

Liège, Belgique
8-9 Novembre 2018

GÉOPOLYMÈRES À BASE DE MÉTAKAOLIN : IMPACT DE L'ADDITION D'ACIDE ORTHOPHOSPHORIQUE DANS LE MÉLANGE RÉACTIF

DUPUY Colin^{A,B}, HAVETTE Julien^C, TEXIER-MANDOKI Nathalie^A, BOURBON Xavier^A, ROSSIGNOL Sylvie^B

A Andra: Agence Nationale pour la Gestion des Déchets Radioactifs, 1-7 rue Jean-Monnet, 92298 Châtenay-Malabry Cedex, France.

B IRCER: Institut de Recherche sur les Céramiques (UMR7315), 12 rue Atlantis, 87068 Limoges Cedex, France.

C ENSIL-ENSCI: Université de Limoges, 12 rue Atlantis, 87068 Limoges Cedex, France.

Résumé : Certaines applications relatives aux liants géopolymères peuvent nécessiter d'adapter les propriétés du mélange réactif. Cette étude porte sur le développement d'un coulis injectable pour lequel il est nécessaire d'avoir une viscosité faible (< 5 Pa.s) ainsi que d'une durée pratique d'utilisation (DPU) très élevée (~24 heures). Pour l'application visée du liant, il est aussi nécessaire de limiter l'alcalinité et donc de diminuer la valeur du pH finale de ce liant (objectif de 10-11).

Afin de respecter ce cahier des charges, l'addition d'acide orthophosphorique dans des mélanges réactifs géopolymères est étudiée. Des suivis de la viscosité des mélanges réactifs dans le temps ont révélé que l'ajout d'acide permet une augmentation de la DPU pouvant atteindre 500 %. La caractérisation (structurale, microstructurale et la résistance mécanique) de différents échantillons a permis d'identifier un taux limite de 5,6 % d'acide au-delà duquel l'effet positif sur la DPU s'inverse. Cette valeur correspond aussi à la limite au-delà de laquelle il n'y a plus formation d'un réseau géopolymère mais uniquement la formation d'un gel physique.

Mots-clés : géopolymère, viscosité, durée pratique d'utilisation, additif, phosphore

1. INTRODUCTION

Les géopolymères sont des matériaux qui résultent de l'activation alcaline d'une source aluminosilicate minérale (usuellement du métakaolin) par une solution alcaline silicatée (Davidovits, 2008). Le mécanisme réactionnel se décompose en deux étapes, une dissolution de la source minérale dans la solution conduisant à la formation d'oligomères de silice et d'alumine, puis la polycondensation et la géopolymérisation de ces oligomères (Davidovits, 2008). Lors des différentes réactions de polycondensation, le matériau est dans l'état liquide jusqu'à la prise du matériau. En fonction de l'application visée, il peut être utile de contrôler la viscosité de ce mélange réactif et aussi sa cinétique de consolidation. Parmi les différentes applications relatives aux géopolymères, peu d'études traitent du développement de coulis injectables (El Idrissi et al., 2016), pour lesquels les viscosités et les valeurs de pH des mélanges réactifs sont adaptables, et leur durée pratique d'utilisation (DPU) contrôlable.

