- 30 à 70 %, en particulier 55 à 65 % de SiO_2 ;
- 10 à 40 %, en particulier 15 à 29 % d' Al_2O_3 ;
- 5 à 20 %, en particulier 7 à 13 % de CaO ;
- 0,5 à 6 %, en particulier 1 à 3 % de MgO .

- [Revendication 4] – Composition selon la revendication 3, caractérisé par le fait que le constituant (A) est une argilite du Callovo-Oxfordien ayant la composition minéralogique suivante :

		% massique
Minéraux argileux (dont kaolin)		20-55 (3-5)
Carbonates	Calcite (CaCO_3)	20-40
	Dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) ;	
	et	1,5-6,5
	Ankérite $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})(\text{CO}_3)_2$	
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 5]

– Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que le ou les silicates de métaux alcalins entrant dans la définition de (B) sont choisis parmi un silicate de potassium et un silicate de sodium.

[Revendication 6]

- Composition selon l'une des revendications 1 à 5, 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 7]

- Composition selon l'une des revendications 1 à 6, 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, ou une

concentration en silicate alcalin de 3 à 10 mol/L, préférentiellement de 5 à 7 mol/L.

- [Revendication 8] – Composition selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que les fibres de verre du constituant (C) ont une longueur de 3 à 6 mm et un diamètre de 10 à 15 μm .
- [Revendication 9] - Composition selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait qu'un silicate de calcium à microstructure fibreuse est la wollastonite.
- [Revendication 10] - Composition selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée par le fait qu'elle comporte en outre au moins une charge minérale pulvérulente (D) choisie notamment parmi les argilites non calcinées, les kaolins non calcinés, les bentonites et les sables.
- [Revendication 11] - Composition selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée par le fait que les constituants sont présents dans la composition, pour 100 parties en poids de (A)+(B)+(C)+(D)
 (A) : 30 - 65
 (B) : 25 - 60
 (C) : 3 - 35
 (D) : 0 - 15
- [Revendication 12] - Composition selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée par le fait que la viscosité de la composition est ajustée :
- à moins de 5 Pa.s pour sa mise en forme par coulage/projection ;
 - entre 5 et 15 Pa.s pour sa mise en forme par injection ; et
 - à partir de 15 Pa.s pour sa mise en forme par fabrication additive ou extrusion.
- [Revendication 13] - Composition selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisée par le fait que le rapport molaire $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ de la composition est ajusté entre 1,40 et 3,00.
- [Revendication 14] - Composition selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisée par le fait que le rapport molaire $n_{\text{M}}/n_{\text{Al}}$ de la composition est ajusté entre 0,40 et 1,00, M représentant le métal alcalin ou les métaux alcalins du constituant (B).
- [Revendication 15] – Procédé de fabrication d'un composite à matrice géopolymère à partir d'une composition telle que définie à l'une des revendications 1 à 14, caractérisé par le fait qu'il comporte les étapes suivantes dans cet ordre :

- a. on prépare une solution aqueuse (B), dite solution d'activation, de concentration en silicate alcalin de 3 à 10 mol/L, préférentiellement de 5 à 7 mol/L ;
- b. on mélange la solution aqueuse (B) avec la source aluminosilicatée (A) et on homogénéise ;
- c. on ajoute le constituant (C) et, le cas échéant également le constituant (D) au mélange homogénéisé obtenu à l'étape (b) et on homogénéise pour obtenir une solution colloïdale réactive contenant les constituants (C) et le cas échéant (D) répartis dans celle-ci ;
- d. le cas échéant, 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 notamment 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 ;
- e. on met en forme la solution colloïdale issue de l'étape (c) ou de l'étape (d) pour obtenir le composite à matrice géopolymère.

[Revendication 16] – Procédé selon la revendication 15, caractérisé par le fait qu'à l'étape (a) la solution aqueuse (B) est obtenue 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 la concentration en silicate alcalin de 5 mol/L et de rapport molaire Si/M = 0,58.

[Revendication 17] - Procédé selon l'une des revendications 15 ou 16, caractérisé par le fait qu'à l'étape (b), on introduit la source aluminosilicatée (A) dans la solution aqueuse (B) à raison de 10 - 50 g/min et on homogénéise simultanément le mélange par malaxage.

[Revendication 18] - Procédé selon l'une des revendications 15 à 17, caractérisé par le fait qu'à l'étape (c), on introduit le constituant (C) et le cas échéant également le constituant (D) à raison de 10 - 50 g/min, l'étape (c) étant conduite dans les 3 - 5 minutes après le début du mélange de l'étape (b).

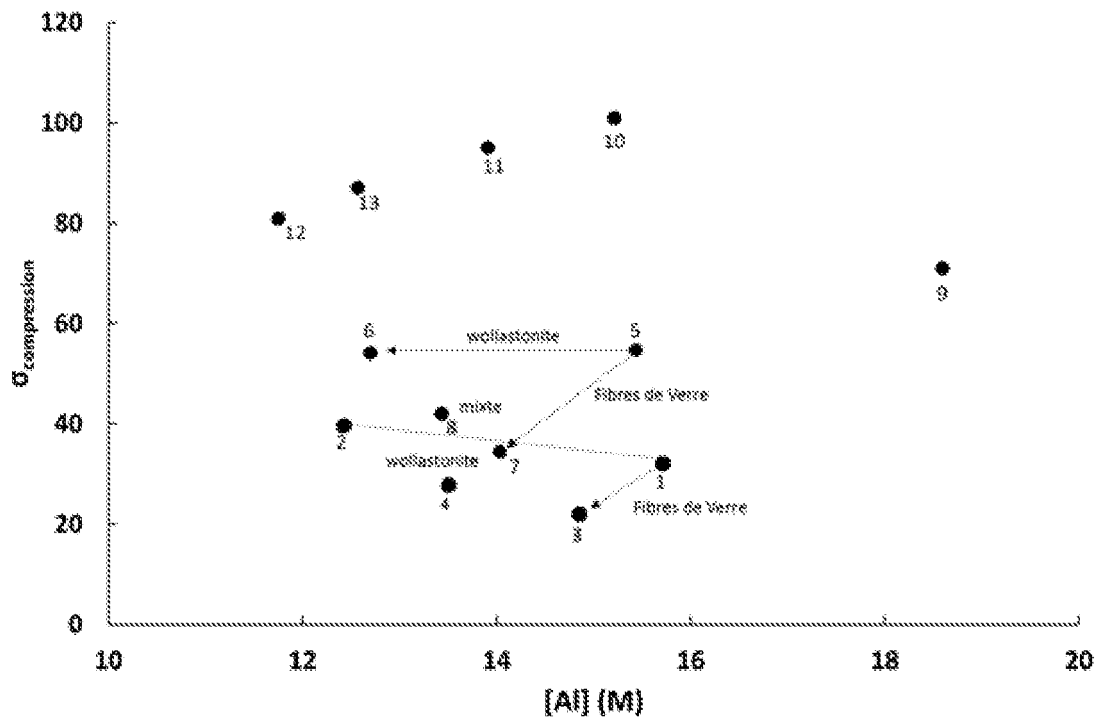
[Revendication 19] - Procédé selon l'une des revendications 15 à 18, caractérisé par le fait qu'à l'étape (e), on met en forme par coulage/projection, par injection ou par fabrication additive ou projection la solution réactive pour la réa-

lisation de pièces de géométries variables, pour lesquelles des propriétés mécaniques et/ou chimiques sont recherchées.

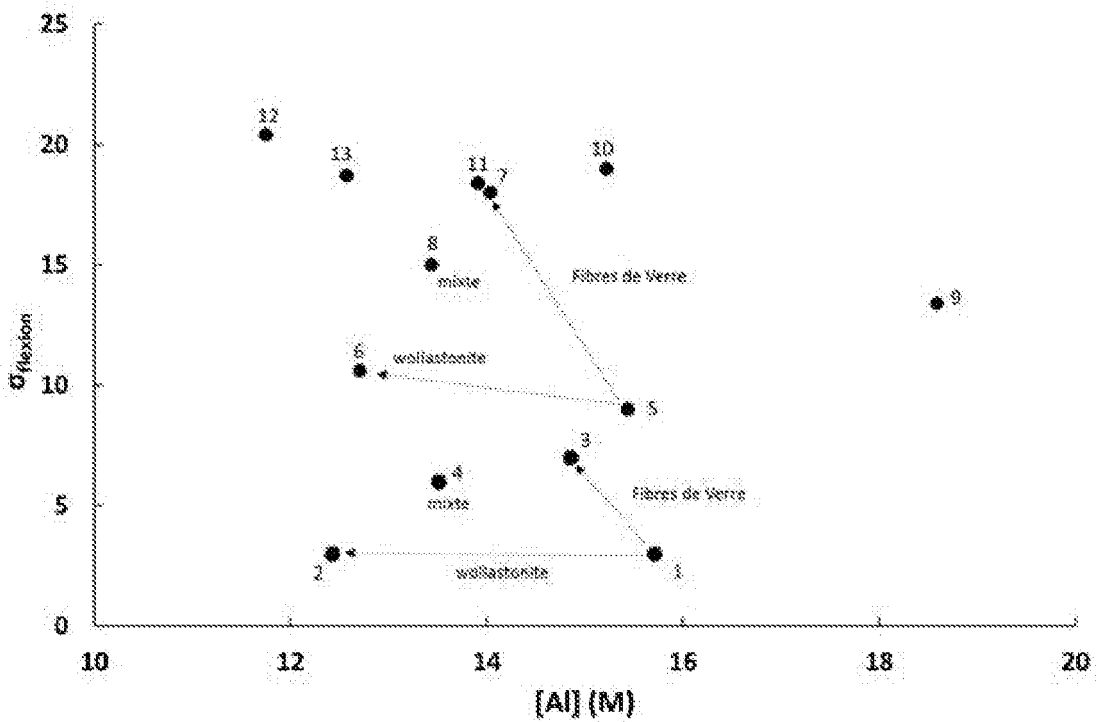
[Revendication 20]

– Pièces réalisées à l'aide d'un matériau composite à matrice géopolymère tel que défini aux revendications 1 à 14 et mis en œuvre par le procédé tel que défini aux revendications 15 à 19.

[Fig. 1]



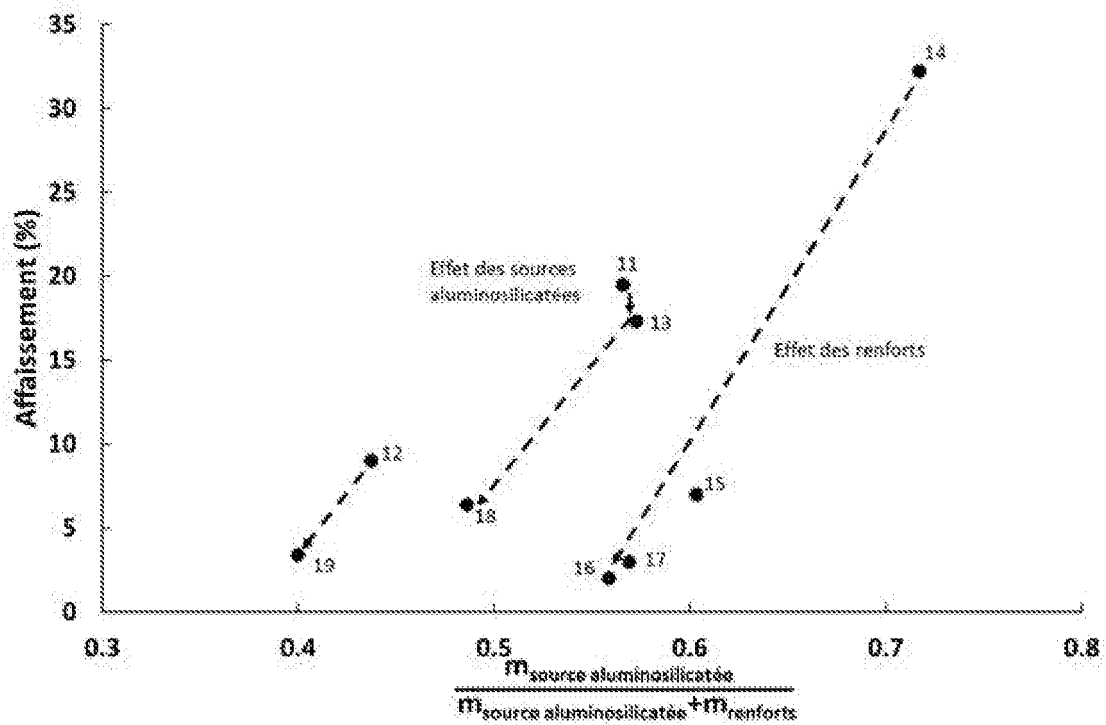
[Fig. 2]



