



**HAL**  
open science

# Physico-chimie et rhéologie de géopolymères frais pour la cimentation des puits pétroliers

Arnaud Bourlon

► **To cite this version:**

Arnaud Bourlon. Physico-chimie et rhéologie de géopolymères frais pour la cimentation des puits pétroliers. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2010. Français. NNT: . pastel-00555812

**HAL Id: pastel-00555812**

**<https://pastel.hal.science/pastel-00555812>**

Submitted on 14 Jan 2011

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE DE DOCTORAT DE  
L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité

Physique et Chimie des Matériaux  
(ED 397)

Présentée par

**Arnaud BOURLON**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

Sujet de la thèse :

**Physico-chimie et rhéologie de géopolymères frais pour la  
cimentation des puits pétroliers**

Soutenue le 14 décembre 2010 devant le jury composé de :

Pr. J.-F. Lambert  
Pr. A. Palomo  
Dr. N. Roussel  
Dr. A. Audibert-Hayet  
Dr. D. Pasquier  
Dr. J.-B. d'Espinose

Président  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Directeur de thèse



# REMERCIEMENTS

---

Je remercie les membres du jury Annie Audibert-Hayet, Jean-François Lambert, et tout particulièrement mes deux rapporteurs, Nicolas Roussel et Angel Palomo.

Je remercie les directeurs des laboratoires qui m'ont accueilli : Jacques Jarrin, Directeur de la Direction Chimie et Physico-chimie appliquées d'IFP Energies nouvelles ; Christian Fretigny, Directeur du laboratoire de Physico-chimie des Polymères et des Milieux Dispersés de l'ESPCI ParisTech.

Je remercie mes encadrants David Pasquier et Jean-Baptiste d'Espinose pour leur implication dans le projet et qui m'ont permis d'avancer en jouant au gentil et au méchant à tour de rôle. Mais aussi Eric Lécolier mon troisième encadrant officieux qui a participé à toutes les réunions (sauf lorsqu'il se trompait de ville), mais aussi aux corrections de la thèse.

Je remercie aussi tous ceux qui m'ont aidé lors de mes expérimentations ou lors des analyses : Laurent Duval, Bruno Bresson, Didier Frot, Loïc Barré, Joëlle Eyssautier, Patrick Gateau.

Je tiens aussi à remercier :

Karine avec qui j'ai partagé mon bureau, mais qui en aura profité pour envahir mon espace pendant deux ans et qui n'était jamais satisfaite de la luminosité (pense à arroser la plante quand je ne serai plus là).

Mlle Nathalie Palazzo, qui m'aura appris la patience, et à accorder la couleur de mes chaussettes à celle de mon col de chemise. J'espère qu'elle n'a pas déjà oublié mon nom.

Valérie qui m'a fait comprendre que la pâtisserie n'était pas accessible à tous.

Corinne, qui faisait en sorte qu'il me reste du café lorsque j'étais retardé sur le RER A.

Alain, qui était le seul à savoir où trouver tel outil et qui est venu assister à la soutenance, mais qui prenait un malin plaisir lorsque Nathalie me tourmentait.

Thomas, qui s'est porté à mon chevet au fin fond de la Sibérie pour me soigner.

Patrick, qui à chaque fois que je lui demandais un conseil m'évoquait l'approche imminente de son départ en retraite, pour ensuite resigner pour deux années supplémentaires juste après mon départ. Je pense que je lui ai appris à aimer la science.

Gilbert, qui pendant trois ans a attendu de me voir rater les marches de l'entrée des Hortensias sans succès, mais qui était là en cas de problème technique.

Bruno, qui réglé comme une horloge allait se recueillir au fond du couloir en sifflant deux fois par jours.

Didier, grâce à qui les commandes arrivent avant d'être éditées.

Loïc, qui a longtemps essayé de m'échapper en prétextant des pannes de matériels, ou des congrès importants, mais qui finalement s'est révélé être de bon conseil.

Jalel, qui à chaque rencontre flattait mon ego en m'appelant "beau gosse", s'il n'était pas marié j'y aurai vu un signe.

Jorge, qui est arrivé en France ne sachant pas un mot, et qui serait sans doute reparti très vite s'il avait compris plus tôt, ce que me disait Céline, Gwen et Joëlle.

Je remercie aussi Bernard Dewimille et Benjamin Herzhaft mes deux chefs de département, Marie-Hélène, Brigitte, Jacqueline, Sylvie, Xavier, Dominique...

Je n'oublie pas non plus les membres de l'ADIFP avec qui j'ai effectué trois séjours à travers le monde très enrichissant.

Enfin je remercie les personnes du laboratoire PPMD de l'ESPCI ParisTech qui m'ont accueilli lors des trois derniers mois de ma thèse, alors que j'étais chassé de mon cocon IFPéen. La liste est longue et dépasse l'entendement, je ne pourrais donc pas tous les citer...

# RESUME / ABSTRACT

---

## RESUME

Les géopolymères apparaissent comme une alternative potentielle aux liants hydrauliques classiques. Ces aluminosilicates alcalins sont des matériaux amorphes produits à partir de métakaolin, ou de cendres volantes réagissant avec une liqueur d'hydroxyde, ou de silicate alcalin.

Cette thèse a pour but d'évaluer le potentiel des géopolymères pour la construction des puits de pétrole. Il s'agit de combler un déficit de caractérisation et de compréhension sur le comportement rhéologique, et sur l'évolution mécanique et chimique, du gâchage à la prise des géopolymères. Pour ce faire, des méthodes aussi diverses que la RMN, le SAXS, la DLS et l'USWR ont été mobilisées pour expliquer les observations rhéologiques et mécaniques. Dans un premier temps, nous avons étudié la viscosité d'un des réactifs de la géopolymérisation : la liqueur alcaline. Nous avons montré que les variations de viscosité peuvent être expliquées par des considérations de volumes effectifs des espèces en solution. Les variations de ces volumes effectifs en fonction de la composition peuvent être rationalisées en invoquant le phénomène de volume d'excès molaire, lié à la solvation des ions, ainsi que l'organisation de la liqueur en paires d'ions. Une fois la viscosité de la liqueur connue, il est possible de suivre l'évolution des propriétés rhéologiques de la suspension de métakaolin lors des premières heures de la réaction, en fonction de la composition et de la température. Finalement, un suivi combiné de la dissolution du métakaolin par RMN du solide et du développement des propriétés mécaniques de la matrice géopolymère du gâchage au durcissement par USWR nous a permis de conclure au caractère limitant de l'étape de dissolution du métakaolin.

Mots clés : Géopolymère ; Aluminosilicate ; Métakaolinite ; Silicate ; Rhéologie ; Viscosité ; RMN  $^{29}\text{Si}$  ; RMN  $^{27}\text{Al}$  ; USWR ; Cimentation ; Puits

## ABSTRACT

### PHYSICAL CHEMISTRY AND RHEOLOGY OF FRESH GEOPOLYMER FOR OIL WELL CEMENTING

Geopolymers appear as a potential alternative to the conventional cement materials. Alkali aluminosilicate materials also called geopolymers are amorphous materials produced from metakaolin or fly-ash reacting with alkali hydroxide/alkali silicate solution.

The aim of this thesis is to evaluate the potential of geopolymers for the construction of oil wells. The lack of knowledge on the rheological behavior and on the mechanical and chemical evolution from mixing to setting of geopolymers, guided this thesis. Therefore, techniques as diverse as NMR, SAXS, DLS and USWR have been mobilized to explain the rheological and mechanical observations. Initially, we studied the viscosity of one of the reactant of geopolymerization : the alkaline liquor. We have shown that variations of the viscosity can be explained thank to considerations of specific volumes of the species in solution. The variations of these specific volumes as a function of composition can be rationalized by invoking phenomena such as molar excess volume, linked to the solvation of ions and ion pairing. Once the liquor's viscosity is known, it is possible to follow the evolution of the rheological proprieties of the suspensions of metakaolin, in the early hours of reaction, as a function of the composition and temperature. Finally, a combined monitoring of the dissolution of metakaolin by solid state NMR, and of the development of the mechanical properties of the geopolymer matrix from mixing to hardening by USWR allowed to conclude that the dissolution of metakaolin is the limiting step of the geopolymerization.

Keywords : Geopolymer ; Aluminosilicate ; Metakaolinite ; Silicate ; Rheology ; Viscosity ;  $^{29}\text{Si}$  NMR ;  $^{27}\text{Al}$  NMR ; USWR ; Cementing ; Well

Cette thèse a été effectuée au sein de la direction Chimie et Physico-chimie appliquée d'IFP Énergies nouvelles, et dans le laboratoire Physico-chimie des Polymères et des Milieux Dispersés de l'ESPCI ParisTech.

IFP Énergies nouvelles  
1 et 4, avenue de Bois-Préau  
92852 Rueil-Malmaison cedex  
FRANCE

Laboratoire PPMD, UMR 7615  
ESPCI ParisTech  
10, rue Vauquelin  
75231 Paris cedex 05  
FRANCE





# TABLE DES MATIERES

---

<b>REMERCIEMENTS .....</b>	<b>1</b>
<b>RÉSUMÉ / ABSTRACT.....</b>	<b>3</b>
Résumé.....	3
Abstract.....	4
<b>TABLE DES MATIÈRES.....</b>	<b>7</b>
<b>TABLE DES ILLUSTRATIONS.....</b>	<b>11</b>
Tableaux .....	11
Figures .....	12
<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>19</b>
<b>CHAPITRE 1. ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE .....</b>	<b>23</b>
1.1. Histoire des géopolymères.....	23
1.2. Approche de la chimie et de la nomenclature des géopolymères .....	24
1.3. Structure chimique des géopolymères .....	26
1.4. Mécanisme de la géopolymérisation .....	28
1.5. Effet des silicates .....	30
1.6. Effet des cations (Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> ... ).....	32
1.7. Effet de la température de cure et du vieillissement.....	33
1.8. Cinétique de la géopolymérisation .....	36
1.9. Influence de la source d'aluminate .....	38
1.10. Retardateurs de la géopolymérisation.....	39
1.11. Conclusion .....	40
<b>CHAPITRE 2. MÉTHODOLOGIE ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES .....</b>	<b>41</b>
2.1. Introduction .....	41
2.2. Matériaux bruts et protocole de préparation.....	42
2.2.1. <i>Source d'alumine : métakaolin</i> .....	43
2.2.2. <i>Solutions de silicate alcalines</i> .....	48
2.2.3. <i>Formulation des géopolymères</i> .....	48
2.2.4. <i>Protocole de préparation des géopolymères</i> .....	49

2.3. Techniques expérimentales .....	49
2.3.1. Rhéologie .....	50
2.3.2. Spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire .....	52
2.3.3. Diffusion dynamique de la lumière (DLS) .....	56
2.3.4. Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) .....	59
2.3.5. Réflexion des Ondes UltraSonores (USWR) .....	63
2.4. Conclusion .....	79
<b>CHAPITRE 3. ÉTUDE DES SOLUTIONS DE SILICATE ALCALINE.....</b>	<b>81</b>
3.1. Introduction .....	81
3.2. Étude paramétrique des solutions de silicates de sodium.....	81
3.3. Caractérisations physiques .....	83
3.3.1. Densité des solutions de silicate de sodium .....	83
3.3.2. Volume d'excès molaire.....	85
3.4. Rhéologie des solutions de silicate .....	89
3.4.1. Influence des paramètres de composition sur la viscosité des silicates ..	89
3.4.2. Influence de la fraction volumique $\Phi_{SiO_2}$ de silicate sur la viscosité des solutions .....	91
3.5. Résonance Magnétique Nucléaire du silicium ( $^{29}Si$ ) .....	95
3.6. Étude microstructurale des solutions de silicate de sodium .....	101
3.6.1. Diffusion de lumière dynamique (DLS) .....	102
3.6.2. Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) .....	106
3.6.3. Microscopie Électronique à Balayage.....	111
3.7. Solutions de silicate de potassium .....	112
3.8. Structure et organisation des solutions de silicate alcaline .....	116
3.8.1. Interactions coulombiennes.....	116
3.8.2. Solvation des espèces ioniques .....	117
3.8.3. Paires d'ions .....	118
3.8.4. Solvation et paires d'ions.....	120
3.8.5. Stabilisation des oligomères de silicate .....	121
3.8.6. Évolution de l'organisation des solutions de silicate alcaline .....	122
3.9. Construction d'un modèle empirique de viscosité des solutions de silicate de sodium .....	131
3.10. Conclusion .....	135
<b>CHAPITRE 4. ÉTUDE RHÉOLOGIQUE DES GÉOPOLYMÈRES .....</b>	<b>137</b>
4.1. Introduction .....	137
4.2. Bibliographie sur la rhéologie des géopolymères.....	137
4.3. Rhéologie des géopolymères frais .....	139
4.3.1. Protocole de mesure .....	139
4.3.2. Influence de la fraction volumique de métakaolin sur la viscosité des géopolymères frais .....	140
4.4. Évolution des propriétés rhéologiques des géopolymères frais .....	144
4.4.1. Évolution de la viscosité d'un géopolymère frais au cours du temps.....	144
4.4.2. Influence de la formulation .....	146
4.4.3. Influence de la température .....	149

4.5. Conclusion .....	156
<b>CHAPITRE 5. SUIVI CHIMIQUE ET PHYSIQUE DE LA GÉOPOLYMÉRISATION.....</b>	<b>157</b>
5.1. Introduction .....	157
5.2. Suivi chimique de la géopolymérisation par RMN .....	158
5.2.1. <i>Protocole de préparation des échantillons</i> .....	159
5.2.2. <i>Suivi de la spéciation du silicium par RMN MAS <sup>29</sup>Si</i> .....	160
5.2.3. <i>Suivi de la spéciation de l'aluminium par RMN MAS <sup>27</sup>Al</i> .....	162
5.2.4. <i>Avancement de la dissolution du métakaolin</i> .....	163
5.2.5. <i>Influence de la formulation et de la température sur la cinétique de dissolution du métakaolin</i> .....	166
5.3. Suivi mécanique de la géopolymérisation .....	172
5.3.1. <i>Caractérisation de la prise des géopolymères</i> .....	172
5.3.2. <i>Influence de la formulation et de la température sur la cinétique de prise</i> .....	174
5.4. Croissement des résultats sur la géopolymérisation .....	179
5.4.1. <i>Croissement entre la dissolution du métakaolin et la précipitation du géopolymère</i> .....	179
5.4.2. <i>Analyse cinétique de la géopolymérisation</i> .....	181
5.5. Conclusion .....	190
<b>CONCLUSIONS GÉNÉRALES.....</b>	<b>191</b>
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>195</b>



# TABLE DES ILLUSTRATIONS

---

## TABLEAUX

Tableau 2.1 : Composition chimique de la kaolinite déterminée par spectroscopie de fluorescence X	43
Tableau 2.2 : Récapitulatif des conditions expérimentales des mesures RMN par impulsion unique..	56
Tableau 2.3 : Matériel utilisé dans le montage ultrasonore.....	69
Tableau 2.4 : Caractéristiques acoustiques des éléments du guide d'onde permettant de calculer leurs impédances acoustiques .....	75
Tableau 3.1 : Formulations, fractions molaires, massiques et volumiques en silice, densités et volumes d'excès molaire des solutions de silicates de sodium étudiées.....	88
Tableau 3.2 : Formulations, fractions molaires, massiques et volumiques en silice, viscosités des solutions de silicates de sodium à 20, 40 et 60°C.....	94
Tableau 3.3 : Caractéristiques physico-chimiques des oligomères de silicate et des solutions d'hydroxyde de sodium (* valeurs expérimentales).....	107
Tableau 3.4 : Volumes et rayons de giration des particules mesurés dans le domaine de Guinier (les rayons $R$ des particules sont donnés en supposant les particules sphériques) .....	111
Tableau 3.5 : Rayons, rayons hydratés, entropies d'hydratation et volumes molaires partiels standard : .....	118
Tableau 4.1 : Formulations des géopolymères étudiées .....	142

## FIGURES

Figure 1.1 : Coordination des centres de silicium décrite par la notation $Q^4(mAl)$ de Engelhardt <sup>23</sup> .....	26
Figure 1.2 : Diffractogrammes aux rayons X de matériaux géopolymériques de Davidovits <sup>16</sup> .....	27
Figure 1.3 : (a) Schéma de la structure d'un Na-PSS de Barbosa et al <sup>8</sup> , et (b) modèle de structure d'un Na-PSS de Davidovits <sup>16</sup> - les Si marqués signalent les Si $Q^4(2Al)$ et $Q^4(3Al)$ .....	28
Figure 1.4 : Modèle de mécanisme de Provis et Deventer, les " $k_n$ " représentent les constantes cinétiques des réactions .....	30
Figure 1.5 : Comparaison de la modélisation de Provis <sup>61</sup> (lignes) et des mesures RMN $^{29}Si$ pour des solutions de silicate de sodium avec $H_2O/Na_2O = 11$ .....	31
Figure 1.6 : Micrographes au MEB de Na-Géopolymères avec $Si/Al = 1,40$ (a) et $Si/Al = 1.65$ (b) de Duxson.....	32
Figure 1.7 : Distribution du volume total des pores (a), et distribution de la surface des pores (b) de différents géopolymères à base de cendres volantes pris à 30, 50 et 75°C <sup>70</sup> .....	34
Figure 1.8 : (a) Retrait avec la température, et (b) pourcentage de la perte de masse de Na-géopolymères avec des ratios $Si/Al$ de (a) 1,15 - (b) 1,40 - (c) 1,65 - (d) 1,90 - (e) 2,15 .....	35
Figure 1.9 : Densité de Na-géopolymères avec des ratios $Si/Al$ de (▲) 1,15 - (■) 1,40 - (□) 1,65 - (◇) 1,90 - (◆) 2,15 .....	35
Figure 1.10 : Fonctions de Distribution de Paires de Cs-géopolymères chauffés jusqu'à : (a) non chauffé, (b) 300°C, (c) 500°C, (d) 800°C, (e) 900°C, (f) 1000°C, (g) 1400°C, d'après Provis <i>et al.</i> <sup>60</sup> ..	36
Figure 1.11 : Spectres moyennés et normalisés EDXRD d'un K-géopolymère pour $SiO_2/Al_2O_3 = 2$ <sup>63</sup> .	37
Figure 1.12 : Avancement de la réaction de géopolymérisation en fonction du temps pour (a) des échantillons de K-géopolymères avec différents ratios $SiO_2/Al_2O_3$ , et pour (b) des échantillons avec un ratio $SiO_2/Al_2O_3 = 4$ avec différents alcalins Na (●), K (○), NaK (●) <sup>60</sup> .....	37
Figure 2.1 : Distribution des particules de métakaolin par granulométrie par voie humide et sèche en volume (a) et en nombre (b) .....	45
Figure 2.2 : Spectres RMN MAS $^{27}Al$ (a) et RMN MAS $^{29}Si$ (b) du métakaolin .....	47
Figure 2.3 : Diffractogrammes aux rayons X de la kaolinite Merck (vert) et du métakaolin après traitement thermique (rouge) .....	48
Figure 2.4 : Géométrie cône plan (coupe de profil) .....	51
Figure 2.5 : Géométrie hélicoïdale (cotes en mm) .....	52
Figure 2.6 : Séquence d'impulsion unique $\pi/2$ .....	55
Figure 2.7 : Schéma du montage de la diffusion dynamique de la lumière (DLS) .....	57
Figure 2.8 : Exemple d'expérience de diffusion dynamique de lumière .....	57
Figure 2.9 : Schéma de principe de l'expérience de diffusion de rayons X aux petits angles .....	59
Figure 2.10 : Transmission et réflexion d'une onde plane incidente à une interface. ....	68

Figure 2.11 : Représentation schématique de la séparation entre champs proche et lointain d'un transducteur piézoélectrique. $\alpha$ : divergence de l'onde ultrasonore.....	70
Figure 2.12 : Représentation schématique de la zone où l'onde est envoyée et réémise sur le piézoélectrique, dans le cas où la zone est incluse dans le plan du transducteur (a), et dans le cas où le signal réémis ne l'est pas (b).....	71
Figure 2.13 : Schéma de la cellule thermostatée de mesure acoustique.....	73
Figure 2.14 : Représentation schématique du montage ultrasonore.....	74
Figure 2.15 : Réflexion des ondes ultrasonores en présence d'un échantillon.....	76
Figure 2.16 : Signal enregistré avec l'air. La première réflexion (1) provient de l'interface plexiglas/polyéthylène et la suivante (2) de l'interface polyéthylène/air.....	76
Figure 2.17 : Évolution de la hauteur de l'onde de la première réflexion selon le milieu mis en contact avec le polyéthylène.....	77
Figure 2.18 : Passage de l'intensité (a) à l'énergie (b) des impulsions sonores $Aire(pulse^2) \propto \text{énergie}$ .....	78
Figure 3.1 : Diagramme ternaire $H_2O-SiO_2-Na_2O$ représentant les compositions des solutions de silicates étudiées, en rouge solutions hétérogènes et figées, en orange solutions "jugées" trop visqueuses, en vert solutions suffisamment fluides.....	83
Figure 3.2 : Évolution de la densité des solutions de silicate de sodium en fonction de leurs compositions.....	85
Figure 3.3 : Évolution de $V^E$ des solutions de silicate de sodium en fonction de la fraction molaire de silice $x_{SiO_2}$ pour différents rapports molaires $H_2O/Na_2O$ (symboles : données expérimentales - Ligne bleue : $V^E$ calculé à partir du modèle de densité).....	86
Figure 3.4 : Évolution de la contrainte $\tau$ (Pa) en fonction de la vitesse de cisaillement $\gamma'$ ( $s^{-1}$ ) pour trois formulations de solution de silicate à 20, 40 et 60°C.....	90
Figure 3.5 : Évolution de la viscosité $\eta$ des solutions de silicate en fonction de leur composition et de la température.....	91
Figure 3.6 : Évolution de la viscosité réduite $\eta/\eta_s$ des solutions de silicates de sodium en fonction de la fraction volumique $\phi_{SiO_2}$ de silicate.....	92
Figure 3.7 : Évolution de la fraction volumique effective $\phi_{eff}$ en fonction de la fraction volumique de silicate $\phi_{SiO_2}$ .....	93
Figure 3.8 : Évolution des spectres RMN $^{29}Si$ de solutions de silicate en fonction du rapport $SiO_2/Na_2O$ , avec $H_2O/Na_2O = 15$ .....	95
Figure 3.9 : Évolution des spectres RMN $^{29}Si$ de solutions de silicate en fonction du rapport $H_2O/Na_2O$ , avec $SiO_2/Na_2O = 2$ .....	97
Figure 3.10 : Évolution de la spéciation des centres silicium des solutions de silicate en fonction du rapport $SiO_2/Na_2O$ pour $H_2O/Na_2O = 20$ .....	98



Figure 3.11 : Évolution de la connectivité des centres silicium des solutions de silicate en fonction du rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ - Les flèches indiquent le rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ au-delà duquel les solutions de silicate deviennent hétérogènes -.....	99
Figure 3.12 : Silicates identifiés par RMN $^{29}\text{Si}$ dans les solutions de silicates alcalines aqueuses. Les cercles pleins représentent des atomes de silicium en coordination tétraédrique avec des atomes d'oxygène ; les lignes de connexions représentent les liaisons entre les oxygènes pontant <sup>73,74</sup> . ....	101
Figure 3.13 : Domaine de tailles ( $d$ ) et de vecteurs d'onde ( $q$ ) correspondants aux techniques de spectroscopie employées.....	102
Figure 3.14 : Évolution de la fonction d'autocorrélation de solutions de silicates de sodium à $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2,66$ pour différentes fractions volumiques $\Phi_{\text{SiO}_2}$ en fonction du temps. ....	103
Figure 3.15 : Évolution de la fonction d'autocorrélation de solutions de silicates de sodium à $\Phi_{\text{SiO}_2} = 0,163$ pour différents rapports $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ en fonction du temps.....	104
Figure 3.16 : Évolution de la viscosité $\eta$ des solutions de silicates de sodium à $\Phi_{\text{SiO}_2}$ constant en fonction de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ . ....	105
Figure 3.17 : Évolution de $S(q)F(q)$ d'oligomères de silicate (a) pour différentes fractions volumiques $\Phi_{\text{SiO}_2}$ et $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2,66$ et (b) pour différents rapports $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ et à $\Phi_{\text{SiO}_2} = 0,163$ .....	109
Figure 3.18 : Modélisation de $S(q)F(q)$ d'oligomères de silicate dans le domaine de Guinier.....	110
Figure 3.19 : Clichés <i>cryo</i> -MEB de solution de silicate de sodium de formulation (a) $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2,66$ ; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 25$ et (b) $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2,66$ ; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 15$ .....	112
Figure 3.20 : Influence de la nature de l'alcalin sur la viscosité de la solution de silicate $\eta$ à $20^\circ\text{C}$ . ..	113
Figure 3.21 : Évolution des spectres RMN $^{29}\text{Si}$ de solutions de silicate en fonction du rapport $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ , avec $\text{H}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 15$ .....	114
Figure 3.22 : Comparaison de l'évolution de la connectivité des centres siliciums dans les solutions de silicates de potassium et de sodium, en fonction du rapport $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ .....	115
Figure 3.23 : Comparaison des spectres RMN $^{29}\text{Si}$ de solutions de silicate de sodium et de potassium pour deux rapports $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ .....	116
Figure 3.24 : Évolution de la zone d'approche des cations en fonction de l'encombrement de l'anion $\text{O-R}^-$ .....	120
Figure 3.25 : Représentation schématique de différents types de paires d'ions: a. Séparée par le solvant (2SIP), b. Solvant partagée (SIP), et c. en contact (CIP) <sup>51</sup> .....	121
Figure 3.26 : Mécanisme de condensation des oligomères de silicate par l'intermédiaire de cations $\text{Na}^{+39}$ .....	122
Figure 3.27 : Évolution de la structure des solutions de silicate de sodium à $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ constant en fonction de $\Phi_{\text{SiO}_2}$ Cas (a), (b), (c), (d), et (e) voir texte.....	126
Figure 3.28 : Évolution de la structure des solutions de silicate de sodium à $\Phi_{\text{SiO}_2}$ constant en fonction du rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ Cas (a), (b), (c), et (d) voir texte.....	128

Figure 3.29 : Influence de l'alcalin sur la fraction volumique effective des oligomères de silicate Cas (a) et (b) voir texte .....	130
Figure 3.30 : Évolution de $E$ en fonction de la composition des solutions de silicate.....	132
Figure 3.31 : Modélisation de la viscosité $\eta$ des solutions de silicate de sodium en fonction des rapports de composition $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ à 20°C. ....	134
Figure 3.32 : Viscosités mesurées des solutions de silicate de sodium en fonction des viscosités modélisées, sur l'ensemble de la gamme d'étude et à toutes les températures. ....	135
Figure 4.1 : Rhéogrammes typiques de géopolymères frais à base de cendres volantes au cours du temps – 1 : 2 à 11 min ; 2 : 16 à 25 min ; 3 : 30 à 39 min ; 4 : 44 à 53 min ; 5 : 63 à 72 min .....	138
Figure 4.2 : Variation de la vitesse de cisaillement au cours du temps .....	140
Figure 4.3 : Rhéogrammes de géopolymères frais à 40°C pour différentes fractions volumiques de métakaolin $\Phi_{mk}$ à partir de deux liqueurs de silicates différentes. ....	141
Figure 4.4 : Évolution de la viscosité réduite $\eta/\eta_{sol}$ de géopolymères frais en fonction de la fraction volumique de métakaolin $\Phi_{mk}$ .....	143
Figure 4.5 : Évolution de la viscosité d'un géopolymère frais au cours du temps, sous cisaillement $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ , de formulation $\text{Si}/\text{Al} = 2$ ; $\text{Na}/\text{Al} = 1$ ; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 15$ à 40°C .....	145
Figure 4.6 : Influence du rapport $\text{Si}/\text{Al}$ sur l'évolution de la viscosité $\eta$ de géopolymères au cours du temps, de formulation $\text{Si}/\text{Al} = 1,9 - 2 - 2,2$ avec $\text{Na}/\text{Al} = 1$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 15$ à $T = 40^\circ\text{C}$ .....	147
Figure 4.7 : Influence de la dilution sur l'évolution de la viscosité réduite $\eta/\eta_i$ de géopolymères au cours du temps.....	148
Figure 4.8 : Influence de la température de prise sur l'évolution de la viscosité de pâte de géopolymère frais de formulation $\text{Si}/\text{Al} = 2$ ; $\text{Na}/\text{Al} = 1$ ; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 15$ , sous cisaillement $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ .....	150
Figure 4.9 : Évolution de la viscosité normalisée $\eta/\eta_{sol}(T)$ en fonction de l'âge de la pâte de géopolymère frais, sous cisaillement $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ , de formulation $\text{Si}/\text{Al} = 2$ ; $\text{Na}/\text{Al} = 1$ ; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 15$ - Les flèches représentant le temps de prise des pâtes de géopolymère.....	151
Figure 4.10 : Influence de la température sur le temps de prise de géopolymère de formulation $\text{Si}/\text{Al} = 2$ ; $\text{Na}/\text{Al} = 1$ ; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 15$ , sous cisaillement $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ .....	152
Figure 4.11 : Évolution du volume de mercure injecté en fonction du diamètres des pores, pour des géopolymères de formulation $\text{Si}/\text{Al} = 2$ ; $\text{Na}/\text{Al} = 1$ ; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 15$ .....	154
Figure 4.12 : Évolution de la distribution poreuse en fonction de la température, par porosimétrie au mercure de géopolymères, de formulation $\text{Si}/\text{Al} = 2$ ; $\text{Na}/\text{Al} = 1$ ; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 15$ .....	155
Figure 5.1 : Représentation schématique de la géopolymérisation .....	158
Figure 5.2 : Diffractogrammes aux rayons X du métakaolin (rouge) et de géopolymères pris à diverses températures, et de formulations différentes.....	159
Figure 5.3 : Spectre RMN MAS $^{29}\text{Si}$ du métakaolin (Courbe rouge), et évolution des spectres RMN MAS $^{29}\text{Si}$ d'un géopolymère ( $\text{Si}/\text{Al} = 2,2$ ; $\text{Na}/\text{Al} = 1$ ; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 16,3$ ; $T = 25^\circ\text{C}$ ) du gâchage à la prise (Courbes bleues) .....	160

Figure 5.4 : Attributions des déplacements chimiques des centres silicium, en fonction du degré de substitution des Si par des Al ou H dans le réseau silicique, d'après C. Chizallet <sup>14</sup> . Spectre RMN MAS <sup>29</sup> Si d'un géopolymère en prise (Courbe bleue) .....	161
Figure 5.5 : Spectre RMN MAS <sup>27</sup> Al du métakaolin (Courbe rouge), et évolution des spectres RMN MAS <sup>27</sup> Al d'un géopolymère (Si/Al = 2,2 ; Na/Al = 1 ; H <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O = 16,3 ; T = 25°C) du gâchage à la prise (Courbes bleues) .....	162
Figure 5.6 : Attributions des déplacements chimiques des centres aluminium selon leur coordination. Spectre RMN MAS <sup>27</sup> Al d'un géopolymère en prise (Courbe bleue).....	163
Figure 5.7 : Structure covalente du kaolin.....	164
Figure 5.8 : Aluminosilicates aqueux mis en évidence par Swaddle <sup>73,74</sup> . Les cercles pleins (resp. vides) représentent les atomes de silicium (resp. aluminium) en coordination tétraédrique avec des atomes d'oxygène ; les lignes de connections représentent les liaisons entre les oxygènes pontants. ....	165
Figure 5.9 : Évaluation des proportions d'Al <sub>IV</sub> formés et de métakaolin restant à partir du signal RMN MAS <sup>27</sup> Al d'un géopolymère en cours de prise.....	166
Figure 5.10 : Évolution des spectres RMN MAS <sup>27</sup> Al des géopolymères du gâchage à la prise pour différents rapport Si/Al à T = 40°C .....	167
Figure 5.11 : Influence du rapport Si/Al sur l'évolution du taux de consommation du métakaolin en fonction du temps de réaction – échelles linéaire (a) et logarithmique (b) –, pour des géopolymères de formulation Na/Al = 1 ; H <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O = 15 à T = 40°C.....	168
Figure 5.12 : Évolution des spectres RMN MAS <sup>27</sup> Al de géopolymère de formulation Si/Al = 2 ; Na/Al = 1 ; H <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O = 15 du gâchage à la prise pour différentes températures.....	170
Figure 5.13 : Influence de la température de prise sur l'évolution du taux de consommation du métakaolin en fonction du temps de réaction – échelles linéaire (a) et logarithmique (b) –, pour des géopolymères de formulation Si/Al = 2 ; Na/Al = 1 ; H <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O = 15.....	171
Figure 5.14 : Évolution du module de cisaillement complexe d'un géopolymère et d'un ciment en fonction du temps après gâchage .....	173
Figure 5.15 : Influence du rapport Si/Al sur l'évolution du module de cisaillement complexe en fonction du temps de réaction – échelles linéaire (a) et logarithmique (b) –, pour des géopolymères de formulation Na/Al = 1 ; H <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O = 15 à T = 40°C.....	175
Figure 5.16 : Influence du rapport Si/Al sur l'évolution du module de cisaillement réduit en fonction du temps de réaction pour des géopolymères de formulation Na/Al = 1 ; H <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O = 15 à T = 40°C ...	176
Figure 5.17 : Influence de la dilution sur l'évolution du module de cisaillement en fonction du temps de réaction.....	177
Figure 5.18 : Influence de la température de prise sur l'évolution du module de cisaillement en fonction du temps de réaction.....	178
Figure 5.19 : Corrélation entre les évolutions du taux de dissolution du métakaolin et du module de cisaillement complexe au cours du temps de géopolymères pour différentes formulations.....	180

Figure 5.20 : Influence du rapport Si/Al sur le taux final de consommation du métakaolin – à 28 jours – pour l'ensemble des formulations étudiées .....	183
Figure 5.21 : Corrélation entre les évolutions du module de cisaillement et la viscosité réduite à $10 \text{ s}^{-1}$ au cours du temps de géopolymères pour différentes formulations .....	185
Figure 5.22 : Modélisation de l'évolution du taux de consommation du métakaolin en fonction du temps de réaction pour (a) des géopolymères de formulation Si/Al = 2 ; Na/Al = 1 ; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 15$ à différentes températures et (b) des géopolymères de formulation Si/Al = 1,9 – 2 – 2,2 – 2,5 ; Na/Al = 1 ; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 15$ à $T = 40^\circ\text{C}$ .....	188
Figure 5.23 : Influence de la température sur le temps caractéristique de la dissolution du métakaolin (bleu – $\dot{\gamma} = 0 \text{ s}^{-1}$ ) et sur le temps de prise de géopolymère sous cisaillement (rouge – $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ ) pour des pâtes de formulation Si/Al = 2 ; Na/Al = 1 ; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 15$ .....	189



# INTRODUCTION

---

Le réchauffement climatique est l'un des problèmes les plus inquiétants pour le monde futur. Pour préserver cette planète telle qu'on la connaît, il devient urgent d'enrayer ce phénomène. Ce processus a pour responsable l'augmentation de la concentration en gaz à effet de serre (GES) dans l'atmosphère d'origine anthropique, à savoir la vapeur d'eau (H<sub>2</sub>O), le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), le méthane (CH<sub>4</sub>), les oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>) et les chlorofluorocarbures (CFC). Après l'eau, le principal responsable de l'augmentation des températures est le CO<sub>2</sub>. La maîtrise du CO<sub>2</sub> est donc un enjeu environnemental mais aussi économique. Dans le cadre de la réduction des émissions de gaz à effet de serre et dans un contexte de demande croissante en énergie, l'IFP Énergies nouvelles mène diverses études sur le captage et le stockage du CO<sub>2</sub> émis lors de la combustion des ressources fossiles pour la production d'énergie. Le stockage géologique du CO<sub>2</sub> constitue une des voies privilégiées pour contribuer à limiter à court terme l'incidence des émissions anthropiques de gaz à effets de serre sur les changements climatiques.

Plusieurs types de sites sont envisagés pour le stockage souterrain du CO<sub>2</sub><sup>10</sup>, notamment les aquifères salins, les veines de charbon et les réservoirs pétroliers en fin de production (ces réservoirs sont dit « déplétés »). L'industrie pétrolière a déjà l'expérience de la réinjection de dioxyde de carbone dans des terrains géologiques dans le cadre d'opérations de récupération assistée de pétrole. De nombreuses études et pilotes industriels sont actuellement en cours de par le monde. Néanmoins, ces opérations de stockage géologique de CO<sub>2</sub> ne seront envisageables à l'échelle industrielle que si le confinement du CO<sub>2</sub> réinjecté est garanti sur des échelles de temps de l'ordre du millier d'années. Le dioxyde de carbone sera injecté dans les terrains via des puits. Or le GIEC<sup>52</sup> (Groupe d'expert intergouvernemental sur l'évolution du climat) a identifié les puits, présents sur le site de stockage, comme l'un des principaux risques de fuite<sup>13</sup>. Ces fuites pourraient être le résultat d'une corrosion sévère des matériaux utilisés dans la construction des puits, le dioxyde de carbone étant un gaz acide. Pour la construction des puits destiné à la réinjection de CO<sub>2</sub>, il

est donc important de mettre en œuvre des matériaux présentant une bonne durabilité aux gaz acides. Parmi ces matériaux, les ciments pétroliers permettant la stabilité mécanique du puits, et empêchant la mise en contact des différentes couches géologiques entre elles, sont les matériaux réactifs.

En effet, plusieurs auteurs<sup>38,43,45</sup> ont mis en évidence une dégradation de matériaux cimentaires en présence de CO<sub>2</sub> aussi bien en laboratoire que sur site. Une carbonatation intervient en surface des échantillons par un phénomène dépendant du temps. Cette couche carbonatée ne limite pas l'attaque acide et peut induire une chute de la résistance à la compression. Les résultats expérimentaux sont difficiles à interpréter, car plusieurs minéraux peuvent se dissoudre ou précipiter simultanément mais une très importante déplétion de calcium se produit dans la couche en surface de l'échantillon. L'endommagement mis en évidence sur puits est à la fois lié à l'altération du matériau lui-même et à la perte d'étanchéité entre le ciment et le casing.

Les géopolymères apparaissent comme une alternative prometteuse aux matériaux cimentaires traditionnels : stabilité hydrothermale et résistance aux milieux acides<sup>6</sup> et/ou réducteurs. Les aluminosilicates alcalins communément appelés géopolymères par Davidovits<sup>16</sup>, sont des "gels" de silicoaluminates amorphes, très denses obtenus par attaque d'une solution alcaline de silicate sur un minerai contenant de l'alumine et éventuellement de la silice (tels que le métakaolin ou des cendres volantes).

L'objet de cette thèse est de mener une étude de synthèse et de caractérisation de géopolymères et d'évaluer leurs propriétés vis-à-vis des contraintes des puits pétroliers. Le premier chapitre est consacré à une revue de la bibliographie, où les différents et importants aspects de la géopolymérisation sont discutés. Le second chapitre présente la démarche scientifique poursuivie dans cette thèse, ainsi que les protocoles et expériences utilisés durant la thèse. Le troisième chapitre est dédié à une étude approfondie des solutions de silicate alcaline, utilisées dans la synthèse des géopolymères ; cette étude est centrée sur la viscosité et la structuration de ces solutions. Le quatrième chapitre constitue une étude des propriétés d'écoulement des géopolymères et de la réaction de géopolymérisation. Enfin, le cinquième chapitre porte sur l'étude cinétique de la réaction de géopolymérisation, qui est abordé sous deux aspects. Tout d'abord, par un suivi de l'évolution de la structure

chimique des géopolymères, et ensuite par un suivi des propriétés mécaniques au cours de la prise.





# Chapitre 1. ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

---

## 1.1. Histoire des géopolymères

Le premier à avoir mené des études sur les géopolymères est le chimiste français Joseph Davidovits<sup>18</sup> en 1979. Le nom de géopolymère provient de l'analogie faite par Davidovits entre ce matériau inorganique et les polymères organiques. Davidovits les présente comme étant résistants au feu, à la chaleur, aux acides et à la compression. Les premiers géopolymères ont été synthétisés par réaction hydrothermale d'aluminosilicate avec une solution concentrée de silicates alcalins décrite comme une solution alcaline activante ; cette solution est composée de cations alcalins et d'anions silicate.

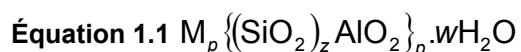
Le but de ces travaux pionnier était de trouver un nouveau matériau de construction susceptible de devenir une réelle alternative au ciment Portland. La chimie des géopolymères est bien différente de celle des ciments. Les ciments doivent leurs propriétés mécaniques à une phase minérale spécifique, les *C-S-H* (Silicate de Calcium Hydraté). Le ciment est un *liant hydraulique* car il a la propriété de durcir avec l'eau, il s'agit d'une réaction d'hydratation d'oxyde de calcium, et de silicate qui forme des *C-S-H*. La réaction de géopolymérisation est plus proche de la formation des zéolithes et des gels aluminosilicates. En raison de leurs propriétés de résistance mécanique, les géopolymères sont qualifiés de *liants alcalins*.

Les géopolymères ont l'avantage de pouvoir être formulés à partir d'une large gamme de minéraux d'aluminosilicate autre que le kaolin et le métakaolin (kaolin calciné ou kaolin déshydraté), comme les cendres volantes<sup>58,76</sup>, les laitiers de hauts fourneaux ou d'autres minéraux naturels<sup>82,84</sup> (stilbite, augite, wollastonite...). Cette diversité dans les matériaux sources utilisés et les conditions de réaction lors des synthèses de géopolymères, a conduit à un élargissement de la définition de la réaction de géopolymérisation faite par Davidovits<sup>16,18</sup>. Le terme géopolymérisation regroupe toutes les réactions transformant un solide composé d'aluminosilicate ou de silicate avec une solution alcaline, avec ou sans silicate soluble, sous différentes

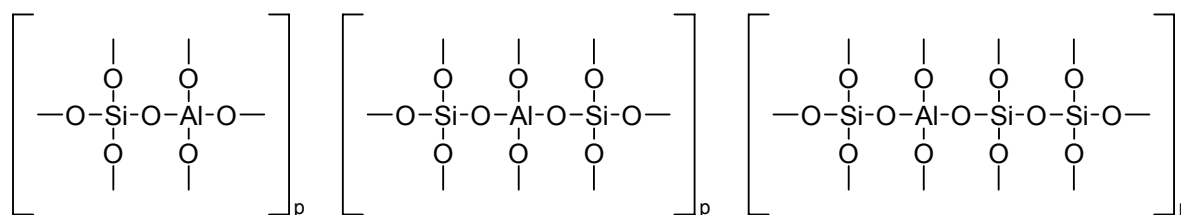
conditions expérimentales, en gel d'aluminosilicate. Selon Xu<sup>81</sup>, avec cette nouvelle définition, de nombreux liants peuvent être classifiés comme géopolymère, tels que les ciments alcali-activés<sup>57</sup> ou les verres d'aluminosilicate synthétisés à basse température. Néanmoins avec cette définition élargie, le terme géopolymère regroupe des matériaux multiphasiques avec une phase cristalline, ou des particules non dissoutes d'aluminosilicate et une phase de gel géopolymère.

## 1.2. Approche de la chimie et de la nomenclature des géopolymères

Davidovits, le premier à avoir étudié les géopolymères, ne trouva aucune nomenclature capable de décrire correctement leur structure. Ces géopolymères apparaissant amorphes aux rayons X, Davidovits leur imagina donc une structure analogue à celle des polymères organiques, et créa une nomenclature pour décrire le réseau tridimensionnel de tétraèdres SiO<sub>4</sub> et MAIO<sub>4</sub> (où M est un cation monovalent, typiquement alcalin Na<sup>+</sup>,K<sup>+</sup>). Cette nomenclature est basée sur deux observations : le caractère amorphe des géopolymères observé aux rayons X, et la coordination de tétraèdres de silicium et d'aluminium déterminée en RMN. La nomenclature utilise trois oligomères linéaires appelés polysialates<sup>16</sup> comme unité de base. Les polysialates ont pour formule empirique :



où  $p$  est le degré de polycondensation,  $z$  valant 1,2 ou 3 et  $w$  décrivant l'hydratation du composé. Les oligomères de polysialates sont décrits comme des chaînes et des anneaux de polymères avec des cations Si<sup>4+</sup> et Al<sup>3+</sup> en coordination IV, avec des anions O<sup>2-</sup>. Ces oligomères sont présentés ci-dessous :



$z = 1$  : Poly(sialate)     $z = 2$  : Poly(sialate-siloxo)     $z = 3$  : Poly(sialate-disiloxo)

La structure sialate porte une charge négative due à la substitution d'un cation  $\text{Si}^{4+}$  par un cation  $\text{Al}^{3+}$ . Ce déséquilibre électronique est compensé par un cation alcalin. Ces oligomères polysialates n'autorisent pas la formation de liaisons  $\text{Al-O-Al}$  ; bien qu'elles soient thermodynamiquement défavorables, elles ne sont pas impossibles. Cette nomenclature permet de spécifier la connectivité de chaque tétraèdre dans l'espace, mais ignore la possibilité de Al seconds voisins, elle est donc très utile pour discuter de certaines propriétés macroscopiques comme la prise, la résistance aux acides ou au feu... Néanmoins, le manque d'outils d'analyse pour les matériaux géopolymères amorphes rend délicat les discussions sur leur structure.

