

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

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

②② Date de dépôt : 20.05.19.

③③ Priorité :

⑥③ 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
CHAUSSÉES Etablissement public — FR.

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

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 17.09.21 Bulletin 21/37.

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

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

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 CHAUSSÉES
Etablissement public.

⑦④ **Mandataire(s)** : Cabinet Chaillot.



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)
Carbonates	Calcite (CaCO_3)	20-40
	Dolomite	
	($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) ;	
	et	1,5-6,5
	Ankérinite	
	$\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})(\text{CO}_3)_2$	
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

[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 28µm.

[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 µm 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 ($\sigma_{\text{compression}}$) et en flexion (σ_{flexion}) et la concentration en [Al], le rapport $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ et le rapport $n_{\text{M}}/n_{\text{Al}}$.
- [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 $0,5 \text{ mm.min}^{-1}$.

[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 $0,5 \text{ mm.min}^{-1}$. 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)				Viscosité (Pa.s)	Compression (MPa)	Extensibilité (MPa)	[A1] mol/L	D ₅₀ /D ₉₀
	81 (g)	82 (g)	2050 (g)	81700H (g)	82 (g)	V (g)	8 (g)	9 (g)	825 (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			1,38				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)	19,00			18,76							2,7 (c)	55	9	15,4	1,45	0,49
6	19,00			18,76		5,28					17,2 (f)	34	11	13,7	1,76	0,49
7	19,00			18,76			2,26				20,1 (e)	35	18	14,0	1,59	0,49
8	19,00			18,76		1,5	1,3				22,8 (e)	42	15	16,4	1,66	0,49
9 (comparatif)	16,00				15,60						24,5 (e)	71	13	18,6	1,55	0,58
10	16,00				15,60		3,16	1,26			> 6000 (e)	101	19	15,2	1,87	0,58
11	16,00				15,60		6,73	0,63			> 6000 (e)	95	18	13,9	2,07	0,58
12	19,56				15,60		6,73	0,63	0,53	1,50	> 6000 (e)	31	20	11,7	2,15	0,59
13	12,00	1,35	5,02		15,60		6,73	0,63			> 6000 (e)	37	19	12,6	2,32	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 alumino-silicatée (A)			Solution d'activation (B)		Agent de renfort (C)		Charge pulvérisulente (D)					m ₁ /m ₂	m ₂ /m ₃
	M1 (g)	M2 (g)	A650 (g)	Si+ROH (g)	S2 (g)	W (g)	V (g)	B (g)	K (g)	A25 (g)	Se (g)			
14	16,00				15,60	3,16	0,63					1,82	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			3,16		1,90	0,54	
17	16,00				15,60	3,16	0,63	3,5				1,82	0,53	
18	12,00	0,8	1,9		15,60	6,73	0,63	0,36	0,33	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 ($S2 = 15,6$ g, $M1 = 16$ 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 :