La DPU dépend principalement des deux composants majeurs du mélange, la solution alcaline silicatée et la source minérale. En effet, Poulesquen et al. ont montré que l'utilisation d'une solution de silicate potassique conduit à une viscosité plus faible qu'une solution sodique et que l'utilisation d'une solution de faible rapport Si/M ($M = K$ ou Na) à une DPU et une valeur de pH plus faible (Poulesquen et al., 2011) (Duxson et al., 2005). La nature de la source aluminosilicate a aussi un impact majeur sur la viscosité et la DPU. Par exemple, la présence de calcium dans la source minérale peut conduire à la précipitation de phases calciques (silicate de calcium, aluminosilicate de calcium...) et entraîner une diminution brusque de la DPU (Yip et al., 2005). Le rapport solide sur liquide (S / L) du mélange réactif est directement corrélé à la viscosité (augmentant avec le rapport S / L) et à la DPU (diminuant avec l'augmentation de la charge du milieu réactionnel) (El Idrissi et al., 2016). Il est aussi possible de modifier la température pour retarder (faible température) ou accélérer la consolidation (augmentation de température) (Romagnoli et al., 2011). D'autre part, plusieurs études ont montré l'intérêt de l'ajout d'additifs afin de contrôler la DPU, dans des liants alcalinement-activés proches des matériaux cimentaires. Rattanasak et al. a pu mettre en évidence, que l'utilisation de sulfate ou de di-chlorure de calcium conduit à une importante diminution de la DPU en entraînant la formation de silicate de calcium hydraté (Rattanasak et al., 2010). A l'inverse, l'utilisation de phosphate (sous forme d'acide ou dipotassique) permet de favoriser une augmentation de la DPU pouvant atteindre les 100% (Nugteren et al., 2009) (Lee et al., 2005). De plus, J.Wang et al. ont récemment montré l'intérêt de l'utilisation de zéolites au sein de mélanges réactifs afin de diminuer la valeur de pH de 13 à 11 (Wang et al., 2018). Dans le but d'associer une modification de la DPU et une diminution de la valeur de pH du liant, l'acide orthophosphorique semble être un candidat prometteur.

Afin de respecter le cahier des charges du coulis, ce travail a pour objectif d'obtenir un mélange réactif présentant une valeur de pH comprise entre 10 et 11, ainsi qu'une DPU supérieure à 24 heures et une viscosité comprise entre 0,5 et 5 Pa.s. Pour cela, différentes quantités d'acide orthophosphorique sont ajoutées à un mélange réactif de référence (Gharzouni et al., 2017), et la consolidation du matériau est suivie par des mesures de viscosité dans le temps. Les propriétés d'usages de ces échantillons sont ensuite évaluées, à l'aide de mesures de résistance en compression et de tests de tenue à l'eau. Enfin les évolutions structurales et microstructurales en relation avec la teneur en eau sont confrontées à partir des études par diffraction des rayons X, par microscopie électronique à balayage et par analyses thermiques.

2. PARTIE EXPÉRIMENTALE

2.1 Matières premières et protocole de synthèse

Cette étude porte sur l'étude de géopolymères synthétisés à base de métakaolin (M1000 - Imerys) et d'une solution de silicate de potassium ($Si / K = 0,7$ après ajout d'hydroxyde de potassium). Afin de optimiser la DPU des échantillons, de l'acide orthophosphorique (85 % massique d' H_3PO_4) est ajouté au mélange réactif, lors du malaxage. La Figure 1 décrit le mode opératoire utilisé pour la préparation des échantillons. Pour les échantillons présentant un fort taux d'acide orthophosphorique, une cure thermique de 24 heures à 70 °C est effectuée afin d'obtenir un échantillon suffisamment consolidé.

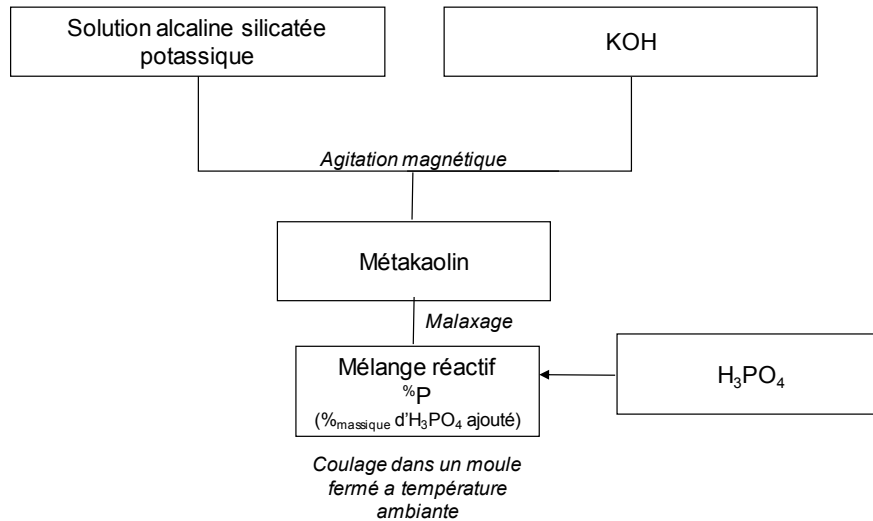


Figure 1. Protocole de synthèse des échantillons géopolymères.

2.2 Techniques de caractérisation

Les valeurs de viscosité et de DPU sont obtenues à l'aide de mesures de viscosité durant toute la durée de consolidation. Ces mesures sont effectuées ponctuellement à l'aide d'un viscosimètre Brookfield DV-2T. Entre chaque mesure, les échantillons sont stockés dans des récipients fermés et maintenus sous agitation sur un mélangeur à rouleaux (60 tours / minute). Une fois la valeur limite de 600 Pa.s atteinte, les mesures sont stoppées et l'échantillon est considéré consolidé.

Les diffractogrammes sont obtenus à partir d'un appareil D8-advance (Bruker) présentant un montage Bragg-Brentano avec détecteur Cu K α 1 α 2. Les acquisitions sont effectuées entre 10 et 50 ° (2 θ) avec une résolution de 0,02 ° (2 θ) et un temps de pallier de 1,5 s. Les observations microstructurales sont effectuées par un microscope électronique à balayage Quanta 450 (canon à effet de champ), après un dépôt de platine en surface.

Les analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques (ATD-TG) sont effectuées sous air sur un SDT Q600 fourni par TA Instrument. La rampe utilisée est de 5 °C / min jusqu'à 800 °C en utilisant des creusets en platine. Avant l'analyse les échantillons sont stockés 12 heures à 80 % d'humidité et 20 °C.

Les valeurs de pH des échantillons consolidés sont obtenues après sept jours d'immersion d'un échantillon âgé de sept jours (m / V ~ 0,5). La valeur de pH est ensuite mesurée à l'aide d'un pH-mètre WTW 3310 et d'une électrode spécifique aux valeurs de pH extrêmes (calibrée dans la gamme 10-13). La tenue à l'eau est estimée après sept jours d'immersion du géopolymère (âgé de sept jours, m / V ~ 0,2).

La résistance mécanique en compression des échantillons est mesurée à l'aide d'un équipement LLOYD EZ20 et d'un asservissement en vitesse de 0,5 mm / min. Les mesures sont effectuées sur des lots de cinq éprouvettes cylindriques rectifiées (\emptyset /h = 2). La valeur exprimée (MPa) correspond à la moyenne de ces cinq essais.

3. RÉSULTATS

3.1 Influence sur la cinétique de consolidation

La cinétique de consolidation des mélanges réactifs est suivi par des mesures de viscosité ponctuels pour différents mélanges réactifs présentant des concentrations croissantes en acide orthophosphorique (Figure 2).

Le géopolymère de référence, 0P , présente une viscosité initiale de l'ordre de 6 Pa.s qui reste stable durant environ 250 min. Au-delà, la viscosité croît rapidement et atteint la valeur limite de 600 Pa.s après 350 min. Cette augmentation est due aux réactions de polycondensation au sein du mélange réactif conduisant à sa consolidation. L'ajout d'une faible quantité d'acide orthophosphorique ($^{0,9}P$ et $^{1,9}P$) conduit à une forte diminution de la viscosité initiale (jusqu'à ~2 Pa.s) alors que pour des quantités supérieures

à 2,8 % la viscosité augmente. Cette augmentation peut être due à la précipitation de nouvelles phases au sein du mélange réactif où à l'apparition d'une prise physique (Tognonvi, 2009). Cette prise physique ne présente pas de liaisons chimique, mais uniquement des liaisons réversibles de type van der Waals. Les mélanges $^{1,9}P$ et $^{2,8}P$ présentent respectivement des temps de prise de l'ordre de 1300 et 1800 min. Pour des taux d'insertion supérieurs à 2,8 % la DPU diminue très fortement. Les taux d'insertions permettant une augmentation de la DPU sont donc similaires à ceux observés par N.K Lee sur des mélanges contenant des cendres volantes (Lee et al., 2013). Ces variations de DPU sont liées à la présence d'ion H^+ qui perturbent les réactions de polycondensation et de géopolymérisation. Le phosphore peut aussi être présent en quantité suffisante pour réagir avec les atomes d'aluminium ou potassium pour former des phosphates d'aluminium ou de potassium (Tchakouté et al., 2017)(Taher et al., 2015). Ceci aurait pour effet de diminuer la DPU en augmentant les valeurs de viscosité. La suite de cette étude se focalisera sur la caractérisation de quatre échantillons représentatifs des différents comportements : 0P (géopolymère de référence), $^{0,9}P$ (faible taux d'acide orthophosphorique), $^{2,8}P$ (taux optimal pour la DPU maximale) et $^{4,7}P$ (large excès d'acide).

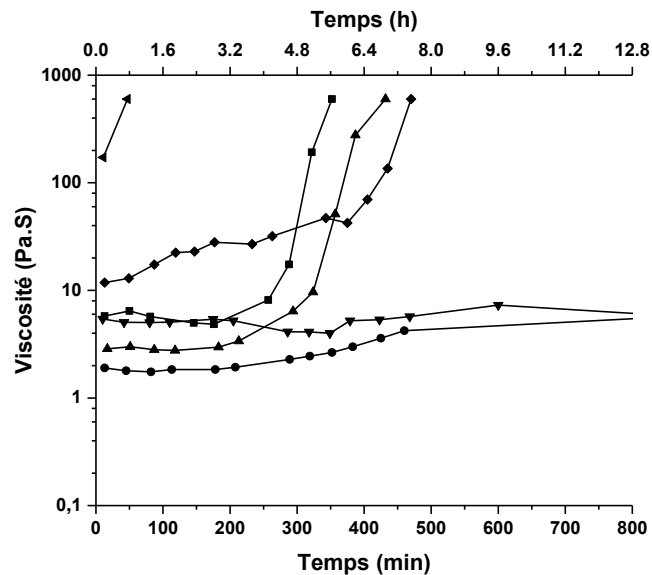


Figure 2. Evolution de la viscosité en fonction du temps pour les mélanges 0P , $^{0,9}P$, $^{1,9}P$, $^{2,8}P$, $^{3,7}P$ et $^{4,7}P$.

3.2 Caractérisation des échantillons

Afin d'évaluer les caractéristiques des géopolymères synthétisés avec de l'acide orthophosphorique des tests de tenue à l'eau (après 7 jours de consolidation), de résistance mécanique en compression (après 28 jours de consolidation) et des mesures de valeurs de pH (après 7 jours de consolidation) sont effectuées sur les différents échantillons (Tableau 1).

Après 7 jours d'immersion dans l'eau, le géopolymère de référence (0P) ne présente visuellement aucun signe de dégradation. Pour des concentrations en acide inférieures à 3 %, aucun signe de détérioration physique n'est observé. Pour une concentration supérieure, l'échantillon $^{4,7}P$ se délite fortement au contact de l'eau. Par conséquent, au-delà de 3 % d'acide orthophosphorique, la consolidation de l'échantillon est simplement obtenue par silicatage. C'est-à-dire par l'enrobage des particules solide à l'aide de la solution de silicate ce qui entraîne une consolidation par collage sans réaction de polycondensation (Gharzouni et al., 2016a).

La valeur de résistance mécanique en compression de l'échantillon de référence (0P) est de 42 MPa. Dès l'ajout d'une faible quantité d'acide orthophosphorique ($^{0,9}P$) la valeur de contrainte passe à 7 MPa, puis à 4 MPa pour l'échantillon $^{2,8}P$ et aucun seuil de résistance pour l'échantillon $^{4,7}P$. L'ajout de 2,8 % d'acide

orthophosphorique permet donc d'obtenir un échantillon résistant à l'eau mais ne développant pas de réelle tenue mécanique.

L'échantillon de référence sans acide, 0P , a une valeur de pH de 12,30. L'ajout d'acide permet une légère diminution de la valeur de pH, jusqu'à 12,00 avec l'ajout de 0,9 % d'acide mais augmente très faiblement, à 12,35, pour 2,8 %. Une diminution de la valeur de pH jusqu'à 11,60 est cependant observée avec l'insertion de 4,7 % d'acide, bien que l'échantillon soit faiblement consolidé. L'augmentation de la valeur de pH observée sur l'échantillon $^{2,8}P$ peut correspondre à la formation d'un réseau géopolymère partiel, avec un excès de cation alcalin.

Ces données révèlent que l'addition de 2,8 % d'acide orthophosphorique au mélange réactif correspond à la limite d'insertion. Pour confirmer ces observations, des analyses structurales et microstructurales sont menées.

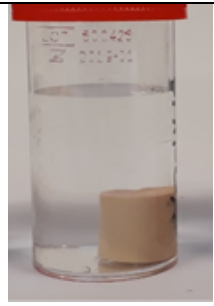
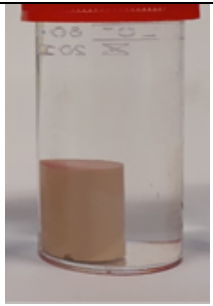
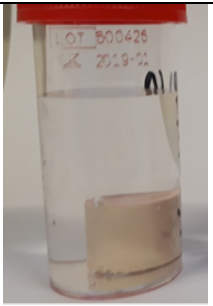

	0P	$^{0,9}P$	$^{2,8}P$	$^{4,7}P$
Photographie des échantillons après 7 jours d'immersion dans l'eau				
Résistance mécanique en compression (MPa)	42	7	4	~0
Valeur de pH	12,30	12,00	12,35	11,60

Tableau 1. Données relatives au test de tenue à l'eau, aux valeurs de résistance mécanique et aux valeurs de pH des différents échantillons géopolymères.

3.3 Evolutions structurales et microstructurales

Afin de suivre les évolutions structurales entrainées par l'ajout d'acide orthophosphorique, les diffractogrammes des échantillons 0P , $^{0,9}P$, $^{2,8}P$ et $^{4,7}P$ sont représentés sur la Figure 3.

Tout d'abord l'échantillon de référence, 0P , présente une déformation de la ligne base, centrée aux alentours de 29° (2θ), révélateur de la formation d'une structure silicatée amorphe ainsi que des contributions associées à du quartz, à de l'anatase et à des minéraux argileux (muscovite et kaolinite) correspondant aux impuretés contenues dans la matière première initiale (Gharzouni et al., 2017). L'ajout d'une faible quantité d'acide orthophosphorique, échantillon $^{0,9}P$, ne conduit pas à des modifications structurales notables. L'ajout d'une quantité plus importantes ($^{2,8}P$ et $^{4,7}P$) se traduit par l'apparition d'une nouvelle phase associée à un phosphate potassique d'aluminium ($KAIP_2O_7$). L'intensité de ce pic est faible pour l'échantillon $^{2,8}P$ mais devient plus importante avec l'échantillon $^{4,7}P$. Cette phase se forme quand l'acide est présent en fort excès soit une valeur limite de 2,8 %. Ceci correspond à la zone où l'effet retardateur de l'acide orthophosphorique s'inverse.

La Figure 4 regroupe les micrographies MEB des surfaces des différents échantillons. Le géopolymère 0P présente un réseau homogène. Pour des taux d'additifs intermédiaires ($^{0,9}P$ et $^{2,8}P$), les microstructures deviennent hétérogènes avec de la porosité soulignant une géopolymérisation partielle en relation avec la dégradation des propriétés mécaniques (Tableau 2). Enfin, la surface de l'échantillon $^{4,7}P$ est recouverte d'une phase minérale sous forme de plaquettes peu altérées et faiblement liées, caractéristiques des réactions entre les espèces réactives (aluminium, potassium et phosphore). Afin de compléter ces hypothèses, une étude relative à la détermination du taux d'eau contenue dans l'échantillon est réalisée.