Dans les années 80, de nombreuses études sur les zéolithes et les minéraux aluminosilicates ont été menées. Une nouvelle notation pour décrire les squelettes des aluminosilicates alcalins a été adoptée : la notation  $Q^n(m\text{Al})$ , avec  $0 \leq m \leq n \leq 4$ , où  $n$  est le nombre de coordination de l'atome central de silicium avec des Si ou Al seconds voisins, et  $m$  le nombre de Al deuxième voisin. Cette notation introduite par Engelhardt<sup>23</sup> peut être utilisée pour décrire les systèmes aluminosilicates. La notation  $Q^n(m\text{Al})$  (figure 1.1) est illustrée pour  $n$  égal à 4, valeur observée dans la matrice géopolymère :

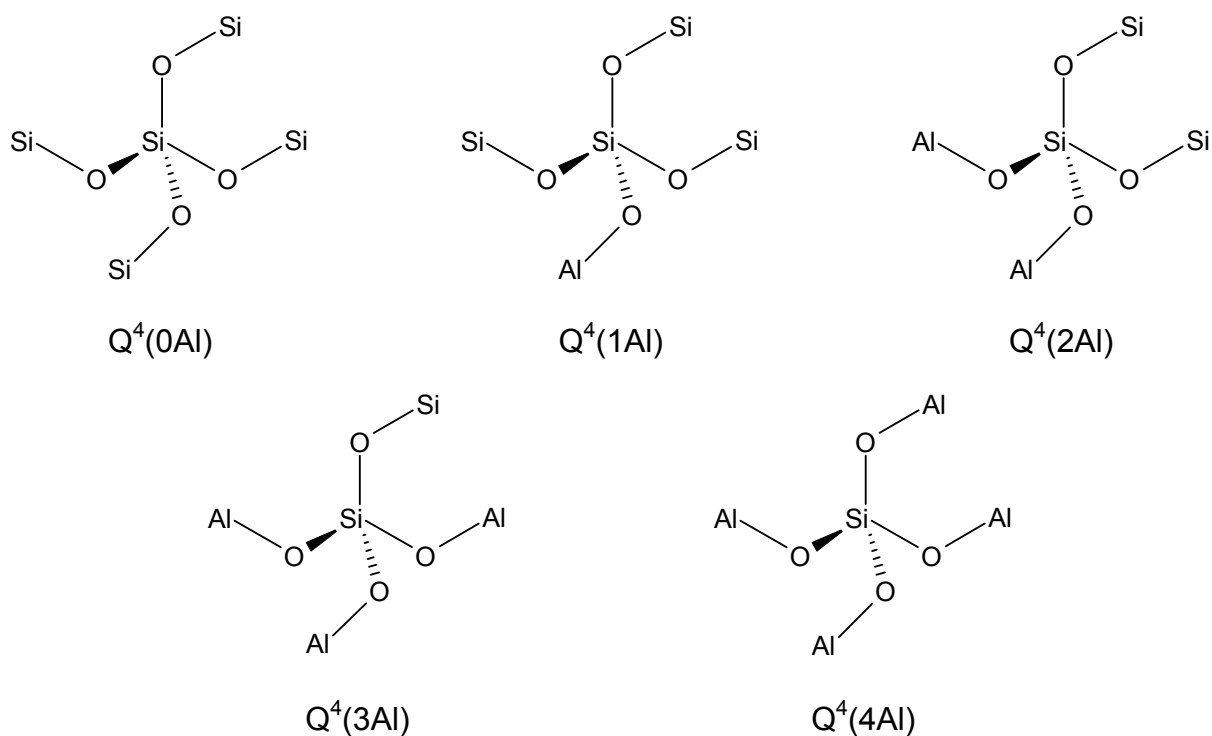
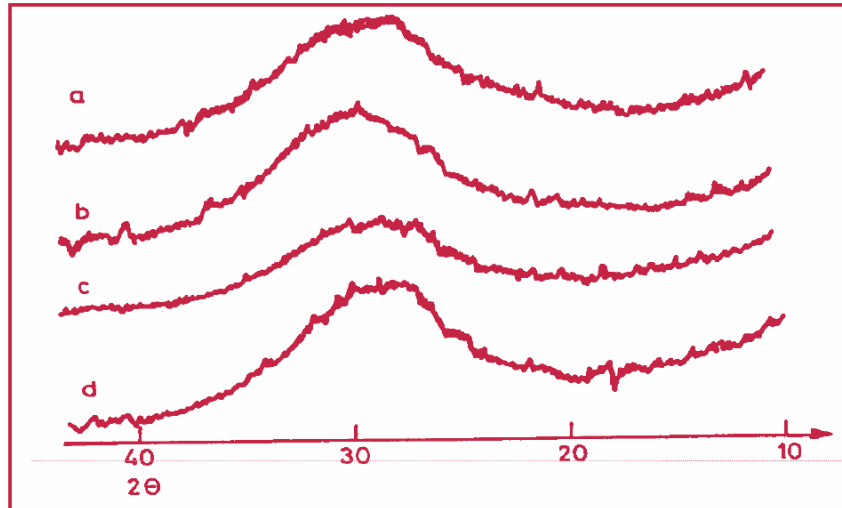


Figure 1.1 : Coordination des centres de silicium décrite par la notation  $Q^4(mAl)$  de Engelhardt<sup>23</sup>

### 1.3. Structure chimique des géopolymères

La structure des géopolymères est généralement décrite comme amorphe aux rayons X. La plupart des études menées sur les poudres de géopolymères aux rayons X font apparaître un halo diffus à 3,05 - 3,30 Å (27-29°  $2\theta_{max}$ , Cu K $\alpha$ ) (figure 1.2). Néanmoins plusieurs auteurs<sup>16,77,82</sup> ont noté la formation de phases dites semicristallines ou polycristallines en diverses occasions, notamment lorsqu'aucune source de silice n'est dissoute dans la solution alcaline. Davidovits<sup>16</sup> a aussi comparé les valeurs de  $2\theta_{max}$  de géopolymères avec les valeurs de  $2\theta_{max}$  des pics de diffraction de cristaux naturels, et synthétiques d'aluminosilicate ; cette comparaison montre que les géopolymères sont les équivalents amorphes des principaux cristaux d'aluminosilicate. Cependant, toute discussion sur la structure moléculaire basée sur la diffraction des rayons X est sans fin, car les matériaux amorphes sont très peu résolus par cette méthode.



**Figure 1.2 : Diffractogrammes aux rayons X de matériaux géopolymériques de Davidovits<sup>16</sup>.**

Selon Davidovits, la structure macromoléculaire des géopolymères ressemble à la zéolithe correspondant à sa formule chimique. Cette affirmation est fondée sur les similitudes entre les mécanismes et les cinétiques observées lors des synthèses hydrothermales de zéolithes et de géopolymères à base de kaolin. Barbosa et Mackenzie<sup>7,8</sup> ont réalisé des analyses thermiques sur des géopolymères synthétisés à partir de métakaolin, une perte d'eau est observée autour de 200°C. Cette perte d'eau conduit à un léger retrait. La structure reste ensuite stable de 250°C à 800°C. Au delà un retrait irréversible se produit lorsque le gel cristallise. Suite à une étude basée sur la RMN-MAS du <sup>29</sup>Si, Barbosa et Mackenzie proposèrent un nouveau modèle (figure 1.3) pour la structure moléculaire des gels de géopolymères ; dans ce modèle, le gel est saturé en Al (tous les atomes de silicium sont Q<sup>4</sup>(3Al)) ; les tétraèdres de Si et Al se croisent aléatoirement offrant une structure plus désordonnée faisant intervenir des cavités, où se trouvent les cations alcalins hydratés.