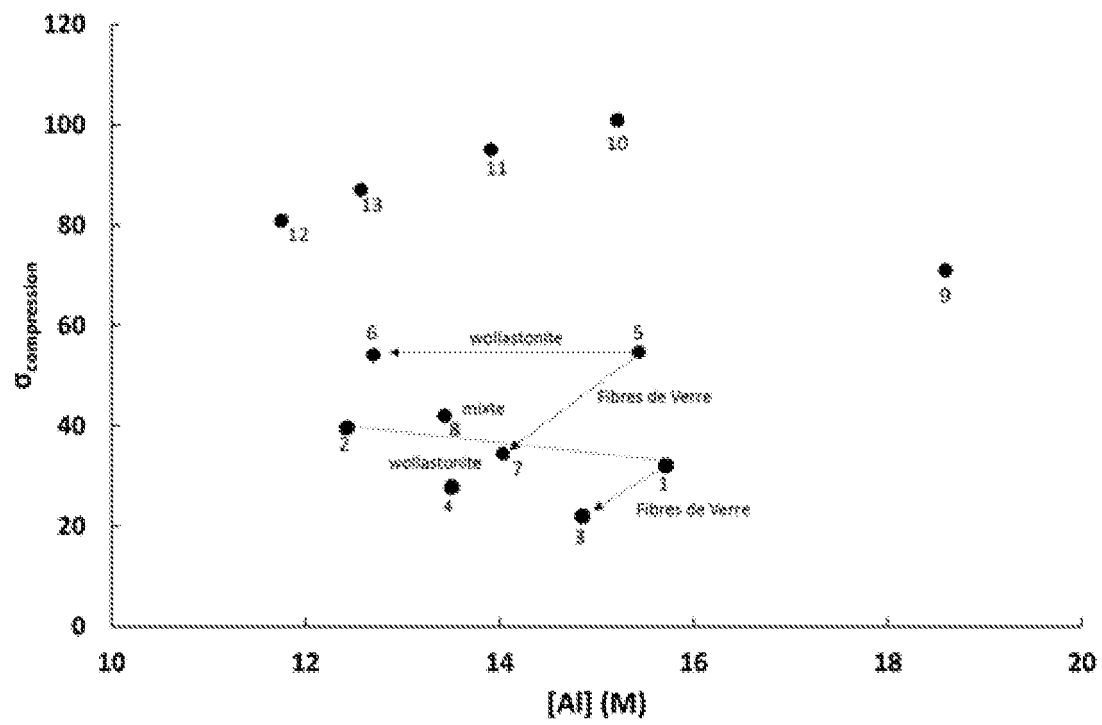
- a. on prépare une solution aqueuse (B), dite solution d'activation, de concentration en silicate alcalin de 3 à 10 mol/L, préférentiellement de 5 à 7 mol/L ;
- b. on mélange la solution aqueuse (B) avec la source alumino-silicatée (A) et on homogénéise ;
- c. on ajoute le constituant (C) et, le cas 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.

- [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 $\text{Si/M} = 0,58$.
- [Revendication 17] - Procédé selon l'une des revendications 15 ou 16, caractérisé par le fait qu'à l'étape (b), on introduit la source alumino-silicatée (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-

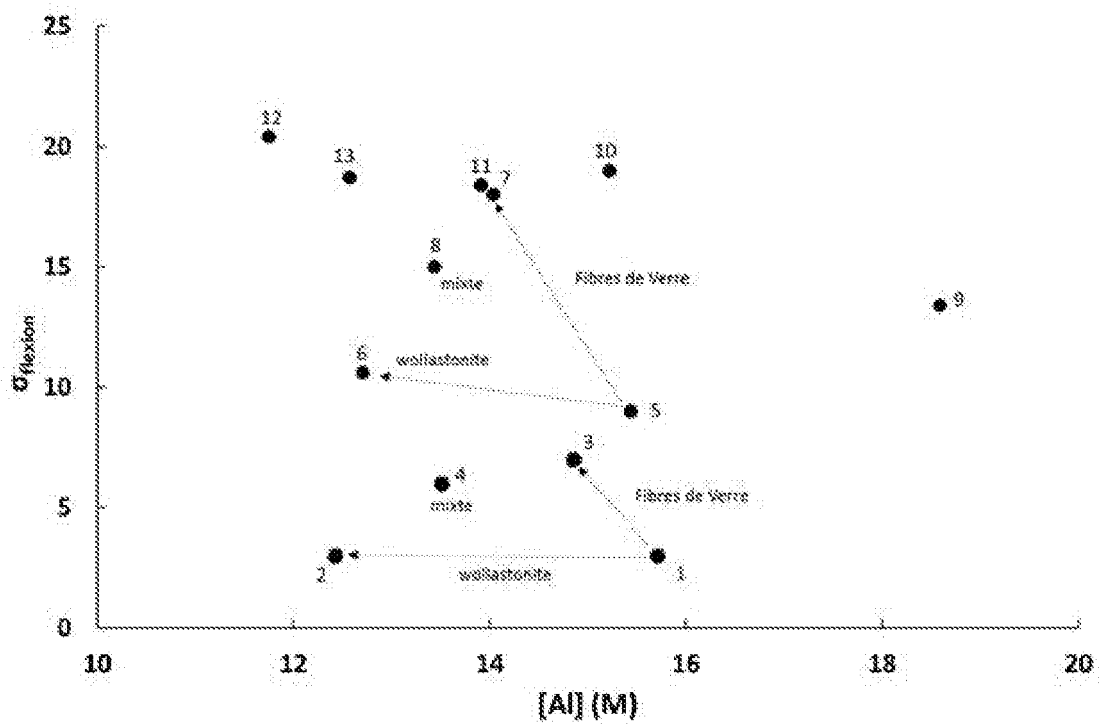
lisation de pièces de géométries variables, pour lesquelles des propriétés mécaniques et/ou chimiques sont recherchées.