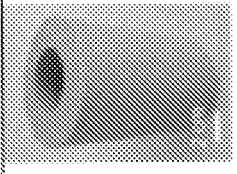
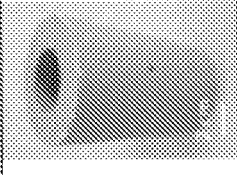
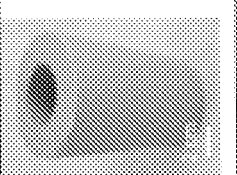
[Fig. 3]



[Fig. 4]



[Fig. 5]

Renforts [g]	w = 3.2	v = 0.8	w = 1.6, v = 0.4
Photos des pièces			

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 870474
FR 1905248

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	NATALI A ET AL: "Novel fiber-reinforced composite materials based on sustainable geopolymer matrix", PROCEDIA ENGINEERING, vol. 21, 13 décembre 2011 (2011-12-13), pages 1124-1131, XP028340449, ISSN: 1877-7058, DOI: 10.1016/J.PROENG.2011.11.2120 [extrait le 2011-12-13]	1,2,5,8, 20	C04B28/26 C04B28/06 C04B14/38 C04B111/10
Y	* alinéa [02.1]; figure 1; tableau 2 *	1,3-8, 10,11, 13-20	
Y	----- 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, XP55625533, 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] * alinéas [II(1)], [0(2)]; tableau 1 *	1,3-8, 10,11, 13-18,20	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C04B
	----- -/--		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
2 mars 2020		Theodoridou, K	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		D : cité dans la demande	
A : arrière-plan technologique		L : cité pour d'autres raisons	
O : divulgation non-écrite		
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 870474
FR 1905248

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	LI ET AL: "Short Fiber Reinforced Geopolymer Composites Manufactured by Extrusion", JOURNAL OF MATERIALS IN CIVIL ENGINEERING, AMERICAN SOCIETY OF CIVIL ENGINEERS, US, vol. 17, no. 6, 1 janvier 2005 (2005-01-01), pages 624-631, XP009166880, ISSN: 0899-1561, DOI: 10.1061/(ASCE)0899-1561(2005)17:6(624) * page 1 - page 2; tableau 2 *	1,5,8, 15,19,20	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
X	US 2011/073311 A1 (SCHLUMBERGER SERVICES PETROL [FR] ET AL.) 31 mars 2011 (2011-03-31) * alinéas [0009], [0013], [0019], [0023]; revendications 1,10; exemples *	1,5,9, 12,13, 15,19	
E	WO 2019/160405 A1 (CONCR3DE B V [NL]) 22 août 2019 (2019-08-22) * page 6, lignes 26-28 * * page 1, lignes 3-6; revendications *	1,15,19, 20	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
2 mars 2020		Theodoridou, K	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1905248 FA 870474**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **02-03-2020**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2011073311 A1	31-03-2011	BR PI0908215 A2	01-11-2016
		CA 2716753 A1	27-08-2009
		EP 2093200 A1	26-08-2009
		IL 207391 A	31-07-2014
		US 2011073311 A1	31-03-2011
		WO 2009103480 A1	27-08-2009

WO 2019160405 A1	22-08-2019	AUCUN	