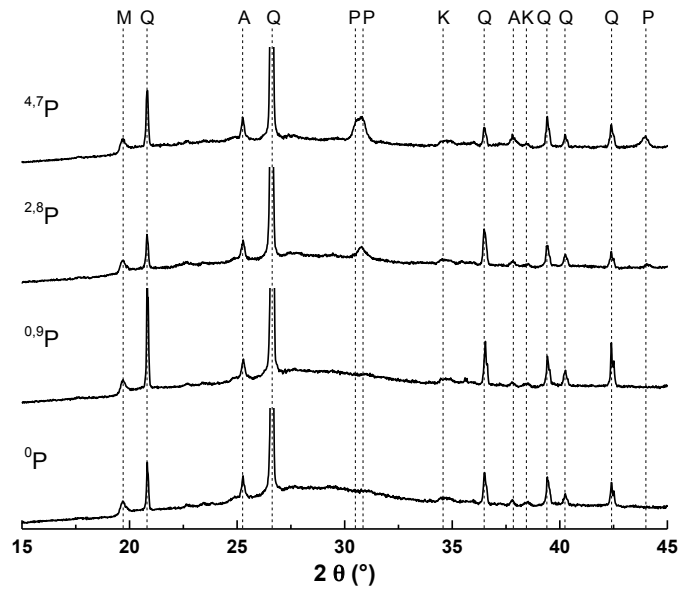


Figure 3. Diffractogrammes des échantillons 0P , $^{0,9}P$, $^{2,8}P$ et $^{4,7}P$ avec (M - muscovite (04-019-1573), Q - quartz (00-046-1045), A - anatase (01-086-1157), P - phosphate potassique d'aluminium (00-034-1370) et K - kaolinite (00-001-0527).

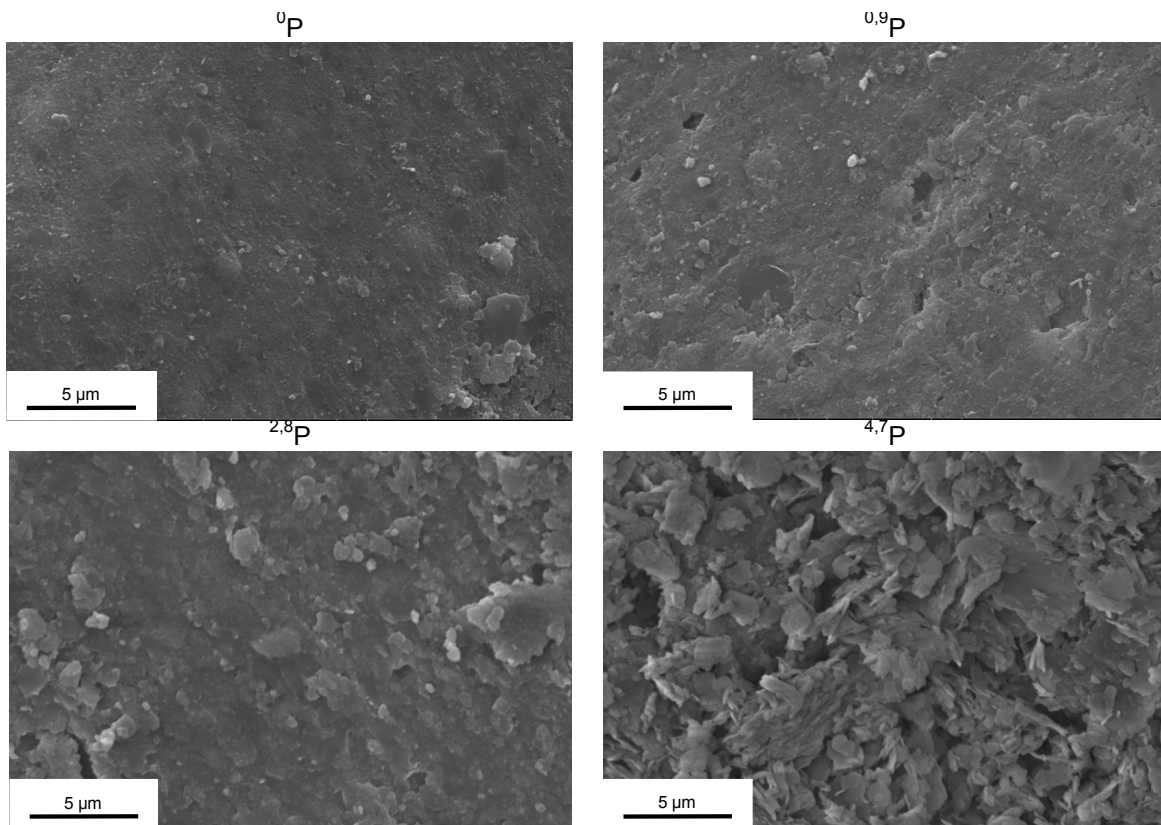


Figure 4. Micrographie MEB des échantillons 0P , $^{0,9}P$, $^{2,8}P$ et $^{4,7}P$.