- [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]



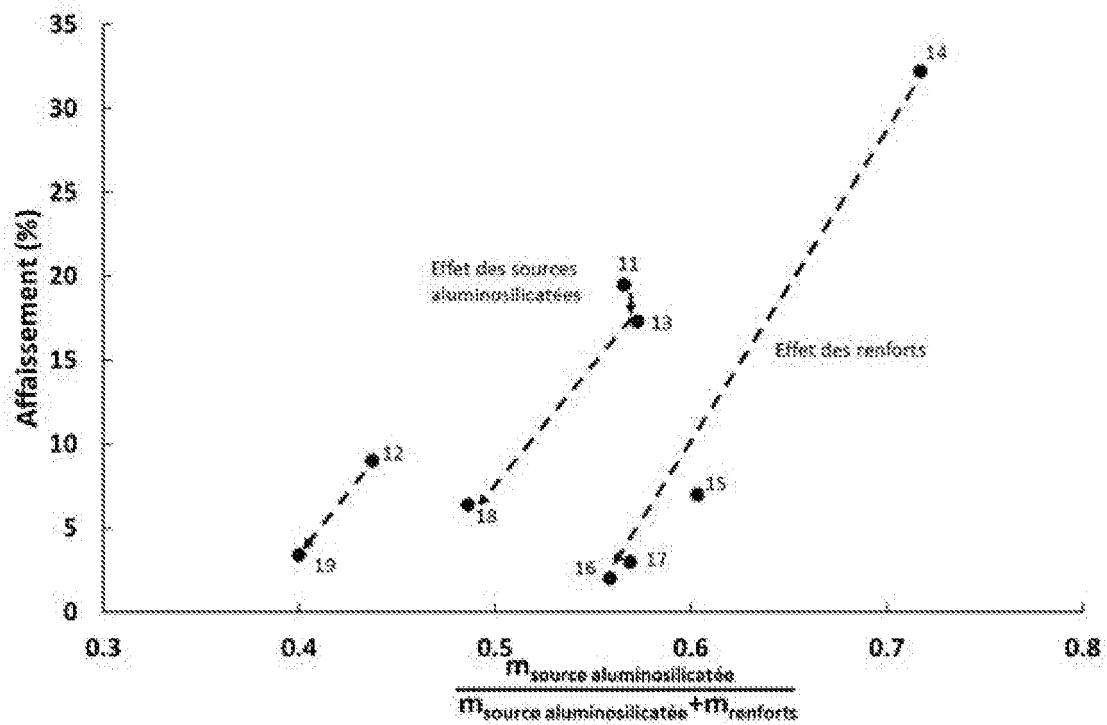
[Fig. 2]



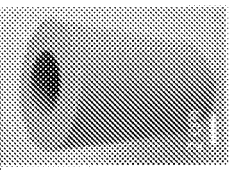
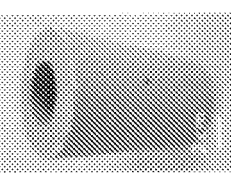
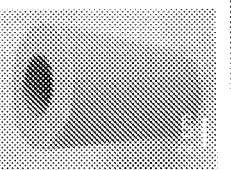
[Fig. 3]



[Fig. 4]



[Fig. 5]

Renforts [g]	$w = 3,2$	$v = 0,8$	$w = 1,6, v = 0,4$
photos des pièces			

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☒ Le demandeur a maintenu les revendications.

☐ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

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]

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]

US 2011/073311 A1 (SCHLUMBERGER SERVICES PETROL [FR] ET AL.)
31 mars 2011 (2011-03-31)

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)

WO 2019/160405 A1 (CONCR3DE B V [NL]) 22 août 2019 (2019-08-22)

* Document ne pouvant être pris en considération qu'uniquement pour apprécier la nouveauté de l'invention *

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

NEANT

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND

DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT