

Université de Limoges

**ED 609 - Sciences et Ingénierie des Matériaux, Mécanique,
Énergétique (SIMME)**

Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER)

Thèse pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Limoges

Discipline : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

Présentée et soutenue par
Julien Archez

Le 25 novembre 2020

**Formulation de composites à base de liants basse température type
géopolymère à base d'argilites et de différents renforts : réalisation
d'une pièce par fabrication additive.**

Thèse dirigée par Sylvie Rossignol et Jean-François Caron

JURY :

Rapporteurs

Mme Nadia Saiyouri, Professeure, I2M, Université de Bordeaux

M. David Lambertin, Ingénieur de recherche (HDR), CEA, Marcoule

Examineurs

Mme Catherine Dupeyrat, Professeure, ENSIP IC2MP, Université de Poitiers

M. Sebastien Rémond, Professeur, Laboratoire Lamé, Polytech Orléans

M. Jean-François Caron, Professeur, Laboratoire Navier, Ecole des Ponts ParisTech

Mme Sylvie Rossignol, Professeure, IRCER, Université de Limoges

Invités

Mme Nathalie Texier-Mandoki, Docteur, Andra, Châtenay-Malabry

M. Xavier Bourbon, Docteur, Andra, Châtenay-Malabry





“Real education is about getting people involved in thinking for themselves”

Noam Chomsky

Remerciements

Ce travail, en partenariat avec l'agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (Andra), s'est déroulé au sein de l'institut de recherche sur les céramiques (IRCER) de l'université de Limoges et au sein du laboratoire Navier de l'École des Ponts et Chaussées (ENPC) et de l'Université Gustave Eiffel (UGE).

Je remercie tout d'abord l'Andra pour le financement de cette thèse au sujet passionnant. Merci au directeur du laboratoire IRCER, M. Philippe Thomas et au directeur du laboratoire Navier, M. Jean Sulem pour leur accueil dans leur laboratoire. Je remercie également Mme Nadia Saiyouri et M. David Lambertin pour avoir jugé mes travaux en tant que rapporteur, ainsi que Mme Catherine Dupeyrat pour avoir présidé mon jury et M. Sébastien Rémond pour avoir évalué mon travail.

Je tiens à remercier plus particulièrement ma directrice de thèse, Mme Sylvie Rossignol pour son investissement et pour sa disponibilité tout au long de ma thèse. Sa rigueur et son exigence m'auront permis de progresser dans la rédaction scientifique et d'aller plus loin dans mes recherches. Un grand merci également à M. Jean-François Caron pour son encadrement au laboratoire Navier. Son expertise scientifique, sa bienveillance et sa vision de la recherche m'auront aidé, guidé et passionné tout au long de la thèse. Je remercie aussi Mme Nathalie Texier-Mandoki et M. Xavier Bourbon, mes encadrants de l'Andra, pour leur point de vue industriel, leurs remarques constructives et leurs commentaires pertinents qui ont fait progressé mes travaux.

Je voudrais également remercier tous les membres du laboratoire IRCER que j'ai pu côtoyer et notamment ceux qui ont travaillé avec moi. Je pense à Nicolas Tessier-Doyen pour la mesure de module d'Young par ultrason, Julie Cornette pour les mesures infrarouge, Yann Launay et Eloïse Hyvernaud pour la microscopie et Jean-Michel Reigue pour l'optimisation du moule de coulage. Un remerciement spécial à toutes les personnes de « l'équipe géopolymère » pour la bonne ambiance et l'entraide au cours de ces trois années. Les amitiés qui se sont formées ont permis de créer un environnement favorable à l'avancée de mes travaux. Je voudrais remercier plus précisément Colin Dupuy, Rémi Farges, Anass El-Khoms, Svetlana Petlitckaia, Lila Ouamara, Marie Arnoult et Ameni Gharzouni. Merci également à Virginie, Hélène, Nadia, Ioana, Cédric, Nancy, Eva, Guillaume... Ce fut un plaisir de travailler avec vous.

Je remercie aussi le personnel du laboratoire Navier pour leur accueil chaleureux qui m'a permis de m'intégrer facilement dans l'équipe. Je voudrais notamment remercier David Hautemayou pour son aide sur l'élaboration de l'extrudeur. Merci, de même, aux techniciens Hocine Delmi, Gilles Moreau et Christophe Bernard pour leur aide lors de la mise en place d'expériences. Merci également à Léo Demont, Sébastien Maitenaz et Malo Charrier pour l'aide au codage sur Grasshopper ou pour les manipulations avec le robot. Un remerciement particulier à Nicolas Ducoulombier pour toutes les discussions scientifiques que nous avons pu avoir et pour son aide au début de ma thèse. Enfin, merci à Paul, Sébastien G., Xavier, Charlotte, Chadi, Mahan, Philippe... pour leur participation à l'ambiance plaisante qui régnait dans l'équipe.

Je veux joindre à ces remerciements le corps administratif à savoir Pamela Bathias et Hélène Memy pour l'IRCER, Marie-Françoise Kaspi pour Navier et Véronique Ensergueix pour l'Andra qui m'ont assistées pour les missions, les achats ou les congrès effectués durant cette thèse.

Je conclus ces remerciements pour ceux qui me sont chers. Leurs attentions et leurs encouragements m'ont accompagné tout au long de ces années. Merci à mes amis : Rafiiiiii (avec 5 « i », c'est important), Lorène, Préda, Raph, David, Jlou, Nathan, Adrian, Sylvain, Aurélie, Julien, Cynthia, Victor, Florian, Marie, Virginie... pour tous ces bons moments passés au cours de ces trois années. Merci, bien sûr, à ma famille et notamment à mon frère Aurélien et mes parents qui m'ont toujours soutenu et supporté dans mes choix et mes études. Merci évidemment à Méo, ma boule de bonheur du matin et du soir. Enfin, et surtout, merci à Charlotte pour m'avoir supporté, soutenu (et nourri !) durant les moments difficiles. Merci d'avoir été à mes côtés et de m'avoir suivi de Paris à Hanoï, en passant par Firminy et Bichkek et même jusqu'à Limoges ! Sans toi, cette thèse n'aurait pas eu la même saveur.

SOMMAIRE GENERAL

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	7
I. INTRODUCTION.....	9
II. LES GEOPOLYMERES	9
1. Généralités.....	9
2. Définition.....	10
3. Les matières premières utilisées et les mécanismes de formation	10
4. Les caractérisations structurales et physico-chimiques du mélange réactionnel..	12
5. Propriétés d'usage	17
III. LES COMPOSITES GEOPOLYMERES	19
1. Caractéristiques de la matrice et des renforts	19
2. Propriétés d'usage des composites	22
IV. LES PROCEDES DE MISE EN FORME.....	25
1. Coulage par gravité	26
2. Fabrication additive	27
3. Changement d'échelle	32
4. Comparaison entre le coulage et la fabrication additive	34
V. OBJECTIF DE LA THESE ET VERROUS A LEVER.....	35
VI. REFERENCES	36

CHAPITRE II : MATIERES PREMIERES, PROTOCOLES EXPERIMENTAUX ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION..... 43

I. INTRODUCTION.....	45
II. MATIERES PREMIERES.....	45
III. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX.....	46
1. Synthèse des liants et composites	46
2. Conditions de stockage et de vieillissement	48
3. Nomenclature.....	49
IV. PROCEDES DE MISE EN FORME	49
1. Coulage	50
2. Fabrication additive	51
V. TECHNIQUES DE CARACTERISATION	53

1. Caractérisation physico-chimiques	53
a. Mesure de mouillabilité (demande en eau).....	53
b. Mesure de la valeur de pH.....	53
c. Suivi de la viscosité dans le temps	53
2. Comportement en température.....	55
3. Caractérisation structurales et microstructurales	56
a. Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (IRTF)	56
b. Analyse microstructurale.....	57
4. Propriétés d'usage.....	58
a. Essais mécaniques en compression	58
b. Essais mécaniques en flexion	59
c. Mesures de retrait	61
VI. REFERENCES	62
 CHAPITRE III : FORMULATION DE COMPOSITES GEOPOLYMERES.....	63
I. INTRODUCTION.....	65
II. MATIERES PREMIERES ET DETERMINATION DU PROTOCOLE DE SYNTHESE	65
1. Etude des renforts	65
2. Contrôle du mode opératoire	67
III. FORMULATION DE COMPOSITES GEOPOLYMERES	69
1. Influence sur les valeurs de pH.....	69
2. Influence des renforts minéraux sur la viscosité, le temps de prise et la résistance mécanique	72
3. Propriétés d'usage des composites géopolymères	74
IV. VIEILLISSEMENT DES COMPOSITES GEOPOLYMERES	76
1. Propriétés mécaniques	76
2. Microstructure.....	80
3. Retrait.....	81
V. CONCLUSION	83
VI. REFERENCE	84
 CHAPITRE IV : MISE EN FORME DES COMPOSITES GEOPOLYMERES.....	87
I. INTRODUCTION.....	89
II. DE LA FORMULATION A LA MISE EN FORME.....	89

1.	Détermination des domaines de faisabilité.....	89
2.	Influence de la formulation sur la viscosité et le temps de prise.....	92
III.	ESSAIS DE MISE EN FORME	94
1.	Coulage.....	94
2.	Fabrication additive	95
a)	Essais préliminaires	95
b)	Contrôle de l'affaissement	97
3.	Propriétés d'usage des formulations mises en forme	103
a)	Essais mécaniques sur des cylindres creux.....	103
b)	Essais mécaniques et microstructure d'éprouvettes de flexion.....	105
IV.	PROPRIETES DES FORMULATIONS EN FONCTION DE LEUR MISE EN FORME	108
1.	Choix des formulations	108
2.	Impact de la formulation sur les propriétés d'usage.....	108
V.	CONCLUSION, PERSPECTIVES	115
VI.	REFERENCES	116
CHAPITRE V : IMPRESSION ROBOSTISEE DE COMPOSITES GEOPOLYMERES.....		119
I.	INTRODUCTION	121
II.	DEVELOPPEMENT D'UN SYSTEME D'IMPRESSION ROBOTISEE	121
1.	Principe du système d'impression	121
2.	Environnement robotique	123
3.	Fonctionnement de l'outil d'extrusion	125
4.	Dimensionnement de l'outil d'extrusion.....	126
a)	Théorie des pertes de charges appliquée à l'outil d'extrusion.....	126
b)	Estimation des pertes de charge en fonction du débit.....	128
c)	Dimensionnement du vérin pneumatique	130
III.	ESSAIS D'EXTRUSION ET PREMIERES ANALYSES.....	132
1.	Principe de mesure de débit et du seuil d'écoulement	132
2.	Expériences préliminaires avec de la terre	133
a)	Mesure du débit d'extrusion	133
b)	Evaluation des paramètres d'impression en fonction du débit	134
3.	Extrusion des géopolymères.....	135
a)	Mesure du débit.....	135
b)	Mesure du seuil d'écoulement	137

	c) Mesure de la prise après extrusion.....	139
IV.	IMPRESSION ROBOTISEE D'UN CYLINDRE CREUX.....	141
	1. Paramètres d'impression	141
	2. Mesure et correction de l'affaissement	143
	3. Compréhension du phénomène d'affaissement.....	144
	4. Phénomène d'instabilité	147
	5. Modélisation de l'impression	148
	6. Impression d'un cylindre creux échelle $\frac{1}{2}$	149
V.	CONCLUSION ET PERSPECTIVES	152
VI.	REFERENCES.....	153
	PUBLICATIONS	155
	CONCLUSION GENERALE	163

INTRODUCTION GENERALE

Cigéo (Centre industriel de stockage géologique) est le projet français de centre de stockage profond de déchets radioactifs. Il est conçu pour prendre en charge les déchets de haute et moyenne activité à vie longue, produits par l'ensemble des activités nucléaires actuelles (démantèlement inclus). Si sa création est autorisée, ce centre sera implanté dans une couche d'argillites du Callovo-Oxfordien à 500 m sous terre, dans l'Est de la France, à la limite des départements de la Meuse et de la Haute-Marne. Sa mise en place entrainera l'excavation de millions de tonnes d'argillites. La version actuelle du plan directeur pour l'exploitation de Cigéo prévoit sa fermeture définitive vers 2150. Certaines études actuelles sont orientées vers une valorisation des argillites excavées au sein du site de stockage.

Le concept de stockage des déchets de haute activité (HA) prévoit la mise en place d'un chemisage, cylindre creux inséré au sein d'un tunnel de petit diamètre creusé dans le milieu géologique du Callovo-Oxfordien (**Figure 1**). La fonction première de ce chemisage est mécanique. Il s'agit de permettre la mise en place et l'éventuelle récupération des colis de stockage de déchets HA pendant toute la période d'exploitation réversible du stockage, les colis devant conserver leur intégrité pendant *a minima* 500 ans. Les matériaux utilisés doivent ainsi présenter une tenue à la flexion radiale suffisante afin de résister à la pression anisotrope appliquée par le terrain.

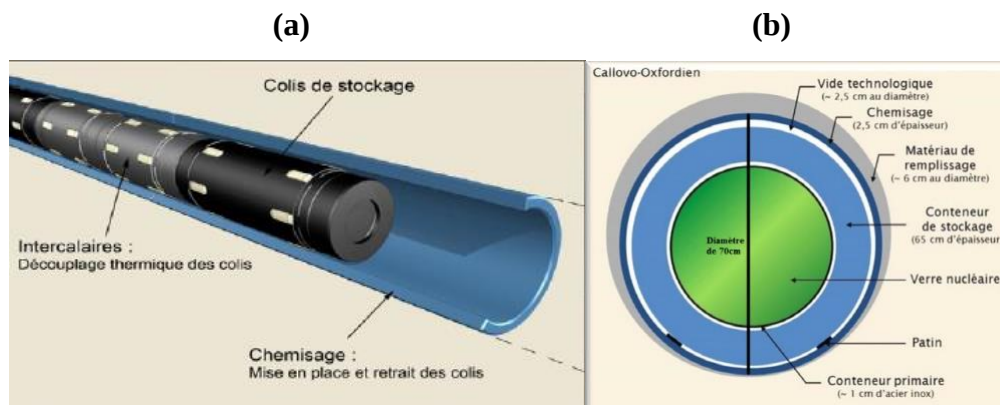


Figure 1 : schémas (a) du concept et (b) d'une coupe de l'alvéole de déchets de haute activité.

Pour répondre à ces critères, la solution actuellement privilégiée est un chemisage en acier. Cependant, la corrosion en conditions anoxiques des métaux, est susceptible de générer de l'hydrogène dans le stockage. Parmi les axes d'évolutions potentiels du stockage, l'Andra étudie le développement des matériaux alternatifs aux matériaux métalliques pour l'alvéole HA. Ces matériaux doivent alors impérativement satisfaire aux mêmes exigences que celles requises pour les matériaux actuellement définis. Ils devront, de plus, être inertes chimiquement vis-à-vis des déchets et de l'argilite du site et ne pas comporter de matière organiques (pouvant

favoriser le transfert de certains radionucléides hors du stockage). Le volume conséquent de matériaux à utiliser pour réaliser environ 145 km de longueur cumulée de chemisage prévus pour les déchets, limite le type de matériaux utilisables. Une alternative aux matériaux métalliques pourrait être d'utiliser des matériaux céramiques se consolidant à température ambiante (sans traitement thermique). Les géopolymères pourraient être utilisés dans ce contexte puisqu'ils sont synthétisés à froid par activation d'une source aluminosilicate à l'aide d'une solution alcaline silicatée à pression atmosphérique. Ces nouveaux matériaux possèdent une résistance aux hautes température, au feu et aux environnements agressifs acides. Cependant ce sont des matériaux mécaniquement fragiles avec une valeur élevée en résistance en compression et une faible résistance en flexion. Afin de répondre aux exigences mécaniques du chemisage (résistance en flexion), des matériaux composites doivent être envisagés. Le choix des renforts doit alors être adapté aux exigences de mise en œuvre et de mise en forme, permettant de répondre à terme aux spécifications mécaniques. Compte tenu d'un mélange réactif liquide de viscosité adaptable, les géopolymères pourraient être mis en forme selon différentes techniques comme le coulage de moules cylindrique et/ou l'extrusion automatisée.

Ces travaux de thèse consistent à développer et mettre en œuvre un composite géopolymère. Cette thèse s'articule en cinq chapitres. Le premier présente une synthèse bibliographique des géopolymères et composites géopolymères ainsi que de leurs techniques de mise en forme. Le second décrit les protocoles expérimentaux, les procédés de mise en forme et les techniques de caractérisation utilisés dans ces travaux de thèse. Une troisième partie présente l'étude de la formulation de composites géopolymères et de leurs propriétés d'usage. Le chapitre quatre étudie la mise en forme des composites à matrice géopolymère par extrusion et par coulage. Le dernier chapitre développe et valide un procédé d'extrusion robotisé pour réaliser un élément de structure à l'échelle pluri-décimétrique. Enfin la conclusion regroupe les différents résultats obtenus et dégage les perspectives que ces travaux laissent envisager pour l'application visée, à savoir le chemisage de l'alvéole des déchets radioactifs de haute activité.

Liste des publications scientifiques :

ACL1. J. Archez, N. Texier-Mandoki, X. Bourbon, J.F. Caron and S. Rossignol, "Influence of wollastonite and glass fibers on geopolymer composites workability and mechanical properties", *Construction and Building Materials*, 119511, 2020.

ACL2. J. Archez, N. Texier-Mandoki, X. Bourbon, J.F. Caron and S. Rossignol, "Shaping of geopolymer composites by 3D printing", *Journal of Building Engineering*, 101894, 2020.

ACL3. J. Archez, N. Texier-Mandoki, X. Bourbon, J.F. Caron and S. Rossignol, “Adaptation of the geopolymer composite formulation to the shaping process”, *Journal Materials Today Communication*, vol. 25, 101501, 2020.

ACL4. J. Archez, S. Maitenaz, M. Charrier, L. Démont, N. Texier-Mandoki, X. Bourbon, S. Rossignol and J.F. Caron, “Strategy to shape, on a large scale, a geopolymer composite structure by additive manufacturing”, soumis au journal *Open Ceramics* en septembre 2020.

ACLN1. J. Archez, N. Texier-Mandoki, X. Bourbon, J.F. Caron and S. Rossignol, “Rheology and mechanical properties of different geopolymer composites”, article de congrès de ACI/RILEM International Conference on Cementitious Materials and Alternative Binders for Sustainable Concrete (ICCM 2020).

Brevet. J. Archez, N. Texier-Mandoki, X. Bourbon, J.F. Caron et S. Rossignol, “Composition pour la formation de composite à matrice géopolymère, procédé de fabrication de ce composite et ses utilisations”, FR1905248, demande effectuée à l’INPI le 20/05/2019.

Chapitre I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

SOMMAIRE

I. INTRODUCTION.....	9
II. LES GEOPOLYMERES	9
1. Généralités.....	9
2. Définition.....	10
3. Les matières premières utilisées et les mécanismes de formation	10
4. Les caractérisations structurales et physico-chimiques du mélange réactionnel..	12
5. Propriétés d'usage	17
III. LES COMPOSITES GEOPOLYMERES.....	20
1. Caractéristiques de la matrice et des renforts	20
2. Propriétés d'usage des composites	22
IV. LES PROCEDES DE MISE EN FORME	25
1. Coulage par gravité	26
2. Fabrication additive	27
3. Changement d'échelle	32
4. Comparaison entre le coulage et la fabrication additive	34
V. OBJECTIF DE LA THESE ET VERROUS A LEVER.....	35
VI. REFERENCES.....	36

I. INTRODUCTION

Ce chapitre présente la formulation des géopolymères et des composites géopolymères ainsi que leurs techniques de mise en forme. Dans un premier temps, les matières premières, les mécanismes de formation du réseau, les méthodes de caractérisations et les propriétés d'usage des géopolymères seront décrits¹. Les concepts des composites géopolymères existants seront ensuite détaillés. Les différents renforts et leur influence sur la maniabilité du mélange et sur les propriétés d'usage seront présentés. Les techniques de mise en forme des composites géopolymères seront finalement décrites, notamment les techniques de coulage et de fabrication additives ainsi que le changement d'échelle.

II. LES GEOPOLYMERES

1. Généralités

Les géopolymères sont des matériaux inorganiques synthétisés par activation d'une source aluminosilicate à l'aide d'une solution alcaline silicatée à une température inférieure à 100°C [1]. Ils furent tout d'abord synthétisés par Purdon [2] puis par Glukhovsky [3] vers 1959. Le terme « géopolymère » a ensuite été introduit par le français Joseph Davidovits [4] en 1978 afin de désigner le caractère inorganique (« géo ») et le caractère amorphe des polymères. Les géopolymères présentent une résistance à la compression élevée, leur permettant d'être utilisés dans l'industrie du bâtiment ou pour la construction de pistes d'atterrissage [4]. De plus, l'utilisation d'argilites du Callovo-Oxfordien calcinées comme source alumino-silicatée a permis de développer des géopolymères résistant à haute température pour être utilisés dans des applications de tenue au feu [5, 6]. Les géopolymères possèdent également une inertie et une résistance aux agressions chimiques (acides) [7, 8] et ont servi pour la stabilisation de métaux lourds et de radium ou pour la consolidation de boues d'uranium issues des mines [4]. Les géopolymères peuvent être broyés et recyclés à hauteur de 20 % pour l'élaboration de nouveaux géopolymères [9]. De plus, bien que les calculs d'émission de CO₂ restent controversés [10], les géopolymères émettraient une faible quantité de CO₂ lors de leur fabrication par rapport aux ciments de Portland. Une diminution des émissions de CO₂ allant jusqu'à 80% par rapport aux ciments de Portland a notamment été calculé par Davidovits lors de l'élaboration de géopolymères [11].

¹ Parmi les liants aluminosilicates contenant des cations alcalins et alcalinoterreux, il existe les matériaux de type, géopolymère, alcalinement activés et cimentaires. Certaines confusions sont faites dans la littérature et à chaque fois, dans ce manuscrit, la différence sera prise en compte.

2. Définition

Les géopolymères sont définis par une structure tridimensionnelle composée de tétraèdres (SiO_4) et (AlO_4) reliés par des liaisons iono-covalentes Si-O-Al où les cations alcalins monovalents (Na^+ ou K^+) compensent le déficit de charge des tétraèdres $[\text{AlO}_4]^-$. D'une manière générale, la formulation chimique des géopolymères se présente sous la forme $\text{M}_n\{-(\text{SiO}_2)_z - \text{AlO}_2\}_n \cdot w\text{H}_2\text{O}$ où z est le rapport molaire Si/Al, M^+ le cation monovalent et n le degré de polymérisation. Davidovits a défini plusieurs structures d'entités de base de géopolymère en fonction du rapport Si/Al présentées dans la **Figure 1** [12]. Les géopolymères peuvent être élaborés à partir de différentes solutions alcalines plus ou moins réactives ainsi qu'avec différentes sources de matière première aluminosilicate. Ces matières premières seront décrites par la suite.

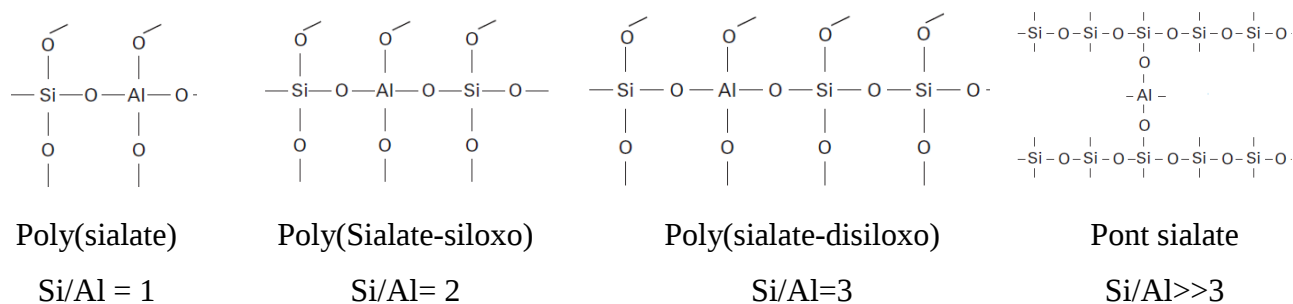


Figure 1 : structure des entités de base des géopolymères en fonction du rapport Si/Al, figure issue de [12].

3. Les matières premières utilisées et les mécanismes de formation

La solution alcaline silicatée

Les solutions alcalines de silicate peuvent être élaborées par deux procédés industriels : soit en dissolvant à chaud de la silice amorphe dans une solution alcaline concentrée soit en dissolvant un verre de silicate alcalin dans une autoclave [13, 14]. Elles sont caractérisées par leur rapport molaire Si/M ($\text{M} = \text{K}^+$ ou Na^+), leur taux d'eau ainsi que la nature du cation alcalin. Les solutions alcalines silicatées ont un rapport Si/M compris entre 0,5 et 0,8 [15]. Elles sont constituées de diverses espèces monomériques et polymériques régissant la réactivité de la solution [16].

La source aluminosilicate

Les sources aluminosilicates proviennent d'argiles calcinées de type TO c'est-à-dire qu'elles sont composées d'un feuillet de tétraèdre de silicium (T) et d'un feuillet d'octaèdre d'aluminium hydraté (O). Elles peuvent également comporter plus de feuillets (type TOT ou TOTO) [17, 18]. La source aluminosilicatée la plus utilisée est le métakaolin de rapport Si/Al

proche de 1. Il est issu du traitement thermique du kaolin, de formule $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et appartenant à la famille des phyllosilicates TO. Un traitement thermique de la kaolinite dès 550°C génère le départ d'eau structurale (phénomène de déshydroxylation) induisant une amorphisation. Le métakaolin résultant est composé d'une phase amorphe pouvant présenter quelques traces de kaolinite et d'impuretés telles que l'illite, l'anatase et le quartz en fonction du gisement. Des travaux antérieurs au laboratoire IRCER, ont montré qu'il était également possible d'utiliser de l'argilite du Callovo-Oxfordien traitée en température [5, 19].

Afin de déterminer la réactivité maximale du métakaolin, la variation de la coordinence de l'aluminium a été étudiée en fonction de la température de traitement thermique du kaolin [20, 21]. La réactivité d'une source aluminosilicatée dépend de son taux d'impureté, de sa quantité de phase amorphe ou encore de sa mouillabilité. Les métakaolins les plus réactifs sont caractérisés par une quantité d'aluminium réactif élevée (rapport $\text{Si}/\text{Al} \leq 1.2$), une valeur de mouillabilité élevée ($\geq 760 \mu\text{l/g}$), une phase amorphe importante ($\geq 63\%$) et une faible quantité d'impureté [22].

La formation et les mécanismes

Des domaines d'existence de liants géopolymères ont pu être déterminés pour différentes solutions et métakaolins. Des exemples de domaine d'existence au sein d'un ternaire Si-Al-K-O des géopolymères à base de solutions de concentrations en potassium $[\text{K}] = 5$ et 7 mol/L et de métakaolin M1 sont présentés en **Figure 2** [22]. Gharzouni *et al.* [22] ont démontré que la réactivité de la solution alcaline pouvait contrebalancer la réactivité du métakaolin. Ainsi, lorsque la solution est peu réactive, le métakaolin gouverne les réactions. En revanche, une solution alcaline très réactive gouverne les réactions de polycondensation.

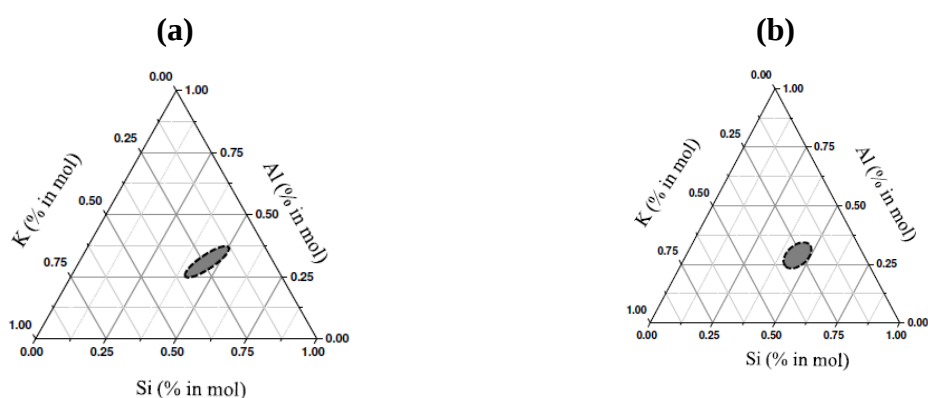


Figure 2 : exemple de domaines d'existence dans le diagramme ternaire Si/Al/M des géopolymères à base de solution de concentration (a) $[\text{K}] = 5 \text{ mol/L}$ et (b) $[\text{K}] = 7 \text{ mol/L}$ et de métakaolin M1, (figure issue de [22]).

Le mécanisme de formation par géopolymérisation est encore mal connu en raison de la rapidité de la réaction. Glukhovsky [3] proposa un modèle de réaction en 1959 puis différents auteurs proposèrent des mécanismes de réactions [4, 8, 23, 24, 25]. Trois étapes sont généralement décrites (I : dissolution, II : polycondensation, III : géopolymérisation) et sont schématisées dans la **Figure 3**. La source aluminosilicate est tout d'abord dissoute par hydrolyse, sous l'effet de la forte alcalinité de la solution silicatée, formant une solution colloïdale de monomères de type $\text{Si}(\text{OH})_4$ et $\text{Al}(\text{OH})_4$ (étape I) [26]. Les espèces les plus petites, très réactives, sont des oligomères qui réagissent par des réactions de polycondensation et conduisent à la formation d'un réseau solide de type gel (étape II). Puis, les réactions de géopolymérisation (étape III) entraînent la consolidation du matériau.

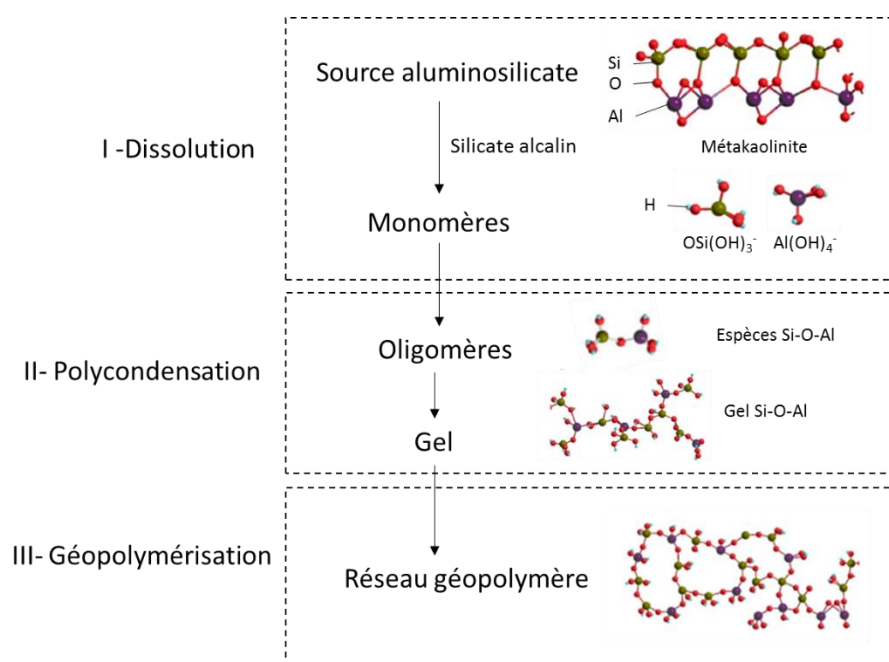


Figure 3 : modèle de processus de formation des géopolymères proposé par Yao et al. en 2009 [23].

4. Les caractérisations structurales et physico-chimiques du mélange réactionnel

La formation des liants géopolymères passe par un état liquide (mélange réactif) qui peut être caractérisé d'un point de vue moléculaire et physicochimique (valeur de pH, spectroscopie infrarouge, temps de prise, viscosité) puis par des mesures de retrait.

Données structurales

Afin d'étudier la formation du réseau géopolymère au cours du temps, la spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (IRTF) peut être utilisée pour réaliser des suivis de formation des liants [27]. Le mélange réactif est déposé sur le diamant de l'appareil et des

mesures sont effectuées à intervalle de temps régulier, toutes les dix minutes. Les divers spectres permettent de suivre l'évolution des différentes contributions relatives à la liaison intense des espèces Q^2 (Si-O-Si) [28]. Au cours des réactions de polymérisation, la formation de liaisons Si-O-Al intervient, induisant un déplacement vers les faibles nombre d'ondes [29]. En traçant le déplacement du pic Si-O-M au cours du temps, (où M = Si ou Al attribué entre 1100 et 950 cm^{-1}), le type de réseau formé peut être déterminé. Une illustration sera présentée dans le chapitre II. Il a été démontré qu'une valeur de déplacement proche de 22 cm^{-1} est caractéristique de la formation d'un réseau de géopolymère et que des valeurs plus élevées soulignent la formation de plusieurs réseaux géopolymère [30].

Données physicochimiques et viscosité

La valeur de pH caractérise la présence des ions en solution (silicium, aluminium, potassium). Gharzouni *et al.* [30] ont étudié la variation de la valeur de pH des mélanges réactionnels au cours du temps afin de quantifier l'effet de la réactivité de métakaolin et de solutions alcaline silicatée sur les réactions de polycondensation. Les valeurs de pH à l'état initial varient de 11,5 à 12,7 en fonction des compositions. L'utilisation d'une solution plus réactive induit des valeurs de pH plus faibles dues à la formation rapide d'oligomères et la diminution d'espèces alcalines en solution. La valeur de pH diminue ensuite au cours du temps liée aux réactions de polycondensation des espèces en solution, pour atteindre des valeurs de 10,5 à 11,5 à 400 minutes. Le suivi de la valeur de pH de la solution dans le temps permet par conséquent de suivre les réactions de polycondensation et la formation du réseau géopolymère.

Les mélanges réactifs géopolymères sont régis par des réactions de polycondensation intervenant rapidement qui induisent une augmentation progressive de la viscosité au cours du temps [31, 32]. Le suivi des valeurs de viscosité dans le temps renseigne sur le temps de prise du géopolymère et s'avère être un indicateur pertinent pour suivre ce paramètre. À titre d'exemple, l'évolution de la viscosité en fonction du temps d'un géopolymère à base de solution de potassium et de métakaolin est présentée dans la **Figure 4-a** [31]. La viscosité initiale (0,2 Pa.s) reste constante pendant 325 minutes, augmente ensuite légèrement jusqu'à 450 minutes puis augmente fortement jusqu'à la consolidation du mélange réactif.

Dans la littérature, il a été montré que le temps de prise peut être contrôlé par :

- la formulation du géopolymère : le temps de prise diminue avec une augmentation en ions alcalins (avec une solution de concentration plus élevée) ou avec une augmentation d'ions aluminium (provenant de la source alumino-silicatée) [31]. La modification du rapport liquide sur solide permet également de modifier le temps de prise. Lee et al. ont par exemple montré

[33] qu'une augmentation de ce rapport de 0,44 à 0,64 conduit à une augmentation du temps de prise de 100 % (jusqu'à 180 minutes) ;

- l'ajout d'additifs : le temps de prise d'un géopolymère de 400 minutes a été augmenté à 1600 et 1850 minutes respectivement avec l'ajout de 10 % massique de borax decahydraté et 2,5 % massique d'acide orthophosphorique [34].

La viscosité du mélange réactif est quant à elle liée à plusieurs paramètres :

- l'augmentation de la concentration en alcalin, la nature de l'ion (K ou Na) et la diminution de la teneur en eau modifient légèrement la viscosité du mélange réactif (entre 0,05 à 1 Pa.s) [35] ;

- le type et la quantité de source alumino-silicatée : la viscosité augmente rapidement avec l'augmentation de la fraction volumique de solide (de l'ordre de 1 à 30 Pa.s) [36, 37]. Cette variation semble suivre la loi de Krieger and Dougherty [38, 39] ;

- la température accélère la cinétique de la réaction de polycondensation et augmente alors la viscosité du géopolymère (loi de type Arrhenius) [38] ;

- l'ajout d'additifs organiques tels que des plastifiants ou des gélifiants augmentent la viscosité de plusieurs centaines de pascal et la thixotropie du mélange réactif [40, 41, 42, 48] ;

- l'utilisation de charges ou de renforts tels que le mica [35], la wollastonite [43, 44, 45] ou encore des fibres [46] augmentent la viscosité du mélange et diminuent sa coulabilité.

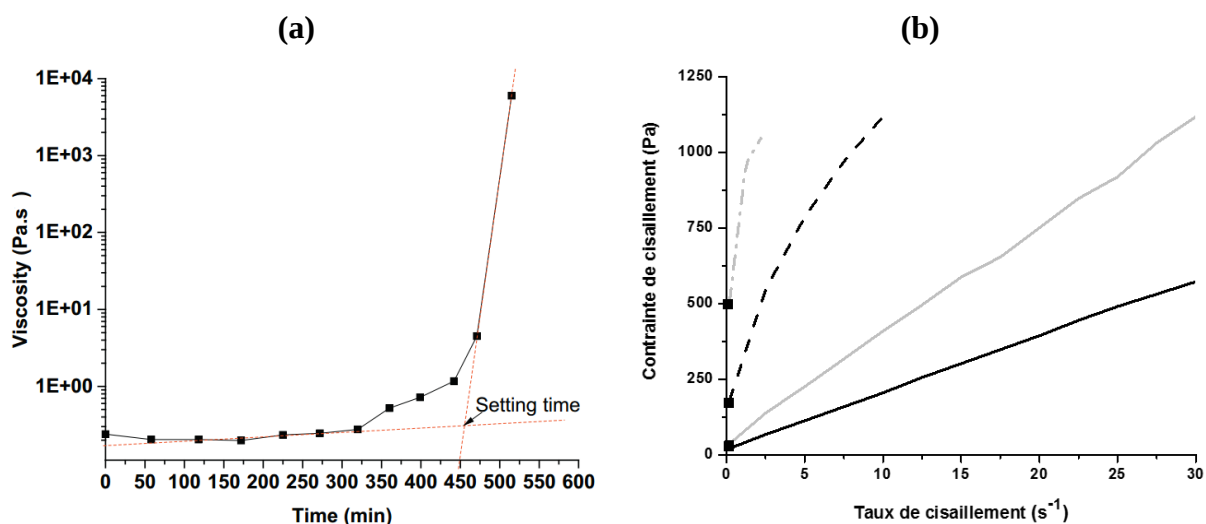


Figure 4 : (a) valeur de viscosité d'un mélange réactif en fonction du temps (figure issue de [31]) et (b) contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement de mélanges réactifs géopolymères deux minutes après leur élaboration avec $H_2O/Na_2O =$ — 13,0 et — 13,8 et les additifs --- PAA et -.- PEG, ■ représente le seuil d'écoulement (τ_0) [48].

Dans la littérature, l'étude de la rhéologie des géopolymères montre que ceux-ci se comportent principalement comme des fluides de Bingham ou de Herschel-Buckley [38, 47, 48]. Ces fluides viscoplastiques à seuil ne s'écoulent qu'à partir d'une certaine contrainte de sollicitation appelée seuil de plasticité ou seuil d'écoulement. La valeur du seuil d'écoulement (τ_0) des géopolymères frais (**Figure 4-b**) est relativement faible (quelques Pascals) [49] et peut atteindre plusieurs centaines de Pascal avec, par exemple, l'ajout d'additifs organiques (acide poly(acrylic) PAA ou poly(éthylenglycole) PEG) [48] ou avec l'augmentation de fraction volumique de solide [38].

Du mélange frais à l'état solide

L'évolution du liant géopolymère peut être suivie par des mesures de retrait. Il s'agit de la variation dimensionnelle observée dans le temps sans intervention extérieure. Les données de la littérature concernant les liants géopolymères sont peu fournies. Riahi *et al.* [50] ont étudié le retrait et la perte de masse des géopolymères en fonction de leur formulation à 32°C / 45 % HR pendant sept jours (**Figure 5**). Les valeurs sont relativement élevées (entre 10 000 et 53 000 $\mu\text{m/m}$) par rapport aux ciments ou aux matériaux alcalis-activés qui présentent des retraits de quelques centaines de $\mu\text{m/m}$ [51, 52]. Les valeurs de pertes de masse élevées (jusqu'à 12 %) associées à des valeurs de retrait importantes montrent que plus le géopolymère contient de l'eau plus il peut se contracter. Des microfissures provoquées par le retrait ont également été reportées lors de l'analyse microstructurale.

De même, Yang *et al.* [53] ont étudié le retrait dans des conditions endogènes (éprouvettes enroulées dans un film de polyéthylène) et dans des conditions de séchage (50 % HR, 25 °C) d'un géopolymère à base de métakaolin et contenant différents pourcentages de cendres volantes (**Figure 6**). Concernant l'échantillon ne contenant que du métakaolin (P0), des valeurs de retraits endogènes (100 $\mu\text{m/m}$) et de séchage (6000 $\mu\text{m/m}$) soulignent l'impact des conditions de stockage. Le retrait endogène est lié à la perte d'humidité relative lors de l'auto dessiccation, tandis que le retrait de séchage, ici prépondérant, est lié à l'évaporation de l'eau qui entraîne la formation d'un ménisque eau – air dans les pores, et crée des pressions capillaires, en traction, de l'eau sur le liant. La pression capillaire induit alors une contraction du réseau et un retrait du matériau.

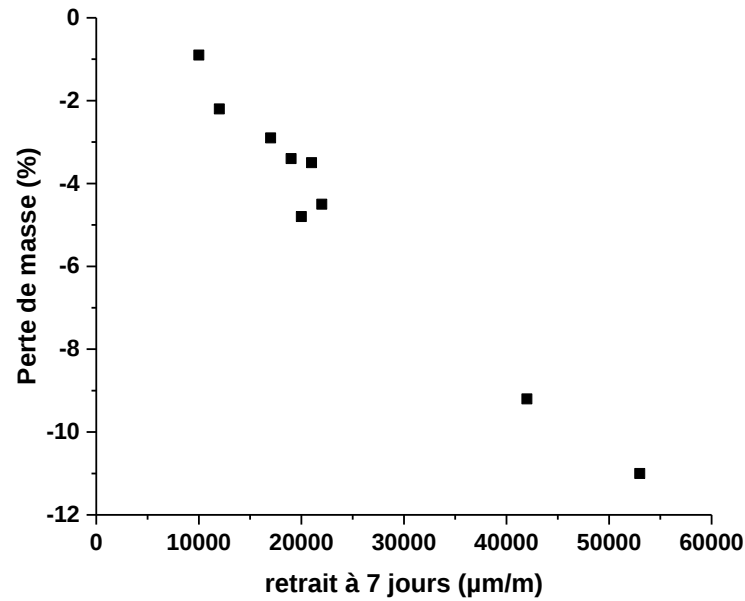


Figure 5 : perte de masse en fonction du retrait à 7 jours mesurée sur différentes formulations de géopolymères ($x\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3.y\text{Na}_2\text{O}$ avec $2.25 \leq x \leq 3.75$ et $0.7 \leq y \leq 1.2$) [50].

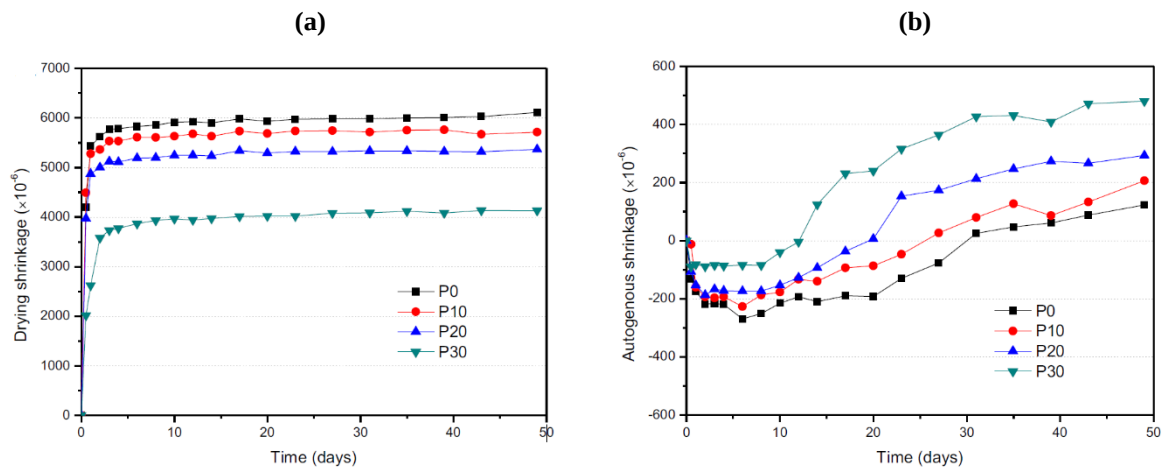


Figure 6 : valeurs de retrait (a) par séchage et (b) endogènes au cours du temps pour des géopolymères à base de métakaolin contenant différents pourcentages de cendres volantes (– 0 – 10 – 20 – 30 %). P0 correspond à une composition sans ajout de cendres volantes (figures issues de [53]).

La **Figure 7** regroupe les valeurs de retrait en fonction de l'humidité relative de stockage afin de comparer les valeurs de retrait des géopolymères avec celles des matériaux se consolidant à température ambiante (bétons et matériaux alcali-activés). La tendance générale est une diminution des valeurs de retrait avec le pourcentage d'humidité relative. Ce phénomène est causé par un déficit hydrique induisant un départ de l'eau vers l'extérieur plus important à

faible humidité relative. Il a été observé, pour des bétons [54], un retrait allant jusqu'à 1000 $\mu\text{m/m}$ à 60 % HR alors qu'un retrait de 500 $\mu\text{m/m}$ a été mesuré à 100 % HR [55]. Les valeurs de retrait sont plus élevées pour les matériaux alcali-activés. Pour de faible valeur d'humidité relative (50 et 60 % HR), les valeurs maximales obtenus sont de 6000 [56], 8000 [57] et 10000 $\mu\text{m/m}$ [58]. Les valeurs de retrait sont plus basses à 70 et 90 % HR (600 $\mu\text{m/m}$ [59] et 1600 $\mu\text{m/m}$ [60]). Dans le cas des géopolymères, les données semblent dépendre de la formulation et des conditions de stockage (1000 - 1200 $\mu\text{m/m}$ à 50 % HR [61], 2300 - 6000 [53] et 9000 - 55 000 $\mu\text{m/m}$ [50] à 45 % HR).

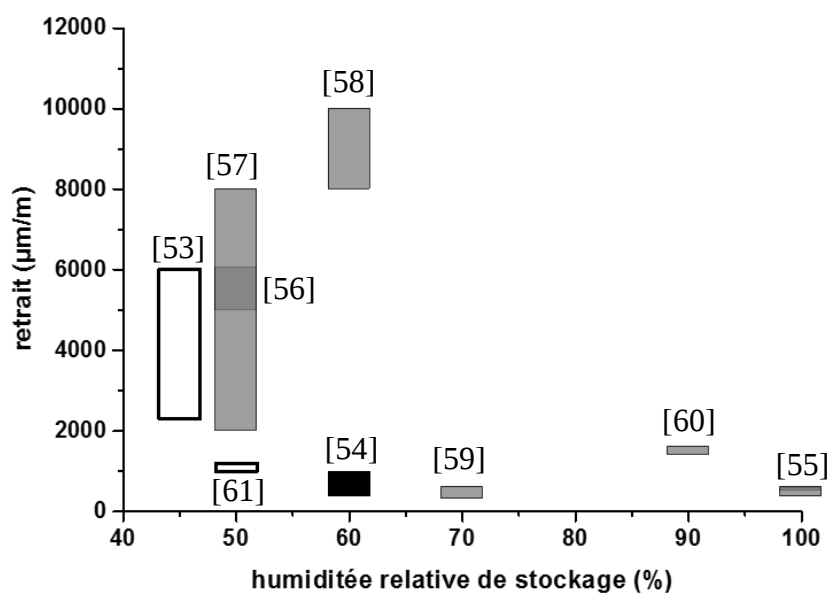


Figure 7 : valeurs de retrait de la littérature en fonction de l'humidité relative de stockage pour ■ des bétons ■ des alcali-activés et des □ géopolymères.

Les propriétés du mélange réactionnel, état frais du géopolymère, peuvent être caractérisées par des données physico-chimiques (valeur de pH), rhéologiques (viscosité, temps de prise) ou par des mesures de retrait.

5. Propriétés d'usage

Les comportements thermiques et mécaniques du matériau consolidé peuvent être caractérisés en température par des analyses thermogravimétriques et différentielles (ATG-ATD) et par des essais en compression ou en flexion.

Lors des analyses thermiques, les géopolymères présentent une perte de masse couplée à un pic endothermique entre 20 et 200 °C [30]. Cette perte de masse peut être attribuée à l'eau physisorbée (ou libre) et à l'eau porale issue des nano-pores. A plus haute température, la perte de masse est attribuée aux hydroxyles de surface [62]. Les travaux de Gharzouni *et al.* [30] ont montré que la quantité d'eau issue de la perte de masse des géopolymères est caractéristique des réactions de polycondensation gouvernant les propriétés mécaniques du géopolymère consolidé (**Figure 8-a**) [34, 63]. En effet, l'utilisation d'une solution plus réactive ($[K] = 7$ mol/L) induit une faible quantité d'eau piégée dans la structure et des propriétés mécaniques améliorées. Lors de l'utilisation d'une solution peu réactive ($[K] = 5$ mol/L), la réactivité du métakaolin gouverne les réactions de polycondensation. Celle-ci peuvent être caractérisées par la quantité d'eau piégée dans la structure mesurable par la perte de masse en analyse thermique.

Les propriétés mécaniques des géopolymères varient entre 10 et 110 MPa en compression et 3 à 17 MPa en flexion en fonction des matières premières (métakaolins, solutions) utilisées et de la formulation [64]. Autef *et al.* [29] ont étudié différents métakaolins et ont montré que leur réactivité peut conduire à différents réseaux, et donc à différentes propriétés mécaniques. A partir d'un certain nombre d'essai, il apparaît que la quantité totale d'aluminium est un facteur clé dans le développement des propriétés mécaniques [65]. Une augmentation de la réactivité de la solution (concentration en alcalin) induit également un degré de densification plus élevé [65, 66]. Steveson *et al.* [67] ont étudié la résistance mécanique en compression de formulations géopolymères à base de métakaolin. Ils ont montré que la concentration en ion alcalin et en silicium augmente les propriétés mécaniques du matériau, ce qui est respectivement lié à une meilleure dissolution du métakaolin conduisant à une plus faible porosité et une microstructure dense. Les travaux de Jaya *et al.* [68] (**Figure 8-b**) montrent que la résistance en compression augmente avec l'ajout de métakaolin jusqu'à atteindre un maximum de 32 MPa, pour un rapport solide sur liquide (S/L) égal à 0,8, provoqué par des réactions de polycondensation favorisées. Au-delà de 0,8, les valeurs de résistance diminuent en raison des particules n'ayant pas réagies et d'une faible maniabilité du mélange. Des résultats similaires ont été trouvés par Liew *et al.* [69]. De plus, différents auteurs [67, 70, 71] ont montré qu'une augmentation de la quantité d'eau ralentit les réactions de polycondensation, augmente la porosité du matériau et diminue ses propriétés mécaniques.

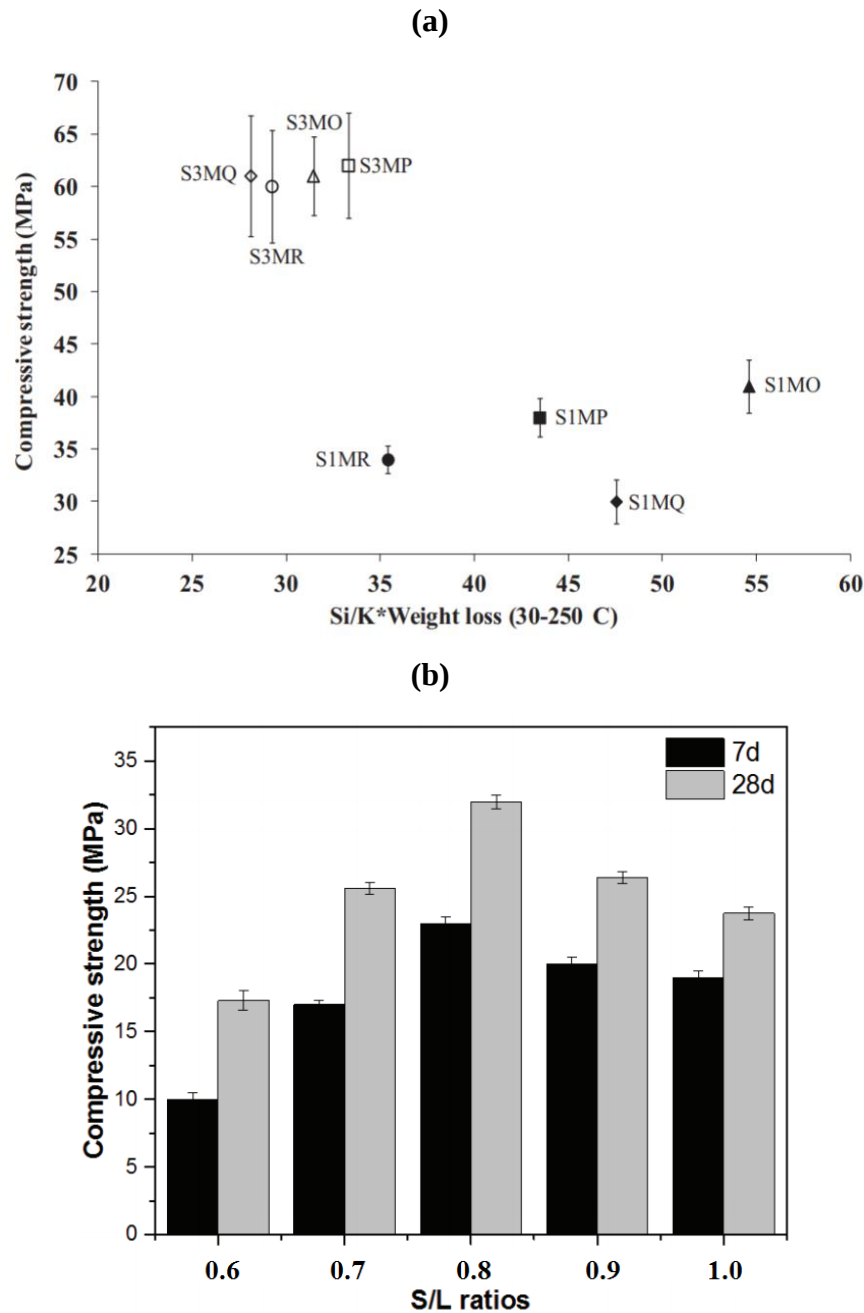


Figure 8 : valeurs de résistance en compression en fonction **(a)** du rapport molaire Si/K multiplié par le taux d'eau mesuré en ATD (figure issue de [30]) et **(b)** du rapport solide sur liquide (S/L) d'un géopolymère à base de métakaolin et de silicate de sodium à ■ 7 et ■ 28 jours (figure issue de [68]).

Les propriétés du matériau consolidé peuvent être caractérisées par des analyses thermiques ou des essais mécaniques.

III. LES COMPOSITES GEOPOLYMERES

1. Caractéristiques de la matrice et des renforts

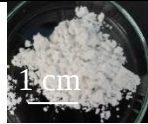
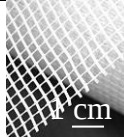
Les liants géopolymères présentent usuellement, comme les matériaux cimentaires, une faible résistance en traction ainsi qu'une rupture fragile. Pour remédier à cette faiblesse, de nombreuses études se sont concentrées sur l'incorporation de différents types de renforts pour optimiser les performances en proposant un concept de matériau composite [72]. Des fibres courtes ont été insérées pour la première fois dans une matrice géopolymères en 1982 par J. Davidovits afin de développer des moules pour l'industrie plastique [73]. Les différents types de renforts usuellement utilisés pour former des composites sont regroupés dans le **Tableau 1**.

Différents types de charges pulvérulentes ont été utilisées pour renforcer le matériau tels que du sable [74] ou encore des charges de forme angulaire (chamotte [75], alumine [76, 77]), aciculaire (wollastonite [44, 78, 79], amiante [80]), ou lamellaire (mica [35]). Prud'homme *et al.* [81] ont montré que, avec l'ajout de 37 % massique de sable dans une matrice géopolymère, la résistance en flexion augmente de 5 MPa. Cette augmentation est due à la formation d'une interface entre le sable et la matrice. Les travaux de Arnoult *et al.* [35], sur l'insertion de mica réactif et non réactif, ont souligné l'importance de la réactivité des micas. En effet, un mica réactif (activé thermiquement) participe aux réactions de polycondensation, agissant comme le métakaolin. Un mica non réactif modifie quant à lui le mélange réactionnel : la disponibilité des atomes d'aluminium est plus faible et par conséquent les mécanismes de géopolymérisation sont moindres [35]. Il peut également être cité l'utilisation de granulés polymères ou inorganiques, notamment issus des déchets industriels, municipaux ou de construction (tels que du verre recyclé, du caoutchouc issu de pneus, des cendres de papier, du café moulu, etc). Leur insertion peut (i) dégrader les propriétés mécaniques comme pour les pneus ou les déchets plastiques qui présentent une faible adhésion avec la matrice géopolymère, ou (ii) améliorer légèrement les propriétés mécaniques comme les déchets de papier qui favorisent les réactions de géopolymérisation [82].

Des maillages 2D et des fibres courtes ou longues, métalliques, organiques et inorganiques ont également été utilisées, afin d'améliorer le comportement mécanique :

- Des renforts métalliques, tels que des fibres courtes de différentes formes (ondulées, à crochets...) [83, 84, 85], ou encore avec des armatures métalliques [86, 87] ont par exemple été ajoutés pour renforcer le géopolymère. Les renforts métalliques peuvent cependant présenter de la corrosion qui diminue leur efficacité [88] ;

Tableau 1 : charges pulvérulentes et renforts utilisés pour former un composite géopolymère

Additifs		Morphologie (taille)	Matériaux	Exemples photos	[Ref]
Charge pulvérulente		Forme sphéroïdale (μm - mm)	Sable et agrégats (silice, calcaire, aluminosilicates), granulés (polymères, caoutchouc)	 1 cm	89, 81, 74
		Aciculaire ou lamellaire (μm - mm)	Minéral (wollastonite, amiante, mica)	 1 cm	75, 78, 80
Renfort	Fibre	Courte (mm)	Fibres hachées inorganiques, polymères, naturelles ou métalliques	 5 mm  1 mm	64, 90
		Longue (cm - m)	Câbles et fibres continues, inorganiques, naturelles ou métalliques	 5 cm	91, 92
	Maillage 2D ou 3D	Tissu, tissé ou non (maille de 5 à 50 mm)	Tissu minéral ou organique	 1 cm	109, 93
		Armature (m)	Métaux	 4 cm	86, 94

- Des fibres polymères (synthétiques ou naturelles) sont également utilisées pour renforcer les géopolymères. Les fibres synthétiques telles que des fibres de PVA (poly(alcool vinylique) [95, 96], de polyéthylène [97, 98], ou de polypropylène [99] ou des fibres naturelles (cellulose, bambou, jute, chanvre, lin [81, 100, 101]) présentent un faible coût, un faible module d'Young (1-120 GPa), une résistance à l'alcalinité, et une faible résistance thermique. Leur caractère organique ne permet pas leur utilisation dans le cadre de ces travaux ;

- Les fibres de carbone [102, 103] ou de carbure de silicium [104, 105] ont également été insérées dans une matrice géopolymère afin d'améliorer la ductilité du matériau après la fissuration. Ces fibres présentent cependant un coût relativement élevé. Des fibres de basalte [106, 107] ou de verre [46, 108, 109], de moindre coût, ont été utilisées afin d'améliorer la résistance mécanique à la rupture des géopolymères.

Il est possible d'utiliser des fibres courtes ou des charges pulvérulentes pour former des composites géopolymères et ainsi améliorer leur résistance mécanique.

2. Propriétés d'usage des composites

Maniabilité

La maniabilité ou la coulabilité est définie comme une diminution de la facilité de mélange, d'homogénéité et de mise en œuvre du matériau frais avant sa mise en forme [110].

Parmi les renforts de types poudres, les travaux de Soliman *et al.* [45] ont montré différentes variations de coulabilité des ciments de hautes performance en fonction de la dimension des aiguilles de wollastonite (**Figure 9-a**). Les renforts de plus grandes dimensions ($L = 152$ et $50 \mu\text{m}$) induisent une diminution de la coulabilité lorsque la quantité de renfort augmente, en raison de l'enchevêtrement des aiguilles de wollastonite. À l'inverse, les renforts de dimensions plus faibles que les particules de ciments ($L = 15 \mu\text{m}$), augmentent la coulabilité et permettent d'améliorer la maniabilité en agissant comme un lubrifiant. Par ailleurs, dans le cas des géopolymères, Vickers *et al.* [44] ont observé une diminution de la coulabilité de 53 % avec l'ajout de 13 % massique de wollastonite.

Dans le cas de l'ajout de fibres courtes, les travaux de Ranjbar *et al.* [90] sur des fibres d'acier, de polypropylène, de poly(alcool vinylique), de basalte et de carbone (**Figure 9-b**) ont montré que quel que soit le type de fibres, la maniabilité diminue avec l'augmentation du dosage en fibre dans le mélange. Des études sur la taille des fibres de carbone (0,5 et 6 mm) ont révélé une diminution de la maniabilité avec une augmentation de la longueur de la fibre [111]. La

baisse de maniabilité a également été observée par Alomayri avec l'ajout de micro-fibres de verre [46] ou de fibres de coton [112]. Un taux optimum respectif de 2 % massique et de 0,5 % massique a été identifié au-delà duquel les propriétés mécaniques diminuent en raison de la formation d'amas (pelote) et de l'augmentation de la porosité.

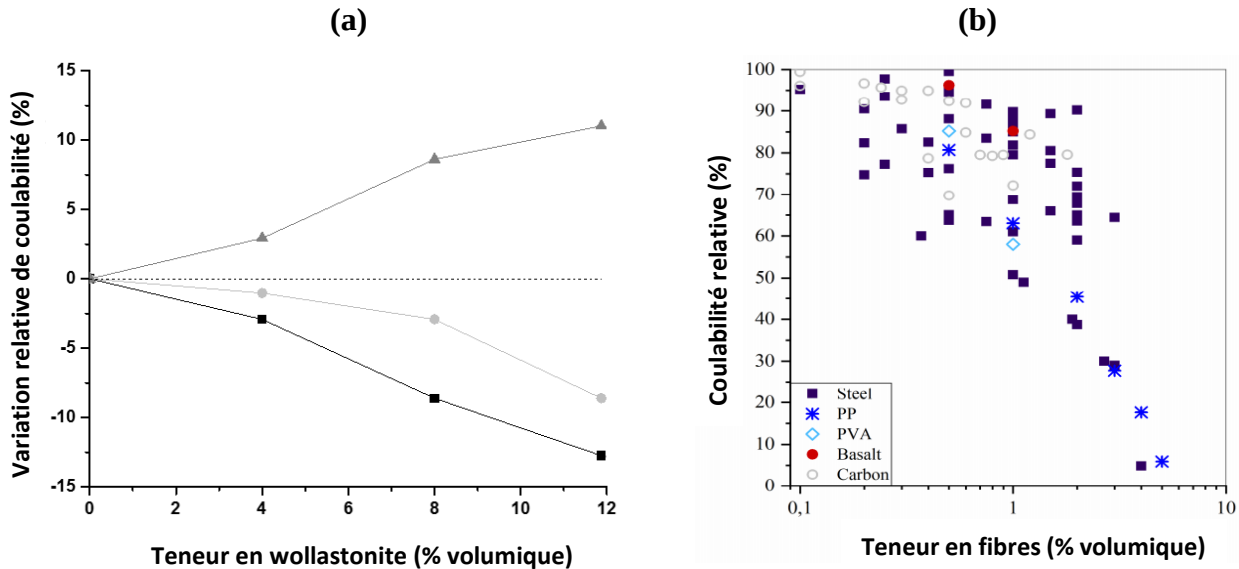


Figure 9 : (a) variation de la coulabilité relative observée lors de l'ajout de wollastonite de différentes dimensions $L = (\blacksquare)$ 152 μm , $(\bullet)$ 50 μm et $(\blacktriangle)$ 15 μm (données issues de [45]) et (b) coulabilité relative en fonction de la quantité de fibre ajoutées (figure issue de [90]).

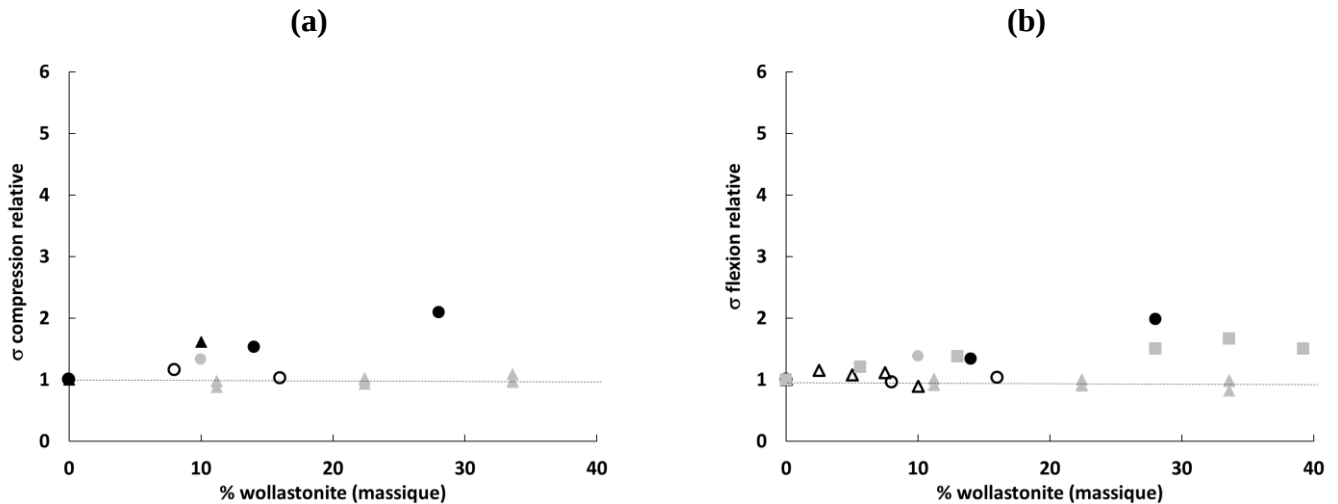
Propriétés mécaniques et microstructure

Les géopolymères présentent une faible résistance en traction. Leur résistance mécanique est alors majoritairement analysée par des essais de compression ou des essais de flexion (efforts de compression et de traction). Afin d'identifier le rôle des additifs et des renforts au sein des différents composites trouvés dans la littérature, un bilan de la résistance en compression et en flexion est présenté dans la **Figure 10** pour différents ratios de charges pulvérulentes minérales et de fibres courtes de verre. À chaque fois les données de valeurs de contrainte en compression ou flexion sont exprimées en valeurs relatives à savoir $\sigma_{\text{composite}}/\sigma_{\text{liant}}$.

L'ajout de wollastonite dans des matériaux de type béton ou alcali-activés n'induit pas d'augmentation significative des valeurs en compression [45, 76] (**Figure 10-Aa**). Une augmentation est observable pour les liants géopolymères avec des taux compris entre 2 et 28 % massique de wollastonite. Concernant les données en flexion (**Figure 10-Ab**), quel que soit le type de matériaux, l'ajout de wollastonite entraîne une amélioration dès que le taux est supérieur à 10 % [44, 114].

L'ajout de fibres de verre n'a pas d'effet sur les valeurs de résistance relative en compression des bétons [117, 118] (**Figure 10Ba**). Il en est de même pour les matériaux alcalinement activés [119, 120] à l'exception des travaux d'Alomayri [46] qui observe une augmentation jusqu'à 2 % massique due à une longueur de fibre faible (100 μm). Dans le cas des matériaux géopolymères, l'augmentation observée par Steinerova *et al.* [108] est due à la forte interaction entre la matrice géopolymère et les fibres de verre.

(A)



(B)

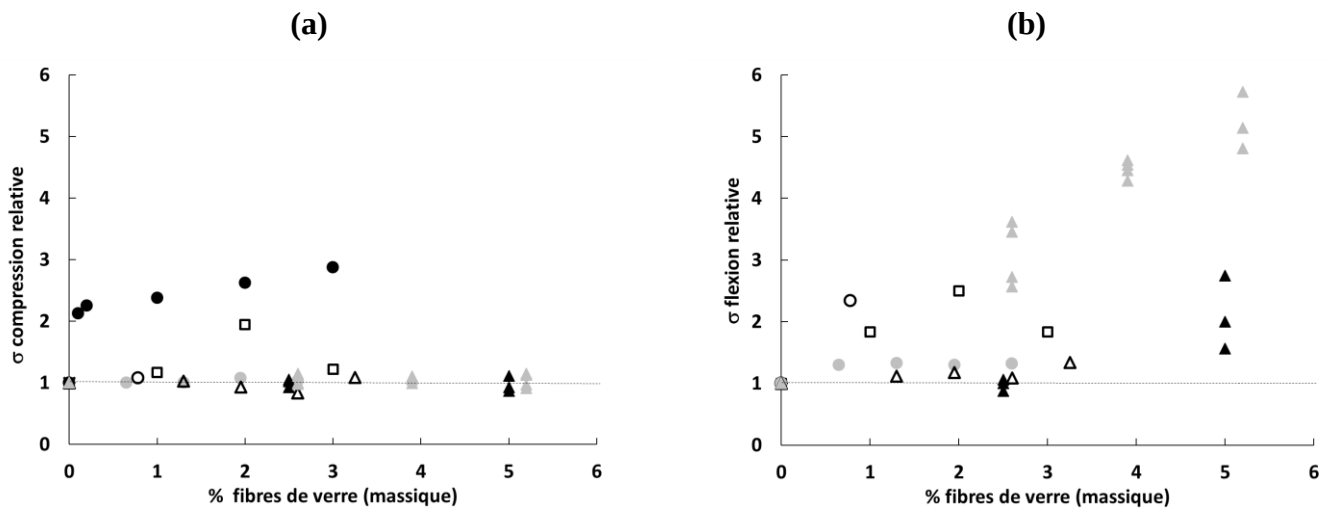


Figure 10 : valeurs de contrainte relative (a) en compression et (b) en flexion en fonction du pourcentage massique (A) de wollastonite dans un matériau de type béton (● [113], ▲ [45], ■ [114]), alcalinement activé (○ [115] △ [76]) et géopolymère (● [44], ▲ [116]) et (B) de fibres de verre dans un matériau de type béton (● [117], ▲ [118]), alcalinement activé (○ [119], △ [120], □ [46]) et géopolymère (● [121], ▲ [108]).

Les bétons, les matériaux alcali-activés et les géopolymères présentent des variations de contrainte en flexion différentes avec l'ajout de fibres de verre (**Figure 10-Bb**). Pour les

matériaux de type béton et alcali-activés, l'augmentation du taux de fibres induit une augmentation des propriétés mécaniques en flexion. La teneur maximale du pourcentage de fibres de verre varie de 2,5 à 5 % massique et de 0,8 à 3,3 % massique respectivement pour les bétons et les matériaux alcali-activés. Concernant les matériaux géopolymères, le taux de fibres insérés doit être compris entre 2 et 5 % massique pour avoir une augmentation significative. En effet, cela est dû aux défauts induits par les fibres qui ne sont compensés que pour des teneurs élevées de fibres.

Tous ces ajouts induisent des microstructures différentes au sein des matériaux. Celles-ci sont reportées à la **Figure 11**. En présence d'aiguilles de wollastonite, la microstructure est constituée de la phase géopolymère au sein de laquelle sont ancrées les aiguilles de wollastonite (**Figure 11-a**) [44]. La microstructure homogène en présence de fibres de verre révèle une parfaite interaction entre les fibres et la matrice qui peuvent être orientées de façon aléatoire (**Figure 11-b,b'**) [121].

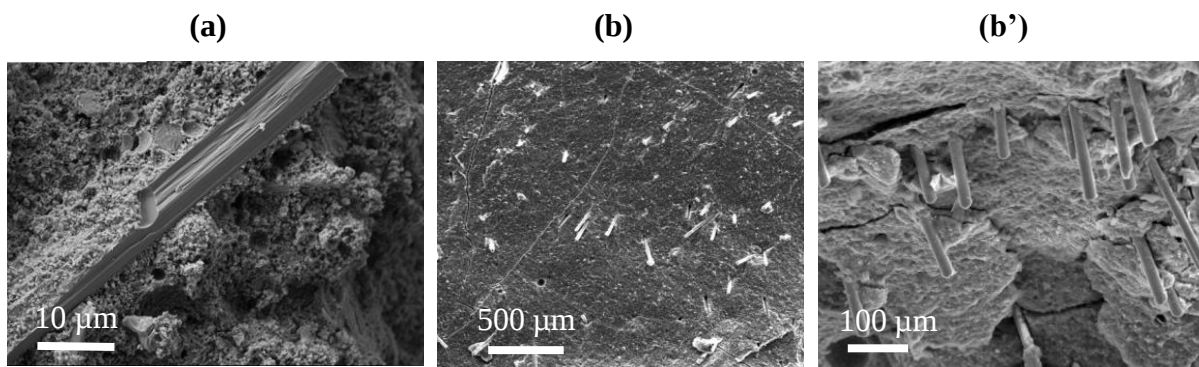


Figure 11 : microstructure de géopolymères contenant (a) de la wollastonite (photo issue de [44]) et (b, b') des fibres de verre (photo issue de [121]).

L'addition de wollastonite à une teneur de 10 à 30 %m ou des fibres de verre à hauteur de 1 à 5 %m favorise la résistance en compression et en flexion.

IV. LES PROCEDES DE MISE EN FORME

Les géopolymères fraîchement préparés sont des liquides de viscosités variables en fonction de la formulation du liant et des additifs ajoutés (charges, fibres...). La mise en forme peut être adaptée à l'objectif visé et à la pièce à construire. Les formulations doivent alors être adaptées à chaque technique de mise en forme. Leur mise en forme peut être réalisée selon des méthodes de coulage, de projection, d'extrusion ou de fabrication additive. Dans cette partie, la

description sera limitée aux techniques utilisées lors de ces travaux à savoir le coulage et un type particulier d'extrusion, la fabrication additive.

1. Coulage par gravité

Type de mises en forme

Le procédé de coulage des géopolymères consiste à verser le mélange réactif à l'état frais dans un moule [73, 122]. Cette technique nécessite un mélange de viscosité relativement faible (typiquement inférieur à 600 Pa.s [123]) afin que le géopolymère puisse combler les cavités des moules complexes.

Dans la littérature, différents moules et techniques de coulage sont utilisées pour obtenir des pièces de formes et de dimensions variées. Des exemples de pièces coulées, de différentes dimensions et formes sont présentées dans la **Figure 12**. Une antenne de bande ultra-large (UWB) a par exemple été réalisée par coulage de géopolymère dans un moule (**Figure 12-a**) [124]. Des éléments de structure telles que des briques ainsi que des poutres renforcées d'armatures métalliques ont également été réalisés par coulage en utilisant des outils (système de malaxage, de moulage et de coulage) de l'industrie des bétons préfabriqués (**Figure 12-b, c**) [125]. Des bétons géopolymères (40 à 60 MPa en compression, entreprise Rocla) ont aussi été utilisés pour réaliser des tuyaux d'égout ($0,38 < \Phi < 1,80$ m) (**Figure 12-d**) [128]. D'autres exemples de réalisation par coulage en géopolymère ont été présentés par Hassan *et al.* [126] tels que des cryptes funéraires, des segments de tunnel ou des traverses de chemin de fer. Des briques ont également été réalisées avec des techniques de moulage sous pression où le mélange réactif est compressé 10 secondes à 60 kN après avoir été coulé [127].

Le procédé de coulage permet de mettre en forme les géopolymères selon des formes variées, de différentes dimensions et pour de nombreuses applications telles que des revêtements de sol (start-up « GAT ») et de nombreux secteurs (bâtiment, transport, militaire).

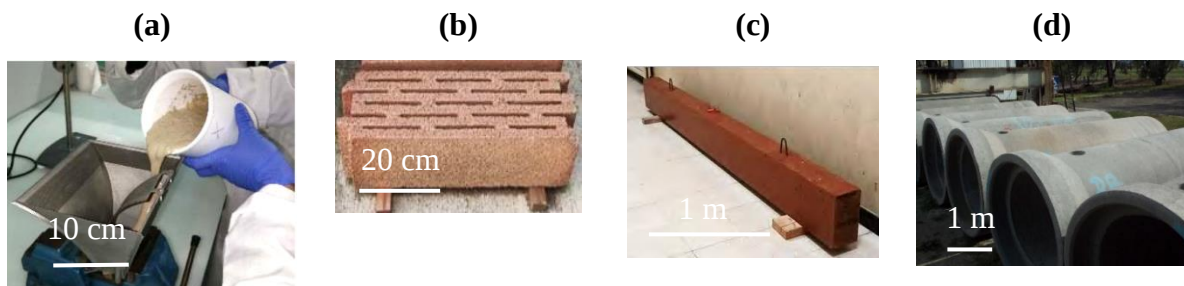


Figure 12 : (a) coulage d'un géopolymère pour l'élaboration d'une antenne de bande ultra-large (UWB) (photo issue de [124]), (b) coulage de brique et (c) de poutre en géopolymère (photos issues de [125]), (d) tuyaux d'égout réalisés en béton géopolymère par l'entreprise Rocla (photo issue de [128]).

Les problèmes rencontrés

Lors de sa mise en œuvre, le mélange coulé peut présenter des bulles d'air induisant des hétérogénéités à l'état consolidé. Leur présence peut être limitée par l'utilisation d'une table vibrante [103]. Abdullah *et al.* [129] ont également amélioré l'homogénéité du mélange en dispersant des fibres d'acier dans un bain ultrasonore. De plus, Dupuy *et al.* [34] ont montré que, le rapport Si/M (avec $M = K$ ou Na), la quantité d'aluminium réactif et l'utilisation d'additifs formateurs de verres diminuent la viscosité du mélange réactif et augmentent ainsi sa coulabilité. Afin de limiter le retrait, des conditions de stockage endogène sont requises [50, 130]. En effet, une humidité relative élevée limite l'échange d'eau avec l'extérieur limitant le retrait et la fissuration du matériau. Les éléments coulés peuvent alors être recouvert de films plastiques ou conservés dans leur moule.

2. Fabrication additive

Définition et principe

La fabrication additive est un procédé de fabrication par ajout de matière couche par couche permettant l'élaboration de pièces complexes. Elle fut développée dans les années 1980, avec un premier brevet déposé en 1984 pour la fabrication d'objets tridimensionnels par stéréolithographie [131]. Avec le développement de l'automatisation, la fabrication additive a vécu un véritable essor dans tous les secteurs industriels (aérospatial, médical, automobile, biens de consommations) et avec l'utilisation de matériaux variés tels que les polymères, les métaux ou les céramiques. Depuis peu, cette technologie s'applique également au domaine de la construction [132, 133, 134, 135].

Le terme fabrication additive regroupe plusieurs techniques d'élaboration telles que la stéréolithographie [136], l'impression sur lit de poudre [137], le frittage laser [138] ou encore le procédé par extrusion (robocasting ou Direct Ink Writing²) [139]. En fonction de la technique de fabrication additive ou du matériau utilisé, une action de post-traitement peut être nécessaire pour obtenir la pièce finale. Dans le cas de l'impression de plastique, ces actions se limitent à supprimer les artefacts, ou le support présent suite à l'impression [141]. Dans le cas des céramiques, une étape de déliantage et de frittage est nécessaire pour obtenir les propriétés mécaniques finales de l'élément réalisé [140].

Parmi ces techniques, le robocasting, usuellement utilisé avec les polymères ou les céramiques, consiste à extruder une dispersion de particules ou un gel dans les trois dimensions de l'espace [139]. Le filament continu est extrudé couche par couche jusqu'à impression

² Noms anglais usuellement utilisé en français pour décrire cette technique

complète de la pièce. C'est une technique peu coûteuse dont la précision et la vitesse d'extrusion sont restreintes, respectivement, par la taille du cordon extrudé et par le débit d'extrusion. Le principe de réalisation consiste à élaborer un modèle numérique par conception assistée par ordinateur (CAO). La conception est alors exportée en format « .stl » pour pouvoir être utilisée dans un logiciel dit « trancheur ». Celui-ci découpe le modèle en tranche et définit le trajet d'impression (gcode). Le trajet d'impression est alors utilisé par une machine qui élabore un objet 3D en extrudant couche par couche le matériau [141].

Paramètres à contrôler

Lors de ce procédé, les propriétés du mélange (rhéologie, temps de prise) doivent être maîtrisées pour permettre [142, 143, 144] :

- une *pompabilité* c'est-à-dire la capacité du mélange à être pompé ou poussé dans la filière afin d'être extrudé. La viscosité du matériau doit alors être le plus bas possible et être adaptés au système de pompage ;
- une *extrudabilité* c'est-à-dire la capacité du mélange à passer à travers la buse, sans couler par gravité ou obstruer le passage durant l'extrusion ;
- une *capacité de mise en forme* afin que le mélange garde sa forme après extrusion et supporte mécaniquement les couches supérieures. La viscosité et le seuil d'écoulement du matériau doivent alors être le plus haut possible et le temps de prise adapté au temps d'extrusion.

Il n'existe pas de normes adaptées aux échantillons réalisés par fabrication additive et chaque auteur utilise ses propres paramètres (dimensions de buse, vitesse d'impression, hauteur de couche) adaptés à l'objet à réaliser [135]. Dans le cas des géopolymères, c'est Franchin *et al.* [48] qui furent les premiers à réaliser des essais avec des tailles de buse allant de 100 à 1500 µm. De telles tailles de buse ne permettent que l'élaboration de pièces de taille du centimètre.

Les différents travaux de la littérature

Faisabilité

Comme pour la technique de coulage, la rhéologie des mélanges géopolymères doit être adaptée. Le but est d'obtenir une pompabilité, une extrudabilité et une capacité de mise en forme adéquate au procédé de robocasting. Pour cela, Franchin *et al.* [48] ont utilisé des additifs organiques (PEG, PAA) afin d'augmenter la coulabilité du géopolymère et sa capacité de mise en forme après extrusion. Des auteurs [145] ont également montré qu'il était possible d'ajouter de la biomasse (micro-algues provenant des eaux usées des usines de traitement) ou de la bentonite pour améliorer la pompabilité du mélange mais des problèmes de mises en forme persistaient dus aux hétérogénéités des mélanges.

Paramètres d'impression

Au cours d'une impression, différents paramètres procédés influencent la qualité de la pièce finale et sont schématisés dans la **Figure 13-a**. Un paramètre important est l'intervalle de temps entre deux couches qui est dépendant du trajet d'impression et de la vitesse de déplacement de la buse. Afin de garder des dimensions de cordon extrudé constantes, la vitesse de la buse est dépendante du débit d'extrusion. La forme de la buse et sa distance par rapport à la surface de la dernière couche déposée peuvent également être modifiées.

Des travaux ont montré que si l'intervalle de temps entre deux couches ou la hauteur de buse augmentent, l'adhésion des couches diminue [142]. De plus, lorsque qu'une couche est pressée sur la précédente (faible hauteur de buse), la porosité entre les couches diminue [146]. L'influence de la forme de la buse est montrée avec les photos des travaux de Lao *et al.* [147] et Paul *et al.* [41] (**Figure 13-b,c,d**) indiquant qu'une buse circulaire pouvait induire la présence de vide entre les cordons extrudés liée à une faible compaction des cordons. Une buse rectangulaire permet d'augmenter la compaction mais rend plus difficile l'élaboration de formes complexes comportant des angles de rotation. Un degré de liberté supplémentaire devient nécessaire afin d'éviter la torsion du matériau lors de l'impression d'un angle comme dans la **Figure 13- d**. Lors de l'impression d'un banc en béton, les travaux de Le *et al* [148] ont montré que les éléments imprimés présentent une porosité plus élevée que des éléments coulés. Ceci peut être modulé par le trajet d'impression permettant de réduire le taux de porosité.

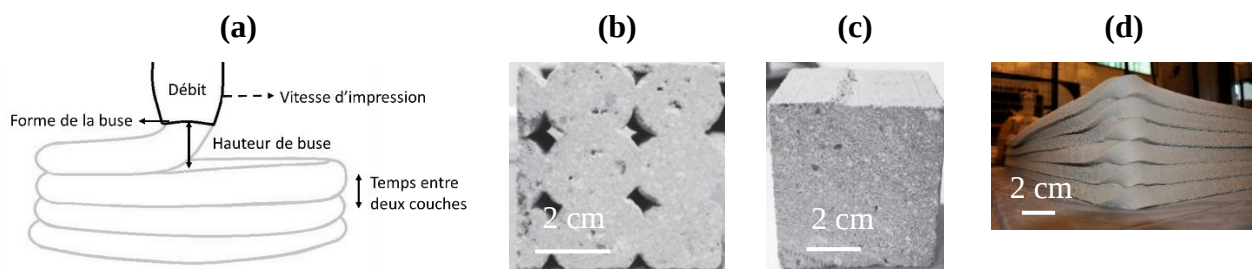


Figure 13 : (a) schéma représentant les différents paramètres en robocasting et photos d'une coupe d'impression réalisée avec une (b) buse circulaire et (c) rectangulaire (photos issue de [147]) et (d) photo d'un angle imprimé en béton avec une buse rectangulaire (photo issue de [146]).

Interactions entre les couches

Dans la littérature, l'adhésion entre les couches a été analysée avec des bétons [148, 149] ou des matériaux alcali-activés [142, 150, 151] en mesurant la force de liaison entre deux couches via des essais de traction. Une photo du type de dispositif utilisé dans ces études est

présentée en **Figure 14-a**. La force de liaison diminue avec l'augmentation de la hauteur de la buse, due à la formation de vides à l'interface entre les deux couches de matériaux. La force de liaison (**Figure 14-b**) diminue également de 1,4 à 0,4 MPa lorsque le temps entre deux couches augmente de 1 à 20 minutes. Cette diminution est due à l'évolution (la prise) du mélange au cours du temps limitant l'adhésion avec une nouvelle couche. Les mêmes observations sont faites par Le *et al* [148] et Sanjayan *et al.* [152] pour des bétons (effet de « joint-froid » entre les couches).

De plus, l'ajout de fibres de polypropylène, polyvinyl(alcool) et de polyéthylène benzobisoxazole [151] induit une diminution de la résistance en traction entre deux couches par rapport à un échantillon non fibré. Ce phénomène est lié à l'augmentation de la rigidité du mélange avec l'ajout de fibres. Ceci a pour effet de diminuer la capacité du mélange à se déformer et d'augmenter la porosité à l'interface entre deux couches.

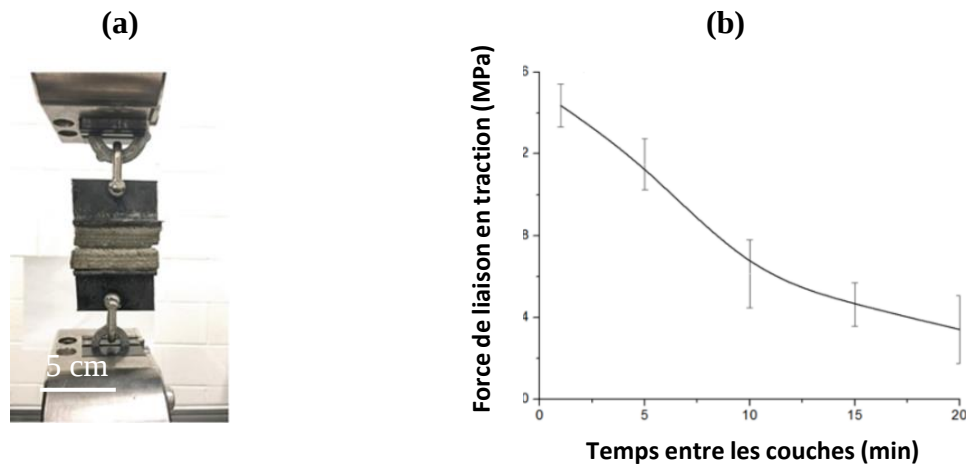


Figure 14 : (a) photo d'un montage permettant de tester en traction l'adhésion des couches (photo issue de [151]) et (b) résistance à la traction de couches réalisées à intervalles de temps différents (figure issue de [142]).

Les propriétés d'usage et microstructure

Compte tenu de l'importance des différents paramètres, il est important de comprendre l'impact du procédé sur les propriétés d'usage et la microstructure du matériau extrudé, notamment lors de la présence de fibres.

Nematollahi *et al.* [150] ont étudié l'influence de la direction de sollicitation en fonction du taux de fibres de propylène (**Figure 15**). Deux phénomènes sont observés : (i) la quantité de fibre et (ii) l'orientation des fibres par rapport à la sollicitation.

(i) Quelle que soit la sollicitation, une quantité de fibres supérieures à 0,5 %v induit une diminution de la résistance en compression due à l'augmentation de la porosité du matériau (**Figure 15-Ba**).

(ii) La résistance en compression est améliorée avec l'alignement des fibres perpendiculairement à la sollicitation. Au contraire, une légère diminution de la résistance en compression est observée dans l'axe des fibres.

A noter que quelle que soient la quantité de fibres et la direction de sollicitation, la résistance en flexion reste constante (**Figure 15-Bb**). Ceci peut s'expliquer par une augmentation de la porosité avec l'ajout de fibres compensant le gain de résistance en flexion apporté par les fibres. Les mêmes conclusions ont été mentionnées par Panda *et al.* [153] dès l'ajout de 1 % volumique de fibres de verre.

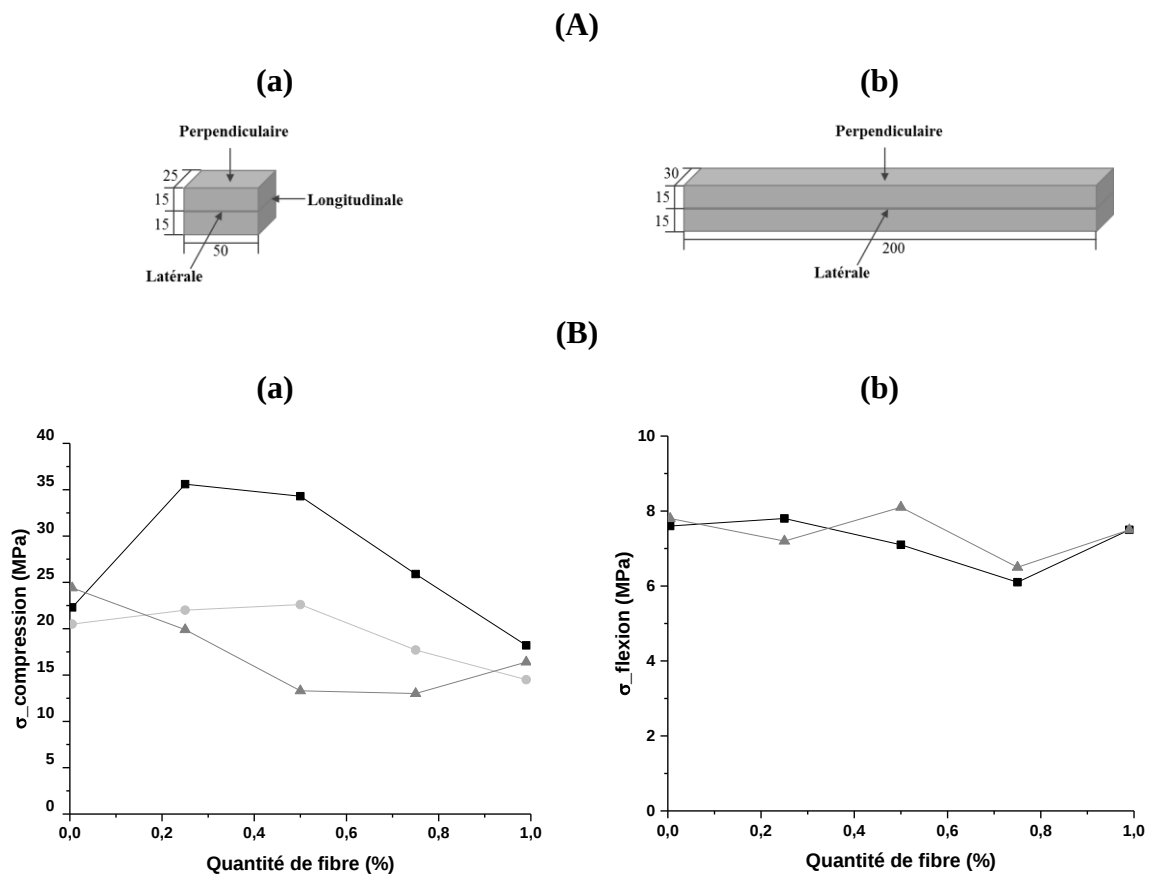


Figure 15 : (A) schéma des dimensions des éprouvettes (en mm) et des directions de sollicitation et (B) données de résistance aux essais (a) de compression et (b) de flexion en fonction du pourcentage volumique de fibres de polypropylène et des directions (■) perpendiculaire, (▲) latérale et (●) longitudinale (données issues de [150]).

Wolf *et al.* [149] ont observé la microstructure de deux couches de bétons imprimées avec un intervalle de 4 h et recouvert, ou non recouvert, d'un film plastique (**Figure 14-a,a'**). L'échantillon non recouvert présente plus de porosité liée à la déshydratation du matériau. Des résistances en flexion 50 % plus faibles ont alors été observées pour l'échantillon non recouvert. Une anisotropie du matériau a également été observée avec la présence de fibres lors de

l'extrusion. Les travaux de Hambach *et al.* sur la microstructure [154] (**Figure 16-b,b'**) ont montré que l'orientation des fibres due à l'extrusion induisait une anisotropie du béton fibré avec des valeurs allant de 14 à 29 MPa en fonction du trajet d'impression, avec 1 % de fibres de carbone. Bos *et al.* [155] ont également démontré qu'il existait une orientation des fibres d'acier dans du béton durant l'extrusion avec une augmentation de la résistance en flexion de 6 % entre les éprouvettes coulées (fibres orientées aléatoirement) et extrudées (fibres orientées dans la direction de l'impression) (**Figure 16-c**).

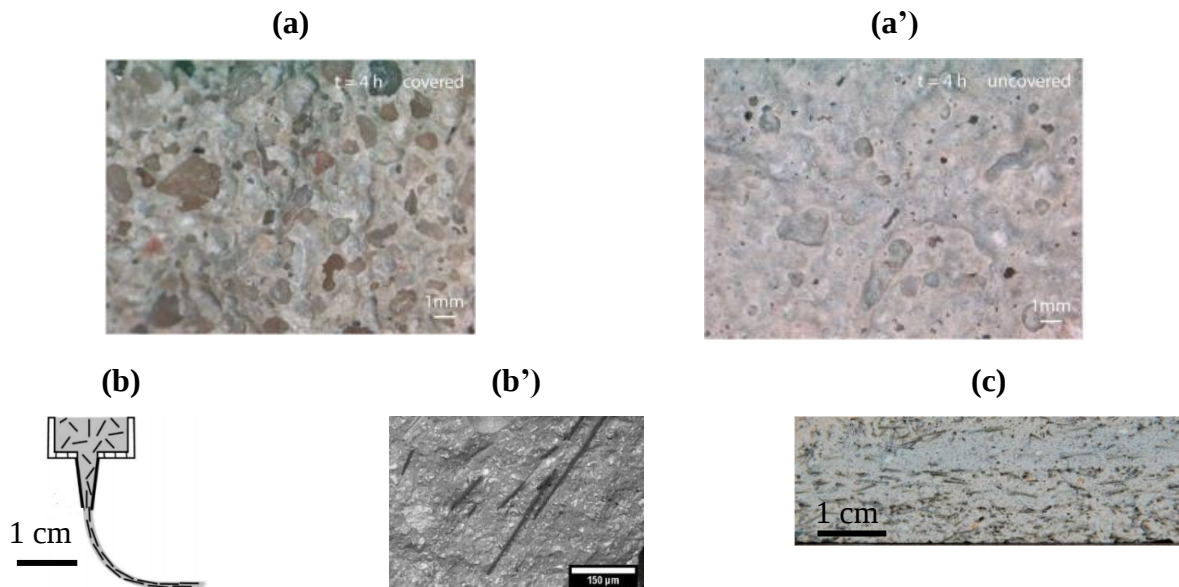


Figure 16 : microstructures de bétons imprimés avec un intervalle de 4h (a) recouvert ou (a') non recouvert [149], (b) schéma de l'orientation des fibres de verre dans un ciment durant l'extrusion, (b') microscopie au MEB des fibres après extrusion [154] et (c) orientation des fibres d'acier dans un béton réalisé en robocasting [155].

L'interaction des couches, des propriétés d'usage et de la microstructure d'éléments mis en forme par extrusion ne semble pas avoir fait l'objet d'études spécifiques récentes avec des matériaux géopolymères.

3. Changement d'échelle

La réalisation de pièces à plus grande échelle (à l'échelle du mètre) modifie les procédés d'élaboration. Des techniques de préparation et de mise en forme des matériaux, plus proches de l'industrie que du laboratoire, doivent alors être utilisées [156]. Dans la littérature, des pièces de grandes dimensions ont été obtenues dans le secteur du bâtiment par des méthodes traditionnelles telles que le coulage, comme montré précédemment dans la **Figure 12**. Depuis une vingtaine d'années, des éléments de grandes dimensions ont également été réalisés par des techniques d'extrusion avec des ciments et des bétons [132, 133, 144].

Dans le cas de la fabrication additive, les trajets d'impression étant plus grands, les paramètres d'impression à savoir, la vitesse d'impression, la taille de buse et le débit d'extrusion doivent être augmentés [143]. L'entreprise XtreeE et le laboratoire Navier ont par exemple développé un procédé pour mettre en forme des bétons à l'aide d'un robot 6 axes sans l'utilisation d'un support temporaire [157] (**Figure 17-a**). Le béton est alors pompé puis extrudé dans une tête d'extrusion dirigée dans les trois dimensions de l'espace par un robot 6 axes. Un agent accélérateur est injecté dans la tête d'extrusion pour accélérer la prise du béton et assurer une consolidation rapide après extrusion. Un mur de plusieurs mètres a ainsi pu être imprimé (**Figure 17-a'**). Des exemples d'élaboration de pièces à grande échelle de matériaux alcalinement activés et de géopolymères sont présentés dans la **Figure 17 (b, c et d)**. Dans le cas de matériaux alcalinement activés, des cylindres creux de 20 cm de diamètre ont été réalisés [158]. Un transfert d'échelle a également été réalisé par Hojaty *et al.* [159], avec un robot 6 axes, afin de réaliser des poutres dans le but de construire des habitations sur Mars. Agnoli *et al.* ont, quant à eux, imprimé une pièce de 45 cm de hauteur avec un matériau géopolymère (basé sur du métakaolin et une solution alcaline de sodium) modifié avec des micro-algues et de la bentonite [145].

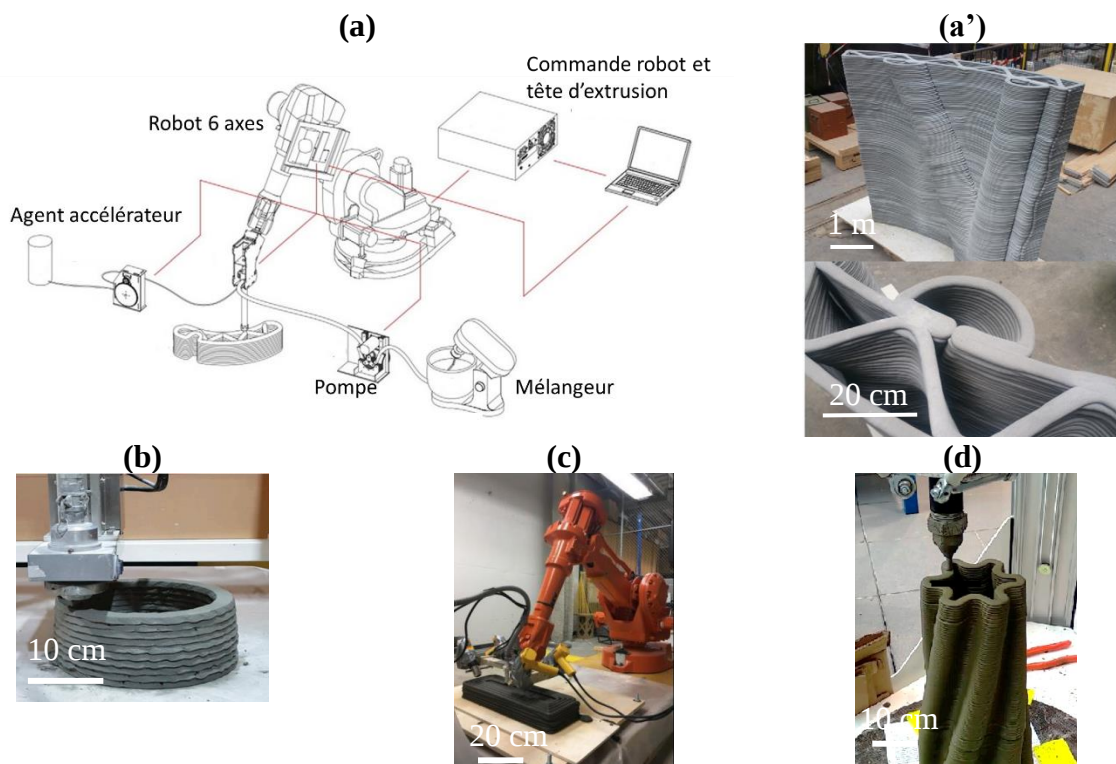


Figure 17 : (a) schéma d'une installation d'impression 3D à grande échelle et photos (a') d'un mur en béton avec cette installation (issues de [157]), (b et c) d'un matériau alcali-activé (issues de [158] et [159]) et (d) d'un géopolymère modifié par 5 % massique d'algue *Spirulina* et 10 % massique de bentonite (issue de [145]).

La fabrication additive par extrusion de géopolymère à grande échelle, sans additif organique, et avec l'utilisation de fibres, n'a pas encore été réalisée.

4. Comparaison entre le coulage et la fabrication additive

Afin de compiler les caractéristiques des procédés de fabrication, décrites précédemment, cinq niveaux d'importance ont ici été données qualitativement pour les paramètres de coulage et d'extrusion (**Figure 18**). Un niveau élevé indique une forte correspondance du paramètre avec la technique d'élaboration.

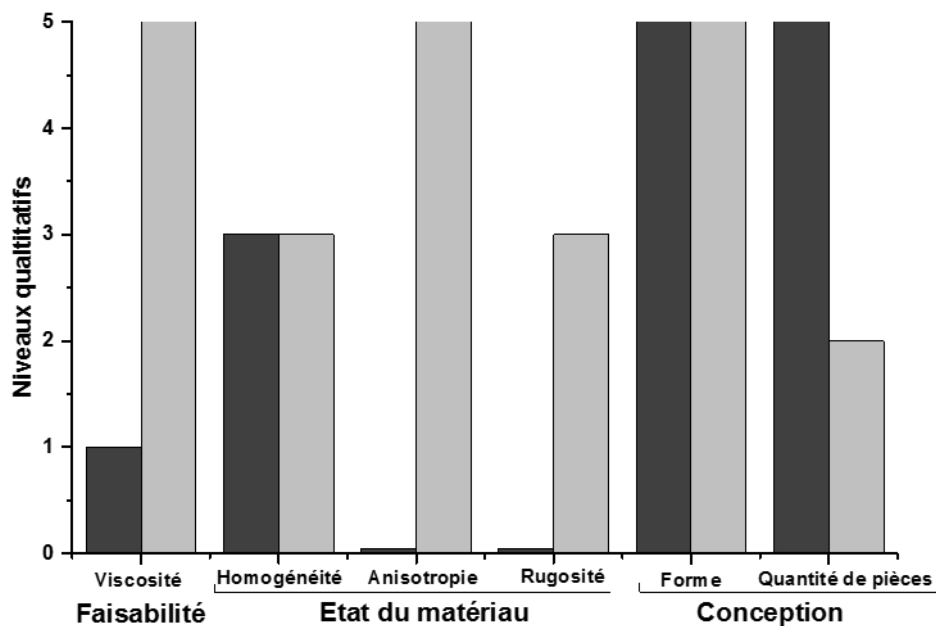


Figure 18 : niveaux qualitatives des propriétés du matériau mis en œuvre par ■ coulage et ■ extrusion.

La viscosité conditionne la faisabilité. La mise en forme peut se faire par coulage jusqu'à une valeur de 600 Pa.s [123]. Un mélange de forte viscosité peut être utilisé en fabrication additive si la pompabilité du mélange est adaptée au système de pompage.

L'état du matériau consolidé est caractérisé par son homogénéité, son anisotropie et sa rugosité. Par coulage ou fabrication additive, le matériau consolidé est en partie hétérogène puisqu'il présente des bulles d'air ou des vides liés aux deux procédés d'élaboration [148]. Dans le cas d'une structure devant supporter des efforts anisotropes, la technique d'extrusion peut être sélectionnée. En effet, le matériau peut posséder des résistances supérieures dans certaines directions de sollicitation. De plus, la technique de coulage présente un état de surface contrôlé avec une rugosité dépendante du moule utilisé, alors qu'avec une technique d'extrusion, la rugosité dépend de la hauteur de couche.

La conception d'une pièce par coulage ou fabrication additive permet une mise en forme variée et de différentes dimensions. Cependant, contrairement à la technique d'extrusion, la technique de coulage nécessite l'investissement d'un nouveau moule à chaque nouveau design. La technique de coulage est alors dépendante du prix du moule. Pour le rentabiliser, la technique est plus lucrative dans le cas de grandes séries de production. La technique de fabrication additive nécessite, quant à elle, un investissement pour l'achat des machines. Le prix de chaque pièce n'est ensuite dépendant que du prix du matériau utilisé. Cette technique est donc préférable aux petites séries de productions de formes complexes (jusqu'à 10 000 pièces d'après Lim *et al.* [160]).

V. OBJECTIF DE LA THESE ET VERROUS A LEVER

L'objectif de cette thèse est de réaliser une forme de cylindre creux en composite géopolymère uniquement minéral. Le matériau doit présenter une inertie chimique de 25 à 90 °C (température des déchets nucléaires de haute activité), résister à des contraintes mécaniques anisotropes avec une résistance en compression supérieure à 20 MPa pendant cent ans (temps de réversibilité). Afin de répondre à ces exigences, ces travaux de recherches se sont structurés autour de trois axes :

(i) étudier la formulation de composites géopolymères strictement minéraux (aucun adjuvant organique n'est autorisé). Des renforts pulvérulents tels que la wollastonite et des fibres courtes de verre seront utilisés pour améliorer la résistance mécanique (en flexion).

(ii) adapter les formulations pour réaliser des mises en forme par coulage ou extrusion. Les propriétés physiques seront détaillées dans chaque cas pour comprendre les conséquences des paramètres de formulation.

(iii) développer un procédé de mise en œuvre permettant la mise en forme d'un élément de structure le plus proche possible de l'échelle 1 ($\varnothing$ 70 cm).

VI. REFERENCES

- [1] J. Davidovits, "Geopolymers and geopolymeric materials", *J. Therm. Anal.*, vol. 35, pp. 429-441, 1989.
- [2] A. O. Purdon, "The action of alkalis on blast furnace slag", *Journal of the Society of Chemical Industry*, vol. 59, pp. 191-202, 1940.
- [3] V.D. Glukhovskiy, G.S. Rostovskaja, G.V. Rumyna, "Soil silicates", Gosstroyizdat, Kiev, 1959.
- [4] J. Davidovits, *Geopolymer Chemistry and Applications*, 2nd ed. Saint-Quentin, France : Institut Geopolymer, 2008.
- [5] C. Dupuy, A. Gharzouni, N. Texier-Mandoki, X. Bourbon, S. Rossignol, "Thermal resistance of argillite-based alkali-activated materials. Part 1: Effect of calcination processes and alkali cation", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 217, pp. 323-333, 2018.
- [6] T.M. Tognonvi, S. Petlitckaia, A. Gharzouni, M. Fricheteau, N. Texier-Mandoki, X. Bourbon, S. Rossignol, "High-temperature, resistant, argillite based alkali-activated materials with improved post-thermal treatment mechanical strength", *Clay and Clay Mineral*, 2020.
- [7] J.L. Provis, "Geopolymers. Structure, Processing", *Properties and Industrial Applications*, Woodhead Publishing Limited, 2009.
- [8] P. Duxson, A. Fernandez-Jimenez, J.L. Provis, G.C. Lukey, A. Palomo, J.S.J. Van Deventer, "Geopolymer technology : the current state of the art", *Journal of Material Science*, vol. 42, pp. 2917-2933, 2007.
- [9] A. Gharzouni, L. Vidal, N. Essaidi, E. Joussein, S. Rossignol, "Recycling of geopolymer waste: Influence on geopolymer formation and mechanical properties", *Materials and Design*, vol. 94, pp. 221-229, 2016.
- [10] G. Habert, J.B. d'Espinose de Lacaillerie, N. Roussel, "An environmental evaluation of geopolymer based concrete production : reviewing current research trends", *Journal of Cleaner Production*, vol. 19, pp. 1229-1238, 2011.
- [11] J. Davidovits, (2013), *Geopolymer Cement a review*, published in Geopolymer Science and Technics, Technical Paper #21, Geopolymer Institute Library, www.geopolymer.org.
- [12] J. Davidovits, "Chimie des géopolymères. Introduction", *Techniques de l'ingénieur*, Réf N3300, 2014.
- [13] R.K. Iler, "The chemistry of silica", Wiley, New York, USA, 1979.
- [14] A. Paul, *Chemistry of glasses*, Chapman and Hall, New York, USA, 1982.
- [15] A. Autef, "Formulation géopolymère : influence des rapports molaires Si/K et Si/Al sur les réactions de polycondensation au sein des gels aluminosilicatés", Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2013.
- [16] L. Vidal, E. Joussein, M. Colas, J. Cornette, J. Sanz, I. Sobrados, J-L. Gelet, J. Absi., S. Rossignol, "Controlling the reactivity of silicate solution: A FTIR, Raman and NMR study", *Colloids and Surface A*, vol. 503, pp. 101-109, 2016.
- [17] I. Bibi, J. Icenhower, N.K. Niazi, T. Naz, M. Shahhid, S. Bashir, "Clay minerals: structure, chemistry, and significance in contaminated environments and geological CO₂ sequestration", *Environmental materials and waste*, pp. 543-567, 2016.
- [18] G. Habert, C. Ouellet-Plamondon, "Recent update on the environmental impact of geopolymers", *RILEM Technical Letters*, vol. 1, pp. 17-23, 2016.
- [19] C. Dupuy, I. Sobrados, N. Tessier-Doyen, A. Gharzouni, N. Texier-Mandoki, X. Bourbon, S. Rossignol, "Formulation of an alkali-activated grout based on Callovo-Oxfordian argillite for an application in geological radioactive waste disposal", *Construction and Building Materials*, vol. 232, 117170, 2020.
- [20] J. Sanz, A. Madini, J.M. Serratos, J.S. Moya, S. Aza, "Aluminum-27 and silicon-29 magic-angle spinning nuclear magnetic resonance study of kaolinite-mullite transformation", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 71, pp. 418-421, 1988.
- [21] J. Rocha, J. Klinowski, "Solid-State NMR studies of the structure and reactivity of metakaolinite", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 29, pp. 553-554, 1990.
- [22] A. Gharzouni, "Contrôle de l'attaque des sources aluminosilicates par la compréhension des solutions alcalines", Thèse de doctorat, Université de Limoges, France, 2016.
- [23] X. Yao, Z. Zhang, H. Zhu, Y. Chen, "Geopolymerization process of alkali-metakaolinite characterized by isothermal calorimetry", *Thermochimica*, vol. 493, pp. 49-54, 2009.
- [24] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados, J. Sanz, "The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes". *Micropor. Mesopor. Mater.*, vol. 91, pp. 111-119, 2006.
- [25] H. Xu, J.S.J Deventer, "The geopolymerization of alumino-silicate minerals", *International Journal of Mineral Processing*, vol. 59, pp. 247-266, 2000.
- [26] L. Weng, K. Sagoe-Crentsil, "Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part I - Low Si/Al ratio systems". *J. Mater. Sci.*, vol. 42, pp. 2997-3006, 2007.

- [27] E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, J.-M. Clacens, S. Rossignol, "Role of alkaline cations and water content on geomaterial foams: Monitoring during formation", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 357, pp. 1270-1278, 2011.
- [28] E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, C. Peyratout, A. Smith, S. Rossignol, "In situ inorganic foams prepared from various clays at low temperature", *Applied Clay Science*, vol. 51, pp. 15-22, 2011.
- [29] A. Autef, E. Joussein, G. Gasgnier, S. Pronier, I. Sobrados, J. Sanz, S. Rossignol, "Role of metakaolin dehydroxylation in geopolymer synthesis", *powder technology*, vol. 250, pp. 33-39, 2013.
- [30] A. Gharzouni, E. Joussein, B. Samet, S. Baklouti, S. Rossignol, "Effect of the reactivity of alkaline solution and metakaolin on geopolymer formation", *Journal of Non-crystalline Solids*, vol. 410, pp. 127-134, 2015.
- [31] M. Arnoult, M. Perronnet, A. Autef, S. Rossignol, "How to control the geopolymer setting time with the alkaline silicate solution", *Journal of non-Crystalline Solids*, vol. 495, pp. 59-66, 2018.
- [32] N. Li, Z. Zhang, C. Shi, J. Zhang, "Some progresses in the challenges for geopolymer", *Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 431, pp. 22003-22013, 2018.
- [33] N.K. Lee, H.K. Lee, "Setting and mechanical properties of alkali-activated fly ash/ slag concrete manufactured at room temperature", *Constr. Build. Mater.*, vol. 47, pp. 1201-1209, 2013.
- [34] C. Dupuy, J. Havette, A. Gharzouni, N. Texier-Mandoki, X. Bourbon, S. Rossignol, "Metakaolin-based geopolymer: formation of new phases influencing the setting with the use of additives", *Construction and Building Materials*, vol. 200, pp. 272-281, 2019.
- [35] M. Arnoult, M. Perronnet, A. Autef, S. Rossignol, "Geopolymer synthesized using reactive or unreactive aluminosilicate. Understanding of reactive mixture", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 237, pp. 121837, 2019.
- [36] C. Kuenzel, L. Li, L. Vandeperre, A.R. Boccaccini, C.R. Cheeseman, "Influence of sand on the mechanical properties of metakaolin geopolymers", *Construction and Building Materials*, vol. 66, pp. 442-446, 2014.
- [37] M. Romagnoli, P. Sassatelli, M. Lassinanti, Gualtieri, G. Tari, "Rheological characterization of fly-ash-based suspensions", *Construction and Building Materials*, vol. 65, pp. 526-534, 2014.
- [38] M. Romagnoli, C. Leonelli, E. Kamseu M.L. Gualtieri, "Rheology of geopolymer by DOE approach", *Construction and Building Materials*, vol. 36, pp. 251-258, 2012.
- [39] M. Krieger, T.J. Dougherty, "A Mechanism for Non-Newtonian Flow in Suspensions of Rigid Spheres", *Trans Soc Rheol*, vol. 3, pp. 137-52, 1959.
- [40] S.H. Bong, B. Nematollahi, A. Nazari, M. Xia, J.G. Sanjayan, "Fresh and Hardened Properties of 3D Printable Geopolymer Cured in Ambient Temperature", *1st RILEM Bookseries*, vol. 19, pp. 3-11, 2019.
- [41] S. C. Paul, Y.W.D. Tay, B. Panda, M.J. Tan, "Fresh and hardened properties of 3D printable cementitious materials for building and construction", *Civil and Mechanical Engineering*, vol. 18, pp. 311-319, 2018.
- [42] B. Panda, "Additive manufacturing of geopolymer for sustainable built environment », *Journal of Cleaner Production*", vol. 167, pp. 281-288, 2017.
- [43] F. Vitorino, R.D. Toledo Filho, "Rheological characterization and mechanical behavior of polymer powder modified-cement pastes and wollastonite fibers reinforced cement pastes", *Proceedings of the ASME 2012, Rio de Janeiro, Brazil*, 2012.
- [44] L. Vickers, W.D.A. Rickard, A. van Riessen, "Strategies to control the high temperature shrinkage of fly ash based geopolymer" *Thermochimica Acta*, vol. 580, pp. 20-27, 2014.
- [45] A. M Soliman, M.L., Nehdi, "Effect of Natural Wollastonite Microfibers on Early-Age Behavior of UHPC", *Journal of Materials in Civil Engineering*, vol. 24, pp. 816-824, 2012.
- [46] T. Alomayri, "Effect of glass microfibre addition on the mechanical performances of fly ash-based geopolymer composites", *Journal of Asian Ceramic Societies*, vol. 5, pp. 334-340, 2017.
- [47] A. Favier, G. Habert, J.B. d'Espinose de Lacaillerie, N. Roussel, "Mechanical properties and compositional heterogeneities of fresh geopolymer pastes", *Cement and Concrete Research*, vol. 48, pp. 9-16, 2013.
- [48] G. Franchin, P. Scanferla, L. Zeffiro, H. Elsayed, A. Baliello, G. Giacomello, M. Pasetto, P. Colombo, "Direct ink writing of geopolymeric inks", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 37, pp. 2481-2489, 2017.
- [49] G. Habert, J.B. d'Espinose de Lacaillerie, N. Roussel, "Rheology of geopolymer: comparative study between portland cement and metakaolin based geopolymer", *Conference: 1st RILEM International conference on Rheology and Processing of Construction*, 2013.
- [50] S. Riahi, A. Nemati, A.R. Khodabandeh, S. Bagshahi, "The effect of mixing molar ratios and the sand particles on microstructure and mechanical properties of metakaolin-based geopolymer", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 240, pp. 122223, 2020.
- [51] J.M. Reynouard, G. Pijaudier-Cabot, "Comportement mécanique du béton", *Mécanique Ingénierie Matériaux*, Hermes science publication, 2005.
- [52] G. W. Scherer "Drying, shrinkage, and cracking of cementitious materials", *Transport in Porous Media*, vol. 110, pp. 311-331, 2015.
- [53] T. Yang, H. Zhu, Z. Zhang, "Influence of fly ash on the pore structure and shrinkage characteristics of metakaolin-based geopolymer pastes and mortars", *Construction and Building Materials*, vol. 153, pp. 284-293, 2017.

- [54] H. Hyodo, M. Tanimura, R. Sato, K. Kawai, "Evaluation of effect of aggregate properties on drying shrinkage of concrete" The Third International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies, Kyoto, Japan, 2013.
- [55] K. Sagoe-Crentsil, T. Brown, A. Taylor, "Drying shrinkage and creep performance of geopolymer concrete", *Journal of Sustainable Cement-based Materials*, vol. 3, pp. 35-42, 2013.
- [56] Y. Ma, G. Ye, "The shrinkage of alkali activated fly ash", *Cement and concrete research*, vol. 68, pp. 75-82, 2015.
- [57] A.A. Melo Neto, M.A. Cincotto, W. Repette, "Drying and autogeneous shrinkage of pastes and mortars with activated slag cement", *Cement and concrete research*, vol. 38, pp. 565-574, 2008.
- [58] X. Yao, T. Yang, Z. Zhang, "Compressive strength development and shrinkage of alkali-activated fly ash-slag blend associated with efflorescence", *Mater. Struct.*, vol. 49, pp. 1-12, 2015.
- [59] P.S. Deb, P. Nath, P.K. Sarker, "Drying shrinkage of slag blended fly ash Geopolymer concrete cured at room temperature", *Procedia Engineering*, vol. 125, pp. 594-600, 2015.
- [60] L. Yang, Z.J. Jia, Y.M. Zhang, J.G. Dai, "Effects of nano-TiO₂ on strength, shrinkage and microstructure of alkali activated slag pastes", *Cem. Concr. Compos.*, vol. 57, pp. 1-7, 2015.
- [61] R. Si, Q. Dai, S. Guo, J. Wang, "Mechanical property, nanopore structure and drying shrinkage of metakaolin-based geopolymer with waste glass powder", *Journal of Cleaner Production*, vol. 242, article 118502, 2020.
- [62] P. Duxson, G.C. Lukey, J.S.J van Deventer, "Physical evolution of Na-geopolymer derived from metakaolin up to 1000 °C", *Journal of Materials Science*, vol. 42, pp. 3044-3054, 2007.
- [63] E. Prud'homme, E. Joussein, C. Peyratout, A. Smith, S. Rossignol, "Consolidated geo-materials from sand or industrial waste", *Ceram. Eng. Sci.*, vol. 30, pp. 314-324, 2010.
- [64] R.A. Sé Ribeiro, M.G. Sá Ribeiro, W.M. Kriven, "A review of particle and fiber reinforced metakaolin based geopolymer composites", *J. Ceram. Sci. Technol.*, vol. 8, pp. 302-322, 2017.
- [65] A. Gharzouni, I. Sobrados, E. Joussein, S. Baklouti, S. Rossignol, "Control of polycondensation reaction generated from different metakaolins and alkaline solutions", *J. Ceram. Sci. Technol.*, vol. 8, pp. 365-376, 2017.
- [66] L. Vidal, A. Gharzouni, S. Rossignol, "Alkaline silicate solutions: an overview of their structure, reactivity and applications", *2nd edition of the Handbook of Sol-Gel Science and Technology*, pp. 181-204, 2016.
- [67] M. Stevenson, K. Sagoe-Crentsil, "Relationships between composition, structure and strength of inorganic polymers", *Journal of materials science*, vol. 40, pp. 2023-2036, 2005.
- [68] N.A. Jaya, Y.M. Liew, C.Y. Heah, M.M.A.B. Abdullah, "Effect of solid to liquid ratios on metakaolin geopolymers", *AIP Conference Proceedings 2045*, 020099, 2018.
- [69] Y.M. Liew, H. Kamarudin, A.M. Mustafa Al Bakri, M. Bhussain, M. Luqman, I. Khairul Nizar, C.M. Ruzaidi, C.Y. Heah, "Optimization of solids-to-liquid and alkali activator ratios of calcined kaolin geopolymeric powder", *Constr. Build. Mater.*, vol. 37, pp. 440-451, 2012.
- [70] H. Cheng, K. Lin, R. Cui, C. Hwang, T. Cheng, Y. Chang, "Effect of solid to liquid ratios on the properties of waste catalyst-metakaolin based geopolymer", *Construction and Building Materials*, vol. 88, pp. 74-83, 2015.
- [71] M. Lizcano, A. Gonzalez, S. Basu, K. Lozano, M. Radovic, "Effects of water content and chemical composition on structural properties of alkaline activated metakaolin-based geopolymers", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 95, pp. 2169-2177, 2012.
- [72] J.J. Barrau, "Structures en matériaux composites", *Techniques de l'ingénieur*, ref. B5080, 1990.
- [73] J. Davidovits, "Geopolymer: inorganic polymeric new materials", *Journal of thermal analysis*, vol. 37, pp. 1633-1656, 1991.
- [74] Q. Wan, F. Rao, S. Song, D.F. Cholíco-Gonzalez, N.L. Ortiz, "Combination formation in the reinforcement of metakaolin geopolymers with quartz sand", vol. 80, pp. 115-122, 2017.
- [75] S. Musil, W.M. Kriven, "In situ mechanical properties of chamotte particulate reinforced potassium geopolymer", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 97, pp. 907-915, 2014.
- [76] D. Nurjaya, S. Astutiningsih, A. Zulfia, "Thermal effect on flexural strength of geopolymer matrix composite with alumina and wollastonite as fillers", *International journal of technology*, vol. 3, pp. 462-470, 2015.
- [77] E. Mohseni, M.J. Kazemi, M. Koushkbaghi, B. Zehtab, B. Behforouz, "Evaluation of mechanical and durability properties of fiber-reinforced lightweight geopolymer composites based on rice husk ash and nano-alumina", *Construction and Building Materials*, vol. 209, pp. 532-540, 2019.
- [78] F. Silva, C. Thaumaturgo, "Fibre reinforcement and fracture response in geopolymeric mortars", *Fatigue fract. Enging. Mater. Struct.*, vol. 26, pp. 167-172, 2003.
- [79] L. Chen, Z. Wang, Y. Wang, J. Feng, "Preparation and properties of alkali simulated geopolymer and its application in thermal insulating coating", *Advanced Materials Research*, vols. 233-235, pp. 2443-2446, 2011.
- [80] A.F. Gualtieri, L. Veratti, A. Tucci, L. Esposito, "Recycling of the product of thermal inertization of cement-asbestos in geopolymers", *Construction and Building Materials*, vol. 31, pp. 47-51, 2012.
- [81] E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, S. Rossignol, "Mechanical Properties of Geopolymer Composite Reinforced by Organic or Inorganic Additives", *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, vol. 34, pp. 67-79, 2014.

- [82] Z. Tang, W. Li, V.W.Y. Tam, C. Xue, "Advanced progress in recycling municipal and construction solid wastes for manufacturing sustainable construction materials", *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 6, 100036, 2020.
- [83] J. Venkateswararao, S.R. Killamsetti, K. Rambabu, T. B. Reddy, "Comparatives study on mechanical properties of geopolymers and their composites", *Journal of Engineering and applied science*, vol. 8, pp. 800-805, 2013.
- [84] R. Wongruk, S. Songpiriyakij, P. Sukontasukkul, P. Chindaprasert, "Properties of Steel Fiber Reinforced Geopolymer", *Engineering Materials*, vol. 659, pp. 143-148, 2015.
- [85] A. Bhutta, M. Farooq, C. Zanotti, N. Banthia, "Pull-out behavior of different fibers in geopolymer mortars: effects of alkaline solution concentration and curing", *Materials and Structures*, vol. 50, pp. 1-13, 2017.
- [86] M. Elchalakani, M. Dong, A. Karrech, G. Li, H. Basarir, "Experimental investigation of bond geopolymer concrete and GFRP bars", *FIB 2018 – Proceedings*, pp. 2049-2059, 2018.
- [87] I. Farina, M. Modano, G. Zuccaro, R. Goodall, F. Colangelo, "Improving flexural strength and toughness of geopolymer mortars through additively manufactured metallic rebars", *Composites Part B : Engineering*, vol. 145, pp. 155-161, 2018.
- [88] J.-L. Granju, S. Ullah Balouch, "Corrosion of steel fiber reinforced concrete from the cracks", *Cement and Concrete Research*, vol. 35, pp. 572-577, 2005.
- [89] A. Autef, E. Joussein, G. Gasgnier, S. Rossingol, "Role of silica source on the geopolymerization rate", *Journal of non-crystalline solids*, vol. 358, pp. 2886-2893, 2012.
- [90] N. Ranjbar, M. Zhang, "Fiber-reinforced geopolymer composites: a review", *Cement and concrete composites*, vol. 107, 103498, 2020.
- [91] Z. Li, L. Wang, G. Ma, "Mechanical improvement of continuous steel microcable reinforced geopolymer composites for 3D printing subjected to different loading conditions", *Composites Part B*, vol. 187, 107796, 2020.
- [92] M. F. Abu Hashim, M. M. Al Bakri Abdullah, C. M. R. Ghazali, K. Hussin, M. F. M. Tahir, "Production of fiber glass reinforced geopolymer composite pipe", *Materials science forum*, vol. 803, pp. 29-36, 2015.
- [93] J.A. Hammel, P.N. Balaguru, R.E. Lyon, "Strength retention of fire resistant aluminosilicate-carbon composites under wet-dry conditions", *Composites: Part B*, vol. 31, pp. 107-11, 2000.
- [94] I. Farina, M. Modano, G. Zuccaro, R. Goodall, F. Colangelo, "Improving flexural strength and toughness of geopolymer mortars through additively manufactured metallic rebars", *Composites Part B : Engineering*, vol. 145, pp. 155-161, 2018.
- [95] J.J. Ekaputri, S. Junaedi, Wijaya, "Effect of curing temperature and fiber on metakaolin-based geopolymer", *Procedia Engineering*, vol. 171, pp. 572- 583, 2017.
- [96] B. Nematollahi, J. Qiu, E.-H. Yang, J. Sanjayan, "Microscale investigation of fiber-matrix interface properties of strain-hardening geopolymer composite", *Ceramics International*, vol. 43, pp. 15616-15625, 2017.
- [97] B. Nematollahi, J. Sanjayan, J. Qiu, E.-H. Yang, "High ductile behavior of a polyethylene fiber-reinforced one-part geopolymer composite: A micromechanics-based investigation", *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, vol. 17, pp. 555-563, 2017.
- [98] J.-I. Choi, B.Y. Lee, R. Ranade, V.C. Li, Y. Lee, "Ultra-high-ductile behavior of a polyethylene fiber-reinforced alkali-activated slag-based composite", *Cement and Concrete Composites*, vol. 70, pp.153-158, 2016.
- [99] N. Banthia, R. Gupta, "Influence of polypropylene fiber geometry on plastic shrinkage cracking in concrete", *Cement and Concrete Research*, vol. 36, pp. 1263-1267, 2006.
- [100] H. Ye, Y. Zhang, Z. Yu, J. Mu, "Effects of cellulose, hemicellulose, and lignin on the morphology and mechanical properties of metakaolin-based geopolymer", *Construction and Building Materials*, vol. 173, pp. 10-16, 2018.
- [101] A.C.C. Trindade, P.H.R. Borges, F. De Andrade Silva, "Mechanical behavior of strain-hardening geopolymer composites reinforced with natural and PVA fibers", *Materials Today: Proceedings*, vol. 8, pp. 753-759, 2019.
- [102] T. Lin, D. Jia, P. He, M. Wang, D. Liang, "Effects of fiber length on mechanical properties and fracture behaviour of short carbon fiber reinforced geopolymer matrix composites", *Materials Science and Engineering*, vol. 497, pp. 181-185, 2008.
- [103] S. Yan, P. He, D. Jia, Z. Yang, X. Duan, S. Wang, Y. Zhou, "Effect of fiber content on the microstructure and mechanical properties of carbon fiber felt reinforced geopolymer composites", *Ceramics international*, vol. 42, pp. 7837-7843, 2016.
- [104] D. Feiping, S.S. Xie, F. Zhang, C.Y. Tang, L. Chen, W.C. Law, G. Tsui, , "Microstructure and compressive properties of silicon carbide reinforced geopolymer", *Composites part B*, vol. 105, pp. 93-100, 2016.
- [105] J. Yuan, P. He, D. Jia, X. Lanlan, S. Yan, D. Cai, Z. Yang, X. Duan, S. Wang, Y. Zhou, "SiC fiber reinforced geopolymer composites, part 1: short SiC fiber", *Ceramics International*, vol. 42, pp. 5345-5352, 2015.
- [106] M. Welter, M. Schmücker, K.J.D. MacKenzie, "Evolution of the fibre-matrix interactions in basalt-fibre-reinforced geopolymer matrix composites after heating", *J. Ceram. Sci. Tech.*, vol. 06, pp. 17-24, 2015.

- [107] E. Rill, D. Lowry, W.M. Kriven, "Properties of basalt fiber reinforced geopolymer composites", *Strategic Materials and Computational Design*, vol. 31, pp. 57-67, 2010.
- [108] M. Steinerova, L. Matulova, P. Vermach, J. Kotas, "The Brittleness and chemical stability of optimized geopolymer composites", *Materials*, vol. 10, pp. 396-416, 2017.
- [109] D. Rieger, J.Kadlec, M. Pola, T. Kovarik, P. France, "Mechanical properties of non-woven glass fiber geopolymer composites", *Materials Science and Engineering*, vol. 175, 010254, 2017.
- [110] Norme ACI 116R-90 (ACI 1990b), "Cement and concrete terminology", Hamid Farzmam, ACI Committee, American concrete institute, effective on 16 march 2000.
- [111] D. Rieger, M. Pola, P. France, J. Kadlec, T. Kovarik, P. Kopacka, "The effect of short carbon fibers on rheological behaviour and mechanical properties of metakaolin-slag geopolymer binder", *IOP conf. Ser. Sci. Eng.*, vol. 613, 012050, 2019.
- [112] T. Alomayri, I.M. Low, "Synthesis and characterization of mechanical properties in cotton fiber-reinforced geopolymer composites", *Journal of Asian ceramic societies*, vol. 1, pp. 30-34, 2013.
- [113] R. Mathur, A.K. Misra, P. Goel, "Influence of wollastonite on mechanical properties of concrete", *Journal of Scientific and Industrial Research*, vol. 66, pp. 1029-1034, 2007.
- [114] N.M.P Low, J.J. Beaudoin, "Mechanical properties of high performance cement binders reinforced with wollastonite micro-fibres", *Cement and Concrete Research*, vol. 22, pp. 981-989, 1992.
- [115] S. H. Bong, B. Nematollahi, M. Xia, A. Nazari, J.Sanjayan, "Properties of one-part geopolymer incorporating wollastonite as partial replacement of geopolymer precursor and sand", *Materials letter*, vol. 263, 127236, 2020.
- [116] D. Ren, C. Yan, P. Duan, Z. Zhang, L. Li, Z. Yan, "Durability performances of wollastonite, tremolite and basalt fiber reinforced metakaolin geopolymer composites under sulfate and chloride attack", *Construction and building materials*, vol. 134, pp. 56-66, 2017.
- [117] A.B. Kizilkanat, N. Kabay, V. Akyuncu, S. Chowdhury, A. H. Akça, "Mechanical properties and fracture behavior of basalt and glass fiber reinforced concrete: An experimental study", *Construction and Building Materials*, vol. 100, pp. 218-224, 2015.
- [118] S.T. Tassew, A.S. Lubell, "Mechanical properties of glass fiber reinforced ceramic concrete", *Construction and Building Materials*, vol. 51, pp. 215-224, 2014.
- [119] N.P. Asrani, G. Murali, K. Parthiban, K. Surya, A. Prakash, K. Rathika, U. Chandru, "A feasibility of enhancing the impact resistance of hybrid fibrous geopolymer composites : experiments and modelling", *Construction and Building Materials*, vol. 203, pp. 56-68, 2019.
- [120] B. Nematollahi, J. Sanjayan, J.X.H. Chai, T.S. Lu, "Properties of Fresh and Hardened Glass Fiber Reinforced Fly Ash Based Geopolymer Concrete", *Key Engineering Materials*, vols 594-595, pp. 629-633, 2014.
- [121] R. Novais, J. Carvalheiras, M.P. Seabra, R.C. Pullar, J.A. Labrincha, "Effective mechanical reinforcement of inorganic polymers using glass fibre waste", *Journal of Cleaner Production*, vol. 166, pp. 343-349, 2017.
- [122] P. Chindaprasirt, T. Chareerat, V. Sirivivatnanon, "Workability and strength of coarse high calcium fly ash geopolymer", *Cement and concrete composites*, vol. 29, pp. 224-229, 2007.
- [123] G. Bernier, "Formulations des bétons", *Techniques de l'ingénieur*, C2210 V2, 2004.
- [124] H. Nadir, A. Gharzouni, E. Martinod, N. Feix, O. Tantot, V. Bertrand, S. Rossignol, M. Lalande, "Small form factor UWB Antenna Integrating Geopolymer Dielectric Material", *IET Microwaves, Antennas & Propagation*, vol. 13, pp. 2146-2152, 2019.
- [125] R. Pouhet, "Formulation and durability of metakaolin-based geopolymer", Thèse de doctorat, Université Toulouse III, 2015.
- [126] A. Hassan, M. Arif, M. Shariq, "A review of properties and behaviour of reinforced geopolymer concrete structural elements- A clean technology option for sustainable development", *Journal of cleaner production*, 118762, 2020.
- [127] C. Chen, Q. Li, L. Shen, J.Zhai, "Feasibility of manufacturing geopolymer bricks using circulating fluidized bed combustion bottom ash", *Environmental Technology*, vol. 33, pp. 1313-1321, 2012.
- [128] J.T. Gourley, G.B. Johnson, "Development in geopolymer precast concrete", the *International Workshop on Geopolymers and Geopolymer Concrete*, 2005.
- [129] M. Abdullah, M.A.F.M.A. Tajudin, M.F.M. Tahir, K.A.A. Kadir, A.V. Sandu, N.A.A.M. Isa, O. Corbu "Performance and characterization of geopolymer concrete reinforced with short steel fiber", *Materials Science and Engineering*, vol. 209, 2017.
- [130] C. Kuenzel, L.J. Vandeperre, S. Donatello, A. R. Boccaccini, C. Cheeseman, "Ambient temperature drying shrinkage and cracking in metakaolin-based geopolymers", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 95, pp. 3270-3277, 2012.
- [131] C. Hull, Patent US4575330A, "Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography", 1984.
- [132] J. Pegna, "Exploratory investigation of solid freeform construction", *Autom. Constr.*, vol. 5, pp. 427-437, 1997.

- [133] B. Khoshnevis, "Automated construction by contour crafting - related robotics and information technologies", *Autom. Constr.*, vol. 13, pp. 5-19, 2004.
- [134] R. Duballet, O. Baverel, and J. Dirrenberger, "Classification of building systems for concrete 3D printing", *Autom. Constr.*, vol. 83, pp. 247-258, 2017.
- [135] R.A. Buswell, W.R. Leal de Silva, S.Z. Jones, J. Dirrenberger, "3D printing using concrete extrusion: a roadmap for research", *Cement and concrete research*, vol. 112, pp. 37-49, 2018.
- [136] T. Chartier, C. Chaput, F. Doreau, M. Loiseau, "Stereolithography of structural complex ceramic parts", *J. Mater. Sci.*, vol. 37, pp. 3141-3147, 2002.
- [137] M. Xia, J. Sanjayan, "Method of formulating geopolymers for 3D printing for construction application", *Materials and Design*, vol. 110, pp. 382-390, 2016.
- [138] T. Friedel, N. Travitzky, F. Niebling, M. Scheffler, P. Greil, "Fabrication of polymer derived ceramic parts by selective laser curing", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 25, pp. 193-197, 2005.
- [139] J. A. Cesarano, "Review of Robocasting Technology", *Mater Res Soc Symp Proc*, vol. 542, pp. 133-139, 1999.
- [140] R. Vaidyanathan, J. Walish, J.L. Lombardi, S. Kasichainula, P. Calvert, K.C. Cooper, "The extrusion free forming of functional ceramic prototypes", *Journal of the Minerals*, vol. 52, pp. 34-37, 2000.
- [141] S.C. Ligon, R. Liska, J. Stampfl, M. Gurr, R. Mülhaupt, "Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing", *Chemical Reviews*, vol. 117, pp. 10212-10290, 2017.
- [142] B. Panda, S. C. Paul, N. A. N Mohamed, Y. W. D. Tay, M. J. Tan, , "Measurement of tensile bond strength of 3D printed geopolymer mortar", *Measurement*, vol. 103, pp. 108-116, 2018.
- [143] N. Roussel, "Rheological requirements for printable concretes", *Cement and Concrete Research*, vol. 112, pp. 76-85, 2018.
- [144] S. Lim, R. Buswell, T. Le, R. Wackrow, S. Austin, A. Gibb, T. Thorpe, "Development of a viable concrete printing process", *Proceedings of the 28th International Symposium on Automation and Robotics in Construction (ISARC2011)*, pp. 665-670, 2011.
- [145] E. Agnoli, R. Ciapponi, M. Levi, S. Turri, "Additive Manufacturing of Geopolymers Modified with Microalgal Biomass Biofiller from Wastewater Treatment Plants", *Materials*, vol. 12, 1004, 2019.
- [146] F. Bos, R. Wolfs, Z. Ahmed, T. Salet, "Additive manufacturing of concrete in construction: potentials and challenges of 3D concrete printing", *Virtual and Physical Prototyping*, vol. 11, pp. 209-225, 2016.
- [147] W. Lao, D. Y. W. Tay, D. Quirin, M. J. Tan, "The effect of nozzle shapes on the compactness and strength of structures printed by additive manufacturing of concrete", *Proceedings of the 3rd International Conference on Progress in Additive Manufacturing*, pp. 80-86, 2018.
- [148] T.T. Le, A. Austin, S. Lim, R.A. Buswell, R. Law, A.G.F. Gibb, T. Thorpe, "Hardened properties of high-performance printing concrete", *Cement and Concrete Research*, vol. 42, pp. 558-566, 2012.
- [149] R.J.M. Wolfs, F.P. Bos, T.A.M Salet, "Hardened properties of 3D printed concrete: the influence of process parameters on interlayer adhesion", *Cement and Concrete Research*, vol. 119, pp. 132-140, 2019.
- [150] B. Nematollahi, P. Vijay, J. Sanjayan, A. Nazari, M. Xia, V. Naidu Nerella, V. Mechtcherine, "Effect of polypropylene fibre addition on properties of geopolymers made by 3D printing for digital construction", *Materials*, vol. 11, pp. 2352-2368, 2018.
- [151] B. Nematollahi, M. Xia, J.G. Sanjayan, P. Vijay, "Effect of Type of Fiber on Inter-layer bond and flexural strengths of extrusion-based 3D printed geopolymer", *Materials Science Forum*, vol. 939, pp. 155-162, 2018
- [152] J.G. Sanjayan, B. Nematollahi, M. Xia, T. Marchment, "Effect of surface moisture on inter-layer strength of 3D printed concrete", *Construction and building materials*, vol. 172, pp. 468-475, 2018.
- [153] B. Panda, S. Paul, M. Jen Tan, "Anisotropic mechanical performance of 3D printed fiber reinforced sustainable construction material", *Materials letters*, vol. 209, pp. 146-149, 2017.
- [154] M. Hambach, D. Volkmer, "Properties of 3D-printed fiber-reinforced Portland cement paste", *Cement and Concrete Composites*, vol. 79, pp 62-70, 2017.
- [155] F. P. Bos, E. Bosco, T. A. M. Salet, "Ductility of 3D printed concrete reinforced with short straight steel fibers", *Virtual and Physical Prototyping*, vol. 14, pp. 160-174, 2019.
- [156] J. Shah, B. Snider, T. Clarke, S. Kozutsky, M. Lacki, A. Hosseini, "Large-scale 3D printers for additive manufacturing: design considerations and challenges", *The international Journal of advanced manufacturing technology*, vol. 104, pp. 3679-3693, 2019.
- [157] C. Gosselin, R. Duballet, P. Roux, N. Gaudillière, J. Dirrenberger, P. Morel, "Large-scale 3D printing of ultra-high performance concrete – a new processing route for architects and builders", *Materials and design*, vol. 100, pp. 102-109, 2016.
- [158] B. Panda, C. Unluer, M. J. Tan, "Extrusion and rheology characterization of geopolymer nanocomposites used in 3D printing", *Composites part B*, vol. 176, 107290, 2019.

- [159] M. Hojati, S. Nazarian, J.P. Duarte, A. Radlinska, N. Ashrafi, F. Craveiro, S. Bilen, “3D printing of concrete: a continuous exploration of mix design and printing process”, 42nd IAHS World Congress, The housing for the dignity of mankind, 2018.
- [160] S. Lim, R.A. Buswell, T.T. Le, S.A. Austin, A.G.F. Gibb, T. Thorpe, “Developments in construction-scale additive manufacturing processes”, *Automation in Construction*, vol. 21, pp. 262-268, 2012.

Chapitre II

MATIERES PREMIERES, PROTOCOLES EXPERIMENTAUX ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Sommaire

I. INTRODUCTION.....	45
II. MATIERES PREMIERES.....	45
III. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX	46
1. Synthèse des liants et composites	46
2. Conditions de stockage et de vieillissement	48
3. Nomenclature.....	49
IV. PROCEDES DE MISE EN FORME.....	49
1. Coulage	50
2. Fabrication additive	51
V. TECHNIQUES DE CARACTERISATION	53
1. Caractérisation physico-chimiques	53
a. Mesure de mouillabilité (demande en eau).....	53
b. Mesure de la valeur de pH.....	53
c. Suivi de la viscosité dans le temps	53
2. Comportement en température.....	55
3. Caractérisation structurales et microstructurales	56
a. Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (IRTF)	56
b. Analyse microstructurale.....	57
4. Propriétés d'usage.....	58
a. Essais mécaniques en compression	58
b. Essais mécaniques en flexion	59
c. Mesures de retrait	60
VI. REFERENCES.....	62

I. INTRODUCTION

Ce chapitre introduit les matières premières, les protocoles expérimentaux de synthèse et les conditions de stockage mis en œuvre pour les différents échantillons. Les procédés de mise en forme, à savoir le coulage et la fabrication additive sont ensuite décrits. Les techniques de caractérisation physico-chimiques, thermiques, structurales et microstructurales ainsi que les méthodes d'évaluation des propriétés d'usage sont finalement présentées.

II. MATIERES PREMIERES

Les caractéristiques des solutions alcalines silicatées et des sources aluminosilicatées sont présentées dans le **Tableau 1**.

Tableau 1 : données relatives aux solutions alcalines silicatées, aux hydroxydes et aux sources aluminosilicatées.

	Nom	Fournisseur	Composition (%m)	Four	Pureté (%)	Granulométrie (µm)	
Silicates de potassium	S1	Woellner ¹	SiO ₂ : 16,4 K ₂ O : 7,6 H ₂ O : 76,0				
	S3		SiO ₂ : 18,7 K ₂ O : 21,9 H ₂ O : 59,4				
Hydroxydes	KOH	Sigma-Aldrich ²			85,2		
	NaOH				97,0		
Métakaolins	M1	Imerys ³	SiO ₂ : 55,0 Al ₂ O ₃ : 40,0	Rotatif		D ₅₀ = 10	
	M2		SiO ₂ : 55,0 Al ₂ O ₃ : 39,0	Flash		D ₅₀ = 8	
Argilites calcinées	A650	Andra ⁴	SiO ₂ : 49,0 Al ₂ O ₃ : 13,0	Statique			D ₅₀ = 28

¹ Woellner GmbH, Wöllnerstraße 26, D-67065 Ludwigshafen, Germany

² Sigma Aldrich, Saint Louis, Missouri, USA

³ Imerys, 17270 Clérac, France

⁴ Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs, 92298 Châtenay-Malabry, France

Les sources aluminosilicates sont des métakaolins commerciaux (M1 et M2) ainsi que des argilites du Callovo-Oxfordien provenant du laboratoire souterrain de l'Andra et calcinées à 650 °C (A650) dans un four statique, dans le but d'accroître leur réactivité [1]. Deux solutions alcalines silicatées commerciales à base de potassium ont été utilisées (S1 et S3). La solution S1 a été modifiée par l'ajout de pastilles d'hydroxydes alcalins (KOH, NaOH) afin d'adapter le rapport molaire Si/M ($M = K$ ou Na) à 0.58. Les concentrations en potassium de S1 modifiée et de S3 sont respectivement de 5 et 7 mol/L.

Des renforts à base de wollastonite (W), de fibres de verre alcali-résistantes (V) ainsi que des charges pulvérentes telles que de l'argilite du Callovo-Oxfordien crue (A25), du kaolin (Ki) et/ou du sable (Sa) ont été ajoutés aux liants géopolymères afin de synthétiser des composites géopolymères. Les données relatives à ces produits sont présentées dans le **Tableau 2**.

III. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

1. Synthèse des liants et composites

Les différentes étapes de synthèse des liants et des composites géopolymères sont décrites dans la **Figure 1**. Dans le cas de la solution S1, la solution alcaline silicatée est tout d'abord élaborée en dissolvant des pastilles d'hydroxyde dans la solution alcaline silicatée pour obtenir le rapport Si/M de 0,58. Le mélange réactif est ensuite obtenu par mélange de la source aluminosilicate avec la solution alcaline silicatée (S1 ou S3). Après homogénéisation (trois minutes), des additifs (renforts et charges pulvérulentes) peuvent être ajoutés. Ce protocole constitue le mode opératoire de référence (P1). D'autres protocoles ont été réalisés pour étudier l'ordre d'ajout des différents composants et sont présentés dans le **Tableau 3**. Les modifications étudiées, par rapport au protocole de référence, ont été l'ordre d'ajout entre le métakaolin et la solution ainsi que le mélange du métakaolin et des renforts (wollastonite). Après un malaxage de dix minutes avec une pale adaptée à la quantité de matière (mélangeur de paille VMI turbotest), le mélange réactif est coulé dans un moule fermé ou utilisé en fabrication additive. Le matériau consolidé est finalement stocké à 20 °C et 85 % HR dans une enceinte contenant une solution saline de KCl [2].

Tableau 2 : composition massique des renforts et des charges pulvérulentes utilisés.

	Nom	Fournisseur	Dimensions (μm)	Composition (% massique)										
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	ZrO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	HfO ₂	Li ₂ O
Wollastonite	W	Imerys ⁵	L = 5-170 Φ = 3-15	52,9	0,3	0,3	44,9	0,8	0,1	0	0,2	0	0	0
Fibres de verre AR	V	Owens Corning ⁶	L. = 6000 Φ = 13 -15	56,8	0,2	0,1	6,1	0,1	0,1	22,8	0	13,0	0,5	0
Argilite	A25	Andra ⁴	D ₅₀ = 17	48,8	13,4	4,5	10,8	2,5	0,7	0	3,3	0,2	0	0
Kaolin BIP	Ki	Kaolin de Beauvoir ⁷	20 2	48,1	38,9	0,3	0,2	0,2	0	0	1,9	0,2	0	0,3
Sable S8	Sa	Sibelco ⁸	D ₅₀ = 250	99,8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

⁵ Imerys, Mine et usine de traitement Carreta, La Victoria Hermosillo, Sonora, 83304, Mexique⁶ Owens Corning, 767 Quai des Allobroges, 73000 Chambéry, France⁷ Imerys, Kaolins de Beauvoir, 03330 Echassière, France⁸ Sibelco, 8 Avenue de l'Arche, 92419 Courbevoie

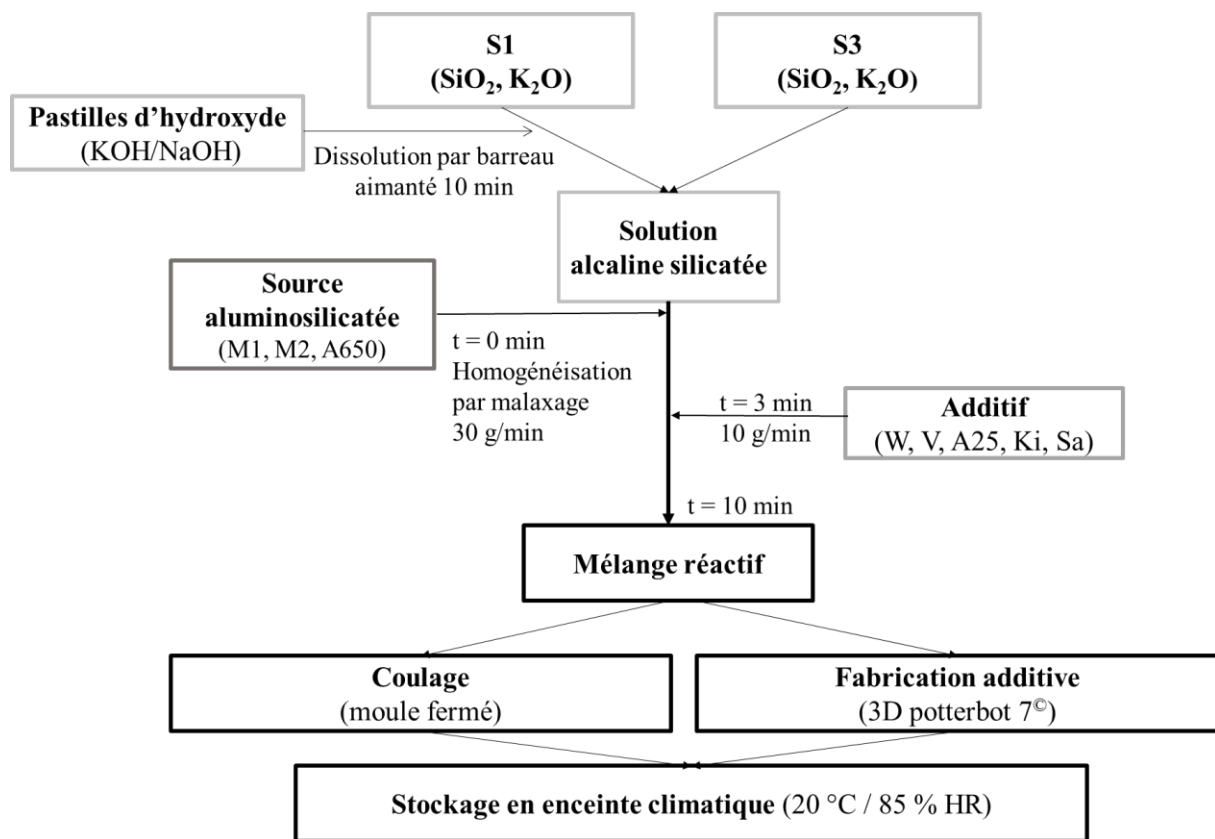


Figure 1 : protocole de préparation des liants et composites géopolymères.

Tableau 3 : ordre d'ajout pour les différents protocoles (*M* : métakaolin, *S* : solution d'activation et *W* : wollastonite)

Protocole	Ordre d'ajout		
1	S + M + W		
2		S + (M + W)	
3		(M + W) + S	
4			M + S + W

2. Conditions de stockage et de vieillissement

Afin d'étudier l'évolution du comportement des renforts et des composites géopolymères, une étude a été menée pendant 18 mois dans différentes conditions de stockage. Les échantillons ont été coulés dans des moules de polystyrène ($H / \Phi = 2$) et dans des moules de silicone (20 x 20 x 100 mm) puis démoulés au bout de 7 jours. Trois conditions de stockage (20 °C / 100 % HR, 90 °C / 100 % HR et 90 °C / < 5 % HR) ont été testées après démoulage (7 jours) et suivies dans le temps (**Figure 2**). Le stockage à 90 °C est effectué dans une étuve avec

une humidité relative inférieure à 5 %. Afin d'obtenir une humidité de 100 % HR (à 20 ou 90 °C), les échantillons sont placés dans des contenants hermétiques avec un tube d'eau distillée rempli régulièrement.

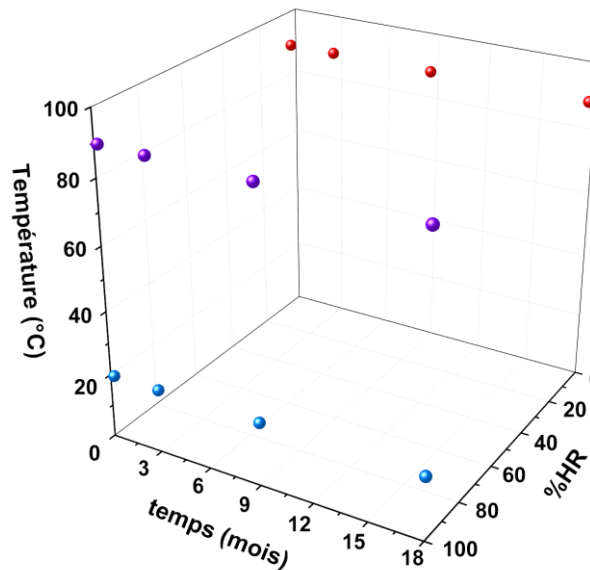


Figure 2 : conditions et temps de stockage des échantillons.

3. Nomenclature

Au cours de ce travail, la nomenclature utilisée pour nommer les liants et composites géopolymères se présente sous la forme $SM_1xM_2yA650zW_aV_bA25cKi_dSa_e$ où

- S est la solution alcaline silicatée (S1 ou S3) ;
- les lettres x , y et z représentent la charge en gramme de source aluminosilicate respectivement pour M1, M2 et A650 ;
- les lettres a, b, c, d, e représentent le pourcentage massique d'additif par rapport au liant respectivement avec a correspondant à W, b à V, c à A25, d à Ki, et e à Sa.

Une partie ou la totalité de la nomenclature sera utilisée à chaque chapitre et sera indiquée au début du chapitre.

IV. PROCEDES DE MISE EN FORME

Les liants géopolymères sont usuellement mis en forme par coulage. Avec l'ajout de renfort, la viscosité augmente et la maniabilité des composites géopolymères diminue. Les composites géopolymères sont alors difficiles à mettre en forme par coulage mais peuvent être mis en forme par fabrication additive. Cette partie décrit les procédés de coulage et de fabrication additive utilisés.

1. Coulage

Le coulage est réalisé dans des moules de différentes formes et dimensions (**Figure 3**). Des moules angulaires (octogone creux - (**Figure 3-Aa**) et cylindriques de différentes épaisseurs (0,5 et 1 cm) et hauteurs (6 et 10 cm) (**Figure 3-Ab,c**) ont été utilisés afin de valider la faisabilité du coulage des formulations de géopolymère. Un moule de plus grande dimension a été fabriqué pour valider le transfert d'échelle ($\Phi = 10$ cm, $H = 20$ cm, $e = 1,5$ cm) (**Figure 3-B**).

Quel que soit le moule, le mélange réactif est coulé à 45° puis les moules sont déposés sur une table vibrante (50 Hz) pendant cinq minutes. Différents protocoles de démoulage sont utilisés en fonction de la dimension du moule :

(i) Pour les moules de petites dimensions (**Figure 3-A**), la pièce est extraite lorsque le matériau présente une tenue mécanique (entre 2 et 16 h en fonction de la formulation). Pour cela, la partie centrale est tout d'abord enlevée puis la pièce est extraite à l'aide d'un piston.

(ii) Pour les pièces de plus grandes dimensions (**Figure 3-B**), des moules sacrificiels ont été utilisés. La partie centrale, en polystyrène, est tout d'abord enlevée pour pouvoir extraire le tube interne. La partie extérieure en carton plastifié est ensuite retirée. La pièce est démoulée après consolidation, 48 h après le coulage.

Toutes les pièces démoulées sont stockées en enceinte climatique (85 % HR, 20 °C).

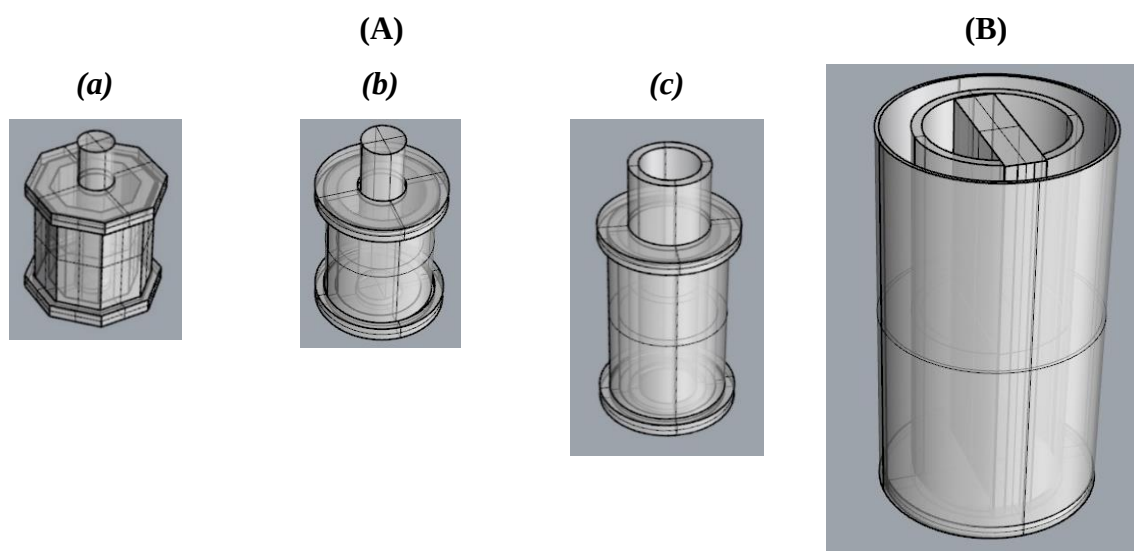


Figure 3 : spécificités des moules utilisés pour réaliser des pièces par coulage de diamètre (A) 4 cm, et de forme (a) octogonal creux ($H = 6$ cm, $e = 1$ cm), (b,c) cylindrique creux ($H = 6$ et 10 cm, $e = 0.5$ et 1 cm respectivement) ainsi qu'un (B) cylindre creux ($\Phi = 10$ cm, $H = 20$ cm, $e = 1,5$ cm).

2. Fabrication additive

Les essais de fabrication additive sont réalisés avec un procédé de *robocasting* (extrusion automatisée d'un filament dans les trois dimensions de l'espace) [3]. Le produit à l'état liquide est déposé couche par couche à l'aide d'une imprimante 3D potterbot 7^{©9} (**Figure 4-a**) qui déplace un plateau sur l'axe X et Y ainsi qu'un extrudeur sur l'axe Z. La pièce et le trajet d'impression (gcode) sont conçus sur ordinateur avec les logiciels Rhinoceros/Grasshopper¹⁰. Le gcode, exécuté par l'imprimante, correspond à des déplacements dans l'espace (X, Y, Z) couplés à une valeur de vitesse de déplacement et à un débit d'extrusion. Le débit de l'extrusion peut être modifié manuellement à l'aide du 3D potterbot et est réglé pour maintenir une largeur de couche constante. Le débit varie de $5 \cdot 10^{-9}$ à 10^{-8} m³/s en fonction de la taille de la buse et de la vitesse d'impression. Les paramètres de déplacement ne peuvent pas être modifiés au cours de l'impression puisqu'ils sont imposés par le gcode. Ainsi, pour une impression, le trajet (P), la vitesse de la buse (v_b) et la hauteur entre deux couches (h_c) sont fixes (**Figure 4-b**). Il faut noter que dans le cas du 3D Potterbot, la vitesse de la buse est en réalité la vitesse de déplacement du plateau.

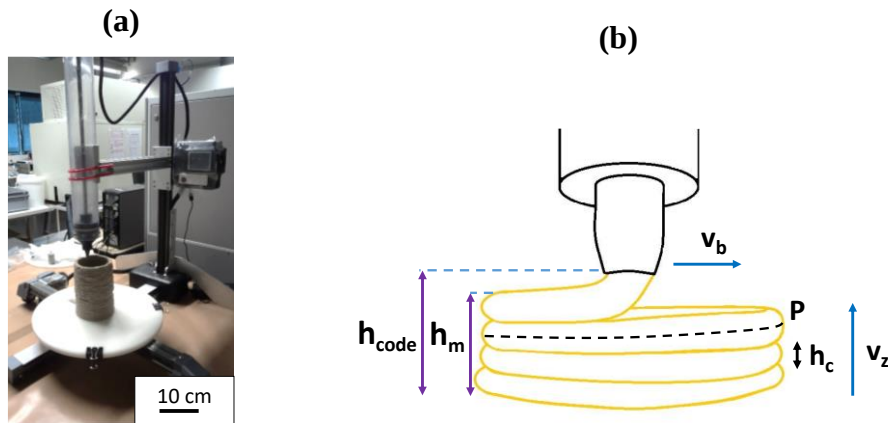


Figure 4 : (a) photo du 3D PotterBot 7 utilisé et (b) schéma des paramètres d'impression.

La vitesse d'impression dépend de la hauteur de la pièce (z) à réaliser et du temps d'impression (t_z) (1).

$$v_z = \frac{z}{t_z} \quad (1)$$

Avec v_z (m/s) la vitesse d'impression verticale, z (m) la hauteur de la pièce et t_z (s) le temps d'impression de la pièce.

⁹ Machine d'impression 3D pouvant imprimer des pièces de dimensions 43 x 36 x 48 cm (3D Potter, Inc, 403 SE Monterey Road 34994 Stuart, Florida)

¹⁰ Logiciels de conception assisté par ordinateur permettant la conception et le maillage des pièces en 3D (McNeel Europe SL, Roger de Flor 32-34, Barcelona, 08018 Espagne)

Le temps d'impression dépend du nombre de couches (n), de la vitesse de la buse (v_b) et du trajet à imprimer à chaque couche (P). Le nombre de couche est quant à lui égal à la hauteur de la pièce (z) divisée par la hauteur de la couche (h_c) (2).

$$t_z = n \times \frac{P}{v_b} = \frac{z}{h_c} \times \frac{P}{v_b} \quad (2)$$

Avec : P (m) le périmètre ou le trajet d'impression pour effectuer une couche, v_b la vitesse de déplacement de la buse et h (m) la hauteur de couche et n le nombre de couches.

La valeur de la hauteur de couche (h_c) est dépendante de la taille de la buse et de la rhéologie du mélange (affaissement de l'échantillon après extrusion). Sa valeur a été fixée entre 50 et 80 % du diamètre de la buse (1, 2 ou 10 mm) en fonction de la formulation. La vitesse d'impression (v_z) d'une pièce est ainsi fonction dépendante de la vitesse de déplacement de la buse (v_b), de la hauteur d'une couche (h_c) et du trajet d'impression (P) (3).

$$v_z = \frac{v_b \times h_c}{P} \quad (3)$$

Elle doit être suffisamment faible pour éviter l'affaissement des couches sous leur poids et suffisamment rapide pour que les couches adhèrent entre elles. Afin de pouvoir comparer les essais réalisés, la vitesse d'impression a été calculée en fonction de ces paramètres. Les différentes valeurs de vitesse de déplacement de la buse (v_b), de hauteur de couche (h_c), de trajet d'impression (P) et de vitesse d'impression (v_z) utilisées lors des impressions avec des buses de 0,1– 0,2 et 1 cm sont indiquées dans le **Tableau 4**.

Afin de quantifier le comportement de l'échantillon lors de la fabrication additive, l'affaissement (A en %) a été calculé à partir du rapport de la hauteur de plusieurs couches mesurée (h_m) divisée par la hauteur des couches provenant du gcode h_c (4), (**Figure 4-b**)

$$A (\%) = \frac{h_c - h_m}{h_c} \quad (4)$$

Tableau 4 : paramètres d'impression utilisés pour réaliser des cylindres creux de 5 ou 10 cm de diamètre par robocasting

Φ_{buse} (m)	$v_b \cdot 10^{-3}$ (m/s)	$h_c \cdot 10^{-3}$ (m)	P (m)	$v_z \cdot 10^{-6}$ (m/s)
0,001	25	0.5	0,628	20
0,002	13 - 25	1	0,314	41 - 80
0,010	3 - 15	3 - 8	0,314	29 - 382

V. TECHNIQUES DE CARACTERISATION

1. Caractérisation physico-chimiques

a. Mesure de mouillabilité (demande en eau)

La mesure de mouillabilité correspond au volume d'eau qui peut être adsorbé par un gramme de poudre jusqu'à saturation. Elle quantifie le volume d'eau nécessaire pour saturer en eau une masse de solide pulvérulent. L'évaluation de cette valeur (en $\mu\text{g/L}$) est effectuée en pesant un gramme de poudre dans une coupelle en verre (**Figure 5-a**). De l'eau osmosée est ajoutée par palier de $10\ \mu\text{L}$ à l'aide d'une micropipette jusqu'à saturation visuelle de la poudre (**Figure 5-b**). La valeur de mouillabilité peut alors être calculée. Chaque mesure est répétée trois fois et les variations maximales entre chaque mesure ne dépassent pas $20\ \mu\text{L/g}$.

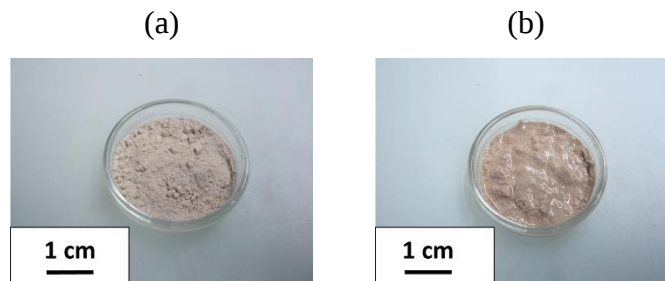


Figure 5 : photo de un gramme de métakaolin M1 (a) avant et (b) après saturation de $820\ \mu\text{L}$ d'eau osmosée.

b. Mesure de la valeur de pH

Les mesures des valeurs de pH ont été réalisées à l'aide d'un pH mètre 3310 WTW équipé d'une sonde pour des valeurs de pH extrêmes à $25\ ^\circ\text{C}$. Le pH mètre est préalablement calibré à l'aide de solutions tampons de valeurs de pH de 7 à 13. Afin de suivre les variations de valeurs de pH au cours du temps, les mélanges réactifs sont placés dans des tubes de polystyrène fermés hermétiquement ($\Phi = 35\ \text{mm}$ et $H = 70\ \text{mm}$). À un temps donné, l'échantillon est recouvert d'eau osmosée en conservant un rapport de masse de géopolymère sur masse d'eau de 0,08 [4]. L'électrode de pH est alors immédiatement introduite et la valeur de pH est prise à la stabilisation de la valeur (3 min). Il est ainsi possible d'observer la variation de la valeur de pH d'une formulation au cours du temps. À titre d'exemple, une courbe de la valeur de pH en fonction du temps pour un liant géopolymère S1M1_{15.5} est présentée dans la **Figure 6-a**.

c. Suivi de la viscosité dans le temps

Les mesures de viscosité sont effectuées sur les mélanges réactifs afin d'évaluer leur viscosité initiale ainsi que le temps de prise. Pour cela, un viscosimètre Brookfield DV2T est utilisé. Le mobile de type LV4 - 64 impose une vitesse de $100\ \text{tr/min}$ dans le mélange contenu dans un flacon de polystyrène contenant $60\ \text{mL}$ de mélange réactif. La vitesse du mobile est

adaptée à la viscosité du mélange réactif avec une gamme de 0,1 à 100 tours par minute pour une viscosité allant de 6000 Pa.s (mélange pâteux, quasiment consolidé) à 0,01 Pa.s (mélange liquide). Afin de déterminer la variation dans le temps de la viscosité du mélange réactif, des mesures ponctuelles ont été effectuées (usuellement toutes les trente minutes) jusqu'à la limite de mesure du viscosimètre (6000 Pa.s). Entre les deux mesures, les échantillons sont soumis à une agitation de 60 tours par minute par un mélangeur à rouleau et à une température de 20°C.

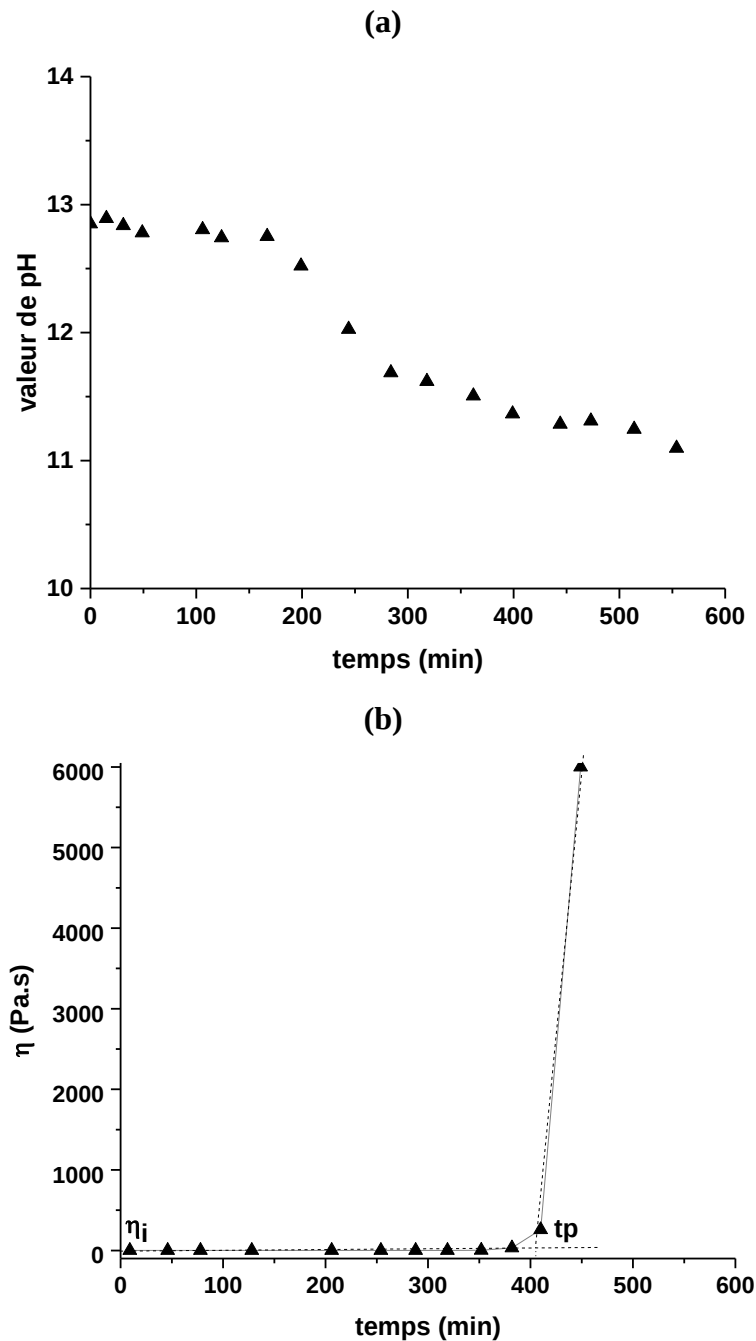


Figure 6 : (a) suivi des valeurs de pH (b) et de viscosité dans le temps du géopolymère S1M1_{15.5}.

La **Figure 6-b** montre une courbe de viscosité au cours du temps pour un liant S1M1_{15.5}. La valeur de viscosité reste constante puis augmente brusquement lors de la consolidation du mélange réactif. La valeur initiale de viscosité (η_i) ainsi que le temps de prise (t_p) du mélange réactif peuvent alors être déterminés avec la méthode des tangentes [5]. L'erreur de mesure sur le temps de prise est de l'ordre de 30 minutes.

2. Comportement en température

L'analyse thermodifférentielle (ATD) et thermogravimétrie (ATG) permet de déterminer l'évolution thermique d'un échantillon en fonction de la température. L'ATD permet d'avoir le flux de chaleur lié aux évolutions de l'échantillon. L'ATG permet de suivre les pertes de masse lors d'un cycle thermique dues à la perte d'eau ou des décompositions d'échantillon.

Les analyses ont été effectuées avec un appareil SDT Q600 TA Instruments sous un balayage d'air (100 cm³/min) dans des creusets en platine contenant entre 30 et 40 mg d'échantillon. Les échantillons consolidés sont broyés dans des mortiers en agate puis stockés en enceinte climatique à 20°C / 80 % HR pour assurer la reproductibilité des mesures. Le cycle thermique utilisé est une rampe de 5 °C/min jusqu'à 1000 °C suivi d'un palier isotherme de 15 minutes sous un flux d'air. Un exemple de perte de masse (ATG) et de flux de chaleur (ATD) en fonction de la température du géopolymère S1M1_{15.5} est présenté dans la **Figure 7**.

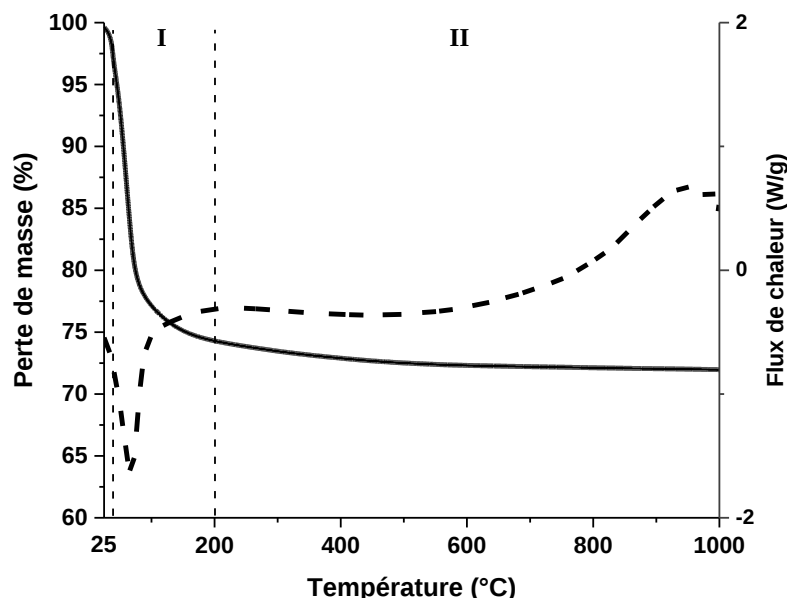


Figure 7 : courbes de perte de masse (—) et de flux de chaleur (- - -) en fonction de la température d'un géopolymère S1M1_{15.5}.

3. Caractérisation structurales et microstructurales

a. Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (IRTF)

Les analyses sont effectuées en mode ATR (Attenuated Total Reflectance) entre 4000 et 600 cm^{-1} avec un spectromètre Nicolet 380 produit par ThermoFischer Scientific.

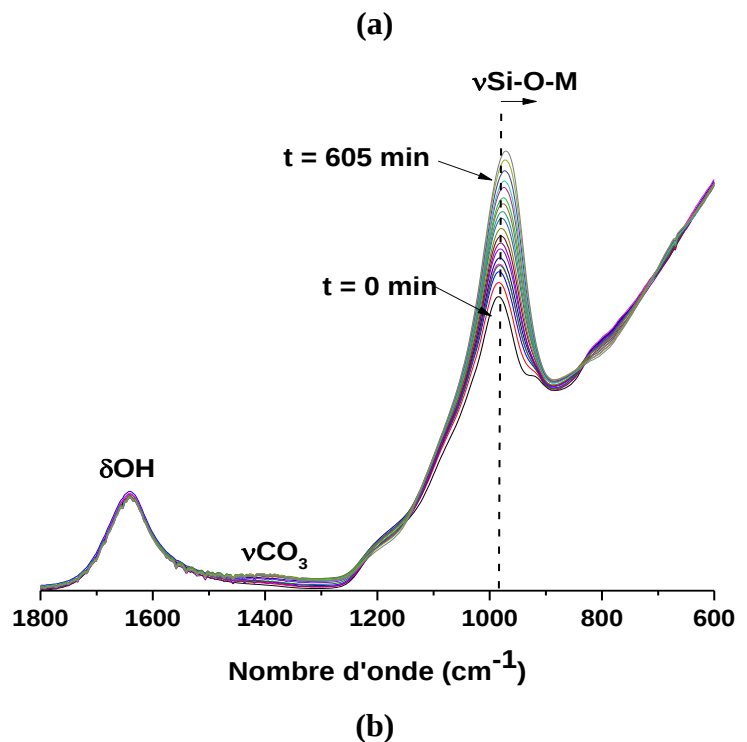


Figure 8 : (a) spectres IRTF obtenus lors du suivi cinétique de la consolidation du mélange réactif $S1M1_{15.5}$ et (b) évolution de la position de la contribution Si-O-M au cours du temps.

Le matériau est alors déposé sur le diamant de l'appareil avant les acquisitions. Le spectre obtenu est la moyenne de 64 scans avec une résolution de 4 cm^{-1} . Les spectres sont traités avec le logiciel OMNIC. Les perturbations de signal du dioxyde de carbone de l'air entre 2400 et 2280 cm^{-1} sont corrigées par une ligne droite afin d'éliminer le bruit de fond. Une correction automatique de la ligne de base et une normalisation des spectres sont effectuées afin de permettre la comparaison des résultats. La spectroscopie infrarouge peut être utilisée pour réaliser des analyses cinétiques *in-situ* lors de la formation des liants. Pour cela, quelques gouttes sont déposées sur le diamant de l'appareil et des acquisitions sont effectuées toutes les dix minutes pendant 13 heures (72 spectres). Les divers spectres permettent de suivre l'évolution des différentes contributions Q^n [6] et notamment la contribution Q^2 relative à la liaison Si-O-Si très intense. L'incorporation des atomes d'aluminium induit un déplacement vers les basses fréquences qui peut être tracé en fonction du temps. À titre d'exemple, le suivi de la formation du mélange réactif S1M1_{15.5} est présenté dans la **Figure 8-a**. La différence de position ainsi que la pente de la courbe durant les premières minutes de la réaction, permettent d'évaluer l'existence de différents réseaux et la cinétique de réaction [7](**Figure 8-b**).

b. Analyse microstructurale

Les observations de la microstructure des géopolymères ont été effectuées à l'aide d'un microscope électronique à balayage JEOL IT 300 LV à 10 kV équipé d'une source tungstène. Les échantillons permettant l'observation de l'interface entre deux couches imprimées, et de l'orientation des fibres, ont été sciés parallèlement et perpendiculairement à la direction de l'impression puis analysés sept jours après la synthèse (**Figure 9-a**). Les échantillons sont déposés sur des portes échantillons à l'aide d'une pâte carbone puis métallisés au platine (Pt) pendant 60 secondes à 30 mA afin de former une couche conductrice de 10 nm. A titre d'exemple, la microstructure d'un échantillon de géopolymère S1M1_{15.5} est présentée en **Figure 9-b**.

Afin d'étudier le géopolymère frais réalisé en fabrication additive, des échantillons ont été extrudés manuellement avec une seringue ($\Phi = 2\text{ mm}$) sur des porte-échantillons de cuivre ($\Phi = 10\text{ mm}$). Les échantillons ont été observés immédiatement à l'état frais, sans métallisation, à l'aide d'un MEB environnemental Quanta FEG 450. L'échantillon a été placé sur une platine pelletier afin d'obtenir une atmosphère de 1000 Pa correspondant aux conditions humidité relative / température de 43 % HR / 20°C ou 63 % HR / 14°C ou 93 % HR, 8°C .

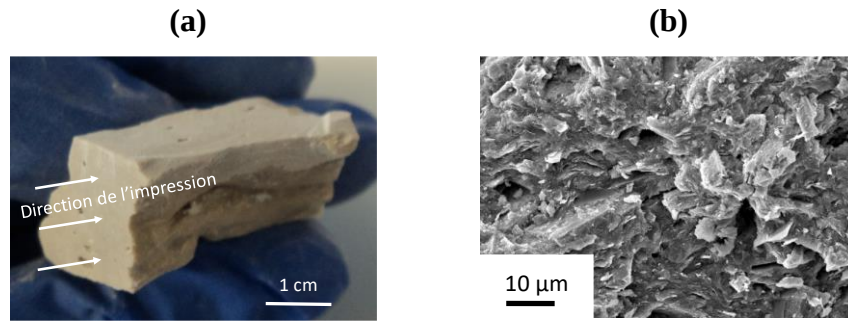


Figure 9 : (a) photo d'un échantillon $S3M16W21V2$ réalisé en fabrication additive scié et (b) photo MEB de la microstructure d'un liant géopolymère $SIM15.5$.

4. Propriétés d'usage

a. Essais mécaniques en compression

Les essais de résistance mécanique en compression ont été réalisés sur les échantillons géopolymères afin de déterminer la contrainte maximale à la rupture $\sigma_{\max}$ en compression. Pour chaque composition, dix éprouvettes cylindriques ont été coulées ou extrudées dans des moules cylindriques en polystyrène ($\Phi = 15 \text{ mm}$, $H = 49 \text{ mm}$) (**Figure 10-a**). Après sept jours de consolidation, les éprouvettes sont démoulées et rectifiées à l'aide d'une meule diamantée afin d'obtenir un élanement de deux ($H / \Phi = 2$) et des faces parfaitement parallèles [8] (**Figure 10-b**).

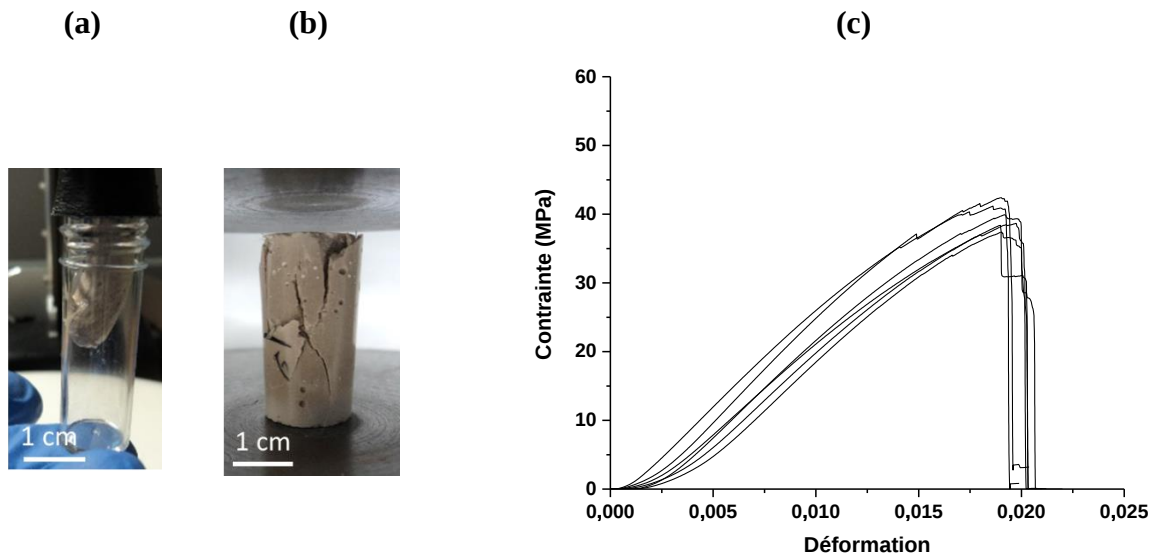


Figure 10 : photos (a) d'une composition $S3M16W21V2$ extrudée dans un moule en polystyrène ($\Phi = 15 \text{ mm}$, $H = 49 \text{ mm}$), (b) d'une éprouvette $S3M16W21V2$ après un essai de compression et (c) profils des courbes de contrainte en fonction de la déformation d'un échantillon $SIM15.5$.

Les tests de compression sont réalisés sur l'appareil INSTRON 5969 équipé d'une cellule de charge de 50 kN. Les mesures ont été réalisées avec un pilotage en déplacement à la vitesse de $0,5 \text{ mm.min}^{-1}$. La **Figure 10-c** présente les courbes de contrainte en fonction de la déformation (mesurée avec le déplacement de la machine) de l'échantillon S1M1_{15.5} âgé de sept jours. À partir de ces données, il est possible de calculer une valeur moyenne de contrainte à la rupture avec un écart type généralement compris entre 2 et 4 MPa.

b. Essais mécaniques en flexion

Les essais de résistance mécanique en flexion ont permis de déterminer la contrainte maximale à la rupture $\sigma_{\max}$ en flexion ainsi que le module d'élasticité du matériau. Pour chaque composition, au minimum cinq éprouvettes prismatiques ($L = 20 \text{ mm}$, $H = 20 \text{ mm}$ et $e = 100 \text{ mm}$) ont été coulées dans des moules en silicone. Les échantillons ont été maintenus cinq minutes sur une table vibrante (50 Hz) pour limiter la présence de bulles d'air. Des éprouvettes ont également été réalisées aux mêmes dimensions en fabrication additive afin de comparer les deux procédés. Pour cela, une buse carrée de 10 mm de côté a été utilisée pour former des éprouvettes de deux couches de largeur et de trois couches de hauteur. Ces éprouvettes ont été testées perpendiculairement et latéralement (**Figure 11-a**). Les échantillons ont été rectifiés pour obtenir une surface plane et ont été testés sur un montage de flexion 3 points composé de trois appuis séparés de 30 mm (longueur totale de 60 mm). Les essais sont réalisés à l'aide d'un appareil INSTRON 6022 avec une cellule de charge de 10 kN pilotée en déplacement à la vitesse de 5.10^{-8} m/s . La déformation est mesurée par une jauge d'extensiométrie centrée sous l'éprouvette, où la déformation est maximale. Les jauges rectangulaires sont produites par Kyowa et mesurent 5 mm de longueur. La variation relative de dimension de l'éprouvette (ΔL_j) peut être mesurée par une variation de la résistance de la jauge (ΔR) (5) et la déformation du matériau peut être déterminée.

$$\frac{\Delta L_j}{L_j} = k \times \frac{\Delta R}{R} \quad (1)$$

Avec L la longueur (m), R la résistance de la jauge (ohm) et k le facteur de jauge égale à 2,1 d'après les données du constructeur ¹¹.

Chaque jauge est calibrée avant la mesure en simulant un signal de 0,100 V. À titre d'exemple, la contrainte de flexion et la déformation des échantillons S1M1₁₉ et S1M1₁₉V₆ est

¹¹ Kyowa Electronic Instruments Co., jauges de contrainte, Modèle KFGS-5-120-C1-11, Japon.

présentée en **Figure 11-b**. Le module d'Young est déterminé en mesurant la pente à l'origine de la courbe contrainte/déformation.

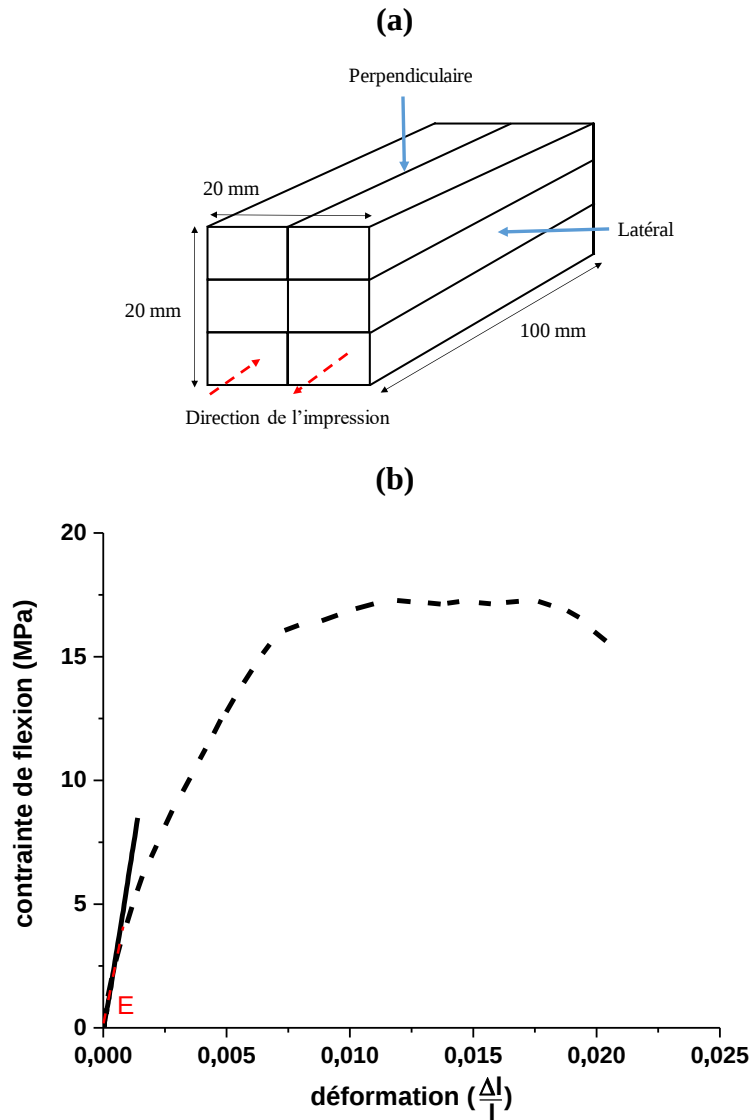


Figure 11 : (a) schéma de l'éprouvette de flexion réalisée en fabrication additive et (b) valeurs de contrainte de flexion en fonction de l'allongement mesuré par la jauge d'extensiométrie pour les compositions — S1M119 et - - - S1M119V6.

c. Mesures de retrait

Dans le cadre des ciments et bétons de Portland, les mécanismes de retrait sont principalement causés par les réactions chimiques lors de l'hydratation, par la variation en teneur en eau dans la pâte de ciment et par la température. Les mesures de retrait ont été effectuées avec un déformomètre Proviteq selon la norme NF15-433 [9]. Pour chaque composition, trois éprouvettes de dimensions 4 x 4 x 16 cm et des inserts en inox sont utilisés.

Avant chaque mesure, l'appareil est étalonné avec une tige en invar. La mesure est réalisée en plaçant des billes en inox de 4 mm dans les inserts puis en mesurant la longueur de l'éprouvette avec le déformomètre (**Figure 12-a**). La référence à $t = 0$ a été mesurée immédiatement après le démoulage des échantillons consolidés (24 h après le coulage des éprouvettes). Les éprouvettes sont ensuite stockées en conditions endogènes dans un sac hermétique à 20 °C, 100 % HR. Des mesures de retrait sont effectuées à différents temps. La masse de l'éprouvette est également mesurée à la balance (précision 0,001g) au cours du temps, à chaque mesure de retrait. À titre d'exemple, les valeurs de retrait et de perte de masse du géopolymère S1M1_{15.5} sont données sur 8 jours dans la **Figure 12-b**.

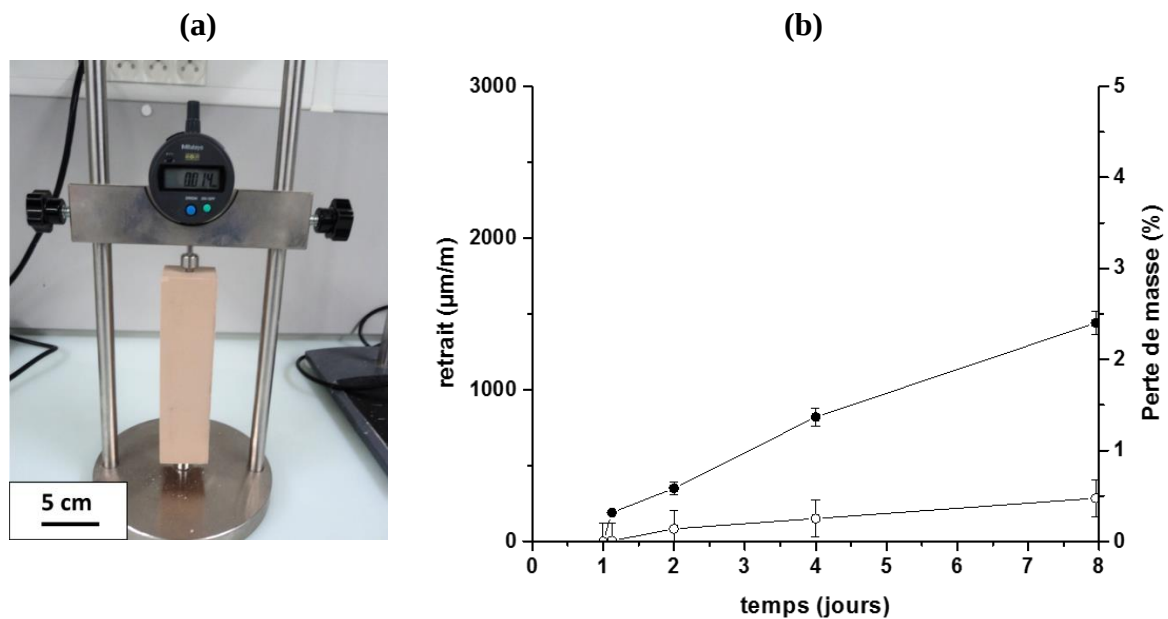


Figure 12 : (a) photo d'une mesure de retrait avec le déformomètre et une éprouvette 4 x 4 x 16 cm et (b) ● valeurs de retrait et ○ de perte de masse du géopolymère S1M1_{15.5}.

VI. REFERENCES

- [1] C. Dupuy, “Valorisation des argilites du Callovo-Oxfordien sous forme de liant alcalinement activé dans le but de développer un coulis injectable”, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2019.
- [2] L. Greenspan, “Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions”, *J. Res. Nat. Bur. Stand. - A Phys. Chem.*, vol. 81, pp. 89-96, 1977.
- [3] J. A. Cesarano, “Review of Robocasting Technology”, *Mater Res Soc Symp Proc*, vol. 542, pp. 133-139, 1999.
- [4] E. Prud’homme, P. Michaud, E. Joussein, J.M. Clacens, S. Rossignol, “Durability of inorganic foam in solution : the role of alkali elements in the geopolymer network”, *Corrosion Sci.*, vol. 59, pp.213-221, 2012.
- [5] M. Arnoult, M. Perronnet, A. Autef, S. Rossignol, “How to control the geopolymer setting time with the alkaline silicate solution”, *Journal of non-Crystalline Solids*, vol. 495, pp. 59-66, 2018.
- [6] E. Prud’homme, P. Michaud, E. Joussein, , C. Peyratout, A. Smith, S. Rossignol, “In situ inorganic foams prepared from various clays at low temperature”, *Applied Clay Science*, vol. 51, pp. 15–22, 2011.
- [7] A. Gharzouni, E. Joussein, B. Samet, S. Baklouti, S. Rossignol, “Effect of the reactivity of alkaline solution and metakaolin on geopolymer formation”, *Journal of Non-crystalline Solids*, vol. 410, pp. 127-134, 2015.
- [8] ASTM D1633 – 00. “Standard test methods for compressive strength of molded soil cement cylinders”, 2007.
- [9] AFNOR, Norme Française, “Méthodes d'essais des ciments - Détermination du retrait et du gonflement”, NF P15-433, février 1994.

Chapitre III

FORMULATION DE COMPOSITES GEOPOLYMERES

Sommaire

I. INTRODUCTION.....	65
II. MATIERES PREMIERES ET DETERMINATION DU PROTOCOLE DE SYNTHESE	65
1. Etude des renforts	65
2. Contrôle du mode opératoire	67
III. FORMULATION DE COMPOSITES GEOPOLYMERES	69
1. Influence sur les valeurs de pH.....	69
2. Influence des renforts minéraux sur la viscosité, le temps de prise et la résistance mécanique	72
3. Propriétés d’usage des composites géopolymères	74
IV. VIEILLISSEMENT DES COMPOSITES GEOPOLYMERES	76
1. Propriétés mécaniques	76
2. Microstructure.....	79
3. Retrait.....	81
V. CONCLUSION	83
VI. REFERENCES	84

I. INTRODUCTION

Ce chapitre synthétise les études liées à l'élaboration de composites à matrice géopolymère. Des liants géopolymères de référence ont été élaborés à partir de différentes quantités de métakaolin (M1) et de solutions alcalines silicatées de différentes concentrations ($[K] = 5$ mol/L : S1 ou 7 mol/L : S3). Afin de formuler des composites géopolymères, différentes quantités de renforts de fibres de verre et/ou de wollastonite ont été ajoutées aux géopolymères de référence. Dans un premier temps, la tenue des renforts en milieu alcalin ainsi que le contrôle du mode opératoire de synthèse des composites géopolymères ont été étudiés. La seconde partie traite de l'influence de l'ajout de renforts sur les propriétés physico-chimiques du mélange réactif (valeur de pH, viscosité, temps de prise) et du matériau consolidé (microstructure, propriétés mécaniques). Finalement, la tenue dans le temps et dans différentes conditions de stockage des composites géopolymères a été évaluée.

II. MATIERES PREMIERES ET DETERMINATION DU PROTOCOLE DE SYNTHESE

1. Etude des renforts

De la wollastonite et des fibres de verre ont été sélectionnées pour leur caractère inorganique afin de renforcer les liants géopolymères. Leurs caractéristiques sont résumées dans le **Tableau 2 du chapitre II**. La wollastonite, provenant d'Imerys, a une structure cristalline de formule SiCaO_3 et les fibres de verre, provenant d'Owens Corning, sont alcali-résistantes et principalement composées de SiO_2 , Na_2O , CaO et ZrO_2 . Afin de vérifier leur tenue en milieu basique, la wollastonite et les fibres de verre ont été immergées dans une solution alcaline silicatée ($[K] = 7$ mol/L et de valeur de pH 14) pendant neuf jours, puis rincées à l'eau distillée.

Les microstructures de la wollastonite et des fibres de verre analysées au microscope électronique à balayage (**Figure 1-A**), sont de tailles micrométriques. La wollastonite, de forme aciculaire et de dimensions micrométriques ($L = 10$ à $170 \mu\text{m}$ et $\Phi = 6,4 \pm 3,2 \mu\text{m}$) est répartie de façon aléatoire alors que les fibres de verre de longueurs millimétriques ($L = 6000 \mu\text{m}$ et $\Phi = 14,5 \pm 2,5 \mu\text{m}$) sont sous forme de toron unidirectionnel. Après une immersion de neuf jours dans une solution alcaline (**Figure 1-B**), les microstructures ne sont pas modifiées. Les renforts ne semblent donc pas altérés par la solution alcaline silicatée.

Afin de compléter ces données, des analyses par spectroscopie IRTF de ces renforts, avant et après immersion, ont été réalisées (**Figure 2**). Les différents spectres de la wollastonite et des fibres de verre présentent principalement des bandes associées aux espèces silicatées. Plus particulièrement, le spectre de la wollastonite est composé des bandes d'élongation $\nu_{\text{Si-O}}$ entre 1200 et 800 cm^{-1} [1]. Il faut également noter la contribution de la liaison $\nu_{\text{Si-O-Ca}}$ à 917 cm^{-1} [2]. Les pics de 800 à 600 cm^{-1} peuvent être assignés à des vibrations d'élongation $\nu_{\text{Si-O}}$ et de déformation $\delta_{\text{Si-O-Si}}$ [1]. Le spectre des fibres de verre est composé d'une large bande correspondant aux déformations des liaisons Si-O-Si [3]. Néanmoins, il y a également la présence de bandes à 2900, 1732, 1372 et 1232 cm^{-1} attribuables respectivement aux vibrations $\nu_{\text{CH/CH}_2}$, $\nu_{\text{C=O}}$, δ_{CH_3} et $\nu_{\text{C-O}}$ dues à l'ensimage des fibres [3].

Les spectres de la wollastonite et des fibres de verre, avant et après immersion (**Figure 2**), présentent toujours les contributions des espèces silicatées. La différence notable pour les fibres de verre est la disparition des contributions dues à l'ensimage en accord avec les données de la littérature [4]. La wollastonite et les fibres de verre restent stables en milieu basique.

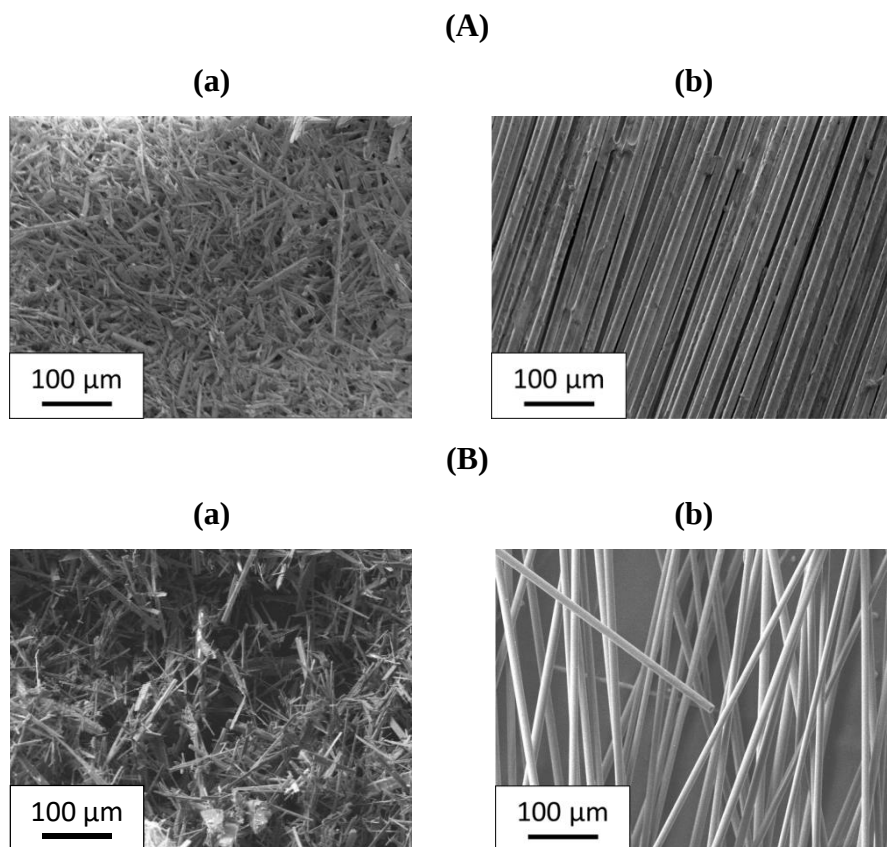


Figure 1 : photos MEB (a) des aiguilles de wollastonite et (b) des fibres de verre (A) avant et (B) après immersion neuf jours dans une solution alcaline silicatée.

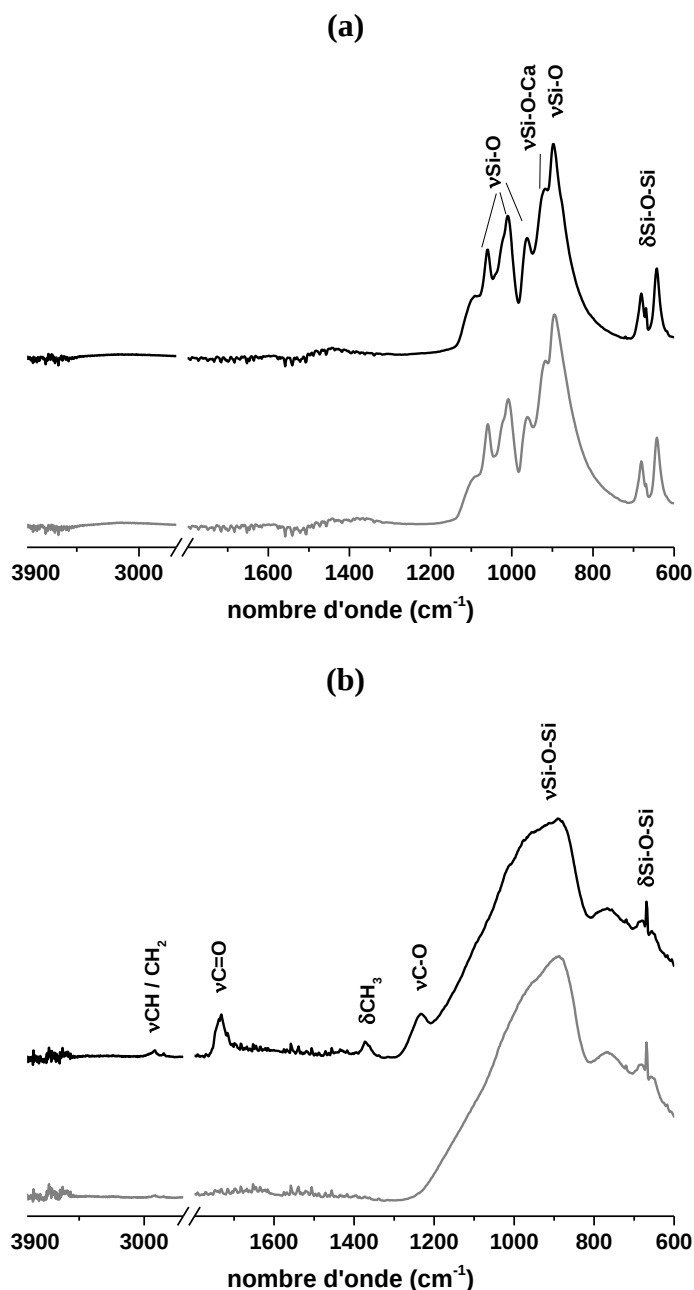


Figure 2 : spectres IRTF **(a)** de la wollastonite (W) et **(b)** des fibres de verre (V) — avant et — après un traitement de 9 jours dans une solution alcaline silicatée ($[K] = 7 \text{ mol/L}$).

La wollastonite et les fibres de verre, stables en milieu basique, peuvent être utilisées pour former des composites géopolymères.

2. Contrôle du mode opératoire

Afin de préparer des composites géopolymères, le mode opératoire du protocole d'élaboration a été optimisé. Pour cela, l'impact de l'ordre d'ajout des différents composants

(métakaolin *M*, solution alcaline silicatée *S*, wollastonite *W*) a été étudié. Le protocole usuel consiste à introduire le métakaolin dans la solution et d'ajouter ensuite la wollastonite (**cf chapitre II Tableau 3**). Les modifications étudiées ont été l'ordre d'ajout entre le métakaolin et la solution ainsi que le mélange du métakaolin et de la wollastonite. Les autres possibilités n'ont pas été envisagées afin de limiter les manipulations. À titre d'exemple, le protocole 2 consiste à mélanger, au préalable, le métakaolin avec la wollastonite puis à introduire ce mélange dans la solution alcaline silicatée (3,5 g/min). Le protocole 4 consiste quant à lui à introduire la solution alcaline silicatée (30 g/min) au métakaolin puis d'ajouter la wollastonite (10 g/min).

Afin de vérifier l'impact des différentes étapes du protocole, les valeurs de viscosité initiale de deux compositions ($S1M1_{12}W_{48}$, $S1M1_{19}W_{14.5}$) sont données à la **Figure 3**. Quel que soit le protocole, les valeurs de viscosité sont similaires pour une même formulation soit (140 ± 40 Pa.s). La différence de viscosité du protocole 1 entre les formulations $S1M1_{12}W_{48}$, $S1M1_{19}W_{14.5}$ (respectivement de 128 à 149 Pa.s) est due à la teneur en aluminium [5]. Les protocoles sélectionnés ne semblent pas avoir un impact significatif sur la viscosité des mélanges réactifs. Différents modes opératoires pourront donc être utilisés pour synthétiser les composites géopolymères.

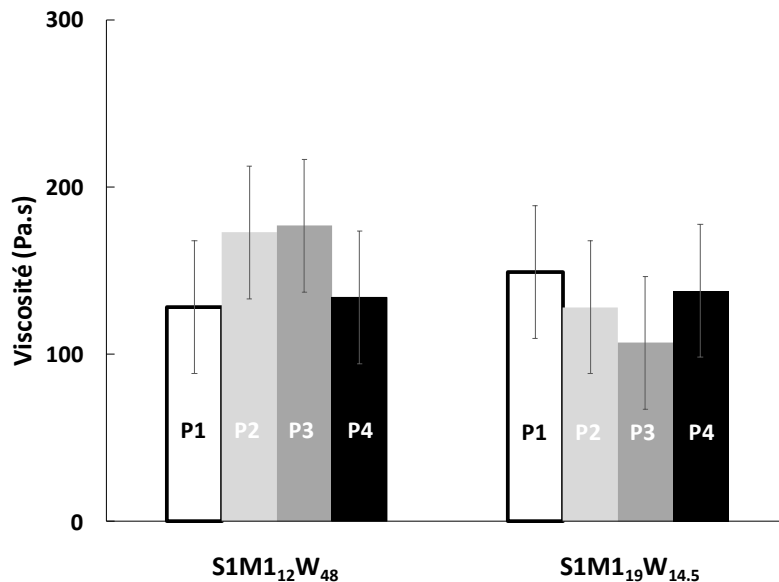


Figure 3 : valeurs de viscosité obtenues avec les protocoles $\square$ 1, $\blacksquare$ 2, --- 3, --- 4 pour les compositions $S1M1_{12}W_{48}$ et $S1M1_{19}W_{14.5}$.

L'ordre d'ajout n'a pas d'influence sur la viscosité du mélange réactif permettant l'adaptation du protocole de synthèse au procédé.

III. FORMULATION DE COMPOSITES GEOPOLYMERES

Cette partie fait état des résultats relatifs aux formulations de composites géopolymères à savoir, l'état frais et l'état consolidé. Il est important de souligner que deux types de solutions (S1 et S3, $[K] = 5$ et 7 M respectivement) ont été utilisées pour les différentes synthèses. En effet, il aurait été difficile de séparer les données de par la complexité à la fois des liants et des composites ($S1M1_aW_xV_z$ et $S3M1_aW_xV_z$). À chaque fois le type de solution sera précisé.

1. Influence sur les valeurs de pH

L'impact de l'ajout de wollastonite et des fibres de verre sur les propriétés du mélange réactif (valeur de viscosité et de pH) a tout d'abord été analysé pour **des solutions 5M (S1)**. Les valeurs de viscosité (**Figure 4-A**) et de pH (**Figure 4-B**) ont été suivies dans le temps pour les liants $S1M1_a$ avec $a = 12, 15.5$ et 19 (**Figure 4-a**) et les composites $S1M1_{12}W_9V_{2,25}$ et $S1M1_{19}W_6V_{1,5}$ (**Figure 4-b**). Le temps de prise du mélange réactif peut être déterminé à partir des suivis de valeur de viscosité [6] et de pH [7] dans le temps.

Pour les liants $S1M1_{12}$ et $S1M1_{19}$, les valeurs de viscosité initiales augmentent de $0,2$ à $2,7$ Pa.s et les valeurs de temps de prise diminuent de 487 à 273 minutes (**Figure 4-A-a**). Ceci est dû à la teneur en aluminium introduite par le métakaolin favorisant les réactions de polycondensation [5] et entraînant à la fois une diminution du temps de prise et une augmentation de la valeur de viscosité initiale. Quel que soit le liant de référence, l'ajout de wollastonite et de fibres de verre ($S1M1_{12}W_9V_{2,25}$; **Figure 4-A-b**) induit une augmentation de la valeur de viscosité initiale ($0,5$ Pa.s) par rapport au liant $S1M1_{12}$ ($0,2$ Pa.s). Il est à noter que les temps de prise restent quasi similaires (respectivement 510 et 487 minutes). Ceci peut s'expliquer par la modification du mélange réactionnel causée par la demande en eau des renforts.

Les suivis de valeur de pH permettent de prédire les temps de prise à partir des réactions de polycondensation lors de la diminution de la valeur de pH en fonction du temps. De façon générale, pour tous les liants présentés, la valeur de pH diminue plus ou moins rapidement en fonction du temps. Cette diminution est due aux espèces qui n'ont pas encore réagi tels que les ions aluminium, silicium et potassium augmentant la valeur de pH de l'eau osmosée [7]. A titre d'exemple, la valeur de pH initiale du liant $S1M1_{12}$ (**Figure 4-B-a**) de $13,7$ est caractéristique d'un mélange réactionnel de faible réactivité et présente un temps de prise de l'ordre de 480 minutes. Ce temps de prise est très proche de celui déterminé lors des mesures de viscosité. La différence des valeurs initiales de pH observée, telle que $13,7$ pour $S1M1_{12}$ et $12,3$ pour $S1M1_{19}$ est liée à la concentration en aluminium. Lorsque la concentration est plus élevée, les réactions de polycondensation priment, induisant peu d'espèces en solution et une valeur de pH plus

faible. Après consolidation, la charge de métakaolin régit la valeur de pH finale du géopolymère.

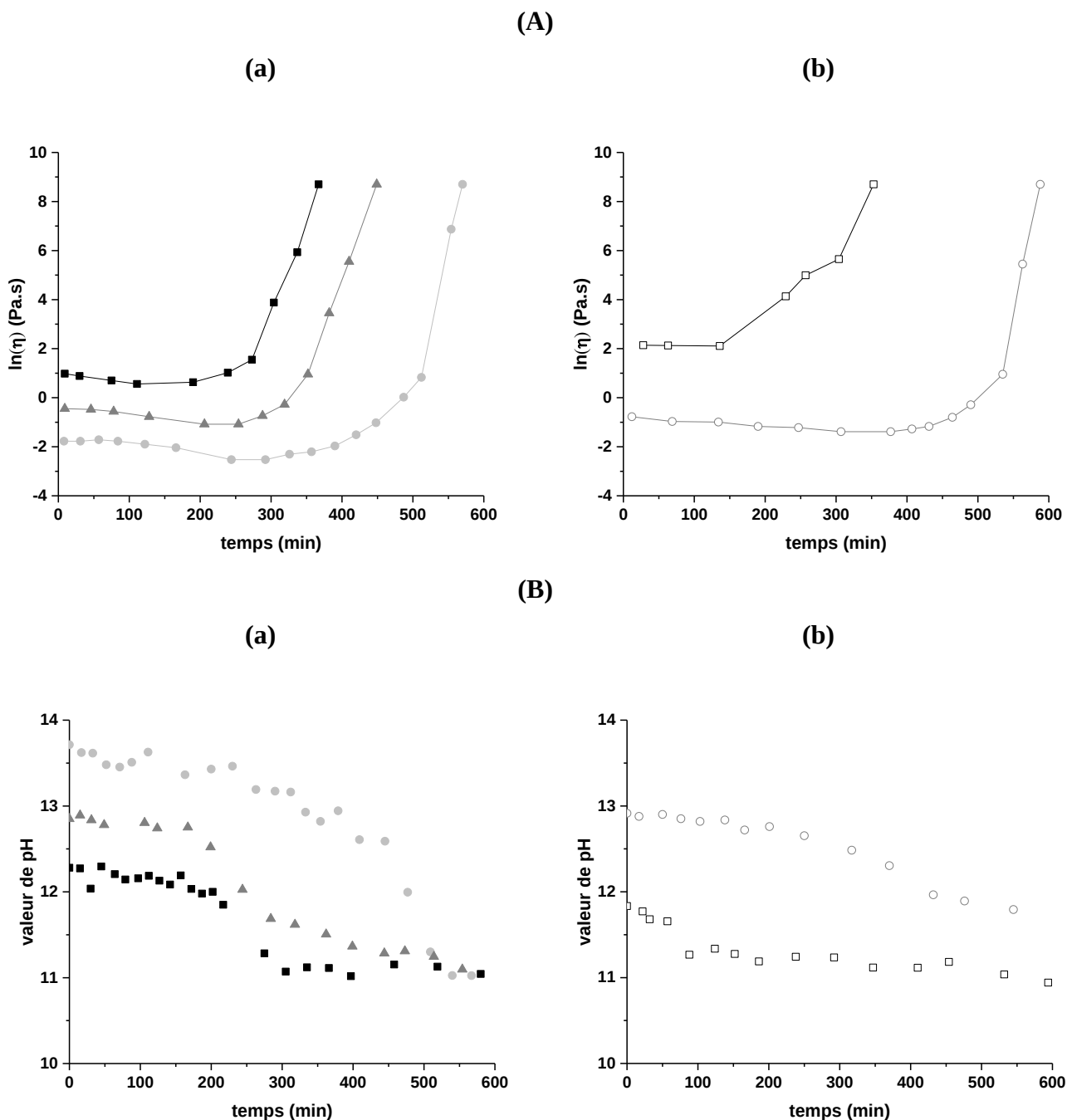


Figure 4 : suivi dans le temps des valeurs de (A) viscosité et (B) pH pour les (a) liants ● $S1M1_{12}$, ▲ $S1M1_{15.5}$, ■ $S1M1_{19}$ et (b) composites ○ $S1M1_{12}W_9V_{2,25}$, □ $S1M1_{19}W_6V_{1,5}$.

L'ajout de wollastonite et de fibres de verre ($S1M1_{12}W_9V_{2,25}$; **Figure 4-B-b**) entraîne une modification de la valeur initiale de pH qui passe de 13,7 à 12,9 par rapport au liant de référence. Ceci peut être expliqué par une modification d'ordre cinétique intervenant lors des équilibres de spéciation puisque le temps de prise est quasi identique. Dans ce cas, les ajouts agiraient

comme des catalyseurs au sein des équilibres de spéciation telles que des perturbations d'attraction de surface favorisant la dissolution des espèces. Le même comportement est observé pour le composite S1M1₁₉W₆V_{1,5}.

Afin de vérifier la fin des réactions de polycondensation, les valeurs de pH de certains échantillons (**5 et 7 M**) ont été mesurées à trois et sept jours. Ces données ont été tracées en fonction du temps de prise et de la concentration en aluminium (**Figure 5**). De façon générale, plus la concentration en aluminium augmente (4,7 à 6,5 mol/L), plus les valeurs de pH finales et de temps de prise diminuent (respectivement de 10,8 à 9,4 et de 560 à 118 minutes). Par exemple, le liant géopolymère S1M1₁₂ ([Al]= 5,16 mol/L) a un temps de prise de 487 minutes et une valeur de pH à 7 jours de 10,7. Avec l'ajout de renforts (S1M1₁₂W₉V_{2,25}, [Al] = 4,72 mol/L), le temps de prise et la valeur de pH à 7 jours sont similaires (respectivement 510 minutes et 10,5). Pour une concentration plus élevée en aluminium (S1M1₁₉, [Al] = 6,17 mol/L), les valeurs du temps de prise (273 minutes) et de pH (9,9) sont plus faibles. Ces données sont en accord avec les réactions de polycondensation favorisées par le taux d'aluminium.

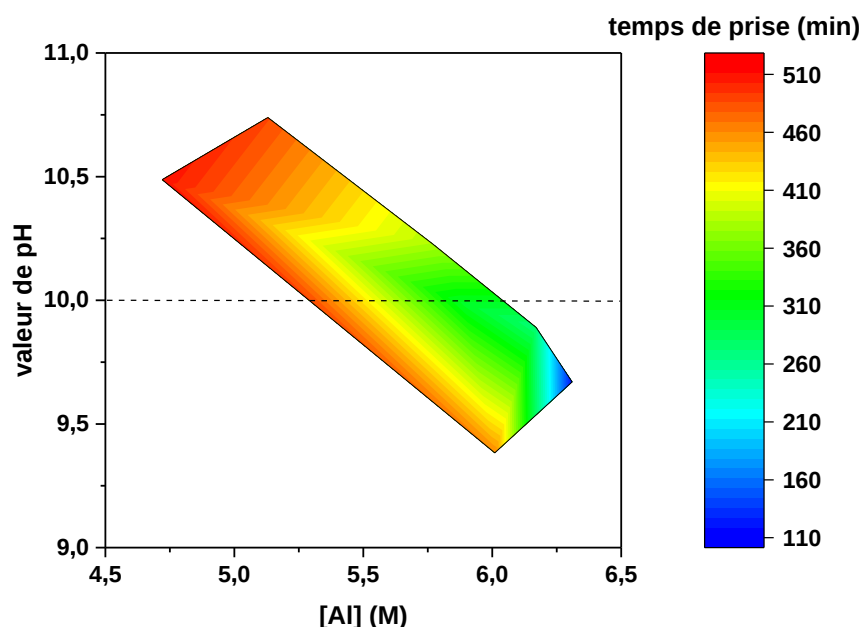


Figure 5 : valeurs de pH à 7 jours et de temps de prise en fonction de la concentration en aluminium pour différents liants géopolymères.

Les variations de composition (quantité de métakaolin et de renforts) permettent d'obtenir des gammes variées de viscosité, de temps de prise et de valeurs de pH.

2. Influence des renforts minéraux sur la viscosité, le temps de prise et la résistance mécanique

L'influence de la concentration en aluminium, de la wollastonite et des fibres de verre sur les propriétés du matériau frais (viscosité, temps de prise) et consolidé (masse volumique, microstructure, résistance en compression) a donné lieu à une publication (**ACL 1**). Différentes quantités de métakaolin, de wollastonite, de fibres de verre ont été utilisées pour synthétiser les composites géopolymères avec une solution de concentration **5 M**. L'effet des renforts sur les réactions de géopolymérisation a été analysé par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IFTR) et par analyse thermique (ATD-ATG). Le liant S1M1₁₂ présente un décalage important de la contribution Q² Si-O-M ($M = \text{Si, Al}$) (45 cm^{-1}) caractéristique de la formation de plusieurs réseaux [8]. La formation de ces réseaux implique une grande quantité d'eau (29 %) induite par les réactions de polycondensation ainsi qu'une résistance en compression de 32 MPa [9]. L'ajout de wollastonite (S1M1₁₂W₁₈) provoque une diminution du taux d'eau (22 %) significatif d'une modification des réactions de polycondensation en accord avec le décalage du pic Si-O-M (33 cm^{-1}) plus faible. Le réseau géopolymère est alors plus ordonné et la résistance mécanique augmente (40 MPa). L'ajout de fibres de verre diminue le décalage du pic Si-O-M (16 cm^{-1}) dû aux sites Si-O-Si des fibres de verre agissant comme des sites d'ancrage. Le réseau géopolymère est alors modifié et la résistance en compression diminue (22 MPa). Ceci se traduit par une quantité d'eau constante (28 %) due aux différentes réactions de polycondensation. Par conséquent :

- l'ajout de wollastonite augmente la viscosité et la mobilité des espèces qui a pour conséquence de modifier le potentiel chimique du mélange réactif. Ceci a pour effet de favoriser la dissolution du métakaolin et la formation d'oligomères. Les réactions de polycondensation sont améliorées et le réseau géopolymère est optimal induisant des propriétés mécaniques du composite géopolymère plus élevées que le liant géopolymère ;

- l'ajout des fibres de verre accroît faiblement la viscosité du mélange réactif. La détérioration de l'ensimage en milieu basique crée des sites d'ancrage siliceux pour amorcer les réactions de polycondensation. Ceci se traduit par un mode de rupture moins fragile que le liant, mais entraînant une baisse de résistance en compression par rapport au liant.

Pour résumer ces données, les valeurs de viscosité et de résistance en compression ont été tracées en fonction de la concentration en aluminium pour différents mélanges (**Figure 6**). Deux tendances de variation de la résistance mécanique sont observées en fonction de la

concentration en aluminium. Pour les liants géopolymères, une augmentation de la concentration en aluminium (lié à l'ajout de métakaolin), augmente la viscosité à l'état frais et la résistance mécanique du géopolymère consolidé (respectivement de 0,2 à 2,7 Pa.s et de 32 à 55 MPa). Pour les composites, les valeurs de viscosité diminuent lorsque la concentration en aluminium augmente. En effet, la teneur en aluminium est minimisée au sein du volume réactionnel disponible de par l'ajout des renforts.

Deux comportements se distinguent en fonction de la concentration en aluminium :

- pour les composites de faibles concentrations ($[Al] = 3 \text{ à } 5,7 \text{ mol/L}$), l'ajout de wollastonite et/ou de fibres de verre augmente la viscosité (0,2 à 21,9 Pa.s) du liant géopolymère. De plus, la résistance en compression augmente avec l'ajout de wollastonite (32 à 47 MPa) et diminue avec l'ajout de fibres de verre (32 à 22 MPa) ;

- pour les composites de fortes concentrations ($[Al] = 5,7 \text{ à } 7 \text{ mol/L}$), le même comportement de viscosité est observé : l'ajout de wollastonite augmente la viscosité du mélange réactif. Cependant, la wollastonite a peu d'impact sur les propriétés mécaniques du composite par rapport au liant géopolymère (53 à 55 MPa).

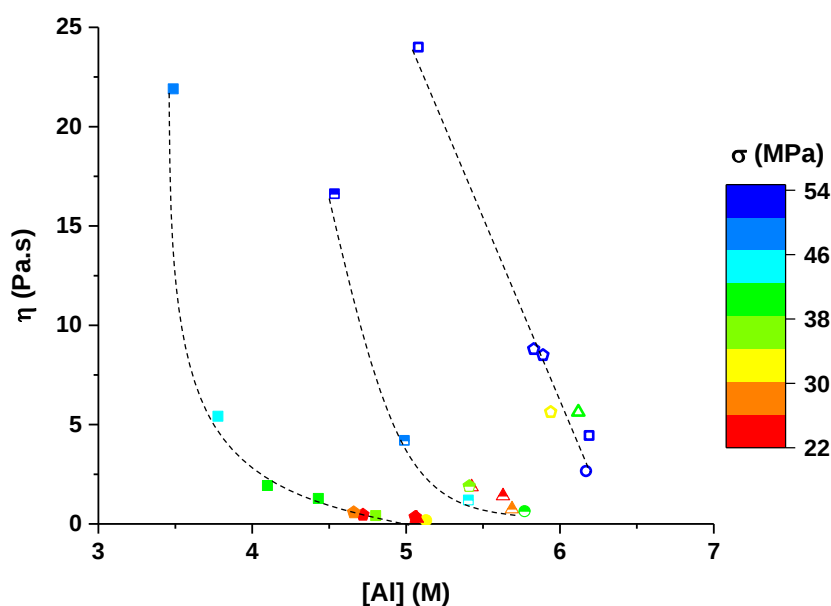


Figure 6 : valeurs de viscosité et de la contrainte à la rupture en fonction de la concentration en aluminium pour les liants (●) $S1M1_a$ et les composites (■) $S1M1_aW_x$, (▲) $S1M1_aV_y$ et (◆) $S1M1_aW_xV_y$ avec $a =$ (●) 12, (○) 15,5 et (○) 19 et x variant de 0 à 47 % et y de 0 à 4,5 %.

La formulation de composite géopolymère peut être adaptée aux besoins en choisissant non seulement la concentration en aluminium mais également la nature et la quantité de renforts.

3. Propriétés d'usage des composites géopolymères

Afin de confirmer l'impact des renforts sur les propriétés d'usage des liants géopolymères, les résistances mécaniques en compression et en flexion ont été déterminées pour des liants à base des deux solutions (**[K] = 5 et 7 M**). Les valeurs de résistance en compression et en flexion dépendent : de la concentration en alcalin de la solution alcaline silicatée, des quantités de métakaolin et de renforts utilisées. À titre d'exemple, le composite de faible concentration en alcalin et de faible quantités en métakaolin et renforts (S1M1₁₂W₉V_{2.25}) présente des valeurs de résistance en compression et en flexion relativement faibles (28 et 6 MPa respectivement), tandis qu'une composition plus concentrée en alcalin et contenant plus de métakaolin et de renforts (S3M1₁₆W₂₁V₂) présente des résistances en compression et en flexion élevées (95 et 18 MPa respectivement).

Afin de comprendre l'impact des différents additifs sur les données en compression et en flexion, les valeurs de résistance en flexion et en compression des composites ont été divisées par la valeur de résistance du liant. La **Figure 7** regroupe ces différentes données ($\frac{\sigma_{flexion composite}}{\sigma_{flexion liant}}$ et $\frac{\sigma_{compression composite}}{\sigma_{compression liant}}$) permettant de définir une cartographie constituée de quatre zones de comportement des composites géopolymères.

- Aucun n'échantillon synthétisé ne correspond à la zone **(i)** relative à une perte de résistance en flexion et une augmentation de résistance en compression ;

- La zone **(ii)**, correspondant aux deux rapports inférieurs à un, est caractéristique de composites présentant une perte des propriétés mécaniques en compression et en flexion par rapport au liant. C'est le cas de la composition S1M1₁₉V₁. Il est possible que les fibres de verre, peu nombreuses n'apportent pas de gain de résistance et conduisent à la formation de défauts (vides) ou à une mauvaise répartition spatiale générant des points de fragilité et réduisant les propriétés mécaniques [10, 11] ;

- La zone **(iii)** est caractéristique d'une perte de résistance en compression et d'une augmentation de résistance en flexion. Les échantillons de formulation (S1M1_aV_x et S1M1_aW_xV_y avec a = 12 ou 19 et y > 1) se retrouvent au sein de cette zone. Ceci peut s'expliquer par l'ajout de wollastonite qui favorise les réactions de polycondensation et les résistances mécaniques. De plus, une augmentation de la résistance en flexion est observée avec

l'augmentation du pourcentage de fibres de verre (S1M1₁₉V_y avec y = 1, 3 et 6). Les fibres de verre, suffisamment nombreuses, apportent alors un gain suffisant en flexion en contrôlant la fissuration et sa propagation dans le matériau [12, 13] ;

- Finalement, les composites (S3M1_aW_xV_y avec a = 16 ou 19) à base de solution plus concentrée en alcalin ([K] = 7 mol/L) se retrouvent dans la zone (iv) et répondent aux critères du cahier des charges à savoir une amélioration de la résistance en compression et en flexion. Cette amélioration peut être expliquée par l'ajout de wollastonite et de fibres de verre et par l'utilisation d'une solution plus concentrée en alcalin favorisant les réactions de polycondensation et augmentant les propriétés mécaniques [14].

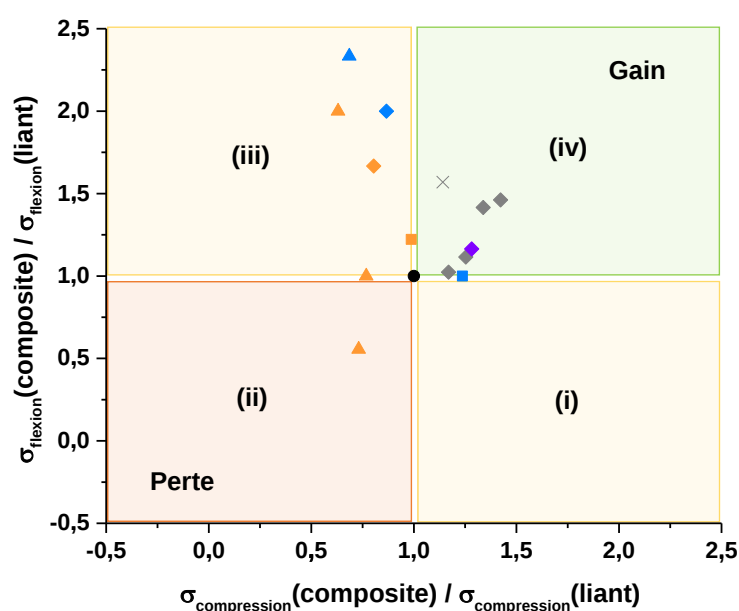


Figure 7 : valeurs du rapport des contraintes en compression des composites par rapport aux liants de référence pour les échantillons (●) S1M1₁₂, (●) S1M1₁₉, (●) S3M1₁₆, (●) S3M1₁₉ avec ajout de (■) wollastonite, (▲) fibres de verre (◆) wollastonite et fibres de verre et (×) de wollastonite, fibres de verre, kaolin et argilite.

Le choix de la formulation permet de contrôler les propriétés mécaniques en compression et/ou flexion du composite géopolymère. Des formulations de composite optimales (S3M1₁₆W_xV_y) présentent un gain de propriétés mécaniques en compression et en flexion avec des valeurs allant jusqu'à 101 et 19 MPa respectivement.

IV. VIEILLISSEMENT DES COMPOSITES GEOPOLYMERES

1. Propriétés mécaniques

Afin de valider la synthèse des composites géopolymères, leur tenue mécanique a été étudiée, dans le temps et dans différentes conditions représentatives de situations de fonctionnement en stockage. Les géopolymères ont été réalisés avec des solutions d'activation de concentration **5 M (S1)**. Pour analyser la stabilité des renforts, quatre formulations de liants et composites géopolymères (S1M1₁₂, S1M1₁₂W₁₈, S1M1₁₂V_{4,5}, S1M1₁₂V_{2,25}W₉) ont été testées juste après le démoulage, sept jours après leur élaboration, et constitueront les valeurs de référence. Les compositions ont ensuite été stockées dans différentes conditions de température et d'humidité (20 °C / 85 % HR et 90 °C / < 5 % HR). Les courbes de contrainte de compression / déformation pour les conditions de stockage (20 °C / 100 % HR ; 90 °C / < 5 %) sont présentées dans la **Figure 8**. Les formulations présentent des comportements à la rupture en compression différents en fonction des formulations et des conditions de stockage. Comme montré précédemment (**ACL 1**), le liant géopolymère S1M1₁₂ possède une rupture fragile et une valeur de contrainte maximum de 32 MPa. L'ajout de wollastonite (S1M1₁₂W₁₈) augmente cette valeur (35 MPa) et l'ajout de fibres de verre (S1M1₁₂V_{4,5}) diminue cette valeur (15 MPa) avec une rupture moins fragile. L'ajout de wollastonite et de fibres de verre conduit aux contributions des deux renforts (29 MPa et une rupture moins fragile). Après un stockage de 3 mois à 20 °C / 100 % HR (**Figure 8- Ba**), les compositions présentent le même comportement à savoir une rupture fragile et une résistance légèrement plus élevée pour les liants S1M1₁₂ et S1M1₁₂W₁₈ (35 et 37 MPa respectivement). Une rupture moins fragile est observée pour les composites à base de fibres de verre (S1M1₁₂V_{4,5}, S1M1₁₂V_{2,25}W₉) due au phénomène de synérèse : en présence d'un taux d'humidité élevé, les échanges hydriques sont facilités améliorant la résistance mécanique [15, 16]. Lors d'un stockage de trois mois à 90 °C / < 5 % HR, la résistance en compression des différentes compositions diminue respectivement de 15, 25, 9 et 18 MPa pour les compositions S1M1₁₂, S1M1₁₂W₁₈, S1M1₁₂V_{4,5}, S1M1₁₂V_{2,25}W₉. De plus, les échantillons présentent tous de multiples fissurations avant la rupture définitive. Le matériau semble être altéré par un stockage en milieu sec (90°C / < 5 % HR) lié à une réorganisation du réseau géopolymère à 90 °C [17]. En effet, la différence de perte d'eau mesurée en ATG (42-1000 °C, **Figure 9-b**) entre le stockage à 20 ou 90 °C (respectivement 23 et 11 % pour l'échantillon S1M1₁₂) souligne qu'il y a une perte d'eau porale. En présence d'un déficit hydrique et d'une température plus élevée, l'évacuation de l'eau entraîne la formation de pores de tailles plus élevées fragilisant le réseau [18].

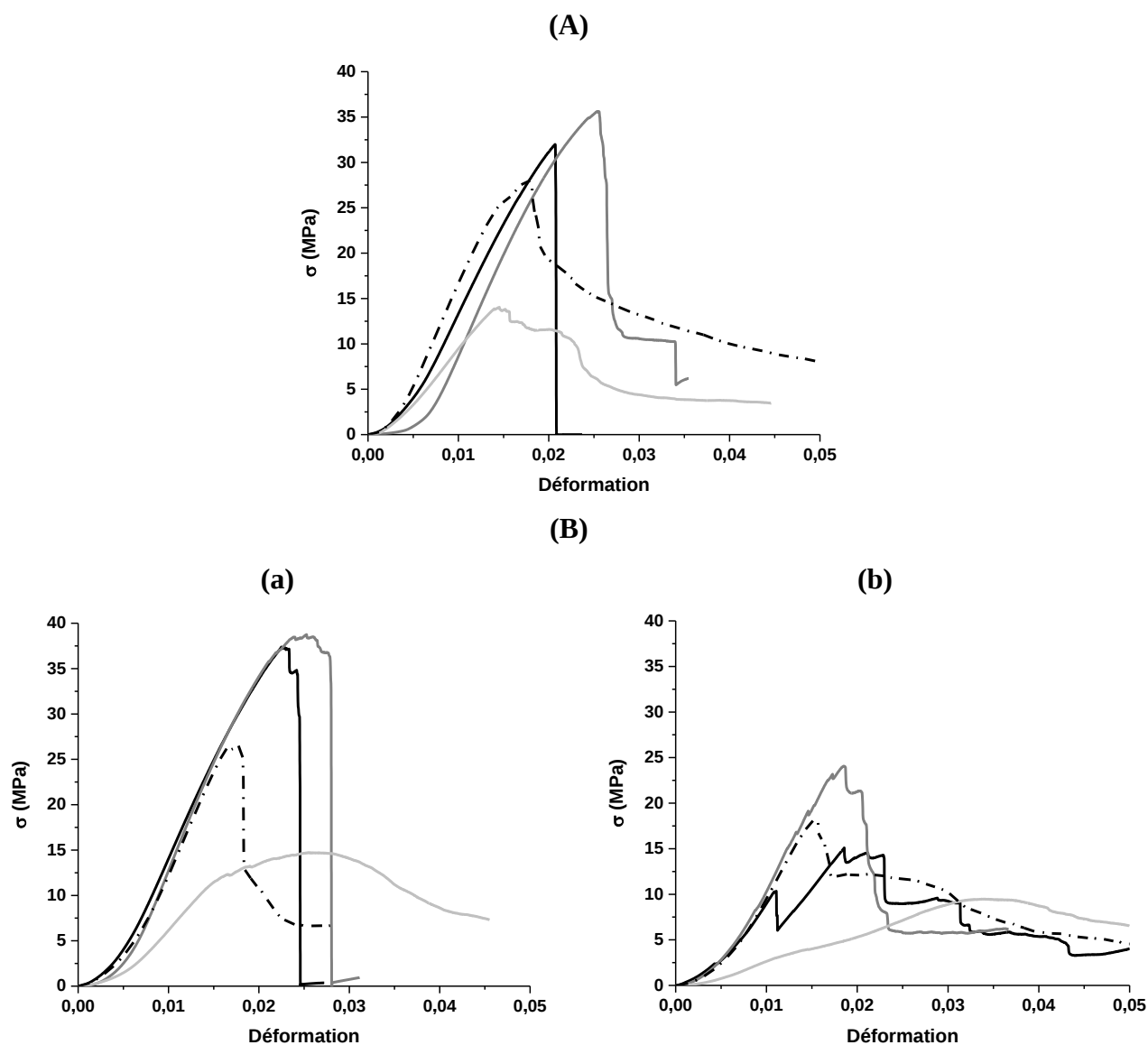


Figure 8 : courbes de contrainte de compression en fonction du déplacement des essais **(A)** de la référence (7 jours) et **(B)** après un stockage de trois mois à **(a)** 20 °C / 100 % HR et **(b)** 90 °C / < 5 % HR pour les compositions — $S1M1_{12}$ — $S1M1_{12}W_{18}$, — $S1M1_{12}V_{4,5}$ et --- $S1M1_{12}W_9V_{2,25}$

Un vieillissement de 12 semaines à 20°C et 100 % HR n'affecte pas les propriétés mécaniques des liants et composites géopolymères. Cependant, un vieillissement de 12 semaines à 90 °C modifie le réseau du géopolymère et diminue ses propriétés mécaniques.

Pour confirmer ces résultats, le comportement en flexion (résistance et module d'Young) d'un composite géopolymère $S1M1_{12}W_9V_{2,25}$ a été analysé en fonction des différentes conditions de stockage (20 °C/ 100 % HR, 90 °C / <5 %HR). La contrainte maximale en flexion et le module d'Young de ces échantillons sont présentés dans la **Tableau 1**. Le composite de

référence (après démoulage à une semaine) présente une résistance en flexion de 6 MPa et un module d'Young de 4 GPa qui évolue peu après trois mois que ce soit à 20 ou 90 °C. Le stockage à 90 °C / < 5 % HR pendant 20 mois provoque une légère diminution de la résistance en flexion (4 MPa) et une légère diminution de la raideur ($E = 3$ GPa) confirmant les résultats observés lors des essais de compression.

Tableau 1 : valeurs de la contrainte maximale en flexion et du module d'Young en fonction du temps et des conditions de stockage pour la composition $S1M1_{12}V_{2,25}W_9$

Stockage	Temps (mois)	$\sigma_{\text{flexion}} (\pm 1 \text{ MPa})$	$E (\pm 0,5 \text{ GPa})$
Référence	0,25	6	4
20°C / 100 % HR	3	6	4
	9	5	4
	20	5	4
90 °C / < 5 % HR	3	5	3
	9	4	3
	20	4	3

Afin de comprendre les différentes variations observées précédemment, les valeurs de la masse volumique, de la perte de masse (ATD : 42 – 1000 °C) et de la contrainte maximale à la rupture mesurées durant vingt mois, sont présentées dans la **Figure 9**. De façon générale, quelle que soit la formulation, les différentes données diminuent légèrement en fonction du temps et plus brusquement pour le stockage à 90 °C en atmosphère sèche.

Pour les échantillons de référence (sept jours), les variations des valeurs de masse volumique, de perte de masse et de contrainte à la rupture sont propres aux quatre formulations et sont en accord avec les données décrites précédemment (**ACL 1**).

Pour un stockage à 20 °C pendant vingt mois et dans le cas du composite $S1M1_2W_9V_{2,25}$, la diminution de la masse volumique de 1,66 à 1,35 g/cm³ (**Figure 9 a**) est due à la contraction du réseau poral et à l'augmentation de la porosité résultant des réactions de polycondensation [16]. Ceci est notable par la diminution de la valeur de perte d'eau de 23 % à 19 % (**Figure 9 b**). De même, les valeurs de contrainte diminuent légèrement de 29 à 26 MPa (**Figure 9 c**). Comme vu précédemment, le matériau est altéré par un stockage à 90°C pendant neuf mois suite à un renforcement du réseau solide induisant une coalescence des pores comme lors du frittage. Ceci entraîne une diminution de la masse volumique de 1,66 à 1,15 g/cm³, ainsi que l'évacuation de l'eau porale facilitée par la coalescence des pores (perte de masse de 23 à 8 %) et la diminution

des propriétés mécaniques de 29 à 12 MPa [19]. Les mêmes phénomènes sont observables pour les autres compositions ($S1M1_{12}$, $S1M1_{12}W_{18}$ et $S1M1_{12}V_{4,5}$).

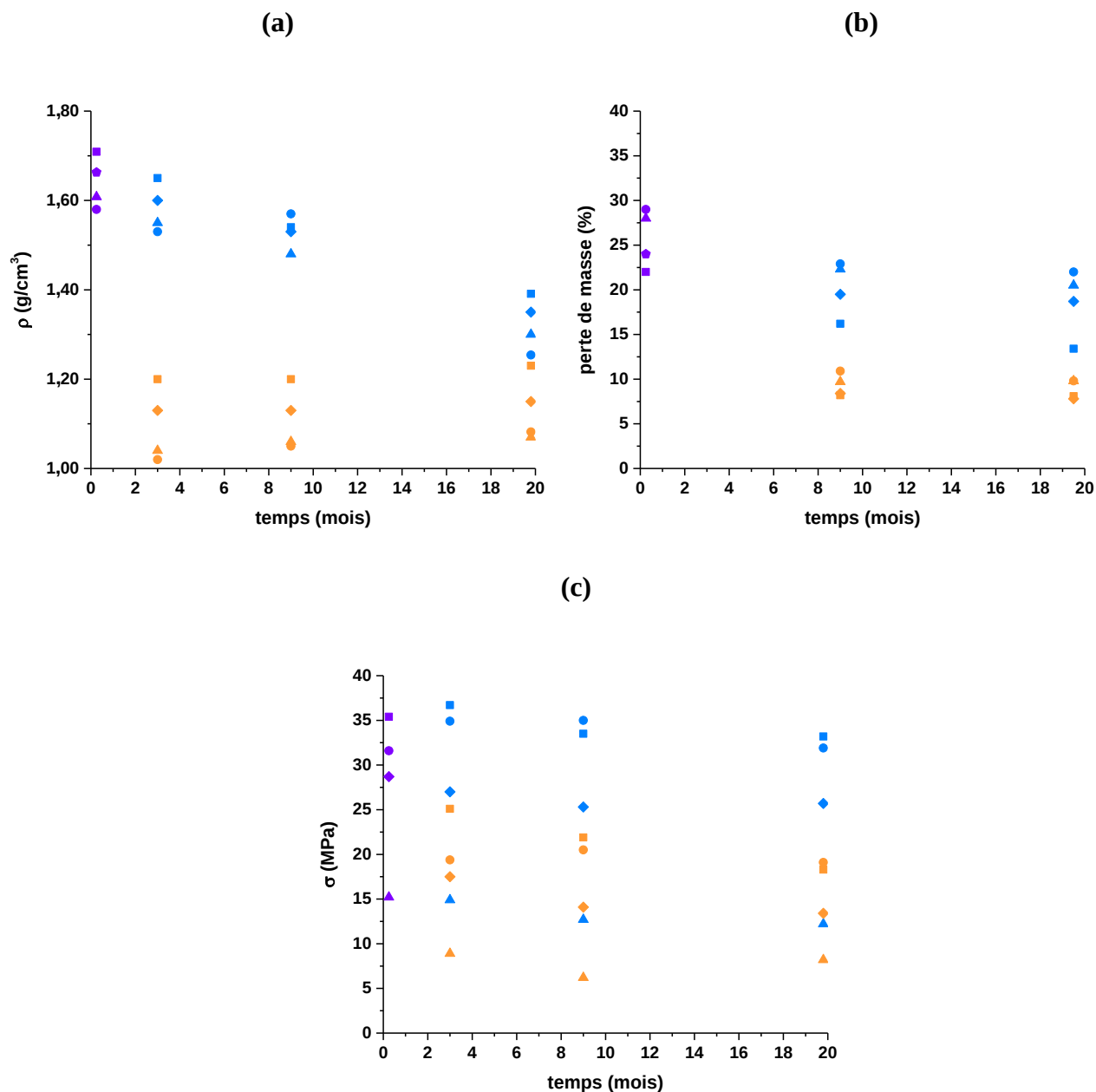


Figure 9 : valeurs de la (a) de la masse volumique, (b) de la perte de masse et (c) de la contrainte en fonction du temps pour les échantillons (●) $S1M1_{12}$, (■) $S1M1_{12}W_{18}$, (▲) $S1M1_{12}V_{4,5}$, (◆) $S1M1_{12}V_{2,25}W_9$ (●) à sept jours et stockés à (●) 20 °C / 100 % HR et (●) 90 °C / < 5 % HR.

2. Microstructure

Les microstructures des compositions $S1M1_{12}$, $S1M1_{12}W_{18}$, $S1M1_{12}V_{4,5}$ et $S1M1_{12}V_{2,25}W_9$ sont présentées dans la **Figure 10**. La microstructure du liant de référence ($S1M1_{12}$; **Figure 10–**

Aa) est constituée d'une phase désordonnée relativement homogène telle un matériau amorphe et caractéristique d'un géopolymère [20]. Les microstructures des composites $S1M1_{12}W_{18}$, $S1M1_{12}V_{4,5}$ et $S1M1_{12}V_{2,25}W_9$ (**Figure 10–Abcd**) sont similaires à celle du liant. La wollastonite est dispersée de manière homogène dans la matrice et les groupements de fibres de verre sont dispersés aléatoirement et semblent présenter une adhérence avec la matrice. Après douze semaines de stockage à 20 °C et 100% HR (**Figure 10–B**), les échantillons présentent une microstructure similaire aux échantillons d'une semaine. Ceci est en accord avec les données relatives aux propriétés d'usage observées précédemment.

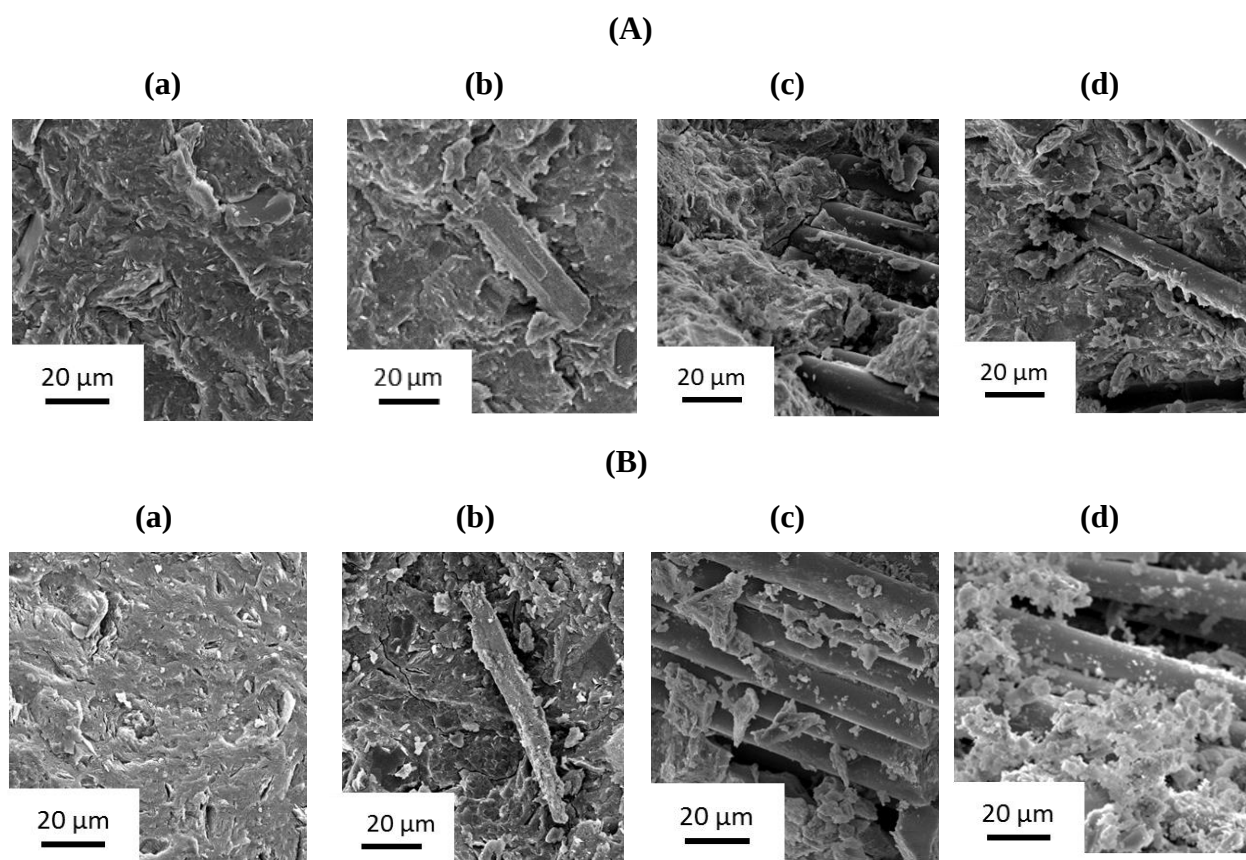


Figure 10 : photos MEB des compositions (a) $S1M1_{12}$, (b) $S1M1_{12}W_{18}$, (c) $S1M1_{12}V_{4,5}$, (d) $S1M1_{12}W_9V_{2,25}$ à (A) 1 semaine et (B) après un stockage de trois mois à 20 °C/ 100 % HR.

3. Retrait

Afin de déterminer les variations dimensionnelles lors du vieillissement des composites géopolymères, des mesures de masse et de retrait ont été effectuées pour les compositions S1M1₁₂, S1M1₁₂W₁₈, S1M1₁₂V_{4.5} et S1M1₁₂W₉V_{2.2} stockées en conditions endogènes (20°C / 100 % HR). Les valeurs de variation de perte de masse ($\frac{m_0 - m_i}{m_0}$) par rapport au temps de référence (après démoulage à 24h) sont reportées dans le **Tableau 2**. Quelles que soient les compositions, les valeurs de variation de perte de masse sont du même ordre de grandeur à savoir 10⁻³. Le liant S1M1₁₂ présente une très légère augmentation du taux d'eau de l'ordre de 5,4.10⁻³ à 22 jours. Les composites S1M1₁₂W₁₈, S1M1₁₂V_{4.5} et S1M1₁₂W₉V_{2.2} présentent le même comportement et des valeurs maximales à 22 jours respectivement de 6,3.10⁻³ / 5,1.10⁻³ et 4,5.10⁻³. Les valeurs de perte de masse varient peu au cours du temps et peuvent donc être considérées comme négligeables. Afin de valider ces données, le taux d'eau contenu dans l'échantillon a été également mesuré par analyse thermique différentielle (30 -300°C). Les variations de taux d'eau par rapport au temps de référence sont présentées dans le **Tableau 2**. Cette valeur n'évolue quasiment pas au cours du temps et sont en partie due à la mesure. Ces données corroborent les valeurs précédentes obtenues par les mesures à la balance.

Tableau 2 : variation du taux de perte de masse au cours du temps ($\frac{m_0 - m_i}{m_0}$) mesurée à la balance et en ATD-ATG pour différentes compositions de géopolymère.

Temps (jours)	Taux de perte de masse (balance)			
	S1M1 ₁₂	S1M1 ₁₂ W ₁₈	S1M1 ₁₂ V _{4.5}	S1M1 ₁₂ W ₉ V _{2.25}
1	0,0	0,0	0,0	0,0
2	3,0.10 ⁻³	3,8.10 ⁻³	2,3.10 ⁻³	2,5.10 ⁻³
8	4,6.10 ⁻³	5,5.10 ⁻³	3,8.10 ⁻³	3,5.10 ⁻³
22	5,4.10 ⁻³	6,3.10 ⁻³	5,1.10 ⁻³	4,5.10 ⁻³
	Taux de perte de masse (ATD-ATG 30 -300 °C)			
	S1M1 ₁₂	S1M1 ₁₂ W ₁₈	S1M1 ₁₂ V _{4.5}	S1M1 ₁₂ W ₉ V _{2.25}
1	0,0	0,0	0,0	0,0
2	1,1.10 ⁻²	3,0.10 ⁻⁴	4,2.10 ⁻²	1,3.10 ⁻²
8	1,5.10 ⁻²	5,3.10 ⁻²	4,2.10 ⁻²	1,2.10 ⁻²
22	5,4.10 ⁻²	1,5.10 ⁻³	1,1.10 ⁻²	1,8.10 ⁻²

Les valeurs de retrait en condition endogène (20°C / 100 %HR) des différentes compositions sont présentées en fonction du temps dans la **Figure 11**. Les valeurs de retrait

augmentent rapidement après démoulage et se stabilisent après une semaine ($1019 \pm 120 \mu\text{m/m}$ pour la composition $S1M1_{12}$). Ce phénomène peut être expliqué par la contraction du réseau géopolymère isotrope au cours de la synérèse [21]. L'ajout de wollastonite ($S1M1_{12}W_{18}$), des fibres de verre ($S1M1_{12}V_{4.5}$) et des deux ($S1M1_{12}W_9V_{2.2}$) induit systématiquement une diminution de la valeur de retrait. En présence de wollastonite, la faible valeur de retrait à 22 jours ($388 \pm 75 \mu\text{m/m}$) peut être expliquée par des réactions de polycondensations favorisées, à savoir plus rapides que pour le liant. Dans ce cas, le réseau formé présentera une contraction minimale de par la présence des aiguilles de wollastonite. L'ajout de fibres de verre entraîne également une faible valeur de retrait ($331 \pm 75 \mu\text{m/m}$ à 21 jours). Cet effet est dû à l'encombrement stérique des fibres de verre. En effet, l'orientation des fibres (supposée aléatoire lors du coulage) bloque le retrait du gel dans les trois directions de l'espace. Les fibres permettent alors de dissiper l'énergie de la contraction du gel et la déformation de retrait diminue. Ce phénomène a déjà été observé pour des matériaux alcali-activés à partir de cendres volantes [22, 23]. L'ajout de wollastonite et de fibres de verre ($S1M1_{12}W_9V_{2.2}$) conduit à une diminution de retrait du même ordre de grandeur ($423 \pm 108 \mu\text{m/m}$) liée à la contribution de la wollastonite et des fibres de verre.

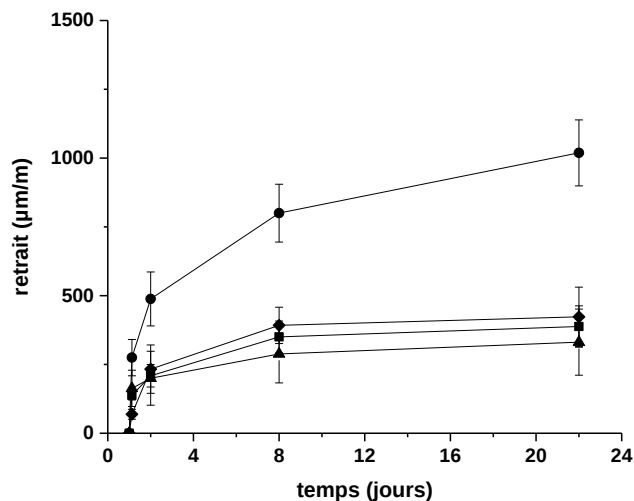


Figure 11 : valeurs de retrait au cours du temps des compositions ● $S1M1_{12}$ ■ $S1M1_{12}W_{18}$ ▲ $S1M1_{12}V_{4.5}$ ◆ $S1M1_{12}W_9V_{2.2}$.

Les valeurs de retrait pourront être prises en compte lors du dimensionnement du chemisage.

V. CONCLUSION

L'objectif de ce chapitre est de synthétiser des composites géopolymères répondant au cahier des charges de l'alvéole HA. Pour cela des renforts de wollastonite et de fibres de verre ont été ajoutées à des liants géopolymères pour former des composites et augmenter leurs propriétés mécaniques. L'ordre d'ajout, la stabilité et l'effet des renforts ont alors été déterminés. L'ordre d'ajout des différents composants, stables en milieu alcalins, ne modifie pas les propriétés du mélange réactif. L'ajout de wollastonite améliore les réactions de polycondensation et augmente la viscosité du mélange réactif ainsi que ses propriétés mécaniques. Les fibres de verre ont quant à elles un rôle d'encombrement stérique permettant d'améliorer le comportement mécanique du géopolymère lors de la fissuration. La quantité de métakaolin (d'aluminium), la concentration en ion alcalin de la solution ou encore la quantité et le type de renforts permettent d'obtenir une large gamme de viscosité (0,2 – 6000 Pa.s), de temps de prise (100 – 600 minutes) et de propriétés mécaniques (22 à 101 MPa en compression et 3 à 19 MPa en flexion). De plus, les composites gardent leurs propriétés d'usage lors d'un stockage à long terme (12 semaines) à 20 °C / 100 % HR mais présentent une diminution de leur résistance mécanique à 90 °C. Les propriétés mécaniques sont optimales avec l'utilisation d'une solution alcaline concentrée (S3) ainsi qu'avec une quantité élevée de métakaolin, de wollastonite et de fibres de verre et répondent aux spécifications du cahier des charges du chemisage de l'alvéole HA.

L'influence de la solution alcaline, de la quantité de métakaolin et des renforts sur les propriétés des composites géopolymères frais (viscosité, temps de prise) et consolidés (résistance mécanique) ont été déterminés. Les différentes formulations étudiées doivent maintenant être mis en forme pour élaborer un cylindre creux (chapitre IV).

VI. REFERENCES

- [1] A. Chatterjee, P. Khobragade, S. Mishra, “physicomechanical properties of wollastonite (CaSiO₃)/styrene butadiene rubber (SBR) nanocomposites”, *Journal of applied polymer*, vol. 132, p. 42811, 2015.
- [2] A. Gharzouni, “Alkali-activated materials from different aluminosilicate sources: Effect of aluminum and calcium availability”, vol. 484, pp. 14-25, 2018.
- [3] A. J. Bonon, M. Weck, E. A. Bonfante, P. G. Coelho, “Physicochemical characterization of three fiber-reinforced epoxide-based composites for dental applications”, *Materials science and engineering C*, vol. 69, pp. 905-913, 2016.
- [4] K. Sever, Y. Seki, I. H. Tavman, G. Erkan, V. Cecen, “The structure of γ -Glycidoxypolytrimethoxysilane on glass fiber surfaces: characterization by FTIR, SEM, and contact angle measurements”, *Polymer Composites*, vol. 30, pp. 550-558, 2009.
- [5] A. Autef, E. Joussein, A. Poulesquen, G. Gasgnier, S. Pronier, I. Sobrados, J. Sanz, S. Rossignol, “Influence of metakaolin purities on potassium geopolymer formation: the existence of several network”, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 408, pp. 43-53, 2013.
- [6] M. Arnoult, M. Perronnet, A. Autef, S. Rossignol, “How to control the geopolymer setting time with the alkaline silicate solution”, *Journal of non-Crystalline Solids*, vol. 495, pp. 59-66, 2018.
- [7] A. Gharzouni, E. Joussein, B. Samet, S. Baklouti, S. Rossignol “Effect of the reactivity of alkaline solution and metakaolin on geopolymer formation”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 410, pp 127-134, 2014.
- [8] A. Gharzouni, L. Ouamara, I. Sobrados, S. Rossignol, “Alkali-activated materials from different aluminosilicate sources: effects of aluminum and calcium availability”, *Journal of Non-crystalline Solids*, vol. 484, pp. 14-25, 2018.
- [9] A. Autef, E. Joussein, G. Gasgnier, S. Rossignol, “Feasibility of aluminosilicate compounds from various raw materials: Chemical reactivity and mechanical properties”, *Powder Technology*, vol. 301, pp. 169-178, 2016.
- [10] F. Shaikh, S. Haque, “Behaviour of carbon and basalt fibres reinforced fly ash geopolymer at elevated temperatures”, *International Journal of Concrete Structures and Materials*, vol 12, pp. 1-12, 2018.
- [11] M. Steinerova, L. Matulova, P. Vermach, J. Kotas, “The brittleness and chemical stability of optimized geopolymer composites”, *Materials*, vol. 10, pp. 396-416, 2017.
- [12] Z. Li, Y. Zhang, X. Zhou, “Short fiber reinforced geopolymer composites manufactured by extrusion”, *Journal of Materials in Civil Engineering*, vol. 17, pp. 624-631, 2005.
- [13] Q. Zhao, B. Nair, T. Rahimian, P. Balaguru, P. Novel, “geopolymer based composites with enhanced ductility”, *Journal of Materials Science*, vol. 42, pp. 3131-3137, 2007.
- [14] A. Gharzouni, “Contrôle de l’attaque des sources aluminosilicates par la compréhension des solutions alcalines”, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2016.
- [15] H. Cheng, K. Lin, R. Cui, C-L. Hwang, T-W. Cheng, Y-M. Chang, “Effect of solid to liquid ratios on the properties of waste catalyst-metakaolin based geopolymer”, *Construction and Building Materials*, vol. 88, pp. 74-83, 2015.
- [16] G. Ya-min, F. Yong-hao, Y. Duo, G. Yong-fan, Z. chen-hui, “Properties and microstructure of alkali activated slag cement cured at below- and about- normal temperature”, *Construction and Building Material*, vol. 79, pp. 1-8, 2015.
- [17] C. Dupuy, A. Gharzouni, I. Sobrados, N. Texier-Doyen, X. Bourbon, S. Rossignol, “Formulation of an alkali-activated grout based on Callovo-Oxfordian argillite for an application in geological radioactive waste disposal”, *en soumission*
- [18] B.S. Al-Shether, T.S Al-Attar, “Effect of curing system on metakaolin based geopolymer concrete”, *Journal of Babylon University*, vol. 24, pp. 1-8, 2016.
- [19] C. Dupuy, “Valorisation des argilites du Callovo-Oxfordien sous forme de liant alcalinement activé dans le but de développer un coulis injectable”, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2019.
- [20] A. Gharzouni, B. Samet, S. Baklouti, E. Joussein, S. Rossignol, “Addition of low reactive clay into metakaolin-based geopolymer formulation : Synthesis, existence domains and properties”, *Powder technology*, vol. 288, pp.212-220, 2016.
- [21] C. Jeffrey Brinker, G.W. Scherer, “Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing”, *Elsevier Science Publishing*, 1st Edition, pp. 373, 384, 1990.
- [22] M. M. Al-mashhadani, O. Canpolat, Y. Aygörmmez, M. Uysal, S. Erdem, “Mechanical and microstructure characterization of fiber reinforced fly ash based geopolymer composites” *Construction and Building Materials*, vol. 167, pp. 505-513, 2018

[23] N. Ranjbar, S. Talebian, M. Mehrali, C. Kuenzel, H. Simon, C. Metselaar, Mohd Zamin Jumaat, “Mechanisms of interfacial bond in steel and polypropylene fiber reinforced geopolymer composites”, *Compos. Sci. Technol.*, vol. 122, pp. 73–81, 2016.

Chapitre IV

MISE EN FORME DES COMPOSITES GEOPOLYMERES

Sommaire

I. INTRODUCTION.....	89
II. DE LA FORMULATION A LA MISE EN FORME.....	89
1. Détermination des domaines de faisabilité.....	89
2. Influence de la formulation sur la viscosité et le temps de prise.....	92
III. ESSAIS DE MISE EN FORME	94
1. Coulage.....	94
2. Fabrication additive	95
a) Essais préliminaires	95
b) Contrôle de l'affaissement	97
3. Propriétés d'usage des formulations mises en forme	103
a) Essais mécaniques sur des cylindres creux	103
b) Essais mécaniques et microstructure d'éprouvettes de flexion.....	105
IV. PROPRIETES DES FORMULATIONS EN FONCTION DE LEUR MISE EN FORME	108
1. Choix des formulations	108
2. Impact de la formulation sur les propriétés d'usage.....	108
V. CONCLUSION	115
VI. REFERENCES	116

I. INTRODUCTION

La faisabilité de mise en forme d'un prototype de cylindre creux ($\Phi = 10$ cm) par coulage et extrusion fait l'objet de ce chapitre. Pour cela, les paramètres de formulation des composites ont été adaptés en fonction du mode de mise en œuvre. Les taux de métakaolin, de wollastonite et de fibres de verre ont été déterminés pour chaque application. La viscosité et le temps de prise des formulations ont notamment été étudiés. Les composites ont alors été mis en œuvre sous forme de cylindre creux avec des techniques de coulage et de robocasting. L'influence du procédé de mise en forme sur les propriétés du mélange réactif et du matériau consolidé a ensuite été évaluée. Les propriétés des composites géopolymères ont finalement été investiguées en fonction de leur mise en forme. Au cours de ce chapitre, différentes solutions (S1, S3), source aluminosilicatées (M1, M2, A650), renforts (W, V) et charges (A25, Ki, Sa) ont été utilisées.

II. DE LA FORMULATION A LA MISE EN FORME

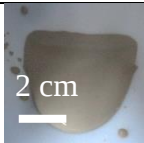
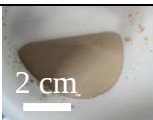
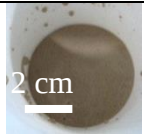
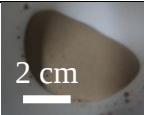
1. Détermination des domaines de faisabilité

Afin de mettre en forme les composites géopolymères par coulage et robocasting, la maniabilité des mélanges réactifs a tout d'abord été étudiée. Le mélange doit en effet être coulable (coulabilité élevée) ou extrudable (maintien de sa forme après extrusion) pour pouvoir être mis en œuvre. Pour cela, les domaines de dosage des formulations ont été déterminés en fonction de différentes concentrations de solutions potassiques ($[K] = 5$ et 7 mol/L) et de différentes quantités de métakaolin, de wollastonite et de fibres de verre. Les compositions ont été extrudées avec une seringue ($\Phi_{\text{buse}} = 20$ mm / pression manuelle). La maniabilité du mélange réactif a alors été observée visuellement afin de déterminer sa coulabilité ou son extrudabilité. Les photos des essais de faisabilité de quatre compositions $S3M1_xW_a$ (avec $x = 10, 14, 16, 19$ et $0 \leq a \leq 70$ %m) et $S3M1_{16}V_b$ ($0 \leq b \leq 7$ %m) sont présentées dans le **Tableau 1**. Quelle que soit la formulation, la viscosité du mélange réactif augmente avec l'ajout de wollastonite ou de fibres de verre et sa maniabilité diminue. Avec l'ajout de wollastonite (**Tableau 1**) :

- la formulation $S3M1_{10}W_a$ est coulable pour a inférieur à 53 %m ($\eta_i < 3900$ Pa.s) et la forme du cordon géopolymère après avoir été extrudé n'est pas préservée ;
- Pour une valeur de a compris entre 53 et 65 %m ($3900 \leq \eta_i$), le cordon géopolymère garde sa forme après avoir été extrudé ;
- Pour un pourcentage massique de wollastonite élevé ($a > 65$ %m), le matériau est trop visqueux pour être extrudé et sa viscosité n'est pas mesurable avec le viscosimètre.

Lors de l'utilisation d'une quantité de métakaolin plus élevée (S3M1₁₄W_a, S3M1₁₆W_a et S3M1₁₉W_a), la valeur de a nécessaire pour atteindre le domaine d'extrusion diminue. Le même comportement de maniabilité est observé avec l'ajout de fibres de verre (S3M1₁₆V_b - **Tableau 1**). Le mélange réactif est coulable lorsque le taux de fibres est compris entre 0 et 4 %m et extrudable lorsque le taux de fibres est compris entre 4 et 7 %m.

Tableau 1 : photos des essais de faisabilité pour déterminer les différents domaines pour les compositions S3M1_xW_a avec $x = 10, 14, 16, 19$ g avec une seringue ($\Phi_{buse} = 20$ mm).

Domaines	Coulée	Extrudée
a (%)	0 - 53	53 - 68
S3M1 ₁₀ W _a		
a (%)	0 - 33	33 - 50
S3M1 ₁₄ W _a		
a (%)	0 - 19	19 - 31
S3M1 ₁₆ W _a		
a (%)	0 - 8	8 - 14
S3M1 ₁₉ W _a		
b (%)	0 - 4	4 - 7
S3M1 ₁₆ V _b		

Les domaines de faisabilité de mise en forme par coulage ou extrusion ont été déterminés en fonction du taux de charges de renforts (wollastonite et/ ou fibres de verre). Afin de répertorier les domaines de mise en forme en fonction des formulations, des diagrammes ternaires ont été réalisés (**Figure 1**). Pour cela, les pourcentages molaires d'aluminium du mélange ainsi que le pourcentage molaire de wollastonite et de fibres de verre (basé sur la

quantité de mole de silicium de ces composants) des différentes compositions ont été calculés. Les faisabilités de mise en forme des compositions déterminées précédemment ont alors été comparées aux pourcentages molaires dans les diagrammes ternaires.

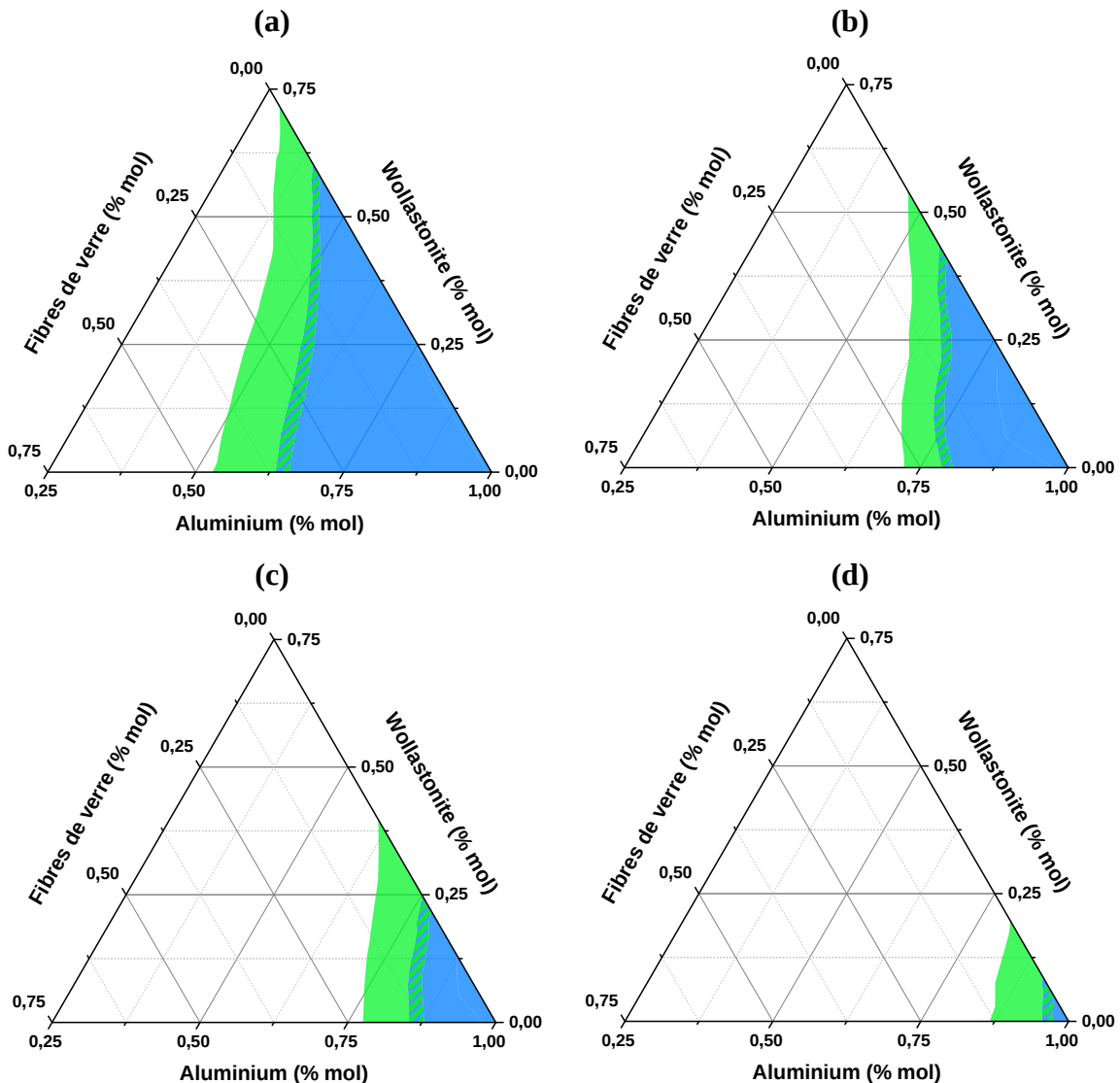


Figure 1 : diagrammes ternaires en mol (Al, W, V) et représentation de la faisabilité pour une mise en œuvre ■ coulée, ■ extrudée pour les compositions $S3M1_xW_aV_b$ avec $x =$ (a) 10, (b) 14, (c) 16, (d) 19 g.

Les compositions qui ne sont pas dans les domaines propres à la coulée ou à l'extrusion ne sont pas possibles à mettre en œuvre dans ces conditions d'essais et n'ont donc pas été étudiées (zones en blanc). Les compositions étudiées sont $S3M1_xW_aV_b$ avec $x = 10, 14, 16$ et 19 g représentant le taux de métakaolin. Avec l'augmentation du dosage en métakaolin dans les mélanges, le domaine de composition dans lequel le matériau reste coulable diminue. Les compositions $S3M1_{10}W_aV_b$ (**Figure 1-a**) possèdent un domaine de coulabilité important signifiant qu'une grande quantité de wollastonite et de fibres de verre peut être ajoutée, tout en

préservant la coulabilité de la composition. En revanche, les compositions ne peuvent être extrudées que pour de fortes quantités de wollastonite et / ou de fibres de verre. De telles quantités affectent alors l'aspect et l'homogénéité du matériau extrudé (texture fibreuse, amas des fibres). Lorsque la quantité de métakaolin augmente ($S3M1_xW_aV_b$ avec $x = 14, 16, 19$ g, **Figure 1-b,c,d**), la viscosité du liant augmente et le domaine de coulabilité diminue au détriment du domaine d'extrusion

Il est possible de déterminer des domaines de coulabilité et d'extrusion pour les composites géopolymères en fonction du taux de métakaolin.

2. Influence de la formulation sur la viscosité et le temps de prise

Pour adapter le temps de prise et la viscosité au procédé de fabrication, l'influence de différentes sources aluminosilicates a été étudiée en suivant les valeurs de viscosité dans le temps. Deux métakaolins (M1 et M2) calcinés respectivement au four rotatif ou flash et les argilites du Callovo-Oxfordien calcinés à 650 °C en four statique (A650) ont été utilisés. Les suivis des formulations $S3M1_{16}$, $S3M1_8A650_8$, $S3M1_8M2_8$, $S3M1_{12}M2_4$, $S3M1_{5.3}M2_{5.3}A650_{5.3}$ sont donnés dans la **Figure 2**. Les valeurs de viscosité restent très faibles sur des durées qui sont fonction de la composition du mélange, puis présentent une augmentation rapide correspondant à la prise du matériau. La composition $S3M1_{16}$ possède une viscosité initiale de 24 Pa.s et un temps de prise de 400 minutes. La substitution du métakaolin M1 par un métakaolin M2 ($S3M1_{12}M2_4$ et $S3M1_8M2_8$), entraîne une augmentation de la viscosité initiale et une diminution du temps de prise (respectivement de 44 à 271 Pa.s et de 120 à 25 minutes). Ces variations s'expliquent par une réactivité plus importante du métakaolin M2 par rapport au métakaolin M1 [1]. La substitution du métakaolin M1 par de l'argilite calcinée à 650 °C ($S3M1_8A650_8$) provoque une diminution de la viscosité initiale (2 Pa.s) et un temps de prise identique. En effet, l'argilite présente une taille de particule plus élevée ($d_{50} = 28 \mu m$) que le métakaolin M1 ($d_{50} = 8 \mu m$) limitant la réactivité [2]. Cependant l'ajout de l'argilite (A650), présentant une réactivité plus faible que le métakaolin, favorise la prise du fait de la présence de cations alcalino-terreux très réactifs [3]. L'échantillon $S3M1_{5.3}M2_{5.3}A650_{5.3}$ présente un comportement intermédiaire, à savoir une valeur de viscosité initiale de 10 Pa.s et un temps de prise de 105 minutes. Ceci peut s'expliquer par des demandes en eau différentes (1097 et 820 $\mu L/g$ respectivement pour le mélange $M1_{5.3}M2_{5.3}A650_{5.3}$ et le métakaolin M1). En effet, plus la demande en eau augmente, plus le mélange est réactif et le temps de prise est faible [4].

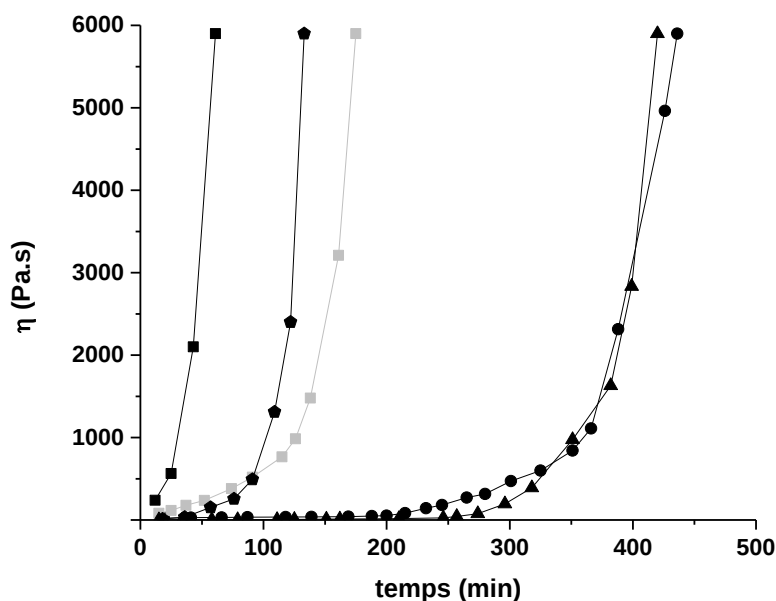


Figure 2 : valeurs de viscosité en fonction du temps des échantillons (■) $S3M_{18}M_{28}$, (◆) $S3M_{15.3}M_{25.3}A_{650_{5.3}}$, (◻) $S3M_{12}M_{24}$, (●) $S3M_{16}$, (▲) $S3M_{18}A_{650_8}$.

Le logarithme de la viscosité initiale en fonction du temps de prise des liants ($S1M_{1x}$, $S3M_{1x}M_{2y}A_{650_z}$) et des composites ($S1M_{12}W_aV_b$, $S1M_{19}W_aV_b$) est présentée dans la **Figure 2**. De façon générale, lorsque la viscosité diminue, le temps de prise augmente. Les liants géopolymères présentent des valeurs de viscosité et de temps de prises variables respectivement de 0,2 à 271 Pa.s et de 487 à 25 minutes pour $S1M_{12}$ et $S3M_{18}M_{28}$. Les composites ($S1M_{1x}W_aV_b$) présentent des temps de prise relativement proches des liants ($S1M_{1x}$) avec une valeur respectivement de 120 à 160 minutes pour $x = 19$ et 12 g. Comme vu lors du chapitre III, la viscosité est augmentée par l'ajout de renfort et le temps de prise du mélange réactif est principalement contrôlé par la source aluminosilicate. Un temps de prise trop faible ($S3M_{12}M_{24}$, $S3M_{18}M_{28}$ et $S3M_{15.3}M_{25.3}A_{5.3}$) peut être problématique pour une mise en forme par fabrication additive puisque le matériau peut se consolider avant d'être extrudé. De plus, seule une faible quantité de renforts peut être ajoutée dans un liant géopolymère de viscosité élevée.

Par conséquent, la faible viscosité du liant $S1M_{12}$ (0,2 Pa.s) est optimale pour une mise en forme par coulage alors que le liant $S3M_{16}$ de valeur de viscosité plus élevée (24 Pa.s) est préférable pour une utilisation en fabrication additive.

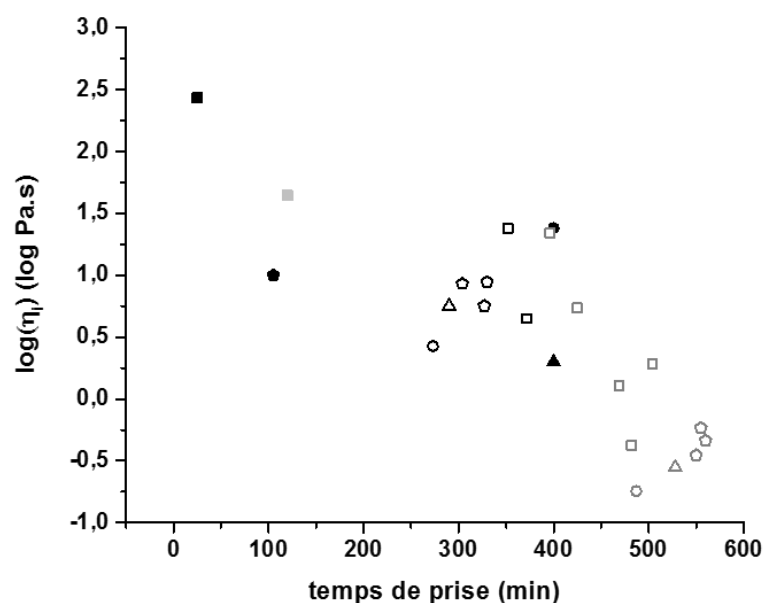


Figure 3 : valeurs de la viscosité initiale en fonction du temps de prise pour les liants géopolymères (●,■,■,▲,◆) $S3M1_xM2_yA650_z$ (cf Figure 2), (○) $S1M_{12}$, (○) $S1M_{19}$ et les composites à base de wollastonite (□) $S1M_{12}W_a$, (□) $S1M_{19}W_a$, fibres de verre (△) $S1M_{12}V_b$, (△) $S1M_{19}V_b$, wollastonite et fibres de verre (◇) $S1M_{12}W_aV_b$ et (◇) $S1M_{19}W_aV_b$.

La viscosité et le temps de prise peuvent être ajustés avec la modification de la source aluminosilicate et le dosage des renforts ce qui permet d'adapter la formulation à la mise en forme.

III. ESSAIS DE MISE EN FORME

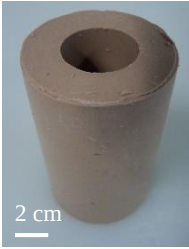
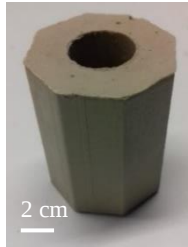
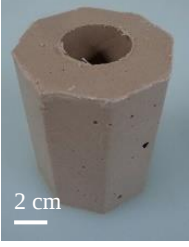
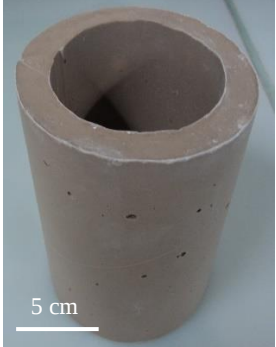
Dans le but de répondre au cahier des charges du chemisage d'une alvéole de déchets HA, les composites géopolymères doivent être élaborés sous forme de cylindre creux ($\Phi = 70$ cm, $H = 100$ cm, $e_{\max} = 6$ cm). Des essais de mise en forme par coulage et fabrication additive à l'échelle du laboratoire ont tout d'abord été effectués.

1. Coulage

Des formulations de liants et de composites appartenant au domaine de coulabilité, ont été coulés dans des moules cylindriques creux ($\Phi = 5$ cm, $H = 6$ cm, $e = 1$ cm et $\Phi = 10$ cm, $H = 20$ cm, $e = 1,5$ cm) et octogonaux creux ($L = 5$ cm, $H = 6$ cm, $e = 1$ cm) (cf chapitre II- figure 3). Les photos des pièces réalisées avec les compositions $S3M_{16}$, $S3M_{16}V_{2.5}$, $S3M_{16}W_{10}$, $S3M_{16}W_5V_{1.25}$ et $S3M_{16}W_5V_2$ sont présentées dans le **Tableau 2**. Toutes les pièces présentent un aspect de surface lisse et sans fissures. Lors du changement d'échelle ($\Phi = 10$ cm) avec les compositions $S3M_{16}W_2V_2$ et $S3M_{16}W_5V_2$, les éléments coulés présentent le même aspect de

surface que les cylindres creux. Les quelques défauts observés entre les compositions S3M1₁₆W₂V₂ (148 Pa.s) et S3M1₁₆W₅V₂ (320 Pa.s) sont liés à une viscosité plus élevée.

Tableau 2 : photos des pièces réalisées par coulage avec des liants géopolymères et des composites géopolymères à base de wollastonite et / ou de fibres de verre.

<i>Type de composite</i>				
<i>liant</i>	<i>mixte</i>		<i>ternaire</i>	
S3M1₁₆	S3M1₁₆W₁₀	S3M1₁₆V_{2.5}	S3M1₁₆W₂V₂	S3M1₁₆W₅V₂
				
				
				

Les différentes formulations de liants et composites appartenant au domaine de coulabilité peuvent être réalisées selon des formes relativement complexes tel qu'un octogone creux. Le changement d'échelles ($\Phi = 5$ ou 10 cm) est validé à l'échelle laboratoire.

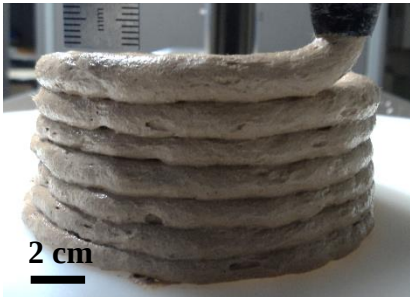
2. Fabrication additive

a) Essais préliminaires

Les composites géopolymères appartenant au domaine extrudable ont été mis en forme par fabrication additive (robocasting). Des essais préliminaires ont tout d'abord été réalisés pour

mettre en forme des cylindres creux ($\Phi = 5$ cm, $\Phi_{\text{buse}} = 2$ mm, $v_z = 80.10^{-6}$ m/s) avec les compositions S1M1₁₂W₄₈, S1M1₁₉W_{14.5}, S1M1₁₂V₃ et S1M1₁₉V_{3.5}. Les photos correspondantes sont présentées dans le **Tableau 3**.

Tableau 3 : photos de composites mis en forme par fabrication additive avec une buse de 2 et de 10 mm.

Conditions	Données	
Φ_{buse} (m)	2.10^{-3}	1.10^{-2}
Φ_{cylindre} (m)	5.10^{-2}	0,1
v_z (m/s)	80.10^{-6}	62.10^{-6}
Echantillons et photos	S1M1₁₂W₄₈ 	S3M1₁₆W₁₀V₂ 
	S1M1₁₉W_{14.5} 	
	S1M1₁₂V₃ Extrusion impossible	S3M1₁₂M2_{1.4}A650_{3.2}W₂₁V₂ 
	S1M1₁₉V_{3.5} 	

Certaines compositions ont pu être mises en forme par fabrication additive et d'autres ne sont pas possibles à extruder. Par exemple, la formulation S1M1₁₂W₄₈ obstrue périodiquement la buse durant la mise en forme. Le taux de wollastonite étant très élevé, celle-ci s'accumule dans la buse jusqu'à l'obstruer en raison de la faible dimension de la buse ($\Phi_{\text{buse}} = 2$ mm). De plus, l'affaissement des couches est important. L'ajout d'une grande quantité de wollastonite, ne permet donc pas de mettre en forme, par robocasting, une composition faiblement chargée en métakaolin. L'ajout de wollastonite à une composition présentant une quantité de métakaolin

plus élevé (S1M1₁₉W_{14,5}), permet d'obtenir une extrusion homogène et une superposition des couches. Les compositions à base de fibres de verre (S1M1₁₂V₃, S1M1₁₉V_{3,5}) sont difficilement extrudées de par la taille des fibres ($L = 6$ mm) trop élevée par rapport à la dimension de la buse ($\Phi = 2$ mm). Par conséquent, la taille de la buse doit être adaptée à la taille des renforts et leur dosage dans le mélange.

Les essais de mise en forme (S3M1₁₆W₁₀V₂ et S3M1₁₂M2_{1,4}A650_{3,2}W₂₁V₂) réalisés avec une buse de plus grande dimension ($\Phi = 10$ mm, $v_z = 62.10^{-6}$ m/s) révèlent quelques défauts dus à l'encombrement stérique des fibres de verre et différents niveaux d'affaissement. Le taux d'affaissement de la composition S3M1₁₆W₁₀V₂ est de 32 % dû au déplacement des couches inférieures sous le poids des couches supérieures. En modifiant la source aluminosilicatée (S3M1₁₂M2_{1,4}A650_{3,2}W₂₁V₂), le taux d'affaissement (17 %) diminue. Ceci peut s'expliquer par une cinétique de prise plus rapide provoquée par la présence de métakaolin M2 plus réactif [1].

b) Contrôle de l'affaissement

Influence de la formulation

Dans le but de comprendre l'impact de la quantité de source aluminosilicatée (M1, M2, A650), de la quantité de renforts (W, V) et de l'ajout de charges pulvérulentes (A25, Ki, Sa) sur la mise en forme, le taux d'affaissement (Chapitre II, IV-2) de différentes compositions a été mesuré. Les valeurs de taux d'affaissement en fonction du *ratio* liquide sur solide (L/S) sont présentées à la **Figure 4**. La valeur du taux d'affaissement diminue avec le *ratio* L/S. Ceci peut s'expliquer soit par des modifications de charge et/ou des réactions de polycondensation.

i. Le liant géopolymère S3M1₁₆, composition coulable, n'est pas adapté à la fabrication additive et présente un taux d'affaissement de 100 %. L'ajout de fibres de verre (S3M1₁₆V₄) entraîne une diminution de la valeur à 77 %. L'ajout de wollastonite (S3M1₁₆W₂₁) permet d'atteindre une valeur de 23%. Une plus grande quantité de wollastonite n'est pas possible, le mélange ne s'extrudant pas. La combinaison de la wollastonite et des fibres de verre (S3M1₁₆W₁₀V₄, S3M1₁₆W₂₁V₂) permet d'obtenir des taux d'affaissement minimaux respectivement de 16 et 19 %. La modification de la cinétique de réaction de polycondensation par la wollastonite et l'encombrement stérique des fibres de verre permettent d'améliorer la stabilisation des couches sous l'impact de la gravité et de diminuer l'affaissement des pièces réalisées.

ii. Le changement du taux de métakaolin (S3M1₁₉W₁₀V₂) permet de diminuer le taux d'affaissement à 9 % dû à des réactions de polycondensation favorisées.

iii. La modification de la source aluminosilicatée ($S3M1_{12}M2_{1.4}A650_{3.2}W_{21}V_2$) par à la fois du métakaolin plus réactif M2 [1], et par de l'argilite calcinée ne modifie pas suffisamment les réactions et ne permet pas de limiter le taux d'affaissement (17 %).

iv. L'ajout d'aluminosilicates non réactifs tel que l'A25 (argilite non calcinée) et le KI (kaolin) permet de réduire le taux d'affaissement à 8 %, 4 % et 2 % respectivement pour les compositions $S3M1_{16}W_{21}V_2A25_6$, $S3M1_{16}W_{10}V_2A25_{10}$, et $S3M1_{16}W_{10}V_2A25_{10}Ki_2$. L'ajout de sable ($S3M1_{16}W_{21}V_2Sa_6$) induit également une baisse du taux d'affaissement (8 %). Les charges pulvérulentes permettent de stabiliser les couches sans atteindre l'aspect granuleux ou fibreux obtenu avec un excès de wollastonite ou de fibres de verre. À partir de ces données, il est constaté qu'en modifiant la formulation, les couches se stabilisent sous l'impact de la gravité de la couche supérieure. Ce phénomène est induit par les réactions de polycondensation et par la cinétique de prise du géopolymère ainsi que par l'augmentation de leur propriétés rhéologiques [5, 6, 7, 8].

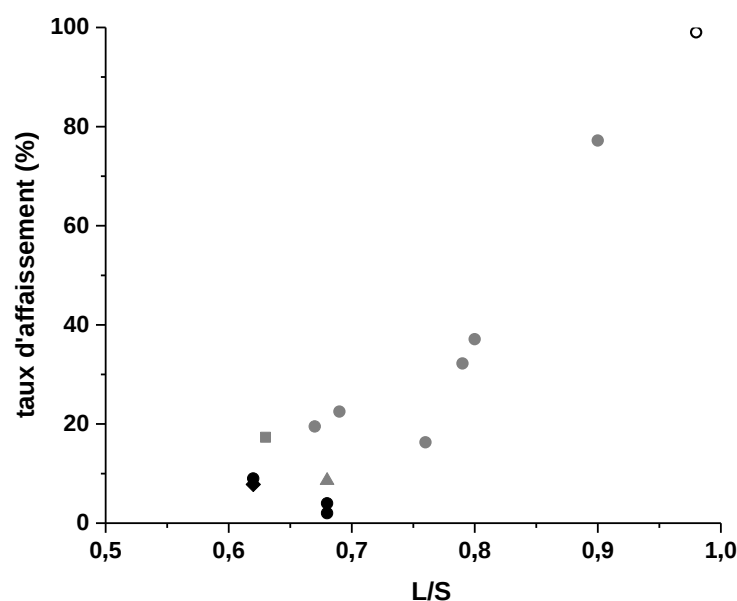


Figure 4 : *taux d'affaissement en fonction du ratio L/S des formulations réalisées en fabrication additive ($v_z = 62.10^{-6}$ m/s, $\Phi = 10$ mm) avec (○) le liant, les composites à base de wollastonite et de fibres de verre (●) $S3M1_{16}W_aV_b$, (▲) $S3M1_{19}W_{10}V_2$, (■) $S1M1_{12}M2_1A650_3W_{21}V_2$ et les composites $S3M1_{16}W_aV_b$ avec ajout (●) d'aluminosilicates non réactifs ou (◆) de sable.*

Afin d'analyser les réactions intervenant au sein des formulations mises en forme, le retrait des différentes formulations a été suivi dans le temps en conditions endogènes (20°C / 100 %HR) et est corrélé au taux d'affaissement (**Figure 5**). Les valeurs de retrait des formulations ($S3M1_{16}W_aV_bA25_c$) présentent toutes le même comportement en fonction du temps ; à savoir une augmentation très rapide après deux jours puis une stabilisation. La seule formulation ne

respectant pas ce comportement est celle basée sur l'argilite. Ceci est probablement dû aux différentes interactions ayant lieu entre le cation potassium et le liant géopolymère comme observé par C. Dupuy [3].

Différentes valeurs de retrait sont observées à huit jours en fonction de la formulation. Le liant S3M1₁₆ présente un retrait à huit jours de 620 µm/m. Quel que soit l'ajout de fibres de verre (S3M1₁₆V_b avec b = 2 et 4 %), les valeurs de retrait diminuent à 350 µm/m en raison de l'encombrement stérique des fibres de verre qui modifie la microstructure et minimise les tensions capillaires au sein du réseau géopolymère, et par conséquent le retrait [9, 10, 11]. De même l'ajout de wollastonite induit une diminution jusqu'à 375 µm/m pour la formulation S3M1₁₆W₂₁. Cette diminution est dépendante du taux de wollastonite introduite compte tenu des modifications des réactions de polycondensation (**ACL1**) et à la dispersion des contraintes associées aux tensions capillaires. Les valeurs de retrait diminuent également avec l'ajout simultané de wollastonite et de fibres de verre passant respectivement de 556, 420 à 390 µm/m pour les compositions S3M1₁₆W_aV₂ (avec a = 2, 10 et 21 %). Cependant le comportement observé ne suit pas la loi des mélanges puisqu'il y a deux mécanismes (les modifications des réactions de polycondensation et l'effet de l'encombrement stérique).

Les valeurs de retrait et du taux d'affaissement (**Figure 5-b**) varient de façon linéaire en fonction de la formulation. Elles diminuent avec l'augmentation de la quantité de métakaolin, de wollastonite et de fibres de verre. Comme attendu, le liant S3M1₁₆ a un affaissement et une valeur de retrait élevés par rapport aux formulations composites. L'incorporation à la fois de wollastonite et de fibres de verre (S3M1₁₆W_aV₂ avec a = 2, 10, 21 %) conduit à une diminution du taux d'affaissement avec le retrait. Ceci est dû aux modifications des réactions de polycondensation qui sont favorisées par l'ajout de wollastonite et par l'encombrement stérique des fibres de verre. L'ajout seul de fibres de verre au liant (S3M1₁₆V_b avec b = 2 et 4 %) induit une diminution du retrait avec un taux d'affaissement moins élevé. Ceci peut s'expliquer par l'encombrement stérique des fibres qui n'est pas suffisant pour éviter l'affaissement puisque les réactions de polycondensation sont peu modifiées. Néanmoins le taux d'affaissement et la valeur de retrait peuvent être minimisés par l'ajout de wollastonite (S3M1₁₆W_a avec a = 15 et 21 %) qui favorise les réactions de polycondensation. Par conséquent, la formulation permet d'ajuster la valeur de retrait et le taux d'affaissement.

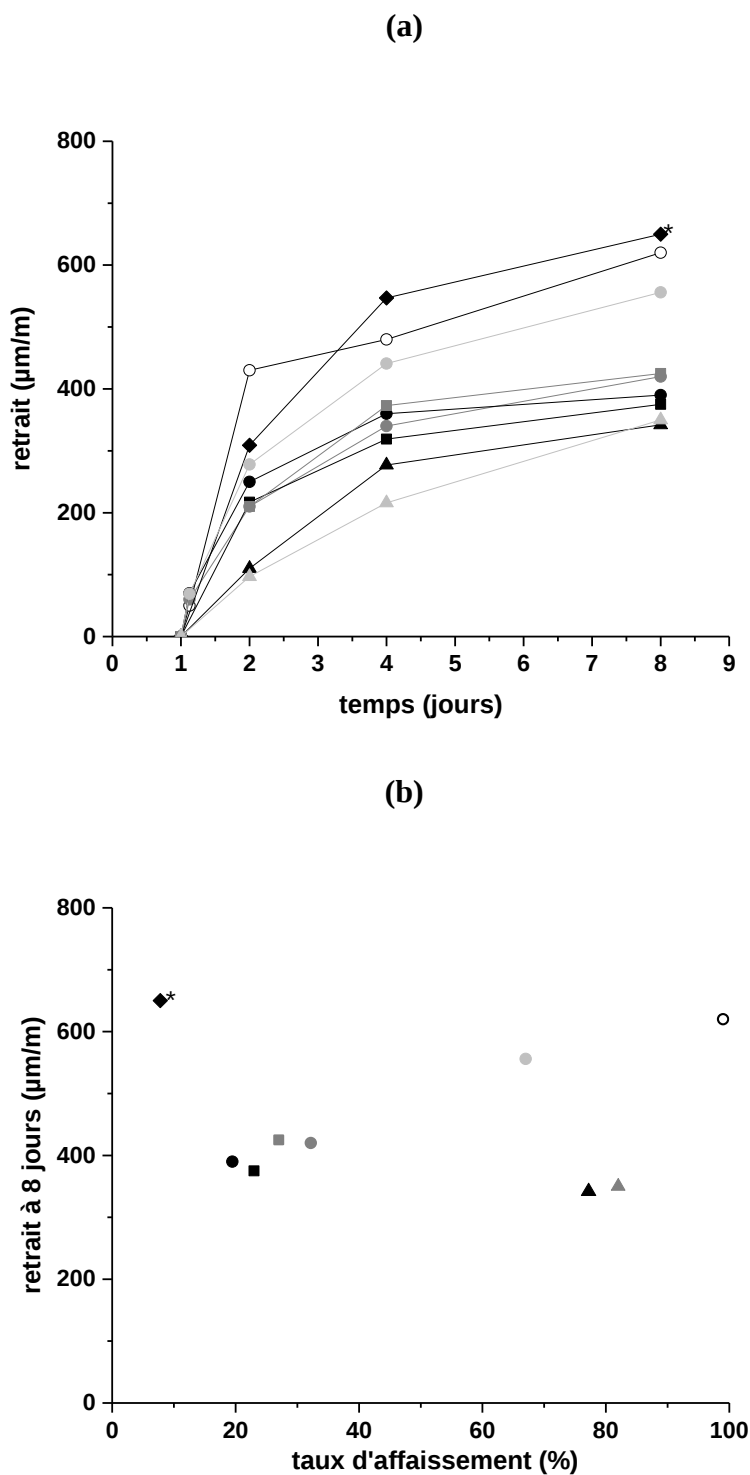


Figure 5 : (a) valeurs de retrait ($\pm 100 \mu\text{m/m}$) en fonction du temps et (b) valeurs de retrait à 8 jours en fonction du taux d'affaissement pour les compositions $\circ$ S3M1₁₆, $\blacktriangle$ S3M1₁₆V₂, $\blacktriangle$ S3M1₁₆V₄, $\blacksquare$ S3M1₁₆W₁₅, $\blacksquare$ S3M1₁₆W₂₁, $\bullet$ S3M1₁₆W₂V₂, $\bullet$ S3M1₁₆W₁₀V₂, $\bullet$ S3M1₁₆W₂₁V₂ et $\blacklozenge$ S3M1₁₆W₂₁V₂A₆ (*valeur divisée par deux)

Les valeurs de retrait et d'affaissement diminuent avec l'ajout de wollastonite et de fibres de verre.

Influence du procédé

Afin d'optimiser le taux d'affaissement, la vitesse d'impression a été étudiée. Les photos et les valeurs d'affaissement de la formulation $S3M_{14}W_{21}V_2A_{25}Sa_{10}$ mise en forme avec différentes vitesses d'impression sont présentées dans le **Tableau 4**. Le taux d'affaissement diminue avec la vitesse d'impression. Une vitesse d'impression de $248 \cdot 10^{-6}$ m/s donne un taux d'affaissement de 20 % avec un empilement irrégulier des couches. En divisant cette vitesse d'impression par deux et par quatre, le taux d'affaissement devient respectivement de 14 et 3 % et l'empilement des couches est plus régulier. En effet, une vitesse d'impression plus lente permet d'obtenir un temps entre deux couches plus élevé et des réactions de polycondensation favorisées avant le dépôt d'une nouvelle couche. Une vitesse trop faible peut cependant mener à une diminution de l'adhésion des couches entre elles comme montré dans la littérature [12, 13, 14]. La vitesse d'impression doit être adaptée à la composition utilisée (propriétés rhéologiques, cinétique de prise) et à la pièce à réaliser (dimensions, parcours à effectuer).

Tableau 4 : valeurs de vitesse d'impression et d'affaissement et photos des pièces $S3M_{14}W_{21}V_2A_{25}Sa_{10}$ réalisées en fabrication additive ($\Phi = 10$ mm).

v_z ($\cdot 10^{-6}$ m/s)	248	124	62
Taux d'affaissement (%)	20	14	3
Photos 10 cm 			

Une vitesse d'impression (v_z) différente implique un temps entre deux couches différent. Afin de comprendre l'adhésion entre les couches au cours du temps, deux couches d'une composition $S3M_{19}$ ont été extrudées ($\Phi_{buse} = 2$ mm) avec des intervalles de temps différents (1 et 240 minutes). Les photos MEB correspondantes à l'état frais (**Figure 6**) montrent des interfaces différentes entre les couches en fonction du temps d'extrusion. Pour un temps court, (**Figure 6-a**), l'interface entre les couches est quasi imperceptible et conduit à un mélange de matière. A l'inverse, pour un temps long (**Figure 6-b**), une interface entre les couches de quelques dizaines de micromètres est visible. Dans ce dernier cas, les réactions de polycondensation ont commencé ce qui induit la formation d'une interface limitant l'interaction avec la seconde couche. Par conséquent, lors de la fabrication additive, le temps entre deux couches ne doit pas

être trop élevé pour que les couches adhèrent entre elles. Pour chaque formulation, une vitesse adéquate comprise entre une vitesse trop élevée engendrant l'affaissement des couches et une vitesse trop faible réduisant l'adhésion des couches doit être optimisée.

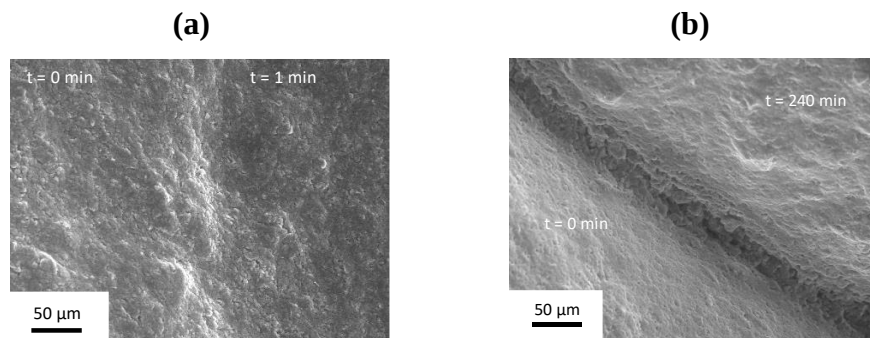


Figure 6 : photos MEB de deux couches fraîches extrudées d'un géopolymère S3M1₁₉ ($\Phi_{buse} = 2$ mm) avec un intervalle de (a) 1 et (b) 240 minutes.

Deux autres paramètres sont à prendre en compte tant ils peuvent modifier le comportement lors de l'impression : le taux d'humidité et la température. Afin d'évaluer leur impact, l'évolution de la consolidation (composite S3M1₁₆W₁₅) des couches extrudées ($\Phi_{buse} = 2$ mm) à une minute d'intervalle a été observée au MEB environnemental. L'impact individuel, de la température ou de l'humidité, est difficilement quantifiable puisque ces deux facteurs changent simultanément avec la platine Peletier. Pour obtenir une pression de 1000 Pa permettant l'observation, trois conditions de température et d'humidité relative ont été sélectionnées (43 % HR / 20 °C, 63 % HR / 14 °C, 93 % HR, 8°C). Les différentes photos MEB sont présentées dans la **Figure 7**. Le mélange réactif extrudé présente différentes évolutions au cours du temps en fonction des conditions environnementales :

- Pour la condition (20 °C / 43 % HR), à $t = 15$ min, l'interface entre les couches est imperceptible. A partir de $t = 25$ min, la microstructure typique d'un géopolymère est notable ainsi que les aiguilles de wollastonite. Ce phénomène est lié à la consolidation de la matière au cours du temps ;
- Le stockage (14 °C / 63 % HR) à plus basse température et plus forte humidité, induit les mêmes phénomènes avec une cinétique plus faible ;
- La diminution de température et l'augmentation de l'humidité (8 °C et 93 % HR) ne permettent pas d'obtenir une consolidation. Une acquisition à 100 minutes a révélé que le matériau s'est entièrement effondré.

Il est possible d'obtenir des pièces dans des conditions de température et d'humidité de 20 °C / 43 %HR et 14 °C / 63 % HR.

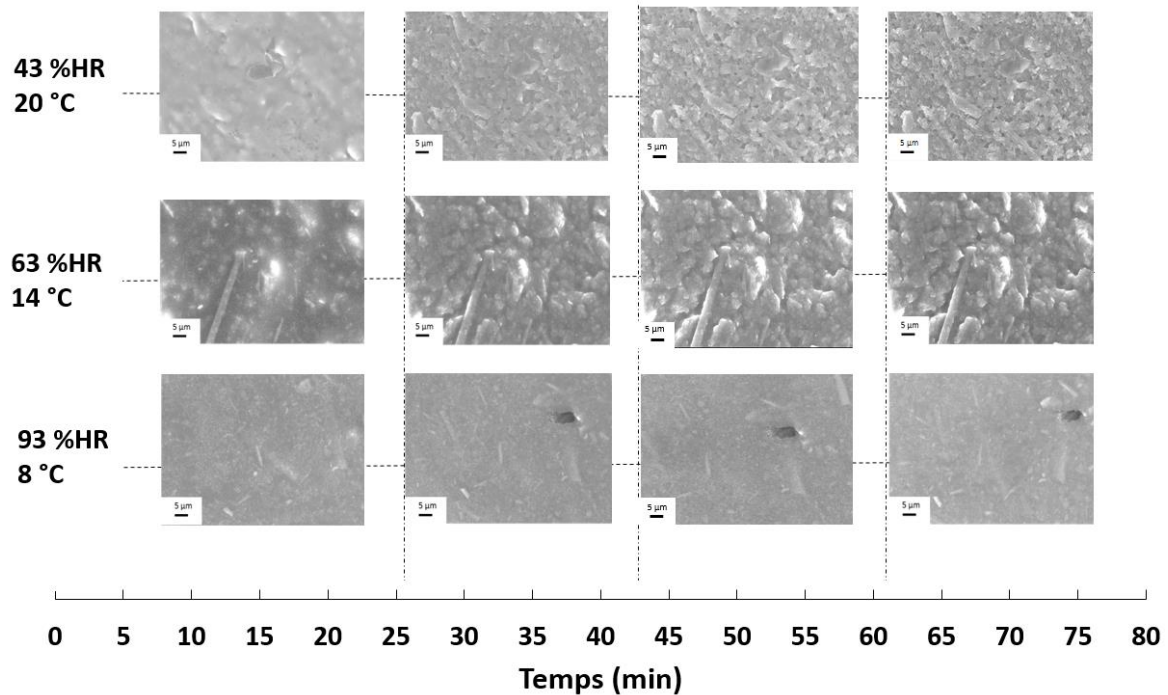


Figure 7 : photos MEB de l'évolution au cours du temps d'un composite $S3M16W15$ extrudée ($\Phi_{buse} = 2 \text{ mm}$) dans trois conditions de température et d'humidité (43 % HR / 20 °C, 63 % HR / 14 °C, 93 % HR, 8 °C).

L'utilisation de différentes sources aluminosilicates et de renforts ainsi que l'adaptation de la vitesse d'impression permettent une mise en forme par robocasting en limitant l'affaissement contrôlable en température et en humidité.

3. Propriétés d'usage des formulations mises en forme

a) Essais mécaniques sur des cylindres creux

Afin de comparer l'impact de la mise en forme sur les propriétés mécaniques, des cylindres pleins utilisés usuellement pour réaliser des essais de compression ($\Phi = 15 \text{ mm}$, $H = 30 \text{ mm}$) et des cylindres creux ($\Phi = 40 \text{ mm}$, $H = 60 \text{ mm}$, $e = 10 \text{ mm}$) ont été coulés avec différentes formulations et ont été testés en compression axiale. Les cylindres creux ont également été réalisés aux mêmes dimensions en fabrication additive avec les compositions $S3M122$ et $S3M16W15$. Les compositions contenant des fibres de verre ($S3M16V_{2,5}$, $S3M16W_5V_{1,25}$, $S3M16W_{10}V_2$, $S3M19W_2V_2$) n'ont pas été réalisées en fabrication additive en raison de la taille de la buse utilisée pour réaliser les cylindres ($\Phi = 5 \text{ mm}$). Celle-ci est en effet trop petite pour extruder correctement un mélange réactif avec des fibres de 6 mm de longueur. Les compositions $S3M16$ et $S3M16W_{10}$ appartiennent au domaine coulable et leur viscosité n'est

pas suffisante pour pouvoir être extrudées. Elles n'ont par conséquent pas été réalisées en fabrication additive. Les valeurs de contrainte à la rupture sont reportées dans la **Figure 8**.

Les valeurs de contrainte à la rupture des cylindres pleins et creux coulés sont du même ordre de grandeur. Les différences observées sont expliquées par la différence d'élancement entre les pièces (égal à 2 pour le cylindre plein et à 1.5 pour le cylindre creux) mais aussi de la structure de la pièce (cylindre plein et creux) ou à la présence de défauts (bulles d'air).

Les compositions S3M1₂₂ et S3M1₁₆W₁₅ utilisées en robocasting présentent des résistances à la rupture légèrement plus faible que les cylindres coulés. Ceci peut s'expliquer par la présence de petites bulles d'air causées par le procédé de robocasting. En effet, alors que les bulles d'air des pièces coulées sont majoritairement enlevées par l'utilisation d'une table vibrante, celle-ci est inutilisable lors du procédé de robocasting. L'utilisation d'une vis sans fin pourrait permettre de réduire la présence de bulles lors de l'extrusion. De plus, la fissuration de la pièce coulée ou réalisée en fabrication additive est similaire (la fissure ne suit pas l'interface des couches). Une forte adhésion entre les couches est donc supposée.

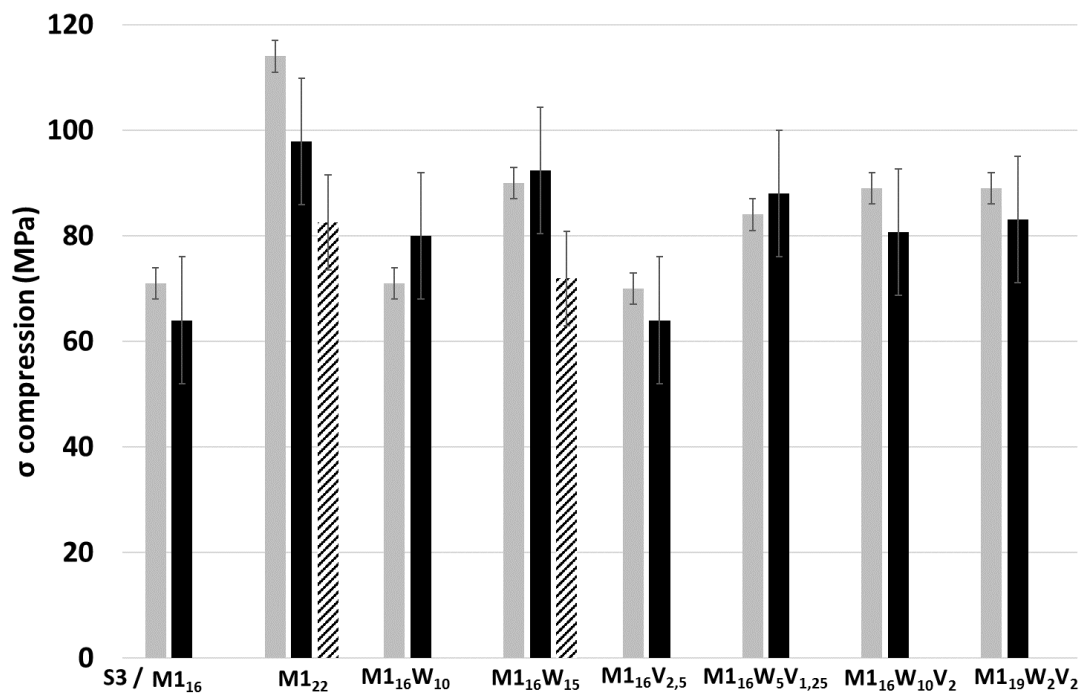


Figure 8 : valeur de contrainte maximale à la rupture de différentes compositions mises en forme de cylindre (■) plein ($\Phi = 15$ mm, $H = 30$ mm) ou (■) creux ($\Phi = 40$ mm, $H = 60$ mm, $e = 10$ mm) par coulage ou (▨) par fabrication additive

b) Essais mécaniques et microstructure d'éprouvettes de flexion

Pour confirmer les résultats précédents, des éprouvettes de flexion ont été réalisées par coulage et robocasting (**voir figure 11 du chapitre II**) avec une formulation coulable et extrudable (S3M1₁₆W₁₀V₂). Les différentes éprouvettes ont été testées en flexion trois points, et les photos après rupture ainsi que les courbes de contrainte en fonction de la déformation sont présentées dans la **Figure 9**. Les éprouvettes présentent un profil de rupture et des contraintes maximales similaires.

Les photos des échantillons après rupture (**Figure 9-A**) montrent que l'échantillon coulé ne présente pas de défauts. Au contraire, les échantillons mis en forme par robocasting présentent quelques vides dus au procédé de mise en forme [15]. De plus, le fait que la fissuration causée par la rupture ne suive pas l'interface entre les couches, souligne une forte adhésion entre les couches et l'obtention d'un matériau homogène [14, 15, 16].

Les courbes de la contrainte en fonction de la déformation (**Figure 9-B**) présentent le même comportement : un régime élastique est tout d'abord observé suivi d'une rupture plus ou moins ductile. Les échantillons réalisés par coulage présentent une contrainte maximale à la flexion de 15 ± 2 MPa. Les échantillons réalisés par robocasting montrent des valeurs identiques quelles que soient les directions de sollicitation, ce qui est en accord avec l'hypothèse d'une forte adhérence entre les couches. La présence de vides devrait entraîner une diminution de la contrainte en flexion, néanmoins, ceci peut être compensé par l'orientation des fibres perpendiculaires à la direction de sollicitation.

Afin de confirmer l'orientation des fibres en fonction du procédé de mise en forme, la microstructure des échantillons coulés et réalisés en fabrication additive a été observée et est présentée dans la **Figure 10**.

La microstructure de l'échantillon coulé avec la composition S3M1₁₆W₂₁V₂ (**Figure 10-Aa**) présente une absence d'orientation des fibres de verre pour les échantillons coulés. L'échantillon réalisé en robocasting (**Figure 10- Ab**) présente des fibres orientées selon la direction d'impression. Les mêmes observations sont obtenues avec l'échantillon S3M1₁₆W₁₀V₂ (**Figure 10-B**). Cette orientation induit une anisotropie du matériau en augmentant la résistance du matériau en flexion, lorsque la sollicitation est perpendiculaire à l'orientation des fibres (échantillons extrudés) [17, 18], confirmant les résultats de flexion précédents.

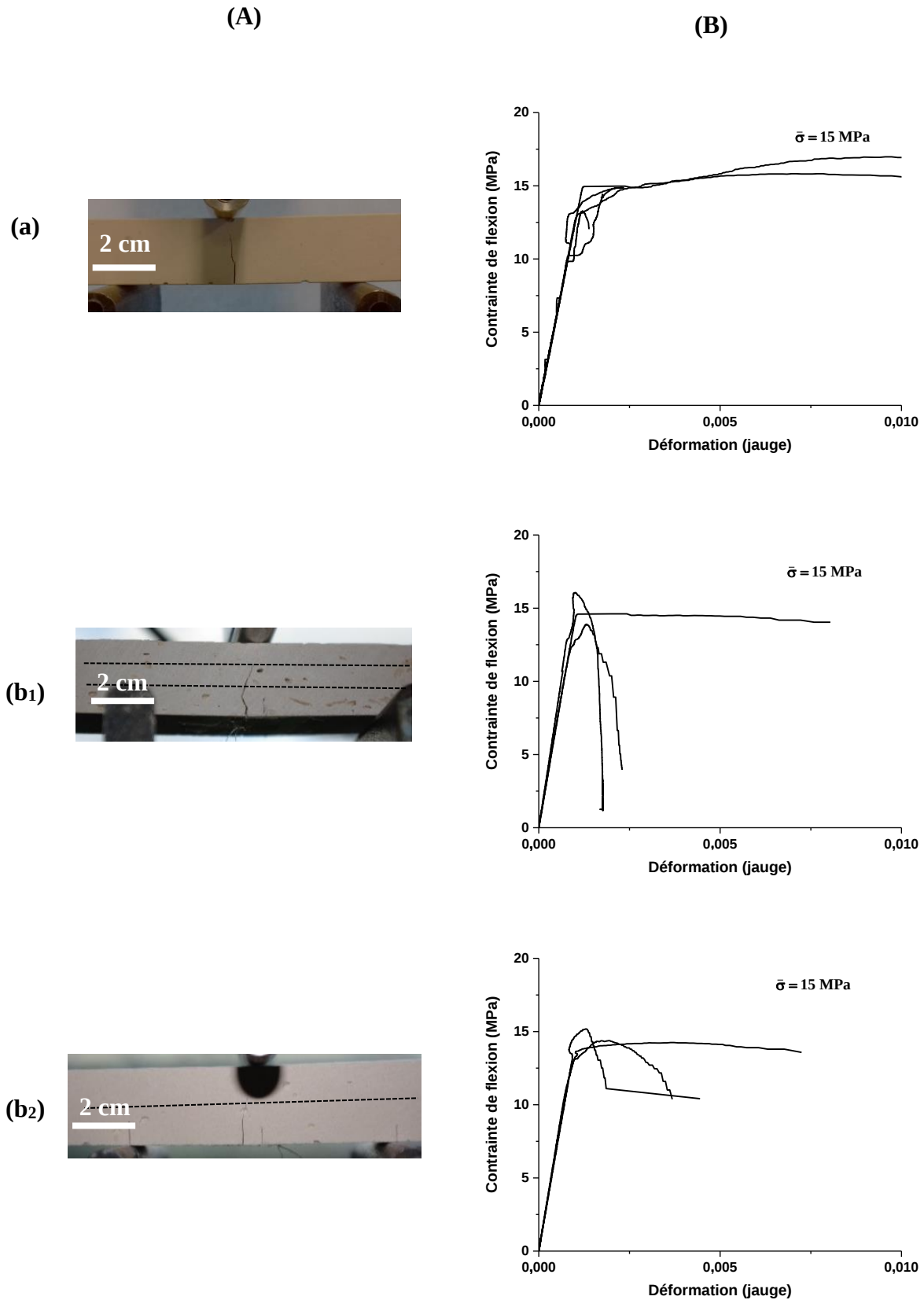


Figure 9 : (A) photos et (B) courbes de contrainte en fonction de la déformation des éprouvettes après rupture d'un essai de flexion trois points réalisées (a) par coulage et (b) par fabrication additive dans les directions (b₁) perpendiculaires et (b₂) latérales (cf Chapitre II- figure 11).

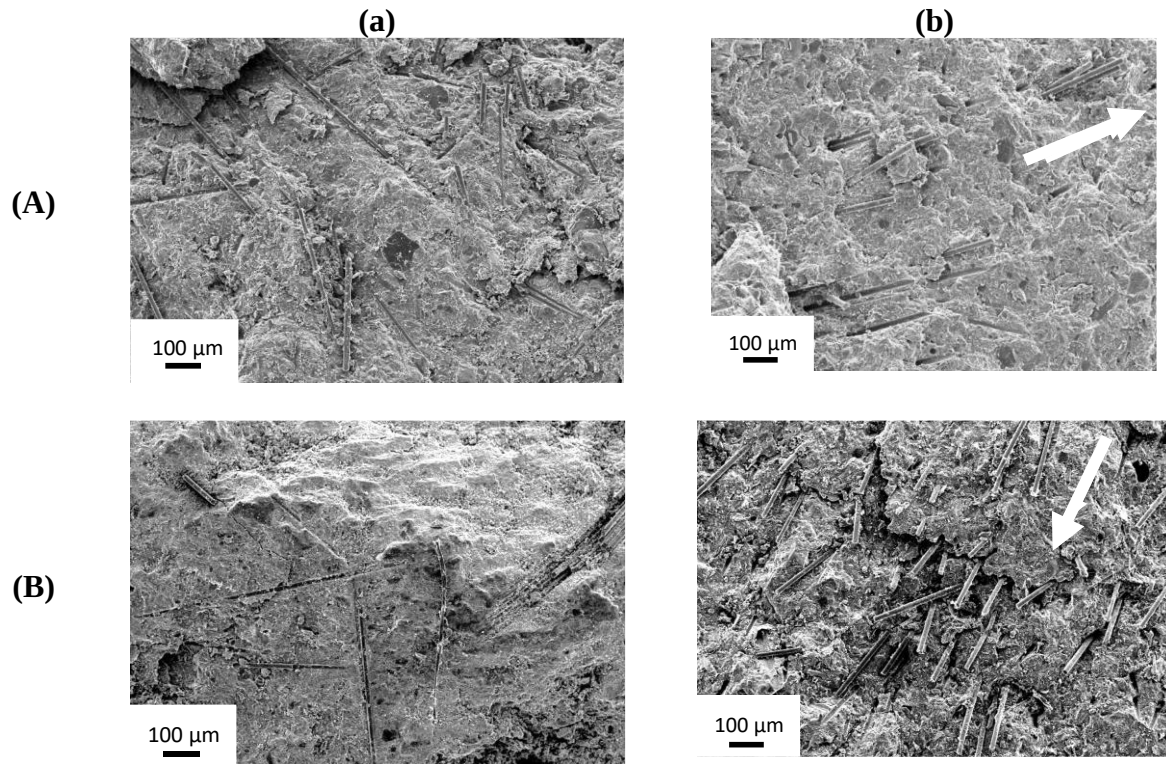


Figure 10 : microstructure des géopolymères (A) $S3M16W_{21}V_2$ et (B) $S3M16W_{10}V_2$ mis en forme par (a) coulage et (b) robocasting ($\nearrow$ représente la direction de l'impression).

De plus, la microstructure de l'interface des couches réalisées en fabrication additive ($S3M16W_{21}V_2$ - **Figure 11**) révèle la présence de trous proches de l'interface liée au procédé de robocasting. Le matériau est homogène et l'interface entre les couches est très difficile à localiser. Ces observations sont en accord avec les résultats obtenus en flexion dans les deux directions de sollicitation et confirment l'adhésion des couches.

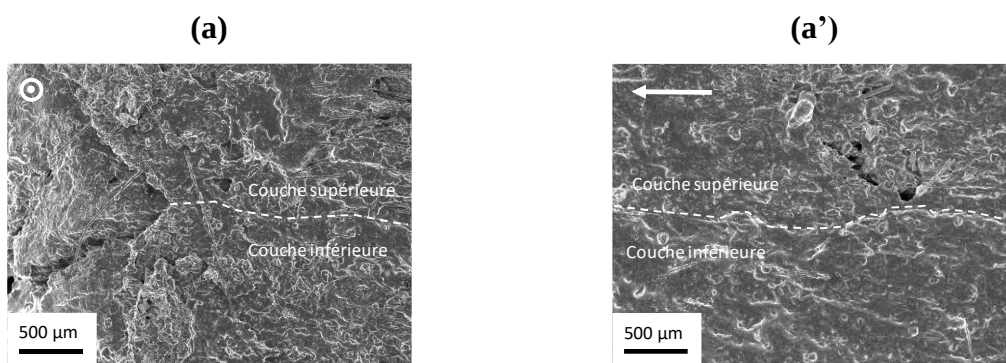


Figure 11 : microstructure de l'interface des couches d'une formulation $S3M16W_{21}V_2$ avec une vue (a) parallèle et (a') perpendiculaire à la direction de l'impression

Une mise en forme par coulage conduit à un matériau physiquement isotrope alors qu'une mise en forme par robocasting induit une anisotropie liée à l'orientation des fibres mais ne conduit pas à des différences notables de propriétés d'usage.

IV. PROPRIETES DES FORMULATIONS EN FONCTION DE LEUR MISE EN FORME

1. Choix des formulations

Dans le but d'étudier les formulations en fonction de leur domaine de mise en forme, huit compositions ont été sélectionnées dans les diagrammes ternaires (Al, W, V) et reportées dans la Figure 12.

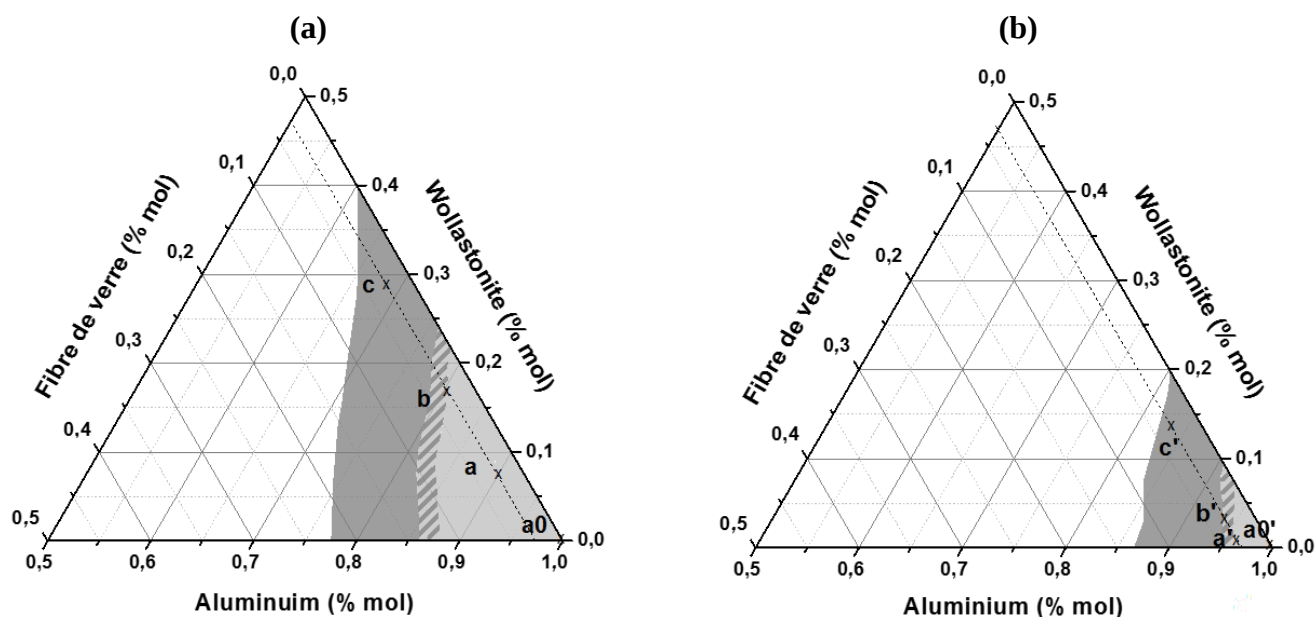


Figure 12 : diagrammes ternaires en mol (Al, W, V) pour les formulations sélectionnées **(a)** $S3M_{16}W_aV_b$ (a_0 , a , b , c) et **(b)** $S3M_{19}W_aV_b$ (a_0' , a' , b' , c') et représentation de la faisabilité de mise en œuvre ■ coulée et ■ extrudée.

Les liants géopolymères (a_0 : $S3M_{16}$ et a_0' : $S3M_{19}$) appartenant au domaine coulable sont les compositions de référence. L'ajout de wollastonite et de fibres de verre permet d'obtenir deux formulations de composites pouvant être coulées (a : $S3M_{16}W_2V_2$ et a' : $S3M_{19}W_{0.5}V_2$). Puis, deux compositions ont été sélectionnées en limite entre le domaine coulable et extrudable (b : $S3M_{16}W_{10}V_2$ et b' : $S3M_{19}W_2V_2$) ainsi que deux formulations appartenant au domaine extrudé (c : $S3M_{16}W_{21}V_2$ et c' : $S3M_{19}W_{10}V_2$).

2. Impact de la formulation sur les propriétés d'usage

Comparaison entre les différents domaines

Dans un premier temps, les résultats des analyses thermiques et l'évaluation des propriétés mécaniques vont être confrontés. Les données relatives aux formulations du ternaire (a : $S3M_{16}W_2V_2$, b : $S3M_{16}W_{10}V_2$ et c : $S3M_{16}W_{21}V_2$) sont présentées dans les Figure 13 et 14.

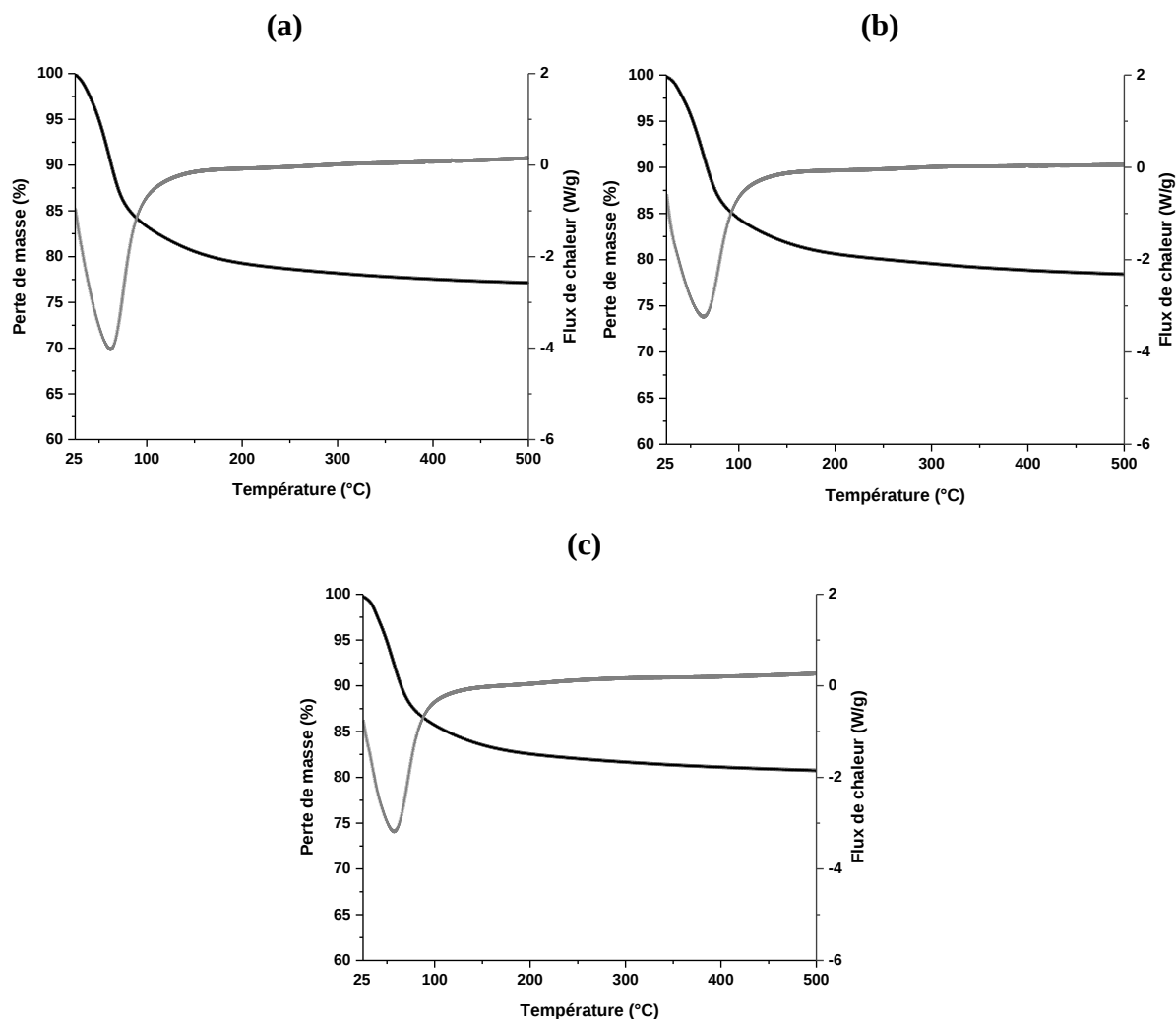


Figure 13 : courbes d'analyse thermique pour les compositions **(a)** $S3M1_{16}W_2V_2$ et **(b)** $S3M1_{16}W_{10}V_2$ et **(c)** $S3M1_{16}W_{21}V_2$.

Les courbes d'analyse thermique (ATD-ATG) des compositions a, b et c (**Figure 13**) présentent la même tendance avec des valeurs de perte de masse différentes. La perte de masse entre 25 et 200°C associée au profil endothermique est caractéristique de la perte d'eau des géopolymères [19] respectivement attribuée à l'eau physisorbée (25 - 42 °C), à l'eau porale (42 et 200 °C) et à l'eau structurale (200 - 500 °C). La composition coulée $S3M1_{16}W_2V_2$ (**Figure 13 –a**) présente une valeur de perte de masse (42 – 500 °C) de 21 % qui diminue progressivement de 20 à 17 % pour les compositions $S3M1_{16}W_{10}V_2$ et $S3M1_{16}W_{21}V_2$ (**Figure 13 –bc**). Ceci est dû à la modification des réactions de polycondensations induites par l'ajout de wollastonite et des fibres de verre (**ACL1**). La plus faible perte de masse est due aux cinétiques de réactions de polycondensation plus favorables en présence d'un taux de

wollastonite élevé. Ces données soulignent que le passage d'une composition coulée à extrudée induit des modifications de réseaux formés à l'échelle locale [1].

Les courbes de contrainte/déformation en compression et en flexion de ces mêmes formulations sont présentées dans la **Figure 14 A, B**.

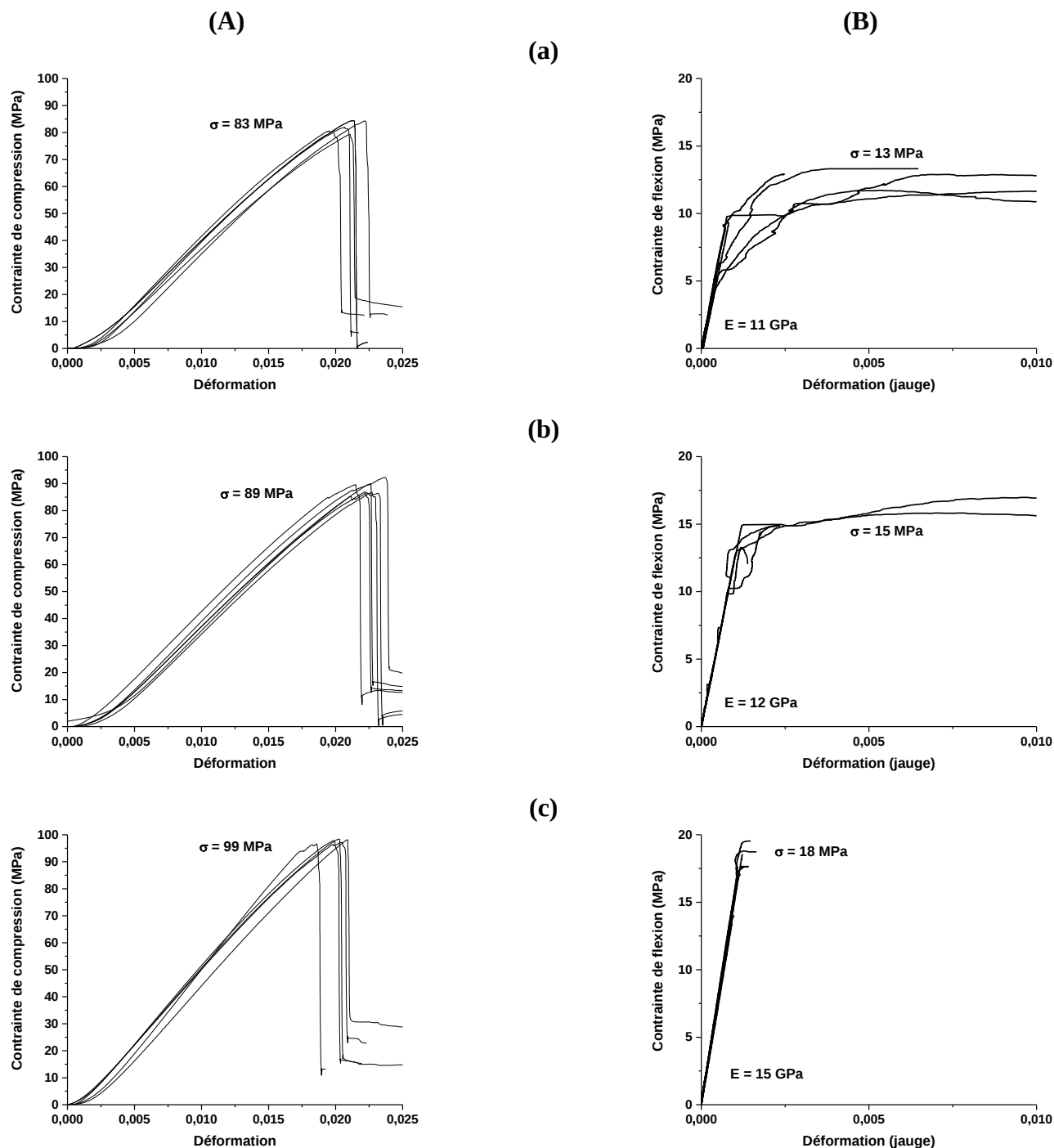


Figure 14 : courbes de la contrainte (A) en compression et (B) en flexion en fonction de la déformation pour les compositions (a) $S3M_{16}W_2V_2$, (b) $S3M_{16}W_{10}V_2$ et (c) $S3M_{16}W_{21}V_2$.

Les différentes compositions ont été coulées dans des tubes cylindriques de polystyrène et dans des moules prismatiques en silicone à l'aide d'une table vibrante afin de réaliser respectivement des éprouvettes de compression et de flexion (cf chapitre II). Les compositions présentent des ruptures fragiles en compression et ductiles ou fragiles en flexion, ainsi que des valeurs de contraintes à la rupture différentes. La composition S3M1₁₆W₂V₂ présente une contrainte à la rupture en compression de 83 MPa. Comme vu précédemment, le taux de wollastonite induit une augmentation des valeurs de contrainte qui sont respectivement de 89 et 99 MPa pour les compositions S3M1₁₆W₁₀V₂ et S3M1₁₆W₂₁V₂. Les données relatives aux contraintes en flexion présentent les mêmes variations. La résistance en flexion de la formulation S3M1₁₆W₂V₂, de comportement à la rupture ductile, est de 13 MPa. L'ajout de wollastonite induit une augmentation respectivement de 15 à 18 MPa pour les formulations S3M1₁₆W₁₀V₂ et S3M1₁₆W₂₁V₂. Le comportement fragile peut s'expliquer par l'augmentation de la raideur du matériau. En effet, la composition coulée (S3M1₁₆W₂V₂) présente un module d'Young de 11 GPa. Cette valeur augmente légèrement avec le taux de wollastonite pour atteindre 15 GPa pour la composition S3M1₁₆W₂₁V₂. Ces valeurs sont légèrement plus élevée que celles relevées dans la littérature pour des géopolymères non renforcés [20, 21, 22]

Afin de pouvoir comparer les résultats de faisabilité obtenus avec ceux de la littérature, la **Figure 15** regroupe les valeurs maximales de wollastonite ou de fibres de verre mentionnées dans la littérature pour des ciments, des matériaux alcali-activés et des géopolymères ainsi que les domaines de mise en forme du composite S3M1₁₆W_xV_y et des compositions a0, a, b et c. Les quantités de fibres de verre utilisées (2 %m) se situent dans la même gamme de valeur que la littérature et sont en dessous du seuil critique pour garder le matériau extrudable (maximum 7% de fibres de verre avec le liant M1₁₆ et une buse de 20 mm de diamètre). La quantité de wollastonite utilisée est également du même ordre de grandeur que celles observées dans la littérature pour les compositions coulées ou mixtes. Les compositions extrudées ont, elles, un pourcentage de wollastonite plus élevé que dans la littérature (21 %m). Par rapport aux ciments ou aux matériaux alcali-activés, les liants géopolymères semblent permettre d'utiliser une plus grande gamme de ratio de renforts. Cette large gamme permet alors d'adapter la composition à la mise en forme.

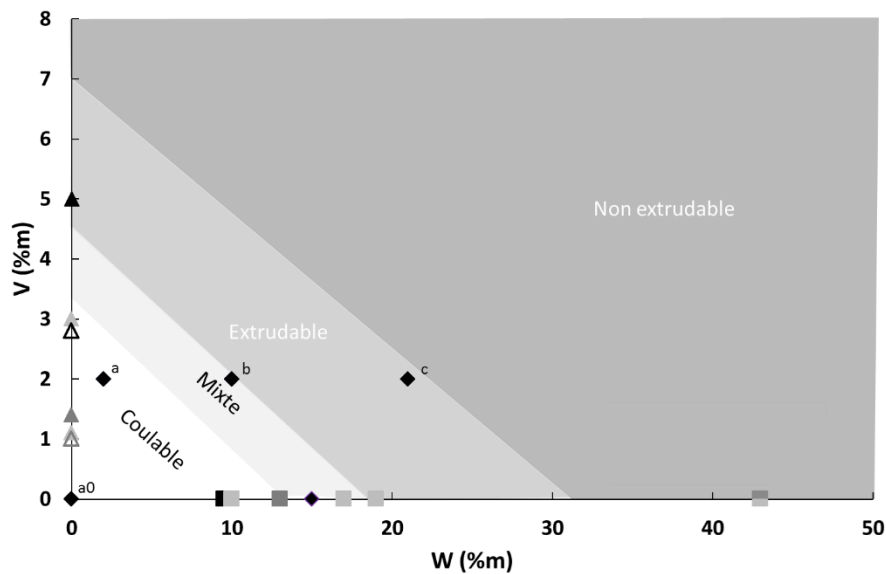


Figure 15 : représentation des domaines de faisabilité de mise en oeuvre en fonction des valeurs de pourcentage massique de (■) wollastonite et de (▲) fibres de verre pour les échantillons (◆) synthétisés $S3M1_{16}W_aV_b$ et les échantillons utilisés dans la littérature avec (■, ▲) des ciments, (■, ▲) des matériaux alcali-activés, des (■, ▲) géopolymères et (△) utilisés en extrusion.

Les propriétés à l'état frais (valeurs de viscosité initiales) des compositions a_0 , a , b et c , permettant de statuer sur le choix de procédé de mise en forme, ont été tracées en fonction des critères d'exigence de l'état consolidé (valeurs de résistance en compression et en flexion) dans la **Figure 16**. La viscosité maximale de 6000 Pa.s correspond aux limites de mesure du viscosimètre. Les deux domaines de mise en forme ainsi que la limite mixte sont également reportées. Les propriétés mécaniques en compression et en flexion évoluent de manière similaire en fonction de ces domaines de mise en forme : elles sont plus faibles pour des viscosités peu visqueuses (domaine coulable) et plus fortes pour des viscosités plus élevées (domaine d'extrusion). Ces domaines et valeurs de propriétés d'usage sont étroitement liées aux ajouts de fibres et wollastonite :

- les mélanges réactifs pas ou peu chargés en renforts ($S3M1_{16}$, $S3M1_{16}W_2V_2$) peuvent être utilisés en coulage du fait d'une faible viscosité et présente des résistances mécaniques de 71 et 89 MPa en compression ;
- l'ajout de wollastonite permet d'augmenter la viscosité du mélange réactif ($S1M1_{16}W_{10}V_2$) pouvant être coulé ou extrudé et permet d'obtenir des matériaux présentant des propriétés mécaniques dans la même gamme, répondant aux exigences initiales (89 MPa) ;

- un ajout supplémentaire de wollastonite ($S1M1_{16}W_{21}V_2$) induit une augmentation de la propriété d'usage (99 MPa) avec des pièces pouvant être extrudées (augmentation de viscosité à l'état frais).

La quantité de wollastonite ajoutée permet par conséquent d'adapter la formulation au procédé de mise en forme (coulage ou robocasting) tout en contrôlant les propriétés mécaniques du matériau consolidé. Le procédé de robocasting permet également de mettre en forme des formulations présentant des propriétés mécaniques plus élevées.

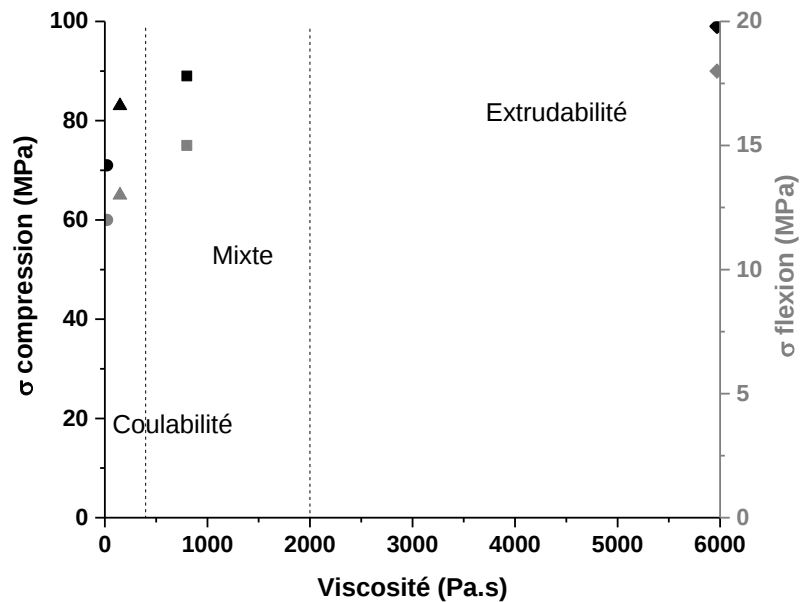


Figure 16 : valeurs de viscosité en fonction de la résistance en (●) compression et (●) en flexion pour les compositions (●) a0, (▲) a, (■) b et (◆) c.

Il est possible d'obtenir une pièce coulée ou extrudée présentant des propriétés d'usage de l'ordre de 89 MPa en jouant sur le type et la quantité de renforts.

Effet du taux de métakaolin

Afin d'optimiser le taux de métakaolin par rapport aux propriétés visées sur les géopolymères, les valeurs de perte de masse déduites de l'analyse thermique (42-500°C) ont été tracées en fonction de la concentration en aluminium pour les différentes formulations (a0, a0', a, a', b, b' et c, c') (**Figure 17**).

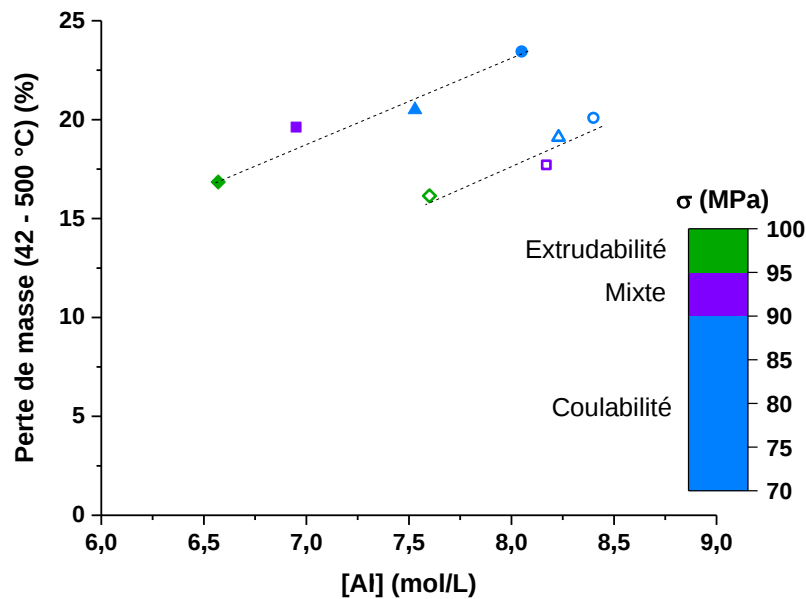


Figure 17 : valeurs de perte de masse en fonction de la concentration en aluminium et de la contrainte à la rupture en compression des (●,○) a0, a0', (▲,△) a, a' (■, □) b, b' et (◆,◇) c, c'.

Comme montré dans le chapitre I, la perte d'eau est directement liée aux réactions de polycondensation contrôlant les propriétés mécaniques du géopolymère [23, 24, 25]. La concentration en aluminium a été choisie comme indicateur car celle-ci tient compte de la composition totale du mélange réactionnel incluant le taux de charge et les renforts. En effet, la concentration en aluminium augmente avec l'ajout de métakaolin et diminue avec l'ajout de renforts. Une même tendance est observée en fonction du taux de métakaolin : l'augmentation de la concentration en aluminium entraîne une augmentation de la perte d'eau observée en analyse thermique et une diminution des propriétés mécaniques du matériau consolidé.

- Les formulations comportant plus de métakaolin (a0', a', b', c') peuvent être mises en forme par coulage et fabrication additive sur une plus grande variation de concentration en aluminium. Ainsi, une formulation fortement chargée en métakaolin comportant moins de renforts (c': S3M1₁₉W₁₀V₂) permet d'obtenir une résistance mécanique similaire (100 MPa) à une formulation faiblement chargée en métakaolin comportant plus de renforts (c : S3M1₁₆W₂₁V₂) ;

- De plus, des formulations de concentrations en aluminium similaires (a : [Al] = 7,5 mol/L et c' : [Al] = 7,6 mol/L) mais de taux de métakaolin différents (16 et 19 g) présentent des propriétés mécaniques (83 et 100 MPa) et des moyens de mises en forme différentes ;

- Les compositions pouvant être coulées ou extrudées (b et b') comportent des propriétés mécaniques similaires liées à une quantité de métakaolin et de renforts différents.

Par conséquent, une formulation peut être adaptée au procédé de mise en forme tout en obtenant des propriétés mécaniques similaires.

Le panel de formulation permet de sélectionner une propriété avec deux mises en forme possibles.

V. CONCLUSION

L'objectif de ce chapitre était la mise en forme de composites (wollastonite et fibres de verres) géopolymères à la fois par coulage et fabrication additive. Les domaines de mise en forme des compositions ont tout d'abord été déterminés. Il est possible de choisir de mettre en forme les compositions par coulage ou par extrusion en jouant sur le taux de métakaolin et de renforts dans le mélange. En effet, l'adaptation de la formulation, par modification de la source aluminosilicate et l'ajout de renforts, permet d'obtenir des temps de prise et des valeurs de viscosités variables, autorisant différents modes de mise en forme.

Les différentes formulations de liants et composites appartenant au domaine coulable permettent de réaliser des objets de formes relativement complexes à différentes échelles ($\Phi = 5$ ou 10 cm). En parallèle, des composites géopolymères ont été mis en forme par robocasting en limitant l'affaissement et le retrait par l'adaptation de la formulation (taux de métakaolin, de renforts ou avec l'ajout d'aluminosilicate non réactifs) ainsi que de la vitesse d'impression.

Le panel de formulation a permis de sélectionner une mise en forme par coulage ou par fabrication additive en fonction des propriétés d'usage du matériau frais et consolidé. Une valeur de 89 MPa en compression et de 15 MPa en flexion a été atteinte en jouant sur le type et la quantité de renforts, pour une composition pouvant être coulée et extrudée.

Ces travaux ont permis la rédaction de deux articles (**ACL2** et **ACL3**) et d'un acte de congrès (**ACLN1**) ainsi que d'un brevet [26].

Pour réaliser des pièces de plus grandes dimensions, un transfert d'échelle du procédé de fabrication additive doit toutefois être opéré. Ce transfert devrait induire des débits, des pressions d'extrusion, des forces de frottement et des volumes de matériau plus importants et sera traité dans le chapitre V.

VI. REFERENCES

- [1] A. Autef, "Formulation géopolymère : influence des rapports molaires Si/K et Si/Al sur les réactions de polycondensation au sein des gels aluminosilicatés", Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2013.
- [2] A. Autef, E. Joussein G. Gasgnier, S. Rossignol, "Effects of the size distribution and calcination temperature of raw metakaolin on the synthesis and properties of geopolymer materials", *Applied Clay Science*, submitted.
- [3] C. Dupuy, "Valorisation des argilites du Callovo-Oxfordien sous forme de liant alcalinement activé dans le but de développer un coulis injectable", Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2019.
- [4] A. Autef, E. Joussein, A. Poulesquen, G. Gasgnier, S. Pronier, I. Sobrados, J. Sanz, S. Rossignol, "Influence of metakaolin purities on potassium geopolymer formation: the existence of several network", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 408, pp. 43-53, 2013.
- [5] N. Roussel, "Rheological requirements for printable concretes", *Cement and Concrete Research*, vol. 112, pp. 76-85, 2018.
- [6] G. Franchin, P. Scanferla, L. Zeffiro, H. Elsayed, A. Baliello, G. Giacomello, M. Pasetto, P. Colombo, "Direct ink writing of geopolymeric inks", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 37, pp. 2481-2489, 2017.
- [7] M. Romagnoli, C. Leonelli, E. Kamse, M. L. Gualtieri, "Rheology of geopolymer by DOE approach", *Construction and Building Materials*, vol. 36, pp. 251-258, 2012.
- [8] B. Panda, C. Unluer, M.J. Tan, "Investigation of the rheology and strength of geopolymer mixtures for extrusion-based 3D printing", *Cement and concrete composite*, vol. 94, pp. 307-314, 2018.
- [9] M. M. Al-mashhadani, O. Canpolat, Y. Aygörmmez, M. Uysal, S. Erdem, "Mechanical and microstructure characterization of fiber reinforced fly ash based geopolymer composites" *Construction and Building Materials*, vol. 167, pp. 505-513, 2018
- [10] W. Punurai, W. Kroehong, A. Saptamongkol, P. Chindaprasirt, "Mechanical properties, microstructure and drying shrinkage of hybrid fly ash-basalt fiber geopolymer paste", *Construction and Building Materials*, vol. 186, pp. 62-70, 2018.
- [11] A. Noushini, A. Castel, R. I. Gilbert, "Creep and shrinkage of synthetic fibre-reinforced geopolymer concrete", *Magazine of Concrete Research*, vol. 71, pp. 1070-1082, 2019.
- [12] B. Panda, S. C. Paul, N. A. N Mohamed, Y. W. D. Tay, M. J. Tan, , "Measurement of tensile bond strength of 3D printed geopolymer mortar", *Measurement*, vol. 103, pp. 108-116, 2018.
- [13] S. Al-Qutaifi, A. Nazari, A. Bagheri, "Mechanical properties of layered geopolymer structures applicable in concrete 3D-printing", *Construction and building materials*, vol. 176, pp. 690-699, 2018.
- [14] J.G. Sanjayan, B. Nematollahi, M. Xia, T. Marchment, "Effect of surface moisture on inter-layer strength of 3D printed concrete", *Construction and building materials*, vol. 172, pp. 468-475, 2018.
- [15] B. Panda, S.C. Paul, N. A. N. Mohamed, Y. W. D. Tay, M. J. Tan, "Measurement of tensile bond strength of 3D printed geopolymer mortar", *Measurement*, vol. 103, pp. 108-116, 2018.
- [16] B. Nematollahi, P. Vijay, J. Sanjayan, A. Nazari, M. Xia, V. Naidu Nerella, V. Mechtcherine, "Effect of polypropylene fibre addition on properties of geopolymers made by 3D printing for digital construction", *Materials*, vol. 11, pp. 2352-2368, 2018.
- [17] D. Shimamoto, Y. Tominaga, Y. Imai, Y. Hotta, "Fiber orientation and flexural properties of short fiber / epoxy composites", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 124, pp. 125-128, 2016.
- [18] G. Ma, Z. Li, L. Wang, G. Bai, "Micro-cable reinforced geopolymer composite for extrusion-based 3D printing", *Materials Letters*, vol. 235, pp. 144-147, 2019.
- [19] A. Gharzouni, E. Joussein, B. Samet, S. Baklouti, S. Rossignol, "Effect of the reactivity of alkaline solution and metakaolin on geopolymer formation", *Journal of Non-crystalline Solids*, vol. 410, pp. 127-134, 2015.
- [20] C. Dupuy, I. Sobrados, N. Tessier-Doyen, A. Gharzouni, N. Texier-Mandoki, X. Bourbon, S. Rossignol, "Formulation of an alkali-activated grout based on Callovo-Oxfordian argillite for an application in geological radioactive waste disposal", *Construction and Building Materials*, vol. 232, 117170, 2020.
- [21] P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey, S. W. Mallicoat, W. M. Kriven, J. S. J van Deventer, "Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 269, pp. 47-58, 2005.
- [22] M. Lizcano, H. S. Kim, S. Basu, M. Radovic, "Mechanical properties of sodium and potassium activated metakaolin-based geopolymers", *Journal of Materials Science*, vol. 47, pp. 2607-2616, 2011.
- [23] A. Gharzouni, E. Joussein, B. Samet, S. Baklouti, S. Rossignol "Effect of the reactivity of alkaline solution and metakaolin on geopolymer formation", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 410, pp 127-134, 2014.
- [24] C. Dupuy, J. Havette, A. Gharzouni, N. Texier-Mandoki, X. Bourbon, S. Rossignol, "Metakaolin-based geopolymer: formation of new phases influencing the setting with the use of additives", *Construction and Building Materials*, vol. 200, pp. 272-281, 2019.

- [25] M. Arnoult, M. Perronnet, A. Autef, S. Rossignol, “How to control the geopolymer setting time with the alkaline silicate solution”, *Journal of non-Crystalline Solids*, vol. 495, pp. 59-66, 2018.
- [26] J. Archez, N. Texier-Mandoki, X. Bourbon, J.F. Caron et S. Rossignol, “Composition pour la formation de composite à matrice géopolymère, procédé de fabrication de ce composite et ses utilisations”, FR1905248, demande effectuée à l’INPI le 20/05/2019.

Chapitre V

IMPRESSION ROBOTISEE DE COMPOSITES GEOPOLYMERES

Sommaire

I.	INTRODUCTION	121
II.	DEVELOPPEMENT D'UN SYSTEME D'IMPRESSION ROBOTISEE	121
1.	Principe du système d'impression	121
2.	Environnement robotique	123
3.	Fonctionnement de l'outil d'extrusion	125
4.	Dimensionnement de l'outil d'extrusion	126
a)	Théorie des pertes de charges appliquée à l'outil d'extrusion	126
b)	Estimation des pertes de charge en fonction du débit	128
c)	Dimensionnement du vérin pneumatique	130
III.	ESSAIS D'EXTRUSION ET PREMIERES ANALYSES.....	132
1.	Principe de mesure de débit et du seuil d'écoulement	132
2.	Expériences préliminaires avec de la terre	133
a)	Mesure du débit d'extrusion	133
b)	Evaluation des paramètres d'impression en fonction du débit	134
3.	Extrusion des géopolymères.....	135
a)	Mesure du débit.....	135
b)	Mesure du seuil d'écoulement	137
c)	Mesure du temps de travail après extrusion.....	139
IV.	IMPRESSION ROBOTISEE D'UN CYLINDRE CREUX.....	141
1.	Paramètres d'impression	141
2.	Mesure et correction de l'affaissement	143
3.	Compréhension du phénomène d'affaissement.....	144
4.	Phénomène d'instabilité	147
5.	Modélisation de l'impression	148
6.	Impression d'un cylindre creux échelle $\frac{1}{2}$	149
V.	CONCLUSION	152
VI.	REFERENCES.....	153

I. INTRODUCTION

Ce chapitre concerne le changement d'échelle qui doit permettre de rendre utilisable industriellement les recherches et développements réalisés dans les chapitres précédents. Ici, la mise en forme des composites géopolymères formulés pour la fabrication additive est à l'échelle pluri-centimétrique. Le but est alors de développer un système et une stratégie d'impression afin de mettre en forme le matériau à cette échelle. Pour cela, un système d'extrusion adapté aux géopolymères a été développé, et intégré sur un robot 6 axes. Un focus a notamment été fait sur le dimensionnement (pertes de charges) de l'outil d'extrusion. Des essais préliminaires de réglage ont ensuite été réalisés avec de la terre puis avec une formulation de composite géopolymère. Des pièces ont alors pu être mises en forme avec le système robotisé développé. Les paramètres d'impression optimums (vitesse, hauteur de couche, parcours du robot) ont été étudiés et une stratégie d'impression a été mise en place en mesurant l'évolution du débit et des caractéristiques du matériau au cours de l'extrusion (seuil d'écoulement, temps de travail). Un modèle d'impression a été proposé pour adapter le parcours du robot aux caractéristiques du matériau extrudé. Ce modèle a finalement été validé avec l'impression d'un cylindre creux de 35 cm de diamètre et de 45 cm de hauteur en composite géopolymère. Il est un démonstrateur à l'échelle $\frac{1}{2}$ de ce que pourrait être le chemisage en géopolymère de l'alvéole de stockage des déchets HA.

II. DEVELOPPEMENT D'UN SYSTEME D'IMPRESSION ROBOTISEE

Cette partie traite de la conception d'un système d'impression robotisé adapté à l'utilisation de géopolymères fibrés pour la réalisation de pièces de grandes dimensions par fabrication additive. Le principe de la conception, l'environnement robotique et le fonctionnement de l'outil d'extrusion développé sont tout d'abord présentés. Les pertes de charges dans l'outil d'extrusion sont ensuite analysées. Le dimensionnement de l'outil a finalement été effectué.

1. Principe du système d'impression

La réalisation de pièces de grandes dimensions induit des problématiques qui n'ont pas été rencontrées dans les chapitres précédents. En effet, pour réaliser une pièce de grandes dimensions il est nécessaire :

- d'adapter des débits d'extrusion pour réaliser des pièces volumineuses dans un temps donné. A titre d'exemple, l'élaboration d'un cylindre à l'échelle un ($\Phi_{\text{ext}} = 70 \text{ cm}$, $e = 3 \text{ cm}$, $H = 100 \text{ cm}$) correspond à 136 kg de géopolymère. En estimant un temps d'extrusion inférieur à 8 h, des débits supérieurs à 5 g/s sont nécessaires ;

- de réaliser une grande quantité de géopolymère. Ceci peut apporter des problèmes de sécurité (manipulation de silicate alcalin en grande quantité) mais aussi d'homogénéité ou de temps de prise. Il a par exemple été observé, un échauffement du matériau lors de la réalisation de 24 kg de géopolymère en une gâchée induisant une prise trop rapide du matériau (inférieure à 30 minutes après le mélange). Ce phénomène peut aussi être provoqué par des réactions exothermiques [1, 2] ou par un malaxage non adapté aux quantités importantes de matériau visqueux. Pour éviter ce phénomène, une préparation et un conditionnement en plus faible quantité s'est alors avéré nécessaire avec le matériel du laboratoire ;

- d'utiliser des matériaux possédant un seuil d'écoulement élevé afin de supporter le poids important des couches supérieures. Ce principe est largement connu dans le cadre de l'impression de bétons [3] où le seuil d'écoulement est proportionnel à la hauteur maximum d'impression.

Pour répondre à ces critères, un système d'impression robotisé a été mis en place. Ce système est constitué d'un robot six axes *ABB IRB 6620* de la plateforme régionale Build'In de l'Ecole des Ponts ParisTech dédiée à la construction numérique¹, sur lequel un outil d'extrusion a été développé spécifiquement pour les compositions géopolymères. Pour des raisons (i) de sécurité, (ii) de dimensionnements (poids/ taille/ pertes de charges), (iii) de reproductibilité (évolution de la viscosité du géopolymère dans le temps), et (iv) pour éviter la réalisation d'une quantité de matériau trop élevée à chaque gâchée, le choix d'un outil d'extrusion basé sur des cartouches interchangeables de quatre litres a été effectué. Son principe est de pousser le matériau présent dans les cartouches dans une filière avec une vis sans fin qui régule le débit. Le robot suit alors un parcours en trois dimensions codé au préalable. Pour la mise au point, ce choix technologique permet une solution plus légère et moins coûteuse que celle employée classiquement pour l'impression 3D de béton. C'est bien cependant vers cette stratégie en continu qu'il faudra s'orienter par la suite afin d'atteindre des quantités intéressantes industriellement.

¹ Build'in est une plateforme de l'Ecole des Ponts ParisTech qui dispose d'une offre de mise à disposition d'équipements de fabrication robotisée au service des partenaires industriels (<https://www.buildin-enpc.fr/>)

2. Environnement robotique

Le principe du système d'impression développé est présenté dans la **Figure 1-A**. Contrairement aux machines d'impression classiques, telle que le 3D Potterbot utilisé dans les chapitres précédents, le parcours d'extrusion n'est pas contrôlé par un parcours de type « gcode » mais par un parcours adapté aux robots 6 axes. Le déplacement du robot, est alors piloté grâce au logiciel Hal Robotics². Il s'agit d'un module s'intégrant aux logiciels de conception assisté par ordinateur Rhinoceros et Grasshopper. Celui-ci permet de coder et de déterminer les positions des axes du robot à chaque moment du parcours. Il est alors possible de définir et de visualiser les déplacements du robot dans son environnement digital, comme montré dans la **Figure 1-Bb**, et ainsi d'anticiper d'éventuelles collisions lors du déplacement du robot. Les données issues de Hal Robotics sont ensuite transmises au logiciel ABB Robot Studio qui contrôle le robot. Ce logiciel permet de :

- gérer la calibration du robot, c'est-à-dire d'intégrer les points de repères, comme par exemple, la position du support d'impression et le poids de l'outil lors des déplacements ;
- contrôler les signaux analogiques. Le robot possède plusieurs signaux analogiques +/- 24V codés sur +/- 18 000 bits. Le contrôle de ces signaux permet alors d'envoyer des commandes telles que pousser ou tirer le piston ou contrôler la vitesse du moteur pas à pas ;
- gérer les procédures d'utilisation afin de pouvoir contrôler les signaux analogiques directement pendant l'impression grâce à une interface, et ainsi de s'adapter aux aléas de l'impression (remonter le piston en urgence ou adapter le débit d'extrusion).

Les signaux et les positions des axes sont ensuite transmis au robot puis à l'outil d'extrusion via un connecteur adapté (**Figure 1-A**). Ce connecteur « Schunk »³ permet de fixer l'outil d'extrusion en sécurité sur le robot et de lui communiquer les signaux. Ces signaux permettent de contrôler le vérin et par conséquent la pression d'extrusion pour que suffisamment de matériau arrive dans la vis d'extrusion. Ils permettent également de contrôler la vitesse du moteur pas à pas. Celui-ci fait alors tourner une vis sans fin qui maîtrise le débit d'extrusion selon l'équation (1).

$$Q_{\text{théorique}} = v_m \times \rho \times V_{\text{vis}} \quad (1)$$

Avec Q (g/s) le débit massique théorique en sortie d'extrusion, v_m la vitesse du moteur et de la vis sans fin (tour/s), ρ la masse volumique (g/cm³), V_{vis} (cm³) le volume d'un pas de vis sans fin

² Module de codage du robot (Hal Robotics - 1-5 Vyner St, London E2 9DG, Royaume-Uni).

³ Pièce métallique de connexion entre le robot et l'outil (référence Schunk SWS 005- 300) utilisable sous 6,9 bars d'air comprimé maximum.

Le moteur est dirigé par un signal analogique de 0-24 V provenant du robot. Celui-ci a été converti en 0-5 V avec un pont diviseur de tension afin de pouvoir être utilisé avec une carte Arduino (convertisseur analogique-numérique (CAN)). La tension de 0 à 5 V est alors transcrite en temps d'incrémentations entre chaque pas du moteur pour définir sa vitesse et ainsi maîtriser précisément le débit d'extrusion. Le débit d'extrusion est lié théoriquement à la vitesse du robot (vitesse de déplacement de la buse) selon la relation (2) (ou inversement, la vitesse du robot conditionne le débit d'extrusion nécessaire). Le système permet ainsi de faire varier aisément ces paramètres dépendants, ce qui peut être crucial durant l'impression.

$$Q = \frac{\pi \times \phi_b^2 \times vb \times \rho}{4} \quad (2)$$

Avec Q (g/s) le débit massique, ϕ_b (cm) le diamètre de la buse et vb (cm/s) la vitesse de déplacement de la buse.

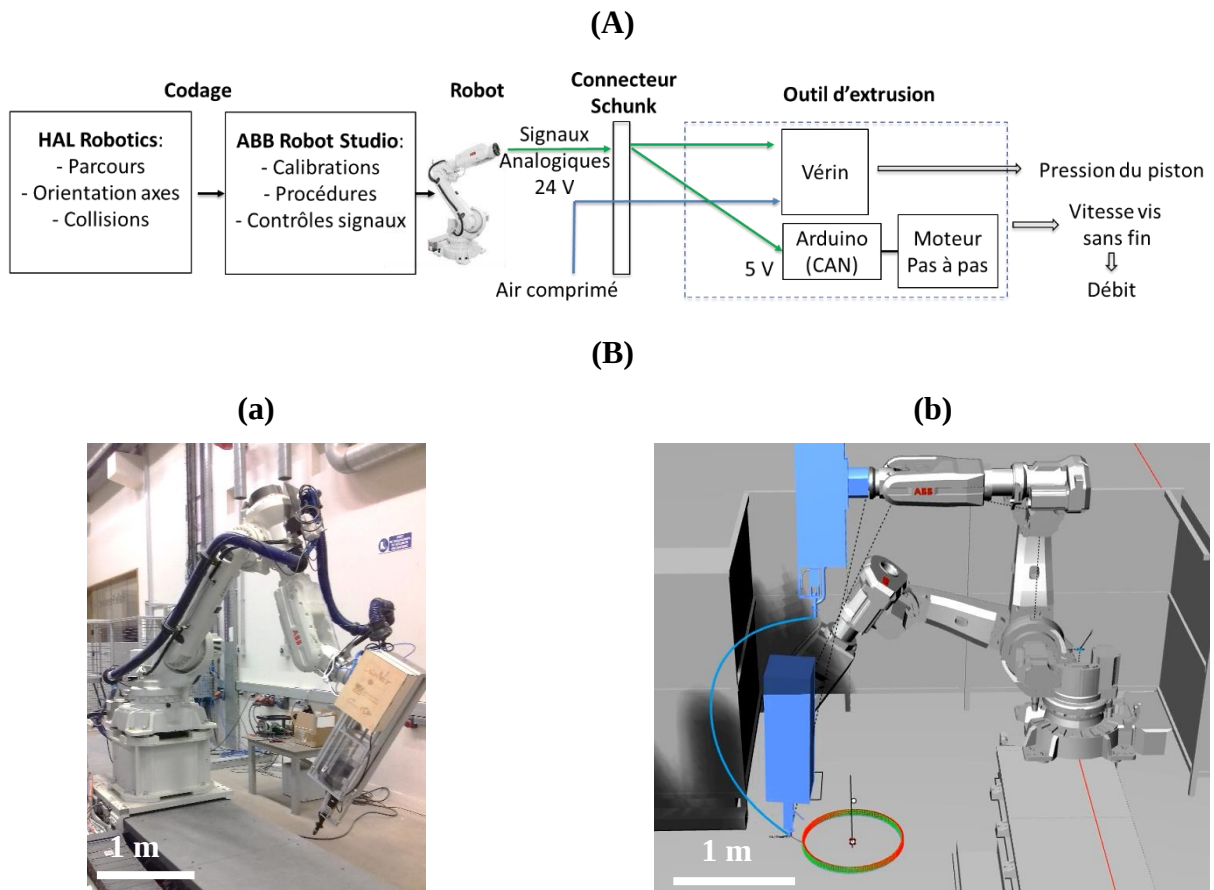


Figure 1 : (A) schéma général du système et (B) (a) photo de l'outil d'extrusion développé et installé sur le robot et (b) visualisation du parcours du robot ABB à l'aide des logiciels Rhino/Grasshopper/Hal Robotic.

3. Fonctionnement de l'outil d'extrusion

Cette partie décrit la conception de l'outil d'extrusion. Celui-ci doit pouvoir se connecter sur le robot (attache et connectique), avoir un poids inférieur à 150 kg pour ne pas excéder le poids maximum des axes de rotation du robot⁴, et les plus faibles dimensions possibles pour ne pas gêner la rotation des axes lors du parcours. De plus, pour extruder une pâte de forte viscosité et/ou de fort seuil d'écoulement, une pression suffisante doit être appliquée. La pression nécessaire à appliquer pour compenser les pertes de charge lors de l'extrusion est présentée dans la partie suivante.

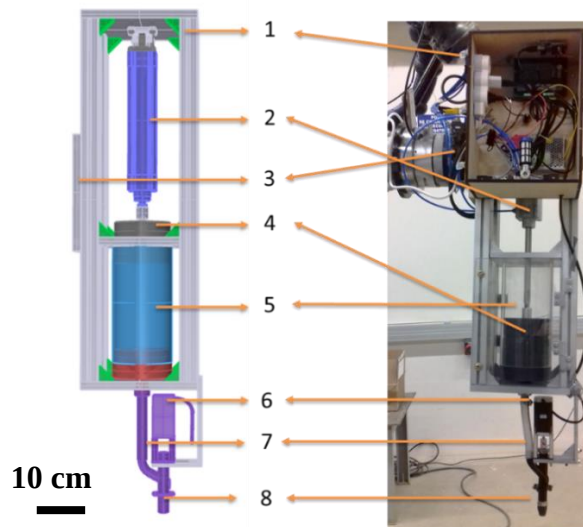


Figure 2 : plan CAO et photo du système d'extrusion élaboré (1) bâti et boîtier électrique, (2) vérin pneumatique (3) changeur d'outil (4) piston, (5) cartouche, (6) moteur, (7) tuyau, et (8) vis sans fin.

Une photo et un schéma de l'outil d'extrusion développé sont présentées dans la **Figure 2**. Le protocole de fonctionnement de cet outil de 50 kg ($L = 130$ cm, $l = e = 25$ cm) est exposé ci-après. Le géopolymère est tout d'abord mélangé avec un malaxeur planétaire Controlab P112 de 20 L. Le géopolymère est ensuite immédiatement inséré dans une cartouche en polyméthacrylate de méthyle (5) puis poussé par un piston (4) dans un tuyau (7) à l'aide d'un vérin pneumatique (2)⁵. Le matériau est finalement extrudé à travers une buse à l'aide d'une vis sans fin (8) dont la vitesse est contrôlée par un moteur pas à pas (6)⁶. Une fois le réservoir vidé,

⁴ Données de la fiche technique du robot

⁵ Deux vérins pneumatiques Festo de 63 et 125 mm de diamètre d'alésage et de 250 mm de course ont été utilisés (DNCB-63-250 et DSN-125-250).

⁶ Le système de tuyau /vis sans fin et moteur pas à pas est un système d'extrusion provenant de l'entreprise Wasp (Via Castelletto, 104-106 – 48024 Massa Lombarda (RA) – Italy).

le robot se déplace à une position de sécurité, le réservoir est remplacé par un réservoir plein, et le robot reprend l'impression.

4. Dimensionnement de l'outil d'extrusion

a) Théorie des pertes de charges appliquée à l'outil d'extrusion

Afin de dimensionner l'outil d'extrusion, les pertes de charge ont du être estimées. Un schéma en coupe de l'outil est présenté dans la **Figure 3**. Les dimensions L_r , L_c , L_t sont les longueurs respectives du réservoir, du cône et du tuyau. D et d représentent les diamètres respectifs du réservoir et du tuyau et θ correspond au demi angle du cône tronqué.

Dans ce type de conception, les forces de perte de charges sont issues de deux types de force :

(i) les pertes de charge liées à la **réduction de diamètre** dans le cône (**Fr**)

(ii) les pertes de charges liées au **frottement** du matériau sur le **réservoir (F1)**, le **cône (F2)** et le **tuyau (F3)**. Les pertes de charge issues du frottement du piston sur le tube sont ici négligées. De plus, les pertes de charges issues de la partie de la vis sans fin ne sont pas prises en compte car elles sont compensées par l'effort du moteur pas à pas.

La méthode de calcul des différentes pertes de charge ainsi que leur estimation sont analysées pour un fluide non Newtonien (Herschel Buckley) considéré comme incompressible.

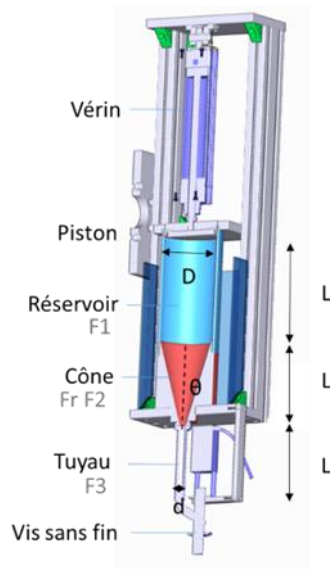


Figure 3 : schéma en coupe de l'outil d'extrusion, des dimensions (L_r , L_c , L_t , θ , D , d) et des pertes de charges (Fr , $F1$, $F2$, $F3$).

(i) Perte de charge par réduction de diamètre (Fr)

La réduction de diamètre induit des pertes de charge au cours de l'extrusion. Celles-ci ont été initialement définies par Benbow et Bridgewater [4, 5]. Pour un fluide non Newtonien et un orifice circulaire, cette force est décrite par l'équation (3). Cette équation est liée à des paramètres (α et n) qui ne sont pas intrinsèques au matériau.

$$Fr_{\text{Benbow}} = \frac{\pi D^2}{4} \cdot [(2\sigma_0 + \alpha v^n) \ln\left(\frac{D}{d}\right)] \quad (3)$$

Avec σ_0 (Pa) la contrainte d'écoulement uniaxiale, v la vitesse du matériau en sortie (m/s), α (kPa.smm⁻¹)⁻ⁿ et n des paramètres d'ajustement déterminés expérimentalement.

Basterfield et al. [6] ont plus récemment développé l'équation (4) traduisant les pertes de charge dans un cône de demi angle θ , basée sur un écoulement convergent sphérique et s'appuyant sur des paramètres matériaux tels que l'indice d'écoulement ns et de cohérence de d'écoulement ks (Pa.s^{ns}). Ces paramètres matériaux sont définis, pour des fluides d'Herschell-Buckley, en fonction de la contrainte de cisaillement τ (Pa) et du taux de cisaillement γ (s⁻¹) selon l'équation (5). De plus, pour les matériaux respectant le critère de Von-Mises, la relation analytique entre la contrainte d'écoulement σ_0 et le seuil d'écoulement τ_0 est défini par la relation (6) [6, 7].

$$Fr_{\text{Basterfield}} = \frac{\pi D^2}{2} \cdot [\sigma_0 \ln\left(\frac{D}{d}\right) + \frac{2k_s \sqrt{3}^{-ns+1}}{3ns \cdot 2^{ns}} \left(\frac{2V \cdot D^2}{d^3}\right)^{ns} \times (\sin \theta (1 + \cos \theta))^{ns} \cdot (1 - \left(\frac{d}{D}\right)^{3ns})] \quad (4)$$

Avec V (m/s) la vitesse dans le réservoir, ns l'indice d'écoulement et ks (Pa.sns) la cohérence de d'écoulement, où

$$\tau = \tau_0 + ks \cdot \gamma^{ns} \quad (5)$$

et

$$\sigma_0 = \tau_0 \sqrt{3} \quad (6)$$

Quelle que soit l'équation utilisée ((3) ou (4)), lorsque la vitesse tend vers 0, la force de réduction de diamètre peut être retrouvée et est défini par l'équation (7).

$$Fr = \frac{\pi D^2}{2} \tau_0 \sqrt{3} \ln\left(\frac{D}{d}\right) \quad (7)$$

(ii) Perte de charge par friction (F1, F2, F3)

Les pertes de charges liées au contact du matériau sur les parois peuvent avoir deux origines différentes, et il est difficile d'affirmer l'une ou l'autre. Ces pertes de charges sont déterminées dans la littérature par deux méthodes, reliées à l'hypothèse que font les auteurs à leur sujet :

- soit en considérant une perte de charge par frottement du matériau sur la paroi, et en utilisant, par exemple, l'équation (8) issue des travaux de Perrot et al. [8] ;

$$F_{\text{frottement}} = S \times (K_{w0} + k_{fr} \times V^{n_{fr}}) \quad (8)$$

Avec, S (m^2) la surface des parois, K_{w0} (Pa) la contrainte initiale pour produire l'écoulement dans le réservoir, k_{fr} ($Pa.m.s^{-1n_{fr}}$) et n_{fr} des indices de frottement déterminés expérimentalement, et V ($m.s^{-1}$) la vitesse moyenne du fluide.

- soit en considérant un écoulement du fluide en cisaillement au niveau d'une fine couche de fluide le long de la paroi, et en utilisant par exemple l'équation (9) issue des travaux de Benbow et al. [4].

$$F_{\text{cisaillement}} = S \times (\tau_0 + \beta V^n) \quad (9)$$

β ($Pa.m.s^{-1n}$) et n sont des indices déterminés expérimentalement où β correspond à la viscosité du fluide (η en $Pa.s$) divisé par la largeur de la couche en cisaillement (e en m)

Dans le réservoir et le tuyau, les pertes de charge issues du contact du matériau sur les parois peuvent ainsi être calculées avec les équations (8) et (9) avec $S = L_r \pi D$ pour le réservoir et $S = L_t \pi d$ pour le tuyau. La perte de charge dans le réservoir est maximale au début de l'extrusion et diminue au cours de l'impression puisque la surface des parois du réservoir diminue au cours de l'avancée du piston.

Pour un cône de demi angle θ , plusieurs travaux [4, 8] proposent des modèles pour l'estimation des pertes de charge. Perrot et al. [8] expriment par exemple cette force en introduisant un terme ($m = K_{w0} / \tau_0$) correspondant à la variation de frottement entre le réservoir et le cône (10).

$$F_{2\text{frottement}} = \frac{1}{m} \frac{\pi D^2}{4} \cdot [K_{w0} \cot \theta \ln \left(\frac{d}{D} \right) + k_{fr} V^{n_{fr}} \frac{D^{2n_{fr}}}{d^{2n_{fr}}} \cdot (1 - \left(\frac{d}{D} \right)^{2n_{fr}})] \quad (10)$$

Une autre approche basée sur l'équilibre d'une section élémentaire de matériau a ici été menée pour déterminer les pertes de charge en cisaillement dans le cône (11).

$$F_{2\text{cisaillement}} = \frac{\pi \tau_0 \cot \theta}{4} (D^2 - d^2) + 2\beta Q_v \cot \theta \ln \frac{D}{d} \quad (11)$$

Les pertes de charges de l'outil d'extrusion sont issues de la réduction de diamètre et du frottement du matériau sur les parois en frottement ou en cisaillement.

b) Estimation des pertes de charge en fonction du débit

Afin de quantifier l'influence du débit d'extrusion, la force de réduction de diamètre a été calculée avec l'équation (4) pour un débit de 0 et 10 g/s. Un seuil d'écoulement de 2440 Pa a été considéré. Celui-ci a été déterminé expérimentalement pour le géopolymère S3M1₁₉W₂₀V₂ (cf Partie III). Les coefficients matériaux $k_s = 1717 Pa.s^{n_s}$ et $n_s = 0.35$, provenant de la littérature pour des compositions géopolymères utilisées en fabrication additive [9] ont été sélectionnés. Lorsque la vitesse tend vers 0, la perte de charge est de 325 N. Avec un débit de 10g/s, celle-ci

augmente de 62 % (527 N). Le débit d'extrusion n'est donc pas un facteur négligeable dans le calcul de perte de charge lié à la réduction de diamètre de l'outil d'extrusion.

Les forces liées à la friction (F_1 , F_2 et F_3) sur le réservoir, le cône et le tuyau ont été calculées suivant les deux approches, c'est-à-dire en supposant soit un frottement soit une couche mince cisailée et sont reportées en **Figure 4** pour un débit de 10 g/s.

Différentes valeurs sont observées lorsque le calcul est effectué en frottement ou en cisaillement :

- dans le réservoir, la force de frottement ($F_{1\text{Perrot}} = 1212 \text{ N}$, Equation (8)) est plus élevée que lorsqu'elle est calculée en cisaillement ($F_{1\text{Benbow}} = 320 \text{ N}$, Equation (9)) ;

- dans le cône, la force de frottement ($F_{2\text{Perrot}} = 337 \text{ N}$, Equation (10)) est nettement plus faible. Celle-ci est encore plus faible lorsque la friction est considéré en cisaillement ($F_2 = 198 \text{ N}$, Equation (11)) ;

- dans le tuyau, la force de frottement ($F_{3\text{Perrot}} = 99 \text{ N}$, Equation (8)) est encore plus faible. En revanche, la force calculée en cisaillement est plus élevée ($F_{3\text{Benbow}} = 231 \text{ N}$, Equation (9)). En effet, lorsque la valeur du diamètre est plus faible, la vitesse du fluide augmente (dû à la conservation du débit). Le terme de vitesse de l'équation (9) (βV) est alors prépondérant. A titre d'exemple, la vitesse du géopolymère avec un débit de 10g/s dans le tuyau ($d = 17 \text{ mm}$) est égal à 22,6 mm/s alors que dans le réservoir ($D = 250 \text{ mm}$), elle est égale à 0,3 mm/s.

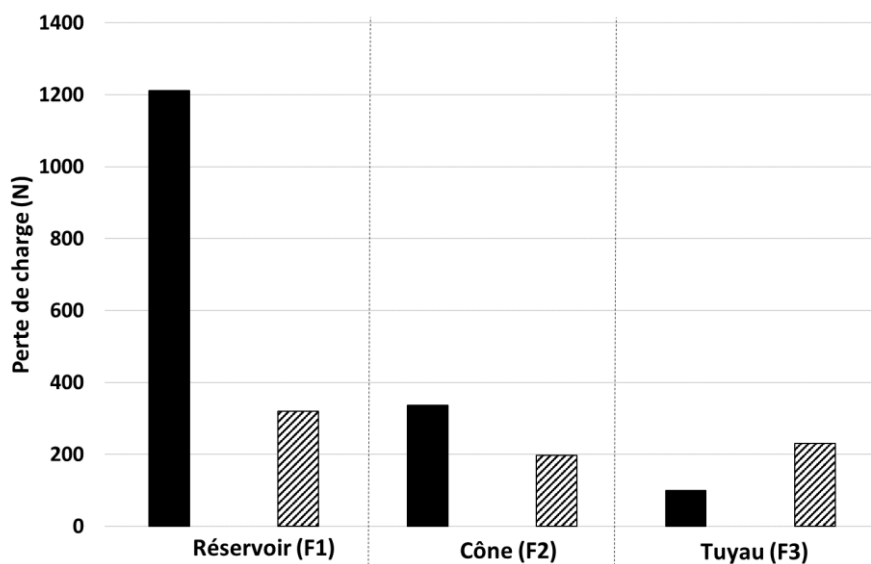


Figure 4 : pertes de charges calculées en (■) frottement ou en (▨) cisaillement dans le réservoir, le cône, et le tuyau avec un débit de 10 g/s.

Il existe donc de grandes différences au niveau du réservoir en fonction du modèle considéré. En effet, l'approche en frottement fournit une perte de charge beaucoup plus importante qu'en considérant l'écoulement en cisaillement sur une couche mince d'interface.

c) Dimensionnement du vérin pneumatique

Afin de dimensionner la force du vérin, les différentes pertes de charge ont été calculées en fonction du débit d'extrusion et sont présentées dans la **Figure 5**. Dans le réservoir, les pertes de charge ont été calculées en frottement **(8)** qui, comme vu précédemment, présente une valeur plus élevée, et devrait garantir un dimensionnement permettant l'extrusion. Dans le cône et le tuyau, les forces ont alors été calculées en cisaillement avec les équations **(9)** et **(11)** pour des débits de 0 à 30 g/s. Les deux approches ne présenteront pas de différences très importantes sur le dimensionnement car elles sont de même ordre de grandeur en cisaillement ou en frottement et faibles par rapport à F_1 . De plus il a été supposé que l'hypothèse d'une couche mince cisailée était plus physique sur les parois du cône et dans le tuyau, mais cela reste à démontrer. La force du vérin pneumatique a été déterminé avec l'équation **(12)**⁷.

$$F_{\text{vérin}} = 10 p \times \frac{\pi D_p^2}{4} - r \quad (12)$$

Avec $F_{\text{vérin}}$ (N) la force de poussée du vérin, p (bar) la pression d'air comprimé, D_p (cm) le diamètre d'alésage du vérin et r la force de frottement équivalent à 10 % de la force de poussée.

Comme vu précédemment, la perte de charge liée au frottement dans le réservoir (F_1) est majoritaire. Les pertes de charge F_r , F_1 et F_2 augmentent légèrement avec l'augmentation du débit de 0,5 g/s à 30 g/s. En revanche, la perte de charge dans le tuyau (F_3) augmente rapidement avec l'augmentation du débit puisque le terme « βV » de l'équation **(9)** devient prépondérant dû au faible diamètre du tuyau.

Dans la gamme d'utilisation du système d'extrusion, les pertes de charges sont au maximum de 3000 N. Un vérin possédant au minimum cette force est donc nécessaire pour extruder le géopolymère. Lors des essais préliminaires décrit par la suite (partie III), un vérin de 63 mm de diamètre d'alésage a été utilisé. La pression d'air maximale étant de 6,9 bars⁸, le vérin a une force maximale de 1934 N. D'après ces équations, ce vérin ne devrait pas avoir assez de force pour contrer les pertes de charges et extruder le géopolymère à de forts débits. Ce vérin a cependant été utilisée dans les essais préliminaires de par sa seule disponibilité au laboratoire. Un vérin plus puissant (125 mm d'alésage – 7616 N max) a ensuite été utilisé.

⁷ Données constructeur pour les vérins pneumatiques.

⁸ Pression maximale admise par le changeur d'outil « Schunk ».

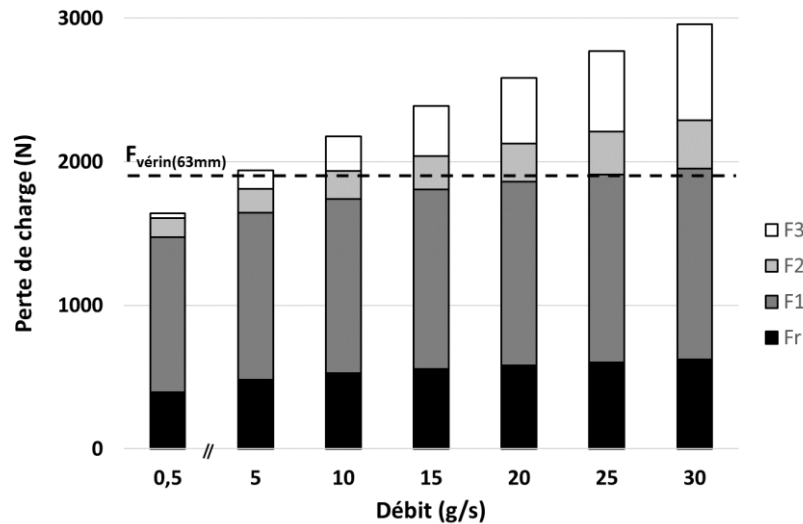


Figure 5 : pertes de charges (■ Fr, ■ F1, ■ F2, et □ F3) en fonction du débit d'extrusion

Afin de vérifier expérimentalement les calculs de perte de charges, un essai a été réalisé avec un géopolymère S3M1₁₉W₂₀V₂ (voir partie III). La pression d'air comprimé du vérin de 125 mm a été augmentée graduellement et l'écoulement du matériau a été observé en sortie du tuyau. A l'équilibre des forces, la force du vérin est égale aux forces de perte de charge (13).

$$F_{\text{vérin}} = F_r + F1_{\text{frottement}} + F2_{\text{cisaillement}} + F3_{\text{cisaillement}} \quad (13)$$

En augmentant graduellement la pression d'air comprimé dans le vérin pneumatique, le matériau a commencé à s'écouler à partir de 1,8 bars d'air comprimé ($F_{\text{vérin}} = 1988 \text{ N}$) à un débit de 4,3 g/s. Les pertes de charges calculées à ce débit ($F_r + F1_{\text{frottement}} + F2_{\text{cisaillement}} + F3_{\text{cisaillement}}$) sont égales à 1906 N. La somme des pertes de charge calculées est donc du même ordre de grandeur que la force du vérin au début de l'écoulement et valide les calculs de perte de charge. A noter qu'un calcul par cisaillement dans le réservoir ne permettrait pas de satisfaire l'équation (13). Les pertes de charge semblent par conséquent être par frottement dans le réservoir et avec une bande de cisaillement dans les autres parties. Il est tout de même possible qu'un mode de friction intermédiaire (cisaillement / frottement) se produise dans la partie conique.

Les pertes de charge augmentant avec le débit, l'outil d'extrusion doit être dimensionné en fonction de celles-ci et du matériau utilisé.

III. ESSAIS D'EXTRUSION ET PREMIERES ANALYSES

L'outil développé a tout d'abord été testé en réalisant des essais d'extrusion sans déplacement du robot. De la terre commerciale a été utilisée pour faire des essais préliminaires, puis les manipulations ont été réalisées sur des géopolymères. Les paramètres (débit, seuil d'écoulement, temps de travail) nécessaires pour pouvoir réaliser une impression robotisée, ont été mesurés.

1. Principe de mesure de débit et du seuil d'écoulement

Afin d'évaluer le débit et le seuil d'écoulement du matériau à la sortie de la buse, un test simple a été élaboré au laboratoire Navier [10]. En sortie de buse, les fluides de Bingham ou d'Herschell Buckley montrent un écoulement spécifique qui se caractérise par la formation de gouttes (**Figure 6**) caractéristiques de la présence d'un cisaillement critique (phénomène de striction significatif d'un écoulement).

En mesurant le poids de la goutte, il est alors possible de déterminer son seuil d'écoulement selon l'équation (6). En effet, lorsque le seuil d'écoulement est élevé, les effets de tension de surface peuvent être négligés. Par conséquent, la goutte s'écoule, et se rompt, lorsque la pression liée à son propre poids dépasse le seuil d'écoulement. Ainsi, plus la masse de la goutte est grande, plus le seuil d'écoulement du matériau est grand. Cet effet a notamment été observé dans des applications de l'industrie alimentaire avec de la mayonnaise (**Figure 6-a** [11]) et a été adapté à l'impression 3D de matériaux cimentaires (**Figure 6-b** [10]). Au cours de cet essai, le débit en sortie d'extrusion peut également être calculé en divisant la masse de matériau extrudé par le temps.

$$\tau_0 = \frac{mg}{\sqrt{3}\pi r^2} \quad (6)$$

Avec τ_0 (Pa) le seuil d'écoulement, r (m) le rayon de la buse et m (kg) la masse d'une goutte.

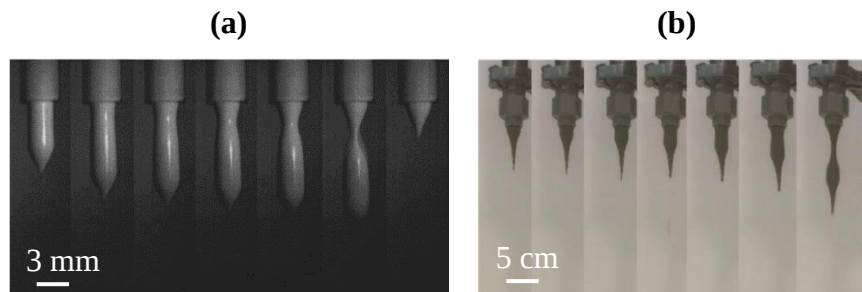


Figure 6 : exemple de gouttes obtenues en sortie de buse pour (a) de la mayonnaise (photo issue de [11]) et (b) des ciments (photo issue de [10]).

2. Expériences préliminaires avec de la terre

Afin de s'affranchir du phénomène de prise des géopolymères, les essais ont tout d'abord été réalisés avec de la terre (Enduit Akterre®)⁹. Celle-ci a été extrudée avec une seringue ($\Phi = 1 \text{ cm}$) pour différents pourcentages d'eau, et la matière extrudée a été observée visuellement. Une quantité de 21 %m d'eau permet d'obtenir un matériau extrudable gardant sa forme après extrusion. Un vérin de 63 mm d'alésage a été utilisé pour ces premiers essais. Comme déterminé avec les calculs de pertes de charge dans la **partie II**, ce vérin est probablement insuffisant pour obtenir des débits élevés. Un autre vérin, plus puissant, sera ensuite utilisé.

a) Mesure du débit d'extrusion

Des essais préliminaires ont été menés afin de pouvoir contrôler le débit d'extrusion en pilotant la vitesse de la vis sans fin. Comme vu précédemment, le débit d'extrusion théorique est lié à la vitesse de rotation de la vis sans fin selon l'équation (1). Le débit d'extrusion a été mesuré pour différentes vitesses de vis sans fin et a été comparé au débit théorique calculé à partir de l'équation (1). Un exemple de goutte obtenue et les valeurs de débit et de seuil d'écoulement sont regroupées dans la **Figure 7**.

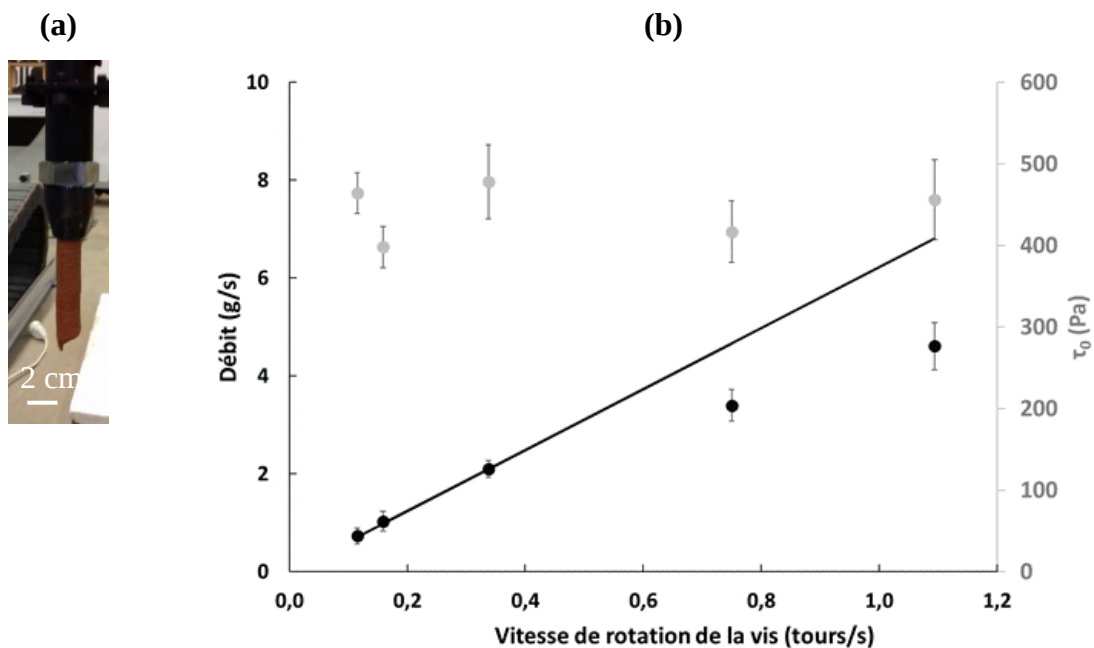


Figure 7 : valeur du (●) débit mesuré, (—) du débit théorique calculé et (●) du seuil d'écoulement en fonction de la vitesse de rotation du moteur et de la vis sans fin.

⁹ Enduit de finition AKTERRE (10.014.A), terre argileuse naturelle rouge tomette.

Lorsque la vitesse de rotation de la vis sans fin augmente, le débit augmente linéairement. Pour de faibles valeurs de débit ($< 1,5$ g/s), le débit mesuré et le débit théorique sont proches. En revanche, pour des vitesses de rotation supérieures à 0,4 tours/s, le débit mesuré est inférieur au débit théorique et un débit maximum de 4,6 g/s a été observé. Ce phénomène peut s'expliquer par un apport insuffisant de matière dans la vis sans fin dû à un vérin sous dimensionné. La terre possède, en moyenne, un seuil d'écoulement de 443 Pa qui reste stable avec l'augmentation de la vitesse de vis sans fin.

b) Evaluation des paramètres d'impression en fonction du débit

Afin de vérifier la relation entre le débit théorique et la vitesse du robot (2), un essai d'impression de terre a été réalisé afin d'obtenir un cylindre creux ($\Phi = 15$ cm) de largeur et de hauteur de couche égale au diamètre de la buse ($\Phi = 1,5$ cm). La vitesse du robot a été calculée à partir du débit mesuré et les dimensions du cordon extrudé ont été comparées aux valeurs attendues.

Un débit de 2,5 g/s a été mesuré durant l'essai. La vitesse du robot (de la buse) a alors été calculée à partir de l'équation (2) et a été fixée à 5,5 mm/s. Une photo de l'impression réalisée avec ces paramètres est présentée en **Figure 8-a**. Les couches sont uniformes et présentent les dimensions prévues (largeur et hauteur de couche de 1,5 cm). La vitesse du robot peut ainsi être calculée à partir du débit d'extrusion avec l'équation (2). Le débit d'extrusion contrôle par conséquent la vitesse du robot, ou inversement, la vitesse du robot conditionne le débit d'extrusion nécessaire.

Au cours de cet essai, la terre a ressuée (**Figure 8-b**), c'est-à-dire qu'une partie de l'eau est extraite du matériau et se retrouve alors au-dessus du piston. Ce phénomène a été observé dans la littérature dans le cas de l'extrusion de pâtes céramiques [12] et se produit lorsque les pores entre les particules ne peuvent pas résister à la compression provoquée par la pression externe. Le matériau n'est alors plus extrudable à la fin de l'essai. Un affaissement des couches a également été observé dès la 4^{ème} couche (5,5 cm). Cet affaissement est expliqué par l'équation (14) [3] qui définit la hauteur maximum pour un empilement. Un seuil d'écoulement de 443 Pa induit une hauteur critique d'impression à ne pas dépasser de 3,9 cm expliquant l'effondrement. A titre d'exemple, cette hauteur serait de 22 cm avec un seuil de 2400 Pa.

$$H_{\text{critique}} = \frac{\sqrt{3}\tau_0}{\rho g} \quad (14)$$

Avec H_{critique} (m) la hauteur critique d'impression, τ_0 (Pa) le seuil d'écoulement, ρ (kg/m³) et g la constante d'accélération de la pesanteur (m/s²)

La terre utilisée ici, car disponible, ne semble donc pas adaptée à la mise en forme par fabrication additive dans ces conditions.

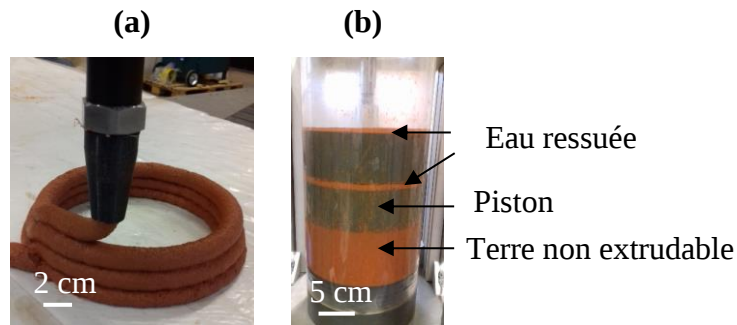


Figure 8 : photos (a) de l'impression de la terre avec un débit de 2,5 g/s et une vitesse de buse de 5,5 mm/s et (b) du ressuyage observé en fin d'impression.

La vitesse de la vis sans fin contrôle le débit d'extrusion et par conséquent les paramètres d'impression (h_c , v_b).

3. Extrusion des géopolymères

Pour réaliser les essais d'extrusion, une seule formulation de géopolymère a été sélectionnée (S3M1₁₉W₂₀V₂). Le choix de cette composition a été effectué en l'extrudant avec une seringue ($\Phi = 1$ cm) et en ajoutant de la wollastonite jusqu'à ce que la composition ne se déforme plus après extrusion. À noter que l'utilisation d'un système de malaxage plus puissant (malaxeur planétaire Controlab P112) a permis d'utiliser cette composition, légèrement plus chargée que celles du chapitre IV (S3M1₁₉W₁₀V₂) réalisées avec un mélangeur de paillasse (VMI turbotest). Cette formulation sera utilisée jusqu'à la fin du chapitre pour pouvoir comparer les essais.

Dans le but d'étudier les paramètres nécessaires au procédé de fabrication additive, le débit et le seuil d'écoulement de cette composition ont été analysés avec deux vérins pneumatiques de forces différentes. Le temps de travail, après extrusion, a ensuite été quantifié avec des essais d'aiguille Vicat [13].

a) Mesure du débit

Le débit d'extrusion a tout d'abord été mesuré en fonction de la vitesse de rotation de la vis sans fin avec des vérins de diamètre d'alésage de 63 mm et 125 mm correspondant respectivement à une force maximale de 1934 et 7616 N (**Figure 9-a**). Des débits différents sont obtenus en fonction du vérin. Quelle que soit la vitesse de la vis sans fin, un piston de 63 mm de diamètre d'alésage induit un débit très faible (maximum 0,8 g/s). Ce phénomène peut être expliqué par des pertes de charges trop élevées par rapport à la force du vérin. En effet, Li et al. [14] ont observé une augmentation de la résistance à l'écoulement importante lors de

l'addition de 2 %v de fibres d'alcool polyvinylique (PVA) à une pâte géopolymère dû au frottement entre le matériau et la paroi de la filière. En revanche, l'utilisation du vérin de plus grande dimension (125 mm) permet de contrer les pertes de charges et d'apporter suffisamment de matière dans la vis sans fin. Le débit d'extrusion mesuré est alors égal au débit théorique et est suffisant pour extruder la composition géopolymère. Ces données confirment les calculs de dimensionnement de l'outil d'extrusion effectués précédemment puisque ceux-ci indiquaient qu'un piston de 63 mm d'alésage (1934 N) ne permettrait pas de compenser les pertes de charge d'un débit important.

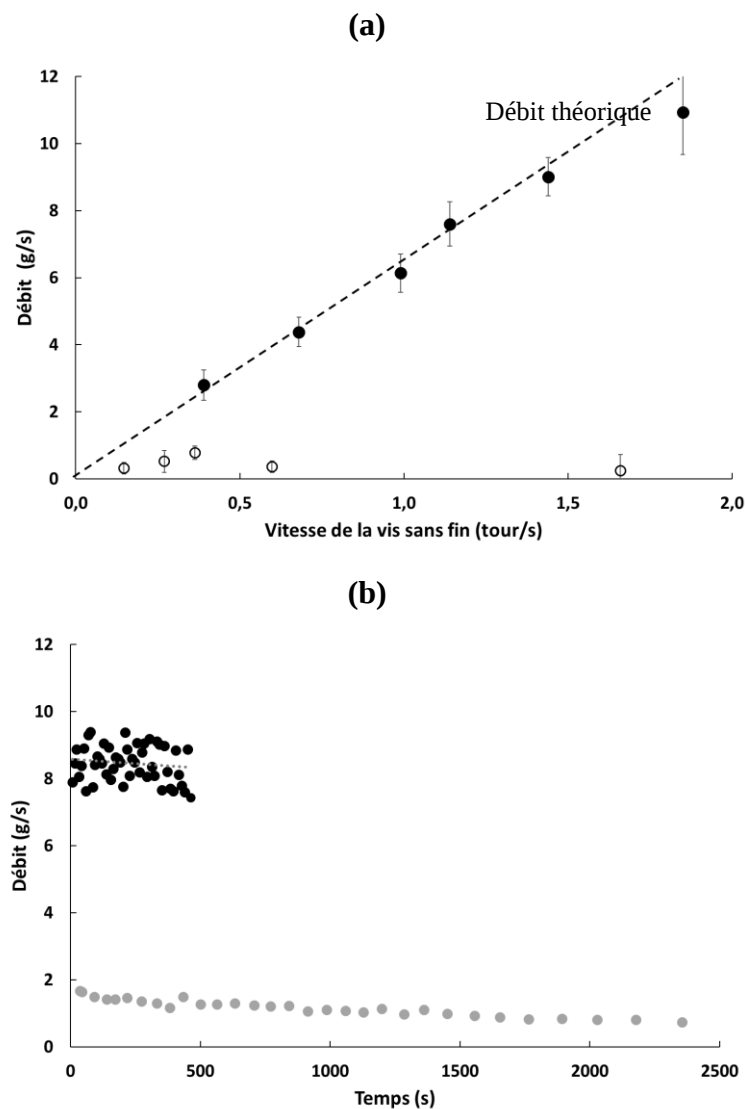


Figure 9 : valeurs de débit d'une composition géopolymère $S3M1_{19}W_{20}V_2$ mesurées en (a) fonction de la vitesse de la vis sans fin avec un piston de ○ 63 et ● de 125 mm de diamètre d'alésage et (b) en fonction du temps avec une vitesse de vis sans fin de ● 0,16 et ● 1,60 tours/s.

Afin de déterminer l'homogénéité du débit au cours du temps, un réservoir rempli (4 L) a été entièrement vidé avec une vitesse de vis sans fin et une pression constante (vérin de 125 mm). Le débit a alors été mesuré au cours du temps pour deux vitesses de vis sans fin (**Figure 9-b**). Des variations de débits différents sont observées en fonction de la vitesse de la vis sans fin. Lorsque la vitesse de la vis sans fin est élevée (1,60 tours/s), le débit est plus élevé et permet d'extruder le réservoir entièrement en 8,5 minutes. Une variation des valeurs de 8,0 à 9,5 g/s est observée en raison de l'incertitude (temps de réaction) lors de la mesure du temps (effectuée manuellement). Le débit semble également diminuer légèrement au cours de l'extrusion. Cette diminution est probablement due à une évolution du matériau dans le réservoir au cours du temps causé par la pression importante appliquée pour extruder le matériau.

Lorsque la vitesse de vis sans fin est faible (0,16 tours/s), le débit est faible et diminue de 1,68 g/s à 0,74 g/s au cours de l'extrusion du réservoir. Cette diminution peut être problématique au cours d'une impression puisqu'il induit une diminution de la dimension du cordon extrudé. De plus après 2355 secondes d'extrusion (39 minutes), le matériau n'est plus extrudable. Pour éviter ces phénomènes, un débit important est par conséquent plus adapté.

b) Mesure du seuil d'écoulement

Au cours des essais de mesure du débit, le seuil d'écoulement a également été déterminé en mesurant le poids de chaque goutte extrudée. La variation du seuil d'écoulement est différente en fonction du vérin utilisé (**Figure 10-a**). Avec l'utilisation d'un vérin de 63 mm d'alésage, les valeurs de seuil d'écoulement restent stables (2400 Pa) lorsque la vitesse de rotation est inférieure à 0,4 tour/s. Pour des valeurs de vitesse de rotation plus élevées, le seuil d'écoulement diminue jusqu'à 910 Pa. Comme vu précédemment, le débit de cet essai est très faible ce qui signifie que le matériau ne remplit pas entièrement chaque pas de la vis sans fin et celle-ci cisaille alors le matériau. Le taux de cisaillement augmentant avec la vitesse de rotation de la vis sans fin, la diminution de seuil d'écoulement est donc significative d'une thixotropie du matériau [3]. Lors de l'utilisation d'un vérin plus puissant (125 mm), la vis sans fin est remplie (débit similaire au débit théorique) et le seuil d'écoulement du matériau reste constant avec l'augmentation de la vitesse de la vis sans fin. Le vérin de 125 mm d'alésage sera le seul utilisé dans la suite du chapitre puisqu'il permet d'obtenir des débits suffisants.

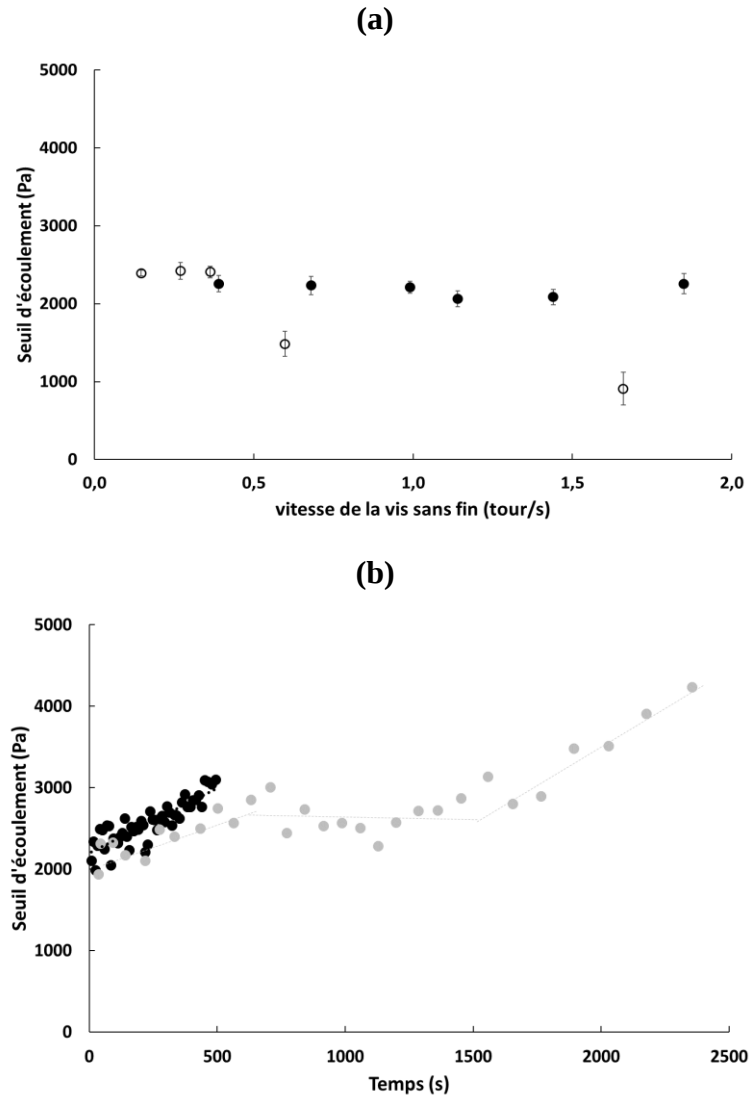


Figure 10 : valeurs de seuil d'écoulement d'une composition géopolymère S3M1₁₉W₂₀V₂ mesurés en **(a)** en fonction de la vitesse de la vis sans fin avec un piston de ○ 63 et ● de 125 mm de diamètre d'alésage et **(b)** en fonction du temps avec une vitesse de vis sans fin de ● 0,16 et ● 1,60 tours/s.

L'étude du seuil d'écoulement au cours du temps (**Figure 10-b**) montre une augmentation du seuil d'écoulement dans le réservoir. Quelle que soit la vitesse de la vis sans fin, le seuil d'écoulement augmente de 1900 à 2900 Pa au cours des 500 premières secondes d'extrusion. Cette augmentation est causée par l'évolution du matériau dans le réservoir probablement accéléré par la pression d'extrusion. L'essai réalisé à faible débit (vitesse de vis de 0,16 tours/s) présente un seuil d'écoulement relativement stable (2500-2900 Pa) entre 500 et 1500 secondes puis une augmentation, jusqu'à atteindre 4395 Pa à 2500 s. Au-delà de ce seuil, le matériau n'est alors plus extrudable. La pression appliquée par le vérin étant constante, l'augmentation

du seuil d'écoulement au cours du temps induit une diminution du débit. L'augmentation du seuil d'écoulement est favorable à la capacité de mise en forme du matériau puisqu'elle permet d'empiler plus de couches de par la proportionnalité entre le seuil d'écoulement et la hauteur critique d'impression **(14)**. Cependant, cette augmentation induit également une diminution de la pompabilité (augmentation des pertes de charge) et une diminution du débit au cours du temps. Il est important de noter que les différentes couches doivent adhérer correctement les unes aux autres pour garantir un comportement mécanique global satisfaisant. Or, un seuil trop élevé risque de détériorer la qualité de l'interface et faire apparaître ce qu'il est coutume d'appeler en impression 3D *un joint froid* [15, 16], c'est-à-dire une mauvaise qualité d'interface. Les valeurs de seuils du matériau extrudé doivent par conséquent répondre à toutes ces conditions.

L'utilisation d'un vérin de grande dimension (125 mm) couplée à un débit élevée (8,5 g/s) semble être optimal pour imprimer le géopolymère S3M1₁₉W₂₀V₂.

c) Mesure du temps de travail après extrusion

L'évolution du seuil d'écoulement du matériau à l'intérieur du réservoir a été analysé précédemment. Le but est maintenant d'estimer le temps de travail pour lequel le matériau commence à se consolider. L'évolution du matériau après extrusion a alors été déterminée avec l'utilisation d'une aiguille Vicat. Cet essai normé est usuellement utilisé pour mesurer la prise des ciments [13] et a ici été adapté pour mesurer le temps de travail des couches de géopolymères extrudés. Lors de cette mesure, l'aiguille est placée au contact de la couche puis lâchée avec un poids de 300 g (mesure effectuée 3 fois). Le poids de 300 g sur une surface de 1 mm² correspond à une pression de 2,9 MPa. Sachant que la pression causée par le poids des couches est égale à $\rho g H$, une pression de 2,9 MPa est équivalent à une hauteur de couche de 150 m. Par conséquent, lorsque l'aiguille ne s'enfonce plus dans le cordon, il peut être considéré que le matériau est polymérisé et devrait supporter le poids des autres couches au cours d'une impression.

Pour réaliser cet essai, un réservoir de géopolymère (4 L) a été imprimé pendant 20 minutes avec un débit de 3,5 g/s (**Figure 11-a**). Le temps de référence ($t = 0$), correspond au début de l'extrusion. Afin d'assurer une reproductibilité des mesures il est important de noter que le temps entre le début du malaxage et le début de l'extrusion a été maintenu identique (35 minutes) pour toutes les manipulations de ce chapitre. Au cours de l'impression, le seuil

d'écoulement a été mesuré trois fois (2288, 3046 et 3542 Pa) afin de corrélérer les mesures effectuées avec l'aiguille avec l'évolution de seuil d'écoulement dans le réservoir. Les cordons extrudés ont été testés avec l'aiguille Vicat à différents temps. À titre d'exemple, des photos des cordons géopolymères après une mesure à 4 et à 82 minutes sont présentées dans la **Figure 11-b-b'**. L'empreinte de l'aiguille est très marquée à 4 minutes et imperceptible à 82 minutes, ce qui est donc significatif d'une prise du géopolymère.

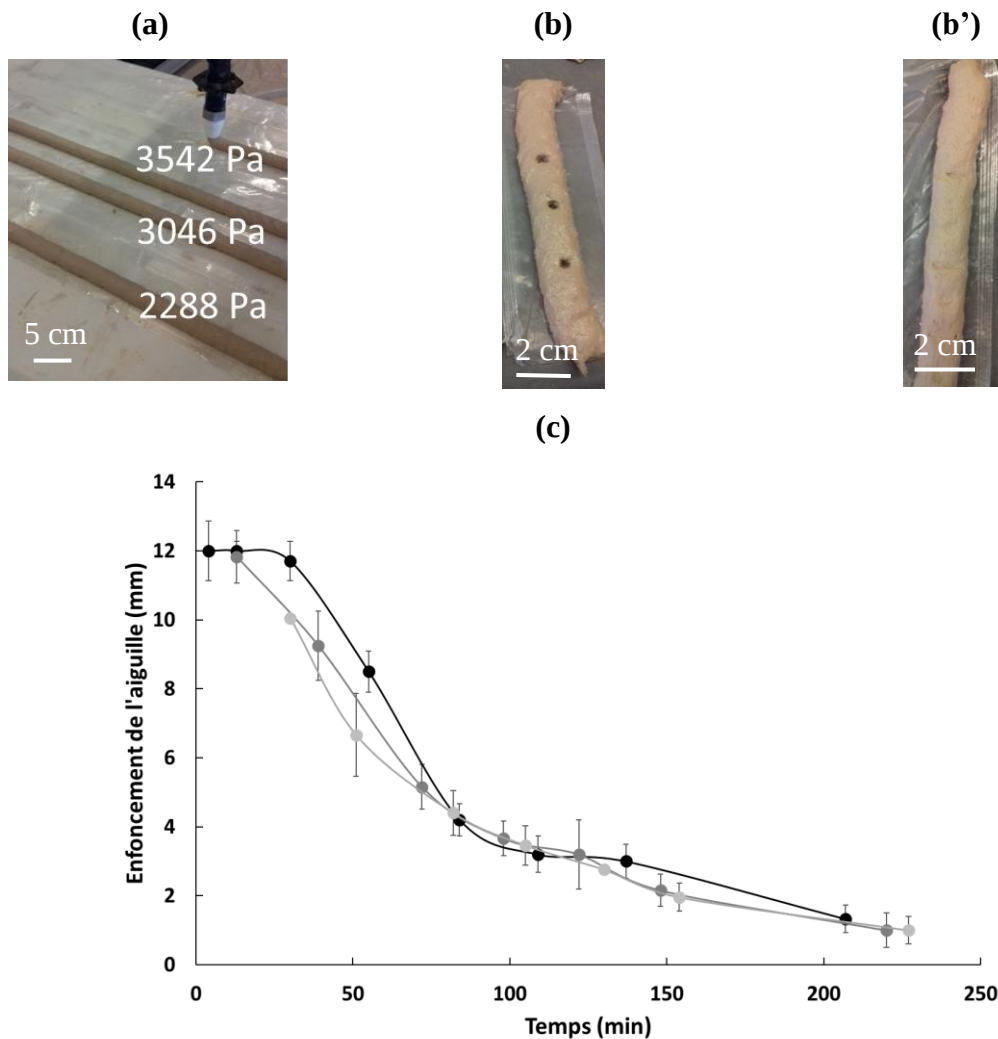


Figure 11 : (a) photo de l'impression des cordons, (b,b') photos de l'empreinte de l'aiguille dans un cordon à (b) 4 minutes et à (b') 82 minutes pour une couche caractérisée avec un seuil de 2282 Pa et (c) valeurs de l'enfoncement de l'aiguille au cours du temps pour les cordons de seuil d'écoulement de (●) 2282 Pa, (●) 3046 Pa et (●) 3542 Pa.

Les valeurs d'enfoncement de l'aiguille sont regroupées en fonction du temps dans la **Figure 11-c**. Quel que soit le seuil d'écoulement du matériau en sortie de buse, l'évolution de l'enfoncement de l'aiguille au cours du temps est identique. Au cours des 30 premières minutes, l'aiguille s'enfonce quasiment entièrement dans le matériau. De 30 à 80 minutes, l'enfoncement

de l'aiguille diminue jusqu'à ne plus laisser d'empreinte (4 mm d'enfoncement maximum). De 80 à 230 minutes, l'enfoncement passe de 4 à 1 mm. Le matériau est alors quasiment entièrement consolidé. Le matériau extrudé devrait donc supporter la pression de l'aiguille à partir de 80 minutes après le début de l'extrusion. Cela signifie qu'il ne se déformera quasiment plus sous le poids des couches supérieures. Les paramètres d'impression (vitesse, temps entre réservoir...) peuvent être calculée pour que le matériau se consolide plus vite que la hauteur critique d'impression (dépendant du seuil d'écoulement du matériau **(14)**). Ces paramètres seront discutés lors de la modélisation de l'impression (partie IV-5).

La mesure d'enfoncement de l'aiguille Vicat permet d'obtenir le temps de travail du matériau après extrusion et d'en déduire les paramètres d'impression.

IV. IMPRESSION ROBOTISEE D'UN CYLINDRE CREUX

Cette partie présente l'impression de pièces avec l'outil d'extrusion développé (piston de 125 mm d'alésage) et la composition S3M1₁₉W₂₀V₂. Les paramètres d'impression optimums (vitesse, hauteur de couche) sont d'abord analysés. L'affaissement constaté est mesuré et corrigé par une modification de la trajectoire du robot. Les paramètres d'impressions sont alors modélisés à partir des données de débit, de seuil d'écoulement et de prise déterminées précédemment. Un cylindre creux est finalement réalisé à l'échelle ½.

1. Paramètres d'impression

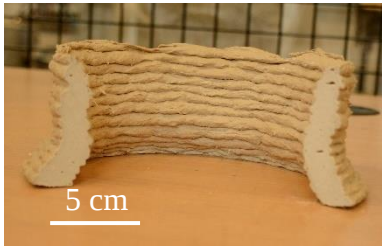
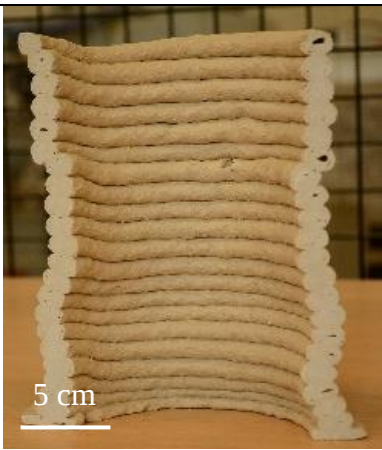
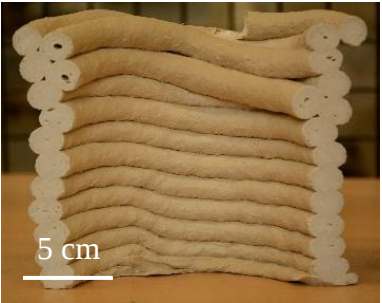
Afin de déterminer la meilleure combinaison vitesse de buse / hauteur de couche, trois cylindres ($\phi = 15$ cm, $H = 20$ cm) ont été réalisés avec un débit constant. La hauteur de couche ($h_{\text{couche}} = 5$ -10 et 15 mm) est alors inversement proportionnelle à la vitesse de la buse (6,8 -3,4 et 2,3 cm/s). Le diamètre de la buse étant de 15 mm, une hauteur de couche de 15 mm ne devrait pas déformer le cordon déposé mais des hauteurs de couche de 10 et 5 mm devraient déformer et presser le cordon au cours de l'extrusion. L'affaissement et les photos des pièces consolidées et découpées à la scie diamantée sont présentées dans le **Tableau 1**. Trois comportements différents sont observés en fonction des paramètres d'impression :

- lorsqu'une faible hauteur de couche et une vitesse d'impression importante sont utilisées ($h_{\text{couche}} = 5$ mm, **Essai 1**), le matériau tout juste extrudé tire sur la couche précédente. Le matériau se décale alors du trajet d'impression et il n'est pas possible d'imprimer au-delà de 7 cm de hauteur ;

- lorsqu'une vitesse plus modérée et une hauteur de couche plus grande sont utilisées ($h_{\text{couche}} = 10 \text{ mm}$, **Essai 2**), la distance entre la buse et la matière extrudée n'augmente pas au cours du temps car l'affaissement du matériau est compensé par la hauteur des couches qui augmente progressivement et dépasse les 10 mm. Une pièce plus homogène avec quelques défauts d'empilement est obtenue et la hauteur finale correspond à la hauteur codée ;

- lorsque le cylindre est imprimé sans que les couches ne soient pressées les unes sur les autres ($h_{\text{couche}} = 15 \text{ mm}$, **Essai 3**), un empilement de couche homogène est obtenu. En revanche, à partir de 13 cm de hauteur, l'écart entre la buse et le matériau est trop grand en raison de l'affaissement du matériau et la superposition des couches n'est plus possible.

Tableau 1 : affaissement des cylindres réalisés à débit constant avec des hauteurs et des vitesses d'impression différentes et photos des pièces coupées à la scie diamantée.

	Essai 1	Essai 2	Essai 3
$h_c \text{ (mm)}$	5	10	15
$v_b \text{ (cm/s)}$	6,8	3,4	2,3
$A \text{ (\%)}$	65	0	37
Photos			

Quels que soient les paramètres d'impression, l'interface entre les couches est imperceptible et ne présente ni fissure ni défaut. Ces données valident la forte adhésion des couches observées dans le **chapitre IV**. Des défauts sont cependant présents au sein des cordons extrudés causés par l'hétérogénéité du matériau dans le réservoir (bulles d'air). Afin d'éviter ces défauts, une aiguille vibrante (Controlab, 2300 W, 50 Hz, 10s) est utilisée pour homogénéiser le matériau dans le réservoir lors des manipulations suivantes.

Les conditions de l'essai 3 permettant d'avoir une adhésion des couches et un empilement de couche homogène, il a été choisi de déposer le matériau dans ces conditions pour la suite du chapitre. Cependant, compte tenu du tassement des couches, la hauteur de buse théorique doit

être adaptée durant l'impression pour éviter le phénomène de décalage de la buse par rapport à la dernière couche extrudée.

Une hauteur de couche élevée permet d'obtenir un empilement de couche homogène mais l'affaissement du matériau doit être compensé au cours de l'impression.

2. Mesure et correction de l'affaissement

L'affaissement des couches induit un décalage de la buse par rapport à la dernière couche extrudée et empêche de continuer l'impression à partir d'une certaine hauteur. Dans le but de corriger ce phénomène avec le parcours du robot, la distance entre la buse et la dernière couche (ΔH) a été observée avec une caméra (Intel Realsense) (**Figure 12-Aa**).

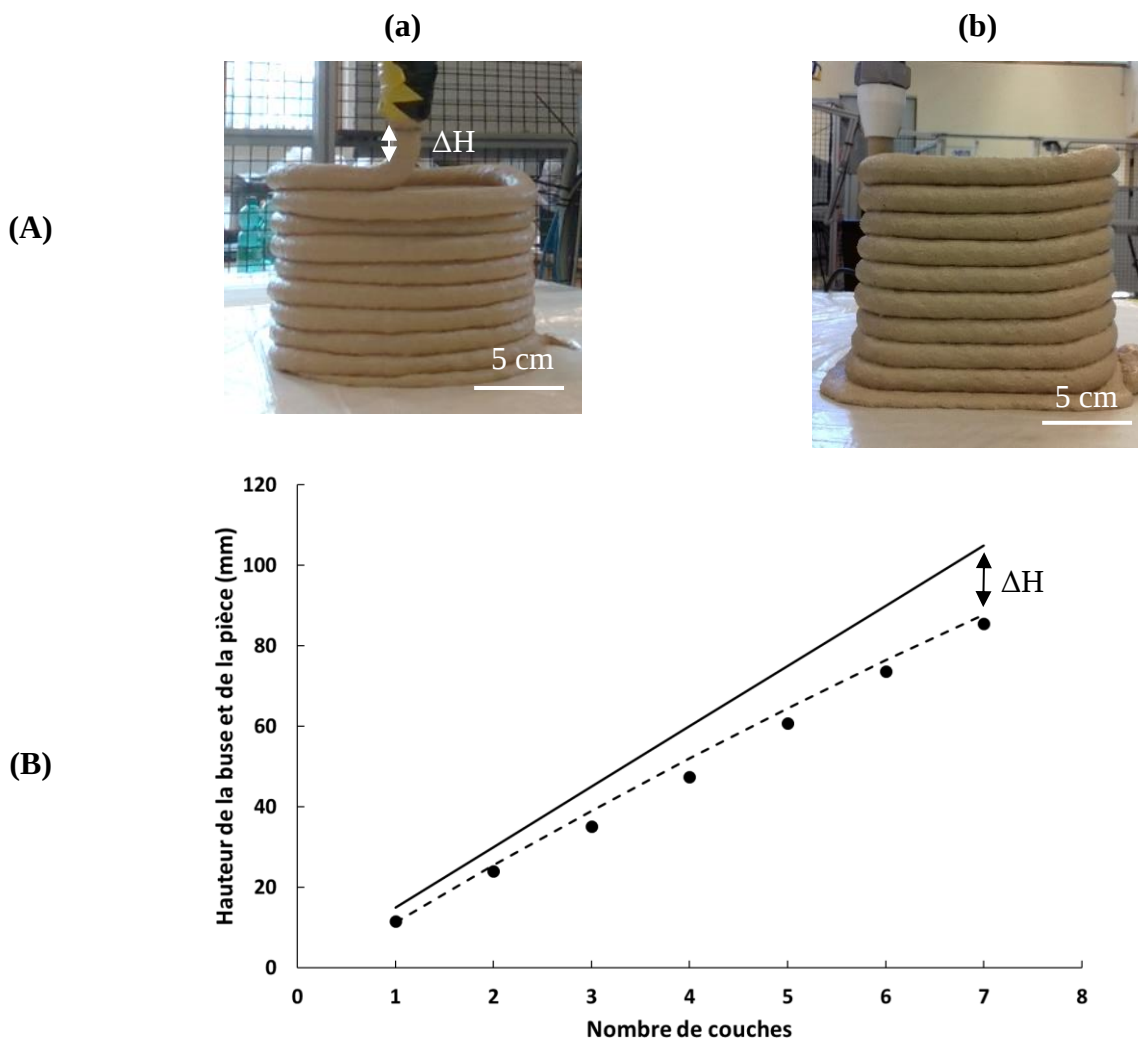


Figure 12 : (A) photos des impressions (a) avant et (b) après correction de ΔH et (B) valeurs de la hauteur de buse (—) sans et (---) avec correction et (●) de la hauteur de la pièce mesurée à chaque couche.

La valeur de ΔH augmente linéairement au cours de l'empilement des couches jusqu'à une valeur trop élevée rendant impossible la superposition des couches. La valeur du décalage (ΔH) mesuré avec le logiciel *image J* a alors été soustrait à chaque hauteur de couche dans le parcours du robot et une nouvelle pièce a été imprimée (**Figure 12-Ab**). Celle-ci est de section carrée pour faciliter l'analyse d'image et présente un empilement de couche homogène. Les hauteurs de la buse avant et après correction et la hauteur de la pièce sont présentées en **Figure 12-B**. Grâce à la correction, le décalage de la buse est inexistant. Le trajet d'impression compense alors l'affaissement du matériau.

3. Compréhension du phénomène d'affaissement

Afin de comprendre la cause de l'affaissement des couches, la hauteur des quatre premières couches de la pièce à base carrée a été analysée avec une caméra (Intel RealSens). Les hauteurs de ces couches en fonction du nombre de superpositions sont reportées dans la **Figure 13-a**.

Les quatre couches présentent le même comportement à savoir une diminution importante de leur hauteur à partir de la première couche superposée (1,5 mm en moyenne) suivi d'une diminution linéaire, plus faible, avec l'ajout de couches supplémentaires (de l'ordre de 0,1 mm par couche). L'affaissement d'une couche peut donc être décomposé en deux phénomènes :

- (i) le cordon en place, de forme circulaire (buse circulaire), se déforme et s'ovalise sous l'action du dépôt de la nouvelle couche car la buse presse localement le cordon avec l'extrudât. Cette mise en forme semble irréversible puisque le cordon ne redevient pas circulaire après le passage de la buse. Cela entraîne donc une diminution de la hauteur de la couche ($\Delta h_{\text{ovalisation}}$) ;
- (ii) le cordon, déjà ovalisé, se déforme ensuite élastiquement, proportionnellement au poids des couches supplémentaires. En considérant un élément imprimé de n couches et de hauteur H , soit z la cote à partir de la base de l'objet, alors la contrainte s'appliquant sur le matériau est issue de son propre poids et peut être décrit par l'Equation (15).

$$\sigma = \rho g(H - z) \quad (15)$$

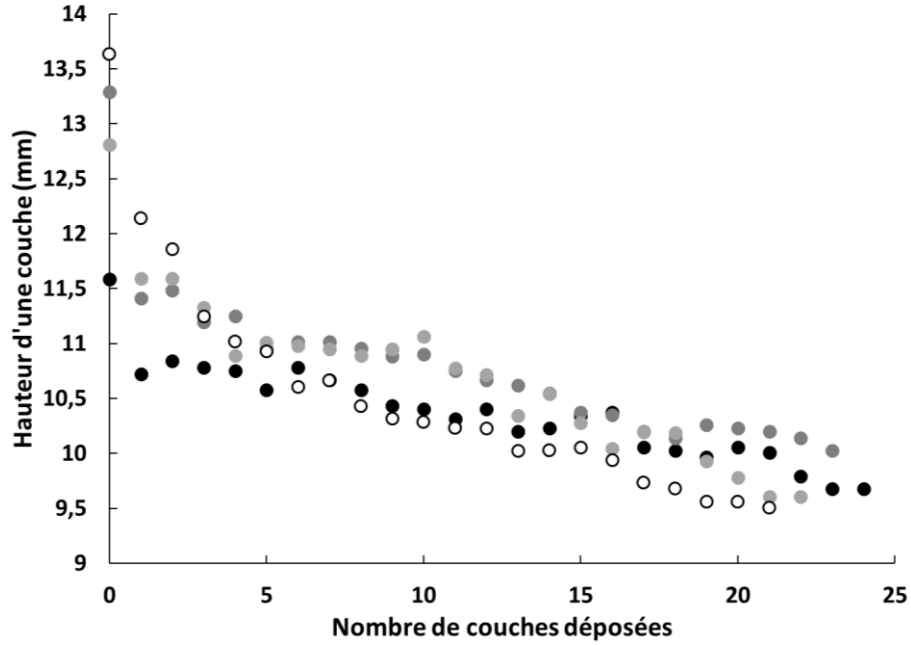
Si le module d'Young du matériau varie au cours du temps alors la déformation élastique peut s'exprimer selon l'équation (16).

$$\Delta H_{\text{élastique}} = \frac{\rho g}{E_0} \left(\frac{v_z H}{\alpha} - \frac{\ln(1 + \frac{\alpha H}{v_z}) v_z^2}{\alpha^2} \right) \quad (16)$$

Une équation plus simple peut être trouvée (17) si le module d'Young du matériau n'évolue pas au cours de l'impression (c'est-à-dire si l'impression est suffisamment rapide par rapport à la structuration du matériau).

$$\Delta H_{\text{élastique}} = \int_0^H \varepsilon(z) dz = \int_0^H \frac{\sigma(z)}{E} dz = \int_0^H \frac{\rho g(H-z)}{E} dz = \frac{\rho g H^2}{2E} \quad (17)$$

(a)



(b)

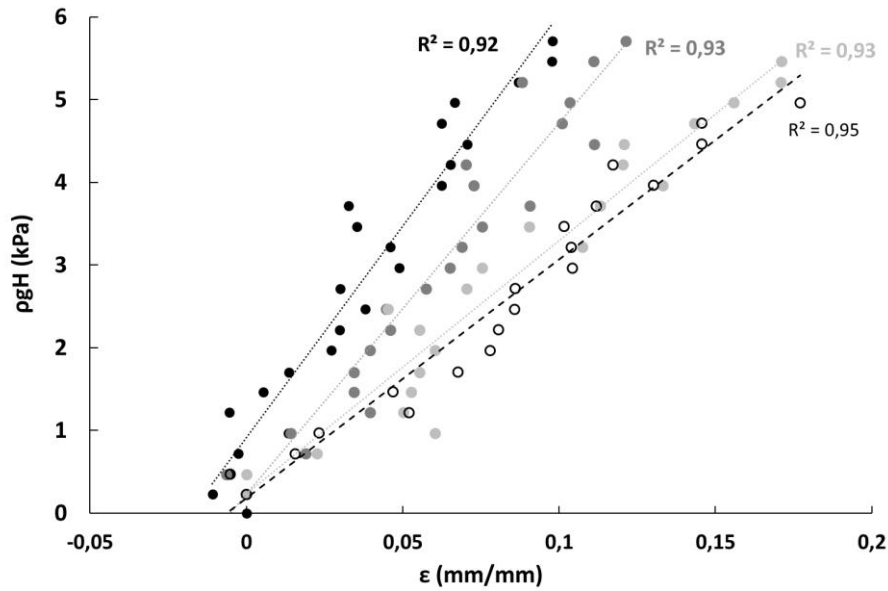


Figure 13 : (a) hauteur de couche ($\pm 0,1$ mm) en fonction du nombre de couches déposées et (b) valeur de la contrainte liée au poids pgH en fonction de la déformation ε pour les couches ● 1, ● 2, ● 3 et ○ 4.

Afin de quantifier cette déformation élastique, la valeur de ρgh ($= \sigma$) des quatre premières couches a été tracée dans la **Figure 13-b** en fonction de la déformation ε du matériau. La déformation a été prise en compte à partir de la 2^{ème} couche pour ne pas prendre en compte l'effet d'ovalisation de la première couche (soit $\varepsilon = \frac{H_{2\text{ème couche}} - h}{H_{2\text{ème couche}}}$ avec h la hauteur mesurée de du cordon à chaque couche). L'évolution de la déformation d'une couche est linéaire en fonction du chargement, ce qui illustre bien une déformation élastique. Un déchargement des couches serait nécessaire pour confirmer cette hypothèse mais n'est pas réalisable. La pente est alors égale au module d'Young ($\sigma = \rho gh = E\varepsilon$). Les quatre couches présentent un module d'Young variant de 29 à 45 kPa. Cependant, la hauteur de la couche peut être difficile à détecter, même avec un filtre de Canny (filtre utilisé en traitement d'image pour détecter les contours), dû à des effets d'ombre et de perspective qui diffèrent dans le temps et pour chaque couche. La méthode de mesure de la hauteur des couches par traitement d'image est donc peu précise et les valeurs sont relativement dispersées (R^2 compris entre 0,92 et 0,95). Ces données permettent tout de même d'obtenir une indication sur l'ordre de grandeur du module d'Young du matériau à l'état frais (40 +/- 11 kPa).

L'affaissement total de la pièce est égal à la somme des affaissements de chaque couche c'est à dire (i) la déformation par ovalisation de la couche du dessus et (ii) la somme des déformations élastiques de chaque couche (dépendant du poids des couches se trouvant au-dessus) **(18)**. Le module d'Young du matériau frais et la valeur d'affaissement par ovalisation permettent par conséquent d'estimer la correction de la hauteur de couche à apporter pour éviter un décalage de la buse par rapport à la dernière couche extrudée.

$$\Delta H = n \times (\Delta h_{\text{ovalisation}} + \Delta h_{\text{élastique}}) \quad (18)$$

Avec n le nombre de couche, $\Delta h_{\text{ovalisation}}$ l'affaissement par ovalisation d'une couche et $\Delta h_{\text{élastique}}$ l'affaissement par déformation élastique d'un couche.

À titre d'exemple, en considérant une pièce de 25 couches, l'écart entre la buse et la dernière couche peut être estimé avec l'Equation **(18)**. En considérant une ovalisation moyenne de 1,5 mm et un module d'Young constant de 40 kPa alors $\Delta h_{\text{ovalisation}} = 38$ mm et $\Delta h_{\text{élastique}} = 33$ mm (Equation **(17)**). L'affaissement sur 25 couches est donc de 71 mm ce qui est très important et doit absolument être compensé durant l'impression. Ainsi, à la 25^{ème} couche, la hauteur de la buse devra être de 304 mm (contre 375 mm sans correction). A noter que l'utilisation d'une buse rectangulaire permettrait d'éviter l'ovalisation des couches mais nécessite d'utiliser un axe de rotation supplémentaire pour éviter la torsion du cordon lors de l'impression d'un cercle [17]. De plus, l'utilisation de formulations présentant un module

d'Young à l'état frais plus élevé permettrait de réduire les valeurs d'affaissement des couches et de la pièce.

L'écart entre le buse et la dernière couche causé par l'ovalisation et la déformation élastique des couches peut être ajusté par le parcours d'impression.

4. Phénomène d'instabilité

La correction de l'affaissement par le parcours du robot a permis de réaliser une pièce à base carrée ($L = 12$ cm) de 26 couches de haut (soit 33 cm de haut) en extrudant le matériau à une vitesse de 8,5 g/s. Les photos de l'impression sont présentées dans la **Figure 14**. Au cours de l'impression des 16 premières couches (21 cm) (**Figure 14-a**), la superposition des couches est homogène. Entre la 16^{ème} et la 25^{ème} couche, des instabilités apparaissent dans la pièce (**Figure 14-b**) puis au cours de la 26^{ème} couche, après 8,5 minutes d'extrusion, la pièce s'effondre (**Figure 14-c**). Ainsi, à partir de 22 cm de hauteur (17^{ème} couche), la contrainte liée au poids des couches dépasse la valeur de seuil d'écoulement et le matériau commence à s'écouler. Des imperfections géométriques locales se forment et provoquent des instabilités puis l'effondrement de la pièce. Pour éviter ce phénomène et imprimer des pièces plus hautes, il est nécessaire d'utiliser un matériau de seuil d'écoulement plus élevé ou d'attendre le temps de travail donné par l'aiguille Vicat.

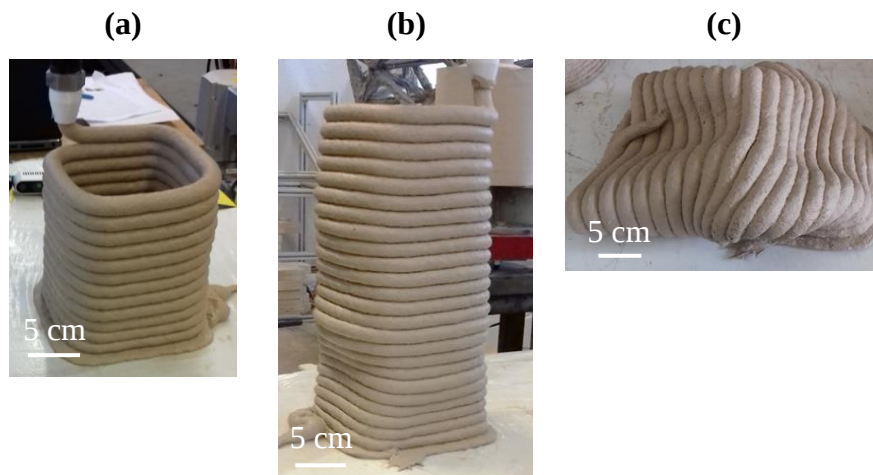


Figure 14 : photos à la (a) 12^{ème}, (b) 24^{ème} et (c) 26^{ème} couche réalisées au cours de l'impression d'un géopolymère S3M1₁₉W₂₀V₂ à un débit de 8,5 g/s et avec une correction du décalage de la buse.

La hauteur critique d'impression, dépendante du seuil d'écoulement du matériau, ne doit pas être dépassée lors de l'impression de pièces.

5. Modélisation de l'impression

Cette partie présente une modélisation de l'impression robotisée permettant d'élaborer une stratégie pour imprimer une pièce en géopolymère avec le système d'extrusion développé. Un schéma de principe de la modélisation est présenté dans la **Figure 15**. Cette modélisation permet de prévoir et d'anticiper les paramètres de formulation (seuil d'écoulement, temps de prise) et les paramètres d'impression (débit, correction de l'affaissement, parcours d'impression) nécessaires pour réaliser une pièce en géopolymère de forme et de dimensions définies. Cette modélisation pourrait également s'appliquer à d'autres matériaux comportant un seuil d'écoulement élevé et une prise (bétons, matériau alcalinement activés, résines...). La modélisation est basée sur des données d'entrée à savoir :

- **des paramètres matériaux** tels que le module d'Young à l'état frais (E), le seuil d'écoulement (τ_0) et le temps de travail Vicat (t_{vicat}). Ces paramètres peuvent être dépendant du temps et du débit d'extrusion ;

- **des paramètres procédés** à savoir, la taille du réservoir, la masse de matériau extrudable dans un réservoir, la forme et les dimensions de la buse et le débit d'extrusion. Ce dernier est régulé par la vitesse de la vis sans fin v_m à condition que le vérin apporte une force suffisante pour contrer les pertes de charge au sein du système d'extrusion. L'évolution du seuil d'écoulement et le temps de travail Vicat induisent une valeur de débit minimum afin d'éviter une prise du matériau dans le réservoir ;

- **des paramètres structures** correspondant aux dimensions de la pièce à réaliser et du parcours choisi (périmètre, nombre de couche par étage, hauteur de couche). Le volume de la pièce à réaliser permet d'obtenir une indication sur le nombre de réservoir à préparer.

Le parcours du robot et le débit d'extrusion permettent de déduire la vitesse du robot et par conséquent la vitesse d'impression verticale (v_z). Un temps critique d'extrusion peut alors être calculé. En soustrayant ce temps et le temps de travail (Vicat) du matériau, le temps d'attente nécessaire pour que les couches se consolident avant que la pièce ne dépasse la hauteur critique d'impression peut être déterminé. Pour réduire ce temps d'attente, la formulation peut être adaptée : le seuil d'écoulement du matériau peut être augmenté ou son temps de prise réduit. La vitesse d'impression peut également être adaptée : la vitesse du robot peut être diminuée (sans aller en dessous d'un débit minimum) et le trajet d'impression peut être augmenté.

À titre d'exemple, l'impression d'un cylindre à demi échelle ($\phi = 35$ cm, $e = 1,5$ cm, $H = 50$ cm), avec le géopolymère S3M1₁₉W₂₀V₂ (τ_0 1ère couche = 2100 Pa, $t_{\text{vicat}} = 80$ min) et à un débit de 8,5 g/s nécessite d'extruder 4 réservoirs. De plus, il est nécessaire d'attendre 71 minutes

entre chaque réservoir pour un temps d'impression total de 4 heures. Également, l'impression d'un cylindre creux à l'échelle un ($\phi = 70$ mm, $e = 3$ cm, $H = 100$ cm), dans ces conditions, nécessite un temps d'attente de seulement 2 minutes entre chaque réservoir. Cependant, l'impression de cette pièce consiste à extruder 31 réservoirs les uns à la suite des autres pendant 10 heures. Par conséquent, le système d'extrusion développé ne semble pas être adapté à la réalisation de pièces de telles dimensions. Pour réaliser un cylindre creux à l'échelle un et s'affranchir du système de réservoir, un système d'impression en continu doit être développé. Ce système mélangerait le silicate et les matières solides (métakaolin, wollastonite, fibres de verre) et extruderait directement le géopolymère en continu. Des formulations présentant une prise de quelques minutes pourraient alors être utilisées.

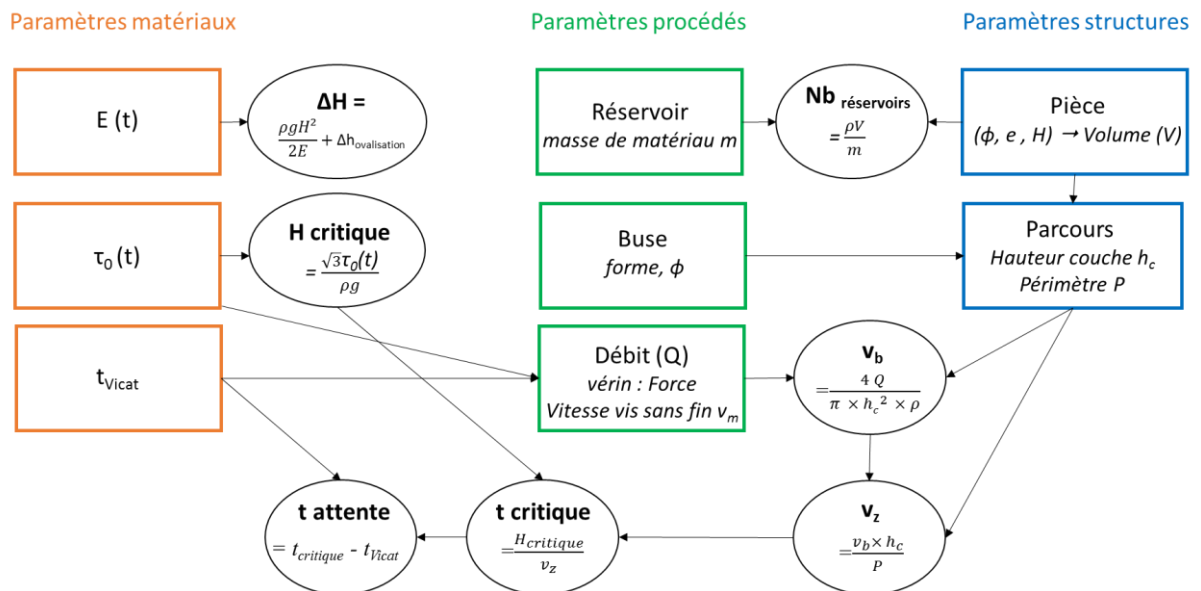


Figure 15 : schéma de principe des différents paramètres permettant de réaliser une impression robotisée. □ représente les données d'entrées et ○ les données calculées pour réaliser l'impression.

6. Impression d'un cylindre creux échelle ½

Afin de valider le modèle d'extrusion déterminé précédemment, un cylindre creux à l'échelle ½ ($\phi = 35$ cm, $e = 1,5$ cm, $H = 50$ cm) a été réalisé en composite géopolymère (S3M1₁₉W₂₁V₂). Pour cela, différents paramétrages ont été sélectionnés :

- une aiguille vibrante a été utilisée après le malaxage (10s / 50 Hz) pour éviter la présence de bulles d'air (voir Tableau 1) ;

- un débit de 8,5 g/s et un piston de grande dimension (125 mm de diamètre d'alésage) ont été utilisés afin d'obtenir un débit et un matériau stable au cours de l'impression. Le matériau de chaque réservoir est alors extrudé en 8,5 min (voir *Figure 10*) ;

- la hauteur de la buse a été corrigée afin d'éviter une distance entre la buse et le matériau (ΔH) trop importante (voir *Figure 12*) ;

- un temps d'attente de 71 minute a été pris entre chacun des réservoirs en utilisant le modèle d'impression (*Figure 15*).

Un essai préliminaire a tout d'abord été effectué avec l'impression d'un seul réservoir. Les photos de l'impression et d'une coupe du matériau consolidé à la scie diamantée sont présentées dans la **Figure 16-A**. Les couches sont uniformes et de même dimension ce qui confirme la stabilité du matériau et du débit au cours de la manipulation. De plus, les photos indiquent qu'il n'y a pas d'écart entre la buse et le matériau ce qui valide les valeurs de ΔH calculées. La coupe du cylindre (**Figure 16-Ab**) montre que, grâce à l'utilisation d'une aiguille vibrante, les couches sont homogènes et ne présentent pas de défaut.

Un essai a ensuite été réalisé pour imprimer le matériau avec plusieurs réservoirs (**Figure 16-B**). Pour changer de réservoir, le robot est placé en position de sécurité. Celui-ci doit alors reprendre l'impression du deuxième réservoir exactement là où il s'est arrêté à la fin du premier réservoir. Or, l'affaissement des couches modifie légèrement le diamètre du cylindre de quelques millimètres. Le trajet d'impression codé pour le second réservoir ne correspond alors pas exactement à la position réelle des couches. Cet écart entraîne une instabilité puis l'effondrement de la pièce (**Figure 16-B**). Il est important de noter que les couches issues du 1^{er} réservoir sont restées intactes après l'effondrement et valide le fait qu'elles soient consolidées après un temps d'attente de 71 minutes. Afin d'éviter le phénomène de décalage, il est nécessaire de calibrer la reprise de l'impression sur la position de la dernière couche. Celle-ci a été mesurée en déplaçant manuellement le robot au-dessus de la dernière couche et en enregistrant exactement sa position dans l'espace. Six positions ont été enregistrées et un nouveau centre et diamètre de cylindre ont été implémentés dans le parcours du robot à partir de ces mesures. Le parcours du robot correspond alors exactement à la dernière couche extrudée.

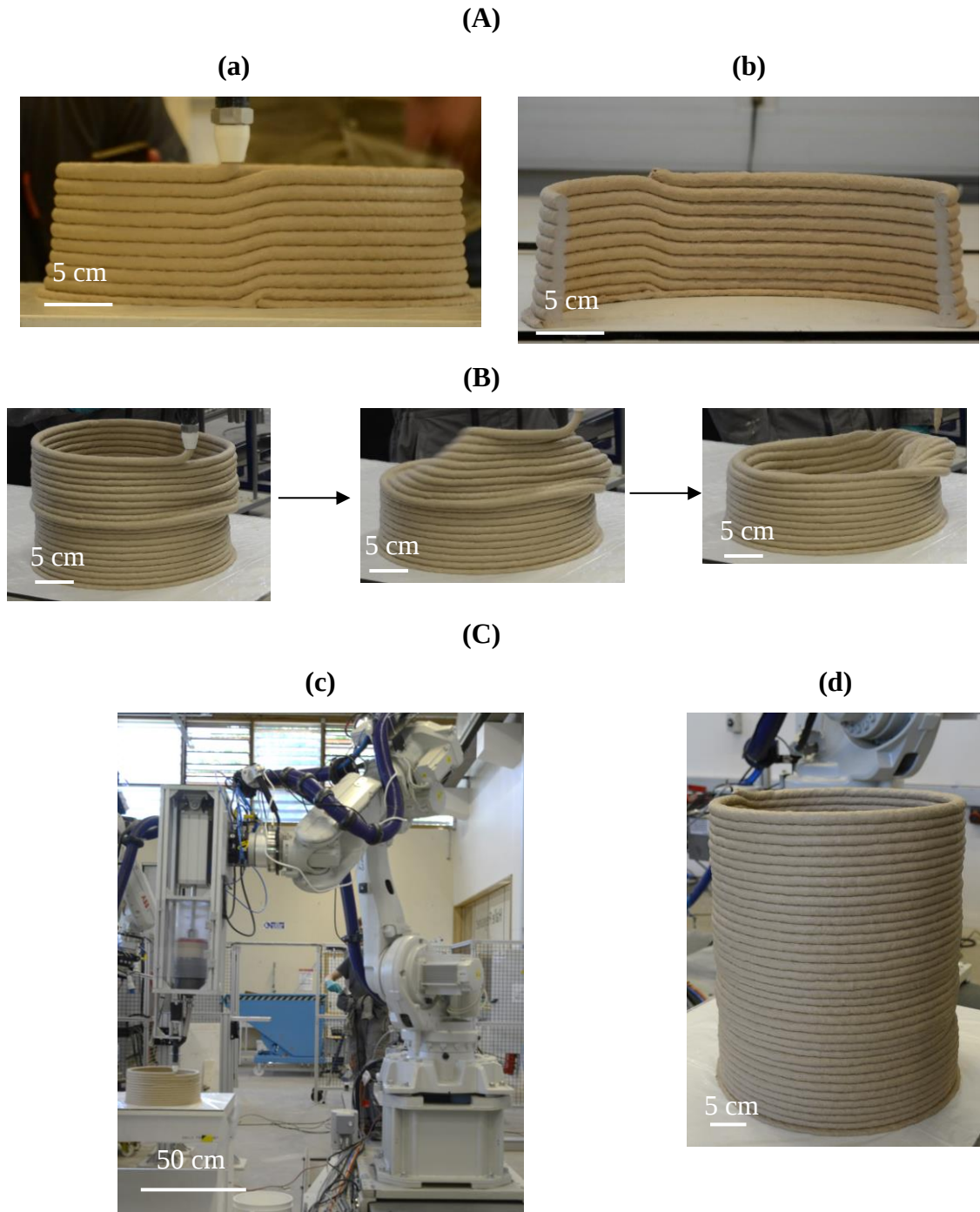


Figure 16 : Photos de (A)(a) l'impression d'un cylindre creux avec l'utilisation d'un seul réservoir et (b) du matériau consolidé et scié, (B) l'effondrement en fonction du temps de la pièce réalisée avec 2 réservoirs, (C) (c) dispositif et (d) pièce réalisée (4 réservoirs) avec une correction du parcours du robot ($\phi = 35$ cm, $e = 1,8$ cm, $H = 45$ cm).

Un essai a finalement été réalisé en calibrant la position des couches entre chaque réservoir. Il a alors été possible d'imprimer quatre réservoirs de géopolymères (**Figure 16-C**). La pièce consolidée (**Figure 16-Cd**) de diamètre variant de 35 cm (bas) à 34 cm (haut), d'épaisseur 1,8

cm et de hauteur de 45 cm ne comporte pas de défaut et présente un empilement de couche régulier. La modélisation de l'impression, et la modification du parcours robot permettent donc de maîtriser l'impression. L'élaboration de cette pièce valide les expériences et la modélisation réalisées précédemment et est un démonstrateur à l'échelle $\frac{1}{2}$ de ce que pourrait être un chemisage en géopolymère pour une alvéole de stockage des déchets HA.

L'utilisation du modèle d'extrusion (temps d'attente) et l'adaptation du parcours robot (affaissement et diamètre) permettent de réaliser des pièces de cylindre creux à l'échelle $\frac{1}{2}$.

V. CONCLUSION

Ce chapitre concerne la mise en forme, à l'échelle pluri-décimétrique, des composites géopolymères formulés précédemment. Une formulation de composite géopolymère (S3M1₁₉W₂₀V₂) adaptée à la fabrication additive a ici été utilisée. Un outil d'extrusion s'intégrant sur un robot 6 axes de la plateforme Build'In a alors été développé pour pouvoir extruder le composite géopolymère. Son principe est de pousser le géopolymère conditionné en cartouches de quatre litres avec un vérin pneumatique, puis de l'extruder avec une vis sans fin qui régule le débit. Pour le dimensionner, les pertes de charges ont été estimées via des modèles rhéologiques d'extrusion de la littérature et via notre propre approche.

Des essais préliminaires avec de la terre ont montré que la vitesse de la vis sans fin contrôle le débit d'extrusion et par conséquent les paramètres d'impression. Des mesures de débit et de seuil d'écoulement ont ensuite permis de déterminer que l'utilisation d'un vérin de grande dimension (125 mm) couplée à un débit élevé (8,5 g/s) est optimal pour extruder le géopolymère. Des mesures d'enfoncement de l'aiguille Vicat ont également permis d'obtenir un temps de travail du géopolymère après extrusion.

Des pièces de cylindre creux ont alors été réalisées et l'affaissement de chaque couche a été mesuré. Celui-ci est causé par une ovalisation du cordon puis par sa déformation élastique dû au poids des couches supérieures. Le parcours du robot a alors été modifié pour garder une distance constante entre la buse et la dernière couche extrudée. Une hauteur critique liée au seuil d'écoulement du matériau a également été déterminée. Ces données ont permis de modéliser l'impression et d'estimer un temps d'attente pour ne jamais dépasser la hauteur critique d'impression. Un cylindre creux ($\phi = 35$ cm, $H = 45$ cm) a finalement été réalisé. Il correspond, à l'échelle $\frac{1}{2}$, de ce que pourrait être le chemisage en géopolymère d'une alvéole de stockage de déchets HA. Une publication (ACL4) a été réalisée à partir de ces travaux.

VI. REFERENCES

- [1] Z. Zhang, H. Wang, J. Provis, F. Bullen, A. Reid, Y. Zhu, “Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 1. The activation of metakaolin with sodium hydroxide”, *Thermochimica Acta*, vol. 539, pp. 23-33, 2012.
- [2] R. Mohamed, R. Abd Razak, M. Abdullah, R.K. Shuib, N. Mortar, W. Zailani, “Investigation of heat released during geopolymerization with fly ash based geopolymer” Joint Conference on green Engineering technology, vol. 551, 012093, 2019.
- [3] N. Roussel, “Rheological requirements for printable concretes”, *Cement and Concrete Research*, vol. 112, pp. 76-85, 2018.
- [4] J.J. Benbow, “The dependence of output rate on die shape during catalyst extrusion”, *Chemical Engineering Science*, vol. 26, pp. 1467-1473, 1971.
- [5] J.J. Benbow, E.W. Oxley, J. Bridgewater, “The extrusion mechanics of paste formulation on extrusion parameters”, *Chemical Engineering*, vol. 42, pp. 2151-2162, 1987.
- [6] R.A. Basterfield, C.J. Lawrence, M.J. Adams, “On the interpretation of orifice extrusion data for viscoplastic materials”, *Chemical Engineering Science*, vol. 60, pp. 2599-2607, 2005.
- [7] M.J. Adams, B.J. Briscoe, G.M. Corfield, C.J. Lawrence, T.D. Papathanasiou, “A finite element analysis of the squeeze flow of an elasto-plastic paste material”, *J Non-Newtonian Fluid Mech*, vol. 71, pp. 41–57, 1997.
- [8] A. Perrot, Y. Mélinge, D. Rangeard, F. Micaelli, P. Estellé, C. Lanos, “Use of a ram extruder as a combined reho-tribometer to study the behaviour of high yield stress fluids at low strain rate”, *Rheol Acta*, vol. 51. Pp. 743-754, 2012.
- [9] E. Agnoli, R. Ciapponi, M. Levi, S. Turri, “Additive Manufacturing of Geopolymers Modified with Microalgal Biomass Biofiller from Wastewater Treatment Plants”, *Materials*, vol. 12, 1004, 2019.
- [10] N. Ducoulombier, P. Carneau, R. Mesnil, L. Démont, J.F. Caron, N. Roussel, “The Slug test: Inline assessment of Yield Stress for Extrusion-based Additive Manufacturing” Digital Concrete 2020 - 2nd RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication.
- [11] P. Coussot, F. Gaulard, “Gravity flow instability of viscoplastic materials: The ketchup drip”, *Phys. Rev. E*, vol. 72, 031409, 2005.
- [12] B. Finke, J. Hesselbach, A. Schütt, M. Tidau, B. Hampel, M. Schilling, A. Kwade, C. Schilde, “Influence of formulation parameters on the freeform extrusion process of ceramic pastes and resulting product properties”, *Additive manufacturing*, vol. 32, article 101005, 2020.
- [13] NF EN 480-2, “Adjuvants pour béton, mortier et coulis - Méthodes d'essai - Partie 2 : détermination du temps de prise”, novembre 2006.
- [14] Z. Li, Y. Zhang, X. Zhou, “Short Fiber Reinforced geopolymer composite manufactured by extrusion”, *J. of Materials in Civil Engineering*, vol. 17, pp. 624-631, 2005.
- [15] J.G. Sanjayan, B. Nematollahi, M. Xia, T. Marchment, “Effect of surface moisture on inter-layer strength of 3D printed concrete”, *Construction and building materials*, vol. 172, pp. 468-475, 2018.
- [16] T.T. Le, A. Austin, S. Lim, R.A. Buswell, R. Law, A.G.F. Gibb, T. Thorpe, “Hardened properties of high-performance printing concrete”, *Cement and Concrete Research*, vol. 42, pp. 558-566, 2012.
- [17] F. Bos, R. Wolfs, Z. Ahmed, T. Salet, “Additive manufacturing of concrete in construction: potentials and challenges of 3D concrete printing”, *Virtual and Physical Prototyping*, vol. 11, pp. 209-225, 2016.

PUBLICATIONS

PUBLICATION 1 (ACL1)	157
PUBLICATION 2 (ACL2)	158
PUBLICATION 3 (ACL3)	159
PUBLICATION 4 (ACL4)	160
ACTE DE CONGRES 1 (ACLN 1).....	161

Publication 1 (ACL1)

J. Archez, N. Texier-Mandoki, X. Bourbon, J.F. Caron and S. Rossignol

Influence of wollastonite and glass fibers on geopolymer composites workability and mechanical properties

Construction and Building Materials, 119511, 2020.

Publication 2 (ACL2)

J. Archez, N. Texier-Mandoki, X. Bourbon, J.F. Caron and S. Rossignol

Shaping of geopolymer composites by 3D printing

Journal of Building Engineering, 101894, 2020.

Publication 3 (ACL3)

J. Archez, N. Texier-Mandoki, X. Bourbon, J.F. Caron and S. Rossignol

Adaptation of the geopolymer composite formulation to the shaping process

Journal Materials Today Communication, vol. 25, 101501, 2020.

Publication 4 (ACL4)

J. Archez, S. Maitenaz, M. Charrier, L. Démont, N. Texier-Mandoki, X. Bourbon, S. Rossignol and J.F. Caron

Strategy to shape, on a large scale, a geopolymer composite structure by additive manufacturing

Soumis en septembre 2020 au Journal of Open Ceramics (special issue: advances in additive manufacturing of ceramics)

Acte de congrès 1 (ACLN 1)

J. Archez, N. Texier-Mandoki, X. Bourbon, J.F. Caron and S. Rossignol

Rheology and mechanical properties of different geopolymer composites

Article de congrès de ACI/RILEM International Conference on Cementitious Materials and Alternative Binders for Sustainable Concrete (ICCM 2020)..

CONCLUSION GENERALE

Dans le cadre du projet Cigéo (Centre industriel de stockage géologique de déchets radioactifs), l'Andra étudie le développement de nouveaux matériaux comme voie d'optimisation de l'alvéole de stockage des déchets de haute activité (HA). Ces matériaux plus inertes chimiquement devront impérativement satisfaire aux mêmes exigences que celles requises pour les matériaux métalliques, actuellement définis. Les géopolymères, renforcés par des fibres et charges minérales pour former un composite géopolymère pourraient répondre aux critères souhaités. L'objectif de ce travail est par conséquent d'étudier la faisabilité de ce type de matériau ainsi que leur mise en œuvre technologique pour la réalisation d'un **cylindre creux en composite géopolymère de composition uniquement minéral**. Les spécificités du matériau visé sont une inertie chimique de 25 à 90 °C (température des conteneurs de déchets radioactifs de haute activité), une résistance mécanique notamment en compression supérieure à 20 MPa pendant cent ans (période de réversibilité du stockage). Il a été rapidement établi que le géopolymère devait être renforcé pour atteindre de telles performances. Afin de répondre à la problématique, différentes formulations ainsi que les techniques de mise en forme de composites géopolymères ont été investiguées. Cette étude a été réalisée en plusieurs étapes : tout d'abord des formulations de composites intégrant des fibres et de la wollastonite ont été déterminées. Des essais de mises en forme ont ensuite été réalisés selon les techniques de coulage et d'extrusion et ont été validés par l'étude de leurs propriétés d'usage. Enfin il a été développé, sur ces bases, un système d'extrusion robotisé. Celui-ci a permis de lever les difficultés inhérentes à un premier changement d'échelle, du laboratoire à l'outil pré-industriel, et de réaliser des structures pluri-décimétriques (échelle ½ du chemisage).

Afin de déterminer les formulations optimales répondant au cahier des charges et de comprendre les mécanismes et phénomènes sous-jacents permettant de proposer des formulations pertinentes, différents ajouts et fractions massiques de métakaolin, de fibres de verre et de wollastonite ont été testés. Différentes sources aluminosilicates et des solutions de silicate de potassium ont également été utilisées. Les protocoles d'ajout ainsi que le choix des formulations de liant ont pu être optimisées. Les concentrations en ions alcalins et en atomes d'aluminium (pourcentage massique de solution alcaline silicatée et de métakaolin variant respectivement de 25 à 60 % et 30 à 65 %) et le taux de renforts (pourcentage massique de wollastonite et de fibres de verre variant respectivement de 0 à 50 % et de 0 à 6 %) permettent d'obtenir un large panel de la gamme de viscosité (0,2 – 6000 Pa.s) et de temps de prise (100 – 600 minutes). Ceci permet d'avoir des propriétés mécaniques qui varient de 22 à 101 MPa en

compression et de 3 à 20 MPa en flexion. Ces propriétés sont stables dans le temps en fonction de l'humidité et à température ambiante. En revanche, une baisse des performances est observée à la température de 90°C. Ces données associées aux caractéristiques structurales et microstructurales ont permis de montrer que : (i) L'ajout de wollastonite améliore les réactions de polycondensation en augmentant la viscosité du mélange réactif ainsi que ses propriétés mécaniques et (ii) que les fibres de verre induisent un encombrement stérique limitant les fissurations.

L'optimisation des formulations établies, la mise en forme des composites à base de wollastonite et de fibres de verres par coulage et par extrusion a été faite à l'échelle du laboratoire. Dans un premier temps, les domaines de mise en forme relatifs aux techniques investiguées ont été établis. Des gammes de formulation ont été identifiées en fonction des concentrations de métakaolin, wollastonite et fibres de verre pour choisir le type de mise en forme. En effet, l'adaptation de la formulation, par modification du type et de la quantité de source aluminosilicate et l'ajout de renforts, permet d'obtenir des temps de prise et des valeurs de viscosités variables. Des gammes de composition peuvent être associées à des mise en forme avec typiquement des faibles taux de wollastonite pour faire du coulage (jusqu'à 11 % massique) et des forts taux pour faire de la fabrication additive (jusqu'à 30 % massique). Il est alors possible de sélectionner des concentrations minérales permettant de choisir le type de mise en forme souhaitée avec la propriété requise. Par coulage, il a alors été possible de réaliser des objets de formes relativement complexes à différentes échelles ($\Phi = 5$ ou 10 cm). Par extrusion, des études sur l'affaissement et le retrait par l'adaptation de la formulation (taux de métakaolin, de renforts ou avec l'ajout d'aluminosilicate non réactifs) ainsi que de la vitesse d'impression ont permis de réaliser des cylindres creux. Plus particulièrement, le taux d'affaissement est contrôlable, à la fois en modifiant les formulations de composites géopolymères par différentes sources aluminosilicates (métakaolins, argilite calcinée) et par les renforts réactifs (wollastonite) et non réactifs (fibres de verre, kaolin, argilite, sable), et en contrôlant le taux d'humidité. La mise en forme par coulage conduit à une microstructure isotrope alors qu'une mise en forme par extrusion induit une anisotropie liée à l'orientation des fibres mais ne conduit pas à des différences notables de propriétés d'usage. L'utilisation du procédé de robocasting permet de mettre en forme des formulations présentant des propriétés mécaniques plus élevées. Il est possible d'obtenir une pièce à la fois coulée ou extrudée et présentant des propriétés

d'usage de l'ordre de 89 MPa avec l'ajout de 10 % massique de wollastonite et de 2 % massique de fibres de verre.

La formulation et leurs propriétés à l'état frais et consolidé étant maîtrisés, un changement d'échelle a été opéré. Celui-ci permet de rendre utilisable industriellement les recherches réalisées précédemment. Un système d'extrusion adapté aux géopolymères a alors été développé, et intégré sur un robot 6 axes qui réalise le parcours en trois dimensions. Le matériau est conditionné en cartouches de quatre litres, ce qui reste aisé à manipuler, puis poussé par un vérin pneumatique dans une filière avec une vis sans fin. Dans le but d'adapter l'outil au débit nécessaire et au matériau à extruder, les pertes de charges ont été estimées via des modèles rhéologiques d'extrusion de la littérature. Des essais préliminaires d'extrusion ont montré que la vitesse de la vis sans fin contrôle le débit et les paramètres d'impression. Des mesures de débit (entre 0 et 10 g/s) et de seuil d'écoulement (entre 2000 et 3000 Pa) ont permis de déterminer les paramètres optimums à utiliser au cours de l'impression (vérin de grande dimension et débit de 8,5 g/s). L'étude de la prise du géopolymère après extrusion a également permis de déterminer un temps de consolidation du matériau (80 min) et d'en déduire un temps et une hauteur d'extrusion critique. Des structures ont alors été réalisées avec le système d'extrusion développé. L'affaissement des structures a été étudié durant l'impression et corrigé via le parcours du robot qui adapte ses paramètres (temps de parcours, débit, temporisation...) à l'objet (taille, hauteur...) et au matériau (seuil d'écoulement, module d'Young et temps de travail). Cela a permis d'améliorer la qualité des objets imprimés (géométrie, aspect) et également d'éviter les effondrements imprévus résultant d'un chargement trop important sur les couches déjà déposées. Un modèle d'impression a ainsi été proposé. Celui-ci il fournit le jeu complet des paramètres d'impression pour chaque couple objet/matériau à imprimer. Le modèle a finalement été validé avec l'impression d'un cylindre creux de 35 cm de diamètre et de 45 cm de hauteur en composite géopolymère, prototype échelle 1/2 d'un chemisage en matériau non métallique pour les alvéoles de stockage des déchets HA.

Les formulations de composite géopolymère à base de wollastonite et de fibres de verre permettent :

(i) d'obtenir des formulations coulables ($\eta = 0,2\text{--}250 \text{ Pa.s}$, $\sigma_{\text{compression}} = 20\text{--}78 \text{ MPa}$ et $\sigma_{\text{flexion}} = 3\text{--}15 \text{ MPa}$), **coulable ou extrudable** ($\eta = 800\text{--}6000 \text{ Pa.s}$, $\sigma_{\text{compression}} = 20\text{--}78 \text{ MPa}$ et σ_{flexion}

= 15-16 MPa) **et extrudable** ($\eta > 6000$ Pa.s, $\sigma_{\text{compression}} = 81\text{-}101$ MPa et $\sigma_{\text{flexion}} = 16\text{-}20$ MPa) permettant d'adapter la composition au procédé de mise en forme.

(ii) d'élaborer des pièces par coulage et par robocasting ($\Phi = 10$ cm, $H = 18$ cm) avec une buse de 10 mm et une vitesse d'impression verticale de $62 \cdot 10^{-6}$ m/s et d'observer l'influence du procédé sur les caractéristiques du matériau consolidé (microstructure, propriétés mécaniques).

(iii) de réaliser des structures à pluri-décimétriques grâce à un modèle et un système d'extrusion robotisé spécialement développé.

Les perspectives de ce travail pourraient être de :

(i) Optimiser la formulation du liant en fonction des températures d'utilisation. En effet, les quantités et natures de métakaolin, de la source alcaline silicatée ou des renforts pourraient être modifiés afin d'améliorer le comportement des composites à 90 °C.

(ii) Mettre en forme par coulage à grande échelle les cylindres creux. La faisabilité, le coût et les propriétés mécaniques des pièces réalisées pourraient être étudiés et comparés à ceux de la solution impression 3D. En effet, cette dernière ne nécessite pas de moules, et permet la réalisation de pièces uniques en petite série, de forme modulable facilement (sans usiner un nouveau moule) mais présente d'autres difficultés et coûts. Les pièces pourraient alors être testées in situ dans le laboratoire souterrain de l'Andra.

(iii) Optimiser la technique d'extrusion à grande échelle. Pour cela, un système d'extrusion avec un approvisionnement et une élaboration de géopolymère en continu devrait être élaboré afin d'obtenir de nouvelles possibilités avec de plus grands débits et volumes, tout en renforçant la sécurité (petites quantités mélangées dans la tête d'extrusion). Avec un temps de prise contrôlé par une formulation adaptée à chaque instant, il serait possible d'aller plus loin dans la maîtrise continue du procédé et de ses performances. Tout ceci serait rendu possible grâce à l'intégration globale des paramètres dans un ensemble numérique qui permet le pilotage et la simulation du procédé.



Ce travail s'inscrit dans le cadre du projet Cigéo (Centre industriel de stockage géologique de déchets radioactifs) et étudie des voies d'optimisation pour les chemisages des alvéoles de stockage des déchets radioactifs de haute activité (HA). Des matériaux composites à matrice et renforts inorganiques sont une des voies d'innovation envisagées en alternative aux matériaux métalliques pour la réalisation du chemisage. L'utilisation de matériaux de type géopolymères renforcés par des éléments non organiques pourrait répondre aux critères souhaités. L'ajout de wollastonite et de fibres de verre à une matrice géopolymère a tout d'abord permis de contrôler la viscosité et de l'adapter à une mise en forme par coulage ou par fabrication additive tout en assurant une tenue mécanique satisfaisante du matériau consolidé. Des résistances mécaniques en compression et en flexion allant respectivement jusqu'à 101 MPa et 20 MPa ont pu être obtenues. Pour tester la solution extrudée à l'échelle ½, un système d'impression 3D a ensuite été développé. Une tête d'extrusion spécifique a été conçue et intégrée à une cellule robotique 6 axes. Le contrôle et l'identification des paramètres d'impression et des paramètres matériaux ont finalement permis la maîtrise du pilotage du procédé et l'impression de structures en composite géopolymère à l'échelle ½ ($\phi = 35$ cm).

Mots-clés : géopolymère, composite, wollastonite, fibres de verre, formulation, fabrication additive, impression 3D, coulage, extrusion, procédé, changement d'échelle, viscosité, propriétés d'usage.

Abstract

This work is part of the Cigéo project (geological industrial disposal for radioactive wastes) and focuses on studying alternative materials for the elaboration of the lining of the high-level radioactive waste storage cells. Composites materials with inorganic matrix and reinforcements are one of the innovations being considered as an alternative to replace metallic materials in the lining. The use of geopolymers reinforced with inorganic elements could meet the desired specifications. The insertion of wollastonite and glass fibers to a geopolymer matrix allowed to control viscosity suitable for shaping by casting and additive manufacturing while ensuring the mechanical strength of the consolidated material. This allows obtaining flexural and compressive strengths going up to 101 MPa and 20 MPa, respectively. To shape the extruded solution at a half scale, a 3D printing system was then developed. A specific extrusion head has been designed and integrated into a 6-axis robotic cell. The control and identification of printing and materials parameters make it possible to control the process and to print geopolymer composite structures at half scale ($\phi = 35$ cm).

Keywords: geopolymer, composite, wollastonite, glass fibers, formulation, additive manufacturing, casting, extrusion, process, change of scale, viscosity, working properties.