3.4 Comportement thermique

Les différentes analyses thermiques des quatre échantillons présentent toutes une allure similaire, avec une importante perte de masse initiale (< 200 °C) puis une stabilité jusqu'à 800 °C. La Figure 5 présente l'évolution des dérivées des pertes de masse entre 25 et 250 °C pour les échantillons ^0P , $^{0,9}\text{P}$, $^{2,8}\text{P}$ et $^{4,7}\text{P}$. Le géopolymère de référence, ^0P , a une perte de masse totale de 14 % qui peut se décomposer en deux pertes, une (de 5 %) à une température de 45 °C et une seconde (9 %) à 55 °C. La première perte correspond à l'eau physisorbée et la seconde à une partie de l'eau liée. L'ajout d'une faible quantité d'acide ($^{0,9}\text{P}$) entraîne une augmentation de la seconde perte de masse (10 %) pour une perte finale de 15 %. Cette dernière est liée à la présence, plus importante, d'eau dans le réseau géopolymère. La différence observée peut être à l'origine de la diminution des propriétés mécaniques de cet échantillon (Gharzouni et al., 2016b). Pour l'échantillon $^{2,8}\text{P}$, la perte d'eau totale est de 19 % et la température de décomposition de l'eau liée se décale à une température de 65 °C. Ceci pourrait être lié à la présence de différentes phases, de type hydratées à base de potassium et de phosphore formées lors de réactions secondaires (Xu et al., 2017). Enfin, pour un fort ajout d'acide orthophosphorique ($^{4,7}\text{P}$), la seconde perte de masse (65 °C), devenant largement majoritaire (12 %), est caractéristique de l'absence de consolidation pour cet échantillon, pour lequel la formation d'un gel physique peut être supposée (Tognonvi, 2009).

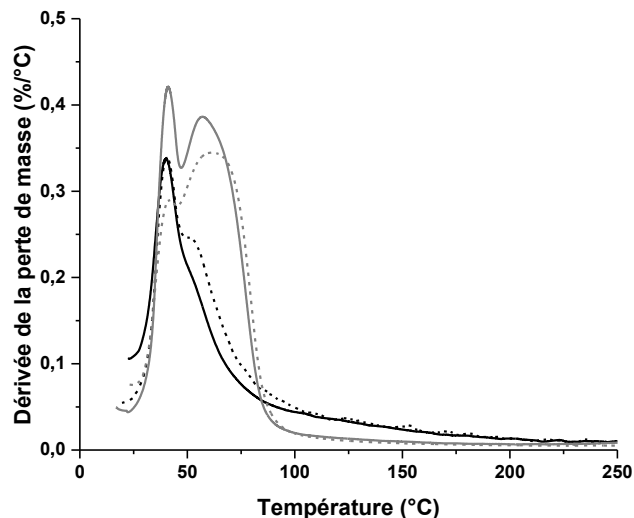


Figure 5. Evolution des dérivées des pertes de masses inférieures à 250 °C pour les échantillons (—) ^0P , (---) $^{0,9}\text{P}$, (- - -) $^{2,8}\text{P}$ et (· · ·) $^{4,7}\text{P}$.

4. CONCLUSION

Dans le but de développer des coulis géopolymères injectables atteignant une durée pratique d'utilisation (DPU) supérieures à 24 heures et présentant une valeur de pH de l'ordre de 10-11, l'ajout d'acide orthophosphorique dans des mélanges géopolymères de références est étudié. Des suivis de viscosité au cours du temps ont mis en évidence deux comportements du mélange réactif en fonction de la quantité d'acide insérée. Jusqu'à ~2,8 % massique d'acide orthophosphorique (valeur seuil entre les deux comportements) un contrôle de la DPU est possible (facteur 5) ainsi qu'une diminution limitée de la valeur de pH (< 0,4). Pour des concentrations en acide supérieures, la DPU diminue très fortement (- 80 %), la viscosité augmente (facteur 10) et les valeurs de pH diminuent de près de 7 %.

La caractérisation des différents types d'échantillons ont permis de mettre en évidence qu'en dessous de la valeur seuil de 2,8 % la formation d'un réseau géopolymère est privilégiée et que la résistance mécanique diminue jusqu'à quelques MPa. Au-delà de cette valeur, les échantillons ont une consolidation physique, sans réseau géopolymère.