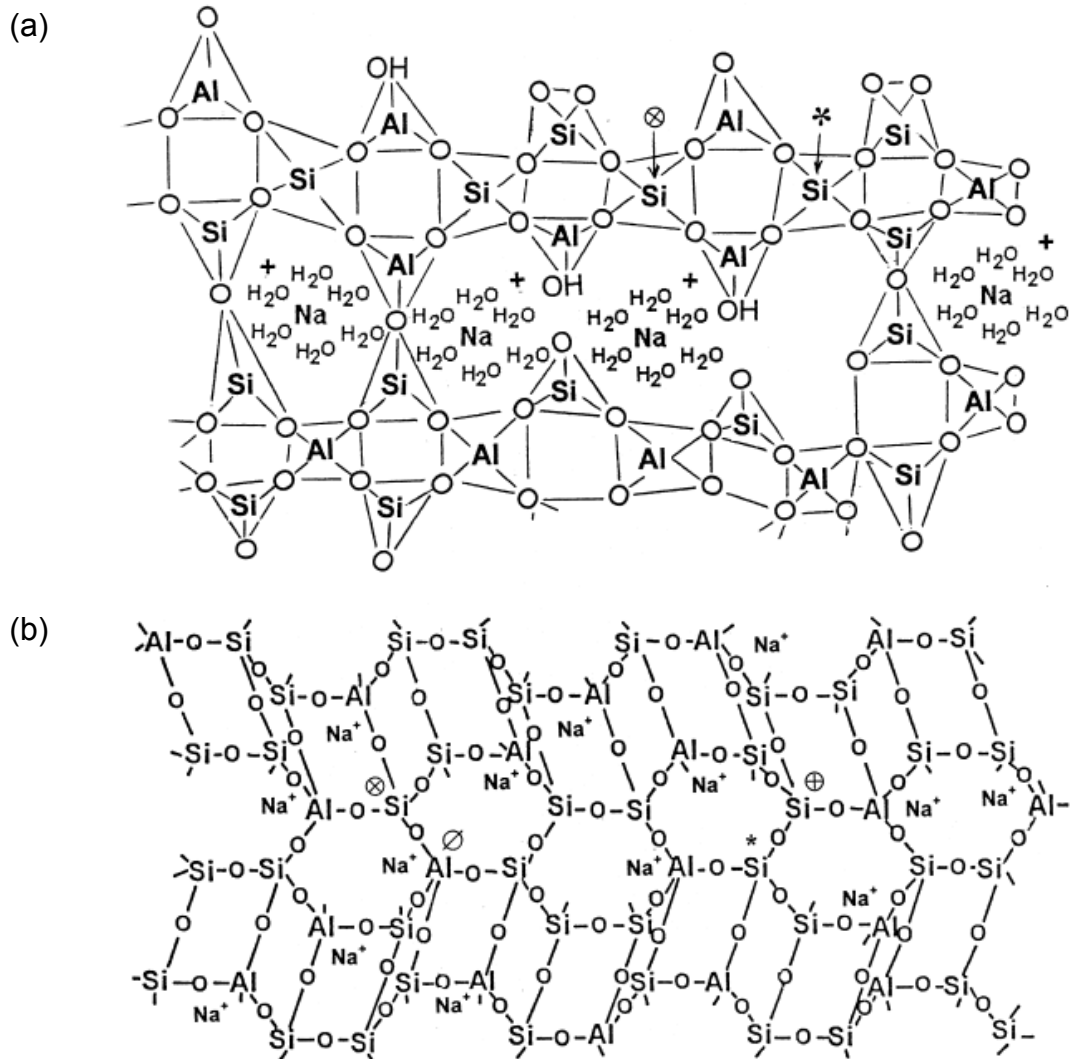


Figure 1.3 : (a) Schéma de la structure d'un Na-PSS de Barbosa et al<sup>8</sup>, et (b) modèle de structure d'un Na-PSS de Davidovits<sup>16</sup> - les Si marqués signalent les Si Q<sup>4</sup>(2Al) et Q<sup>4</sup>(3Al)

## 1.4. Mécanisme de la géopolymérisation

Le mécanisme exact de la géopolymérisation demeure inconnu en raison notamment de la rapidité de la réaction. Toutefois, la plupart des auteurs<sup>82</sup> s'accorde pour dire qu'il s'agirait d'un mécanisme de dissolution des composés initiaux utilisés (comme le métakaolin) suivie d'une polycondensation sous forme de gel.

En 1956, Glukhovskiy proposa un mécanisme général pour l'activation alcaline des matériaux comprenant de la silice et de l'alumine réactive. Il divisait le processus en trois parties : destruction / coagulation, coagulation / condensation et condensation / cristallisation.

Des études récentes basées sur un mécanisme de Davidovits et d'autres auteurs (Xu et van Deventer) divisent la réaction en trois étapes : dissolution/hydrolyse, restructuration et polycondensation/gélification. Ces trois étapes sont concomitantes, et en partie réversibles. La cinétique de chaque étape dépend de plusieurs facteurs comme le type de minéral d'aluminosilicate, le ratio solide/liquide, les concentrations en silicates et alcalins...

- L'étape de dissolution/hydrolyse : La géopolymérisation commence avec l'hydrolyse des protons  $H^+$  par les cations monovalents ( $Na^+$ ,  $K^+$ ) de la solution alcaline, sur la surface du minéral d'aluminosilicate. S'ensuit la phase de dissolution, c'est-à-dire la rupture des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al du minéral pour former des précurseurs réactifs  $Si(OH)_4$  et  $Al(OH)_4^-$  dans la solution. La dissolution est concomitante de la gélification de l'aluminosilicate.
- L'étape de restructuration : dans la solution, les précurseurs aluminosilicates sont mobiles et se conforment de manière thermodynamiquement stable, avant d'être gélifiés.
- L'étape de polycondensation/gélification : lorsque la concentration en précurseurs devient supérieure à la concentration de saturation, la polymérisation des  $Al^{3+}$  et  $Si^{4+}$  est immédiate.

Provis et van Deventer ont proposé leur mécanisme (figure 1.4) il s'agit d'une extension de celui proposé par Faimon<sup>26</sup>. Ce modèle, présenté ci-dessous, fait apparaître que les produits de la réaction incluraient des nanocristallites de zéolithes dans une phase de gel amorphe<sup>62</sup>. La flèche en pointillé montre la conversion du gel vers la zéolithe avec le temps<sup>21</sup>. Selon ce modèle, le métakaolin se dissout complètement en monomères de silicates et d'aluminates pour se recombinaison en oligomères d'aluminosilicate.



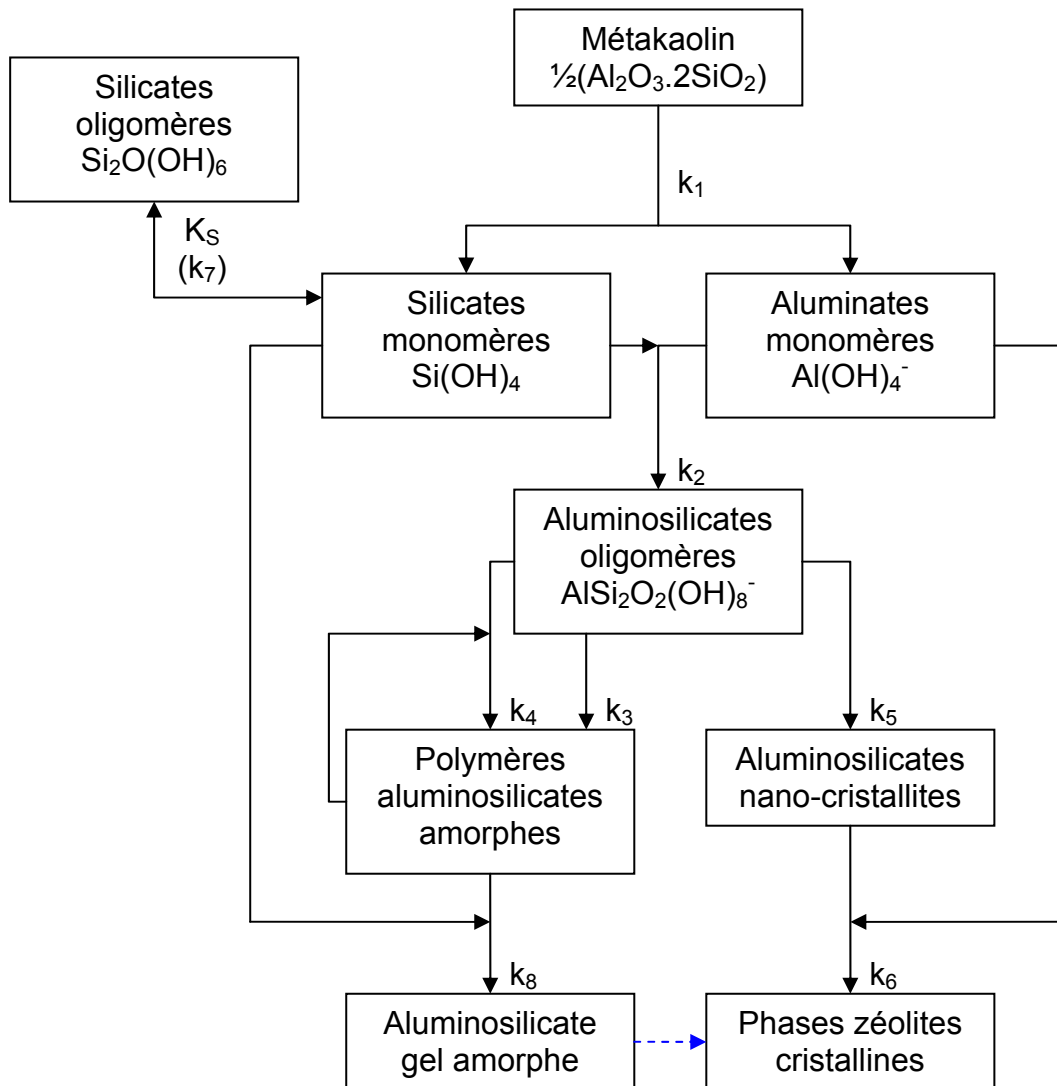


Figure 1.4 : Modèle de mécanisme de Provis et Deventer, les "k<sub>n</sub>" représentent les constantes cinétiques des réactions

## 1.5. Effet des silicates

Le mécanisme et la cinétique de la géopolymérisation sont très sensibles à la concentration en silicate. Les propriétés physiques des géopolymères à base de métakaolin sont améliorées quand des silicates sont rajoutés<sup>16</sup>, ce même effet est observé avec les cendres volantes<sup>57</sup>, quand la solution de silicates est dispersée de manière homogène avant l'ajout des minéraux solides<sup>83</sup>

Provis et al.<sup>61</sup> ont étudié la spéciation du silicium dans des solutions concentrées en alcalins. Ils ont modélisé cette spéciation par une méthode thermodynamique en minimisant l'énergie libre des différentes espèces, avec des coefficients d'activité

calculés par la méthode de Pitzer<sup>59</sup>. Cette modélisation est validée par une étude RMN <sup>29</sup>Si des liqueurs de silicates et d'alcalins. On remarque que plus la concentration en silicium augmente, plus la proportion d'oligomères de silicates augmente, et celle de monomère diminue (figure 1.5).