L'acide orthophosphorique est donc un additif permettant de réguler le temps de prise par formation de différentes phases plus ou moins hydratées qui conditionnent les propriétés d'usage.

RÉFÉRENCES

- (Davidovits, 2008) Davidovits J. (2008) *Geopolymer: chemistry and application*. Institut Géopolymère, Saint-Quentin, France (2008).
- (Duxson et al., 2005) Duxson P., Lukey G.C., Separovic F. et Van Deventer J.S.J. (2005) Effect of Alkali Cation on Aluminum Incorporation in Geopolymeric Gels, *Industrial Engineering Chemical Research*, 44: 832-839.
- (El Idrissi et al., 2016) El Idrissi A.C., Roziere E., Loukili A. et Darson Sabine (2016) Design of geopolymer grouts : the effects of water content and mineral precursor, *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, 22: 628-649.
- (Gharzouni et al., 2016a) Gharzouni A., Samet B., Joussein E. et Rossignol S. (2016) Predictive tools to control the structure and the properties of metakaolin based geopolymer materials, *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering aspects*, 511: 212-221.
- (Gharzouni et al., 2016b) Gharzouni A., Sobrados I., Joussein E., Baklouti S. et Rossignol S. (2016) Predictive tools to control the structure and the properties of metakaolin based geopolymer materials, *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering aspects*, 511: 212-221.
- (Gharzouni et al., 2017) Gharzouni A., Sobrados I., Joussein E., Baklouti S. et Rossignol S. (2017) Control of polycondensation reaction generated from different metakaolins and alkaline solutions, *Journal of Ceramic Science and Technology*, 8: 365-376.
- (Lee et al., 2013) Lee N.K. et Lee H.K. (2013) Setting and mechanical properties of alkali-activated fly ash/slag concrete manufactured at room temperature, *Construction and Building Materials*, 47: 1201-1209.
- (Nugteren et al., 2009) Nugteren H.W., Butselaar-Orthlieb V.C.L., Izquierdo M., Witkamp G.J. et Kreutzer M.T. (2009) High Strength Geopolymers from Fractionated and pulverized Fly Ash, *World of Coal Ash Conference*, WOCA, Lexington, KY, USA.
- (Poulesquen et al., 2011) Poulesquen A., Frizon F. et Lambertin D. (2011) Rheological behavior of alkali-activated metakaolin during geopolymerization, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357: 3565-3571.
- (Rattanasak et al., 2009) Rattanasak U., Pankhet K. et Chindaprasirt P. (2009) Effect of chemical admixtures on properties of high calcium fly ash geopolymer, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 18: 364-370.
- (Romagnoli et al., 2011) Romagnoli M., Sassatelli P., Gualtieri M.L. et Tari G. (2011) Rheological characterization of fly ash-based suspensions, *Construction and Building Materials*, 65: 526-534.
- (Taher et al., 2015) Taher Y.B., Oueslati A. et Gargouri M. (2015) AC conductivity and NSPT model conduction of KAIP_2O_7 , *Ionics*, 21: 1321-1332.
- (Tchakouté et al., 2017) Tchakouté H.K. et Ruscher C.H. (2017) Mechanical and microstructural properties of metakaolin-based geopolymer cements from sodium waterglass and phosphoric acid solution as hardeners: A comparative study, *Applied Clay Science*, 140: 81-87.
- (Tognonvi, 2009) Tognonvi M.T. (2009) *Physico-chimie de la gélication du silicate de sodium en milieu basique*, thèse de Doctorat, Université de Limoges, Limoges, France.
- (Wang et al., 2018) Wang J., Li F., Zhou Z., Du P., Xu D., Xie N., Cheng X. et Liu Y. (2018) Effect of zeolite on waste based alkali-activated inorganic binder efflorescence, *Construction and Building Materials*, 158: 683-690.
- (Xu et al., 2017) Xu B., Ma H., Shao H., Li Z. et Lothenbach B. (2017) Influence of fly ash on compressive strength and micro-characteristics of magnesium potassium phosphate cement mortars, *Cement and Concrete Research*, 99: 86-94.
- (Yip et al., 2005) Yip C.K., Lukey G.C., Van Deventer J.S.J. (2005) The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation, *Cement and Concrete Research*, 35: 1688-1697.