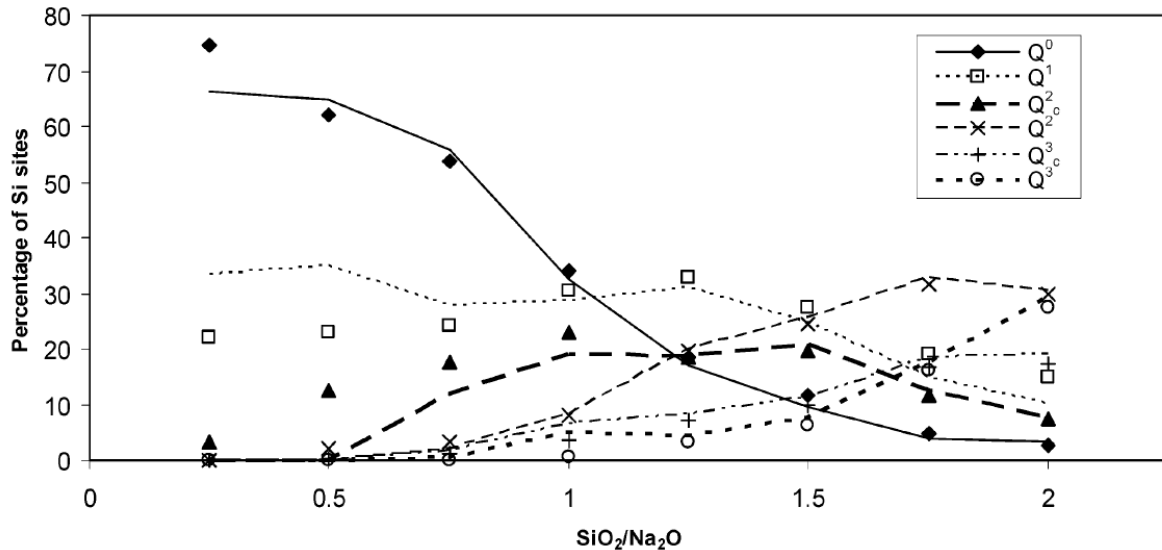


Figure 1.5 : Comparaison de la modélisation de Provis<sup>61</sup> (lignes) et des mesures RMN <sup>29</sup>Si pour des solutions de silicate de sodium avec H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O = 11

Duxson<sup>22</sup> a étudié l'évolution des propriétés mécaniques et de la microstructure de géopolymères pour des rapports Si/Al compris entre 1,15 et 2,15. Dans cette étude, l'effet des silicates est indirect, car c'est l'influence du rapport Si/Al qui importe. Le module d'Young et la résistance à la compression de géopolymères à base de métakaolin atteignent un maximum pour un rapport Si/Al = 1,90. Les analyses de la microstructure de ces matériaux ont montré des changements significatifs. Pour Si/Al ≤ 1,40, les matériaux présentent une importante porosité et sont peu structurés (figure 1.6 (a)). Pour Si/Al ≥ 1,65, les matériaux sont beaucoup plus homogènes et présentent des pores de l'ordre du micron (figure 1.6 (b)).

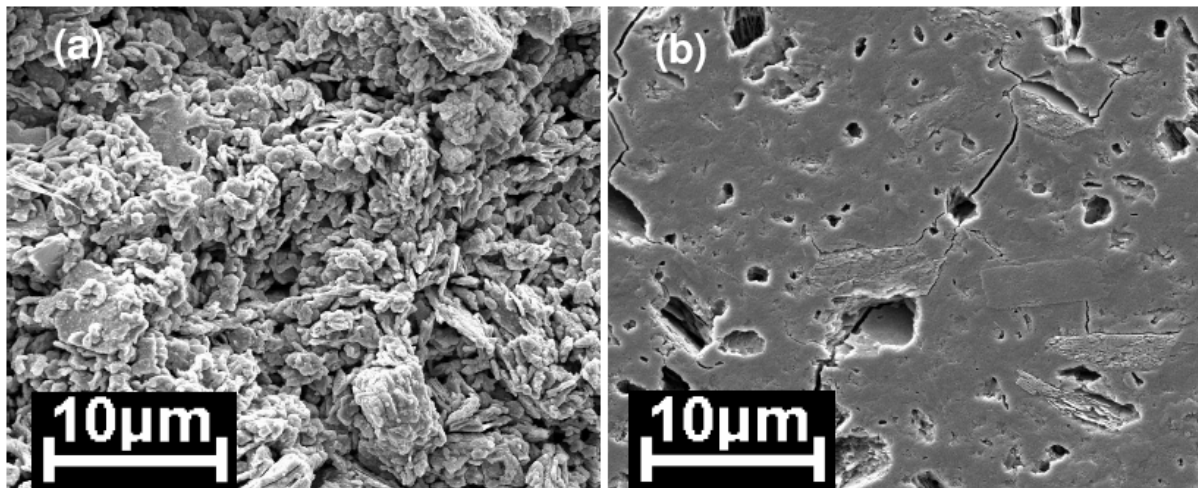


Figure 1.6 : Micrographes au MEB de Na-Géopolymères avec Si/Al = 1,40 (a) et Si/Al = 1,65 (b) de Duxson

Ces changements de structure sont à relier à la spéciation des silicates dans la liqueur ; pour des ratios  $\text{SiO}_2/\text{NaO}_2$  de 0,5 et 1,0 la proportion de silicate monomère est réduite de moitié. Ces solutions sont celles utilisées lors de la synthèse des géopolymères aux ratios Si/Al de 1,40 et 1,65 de la figure 1.6. Le changement de microstructure est, selon Provis<sup>60</sup>, le résultat d'une spéciation essentiellement monomérique devenant oligomérique dans la solution d'activation alcalino-silicate. Ce changement affecte le taux de réorganisation structurale et la densification durant la géopolymérisation. Une meilleure labilité des petites espèces, et des aluminosilicates comparée à celle des espèces silicatées permet une importante réorganisation, et une densification dans les géopolymères à faible teneur en Si. Ceci confère une microstructure de phases de gel dense, et de larges pores interconnectés. Cette microstructure est responsable des faibles propriétés mécaniques, le liant devenant plus homogène et dense lorsque le rapport Si/Al augmente.

### 1.6. Effet des cations ( $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ ...)

En chimie des solutions d'aluminosilicates, les cations  $\text{Na}^+$  en milieu basique sont connus pour accroître la dissolution de la phase amorphe par association avec des monomères de silicate, et les cations  $\text{K}^+$  sont connus pour augmenter la croissance du gel par association avec de plus gros anions aluminosilicates. Ce comportement a été montré par Van Jaarsveld et Van Deventer<sup>75</sup> pour les géopolymères. La dissolution des précurseurs d'aluminium et de silicium est plus importante en

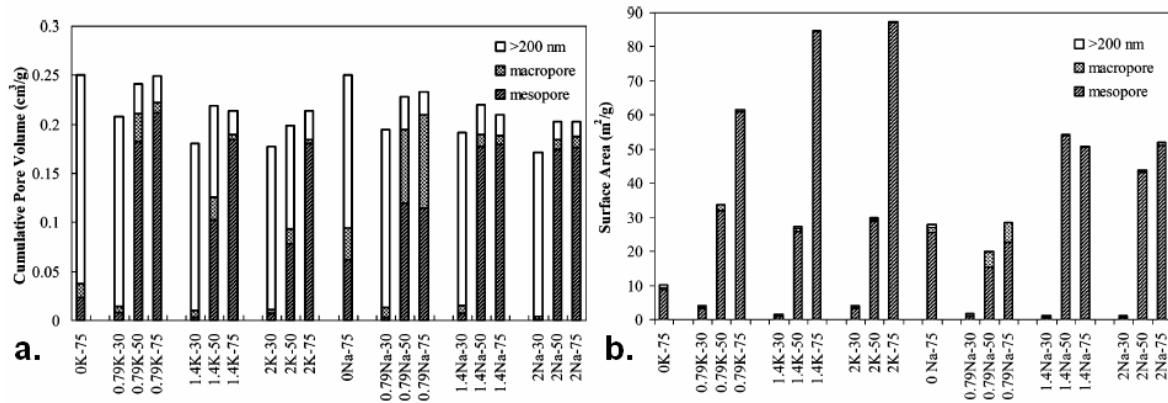
présence de cations  $\text{Na}^+$  qu'en présence de cations  $\text{K}^+$ . Par contre, le degré de formation de gel dans les géopolymères à base de potassium est plus important que dans ceux obtenus à partir de sodium.

Duxson<sup>22</sup> a modélisé la distribution des Si et Al dans le gel géopolymère avec différents cations alcalins ( $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$ ), en déconvoluant les signaux de RMN du  $^{29}\text{Si}$ . Pour des ratios  $\text{Si}/\text{Al} > 1,65$ , il n'y a pas de différences significatives d'ordre. Par contre, pour des ratios  $\text{Si}/\text{Al} < 1,65$ , les géopolymères à base de K semblent avoir une distribution plus aléatoire des Si et Al et présentent des liaisons Al-O-Al. Duxson suggéra que les cations alcalins ont un rôle de contre charge avec les anions  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ , dans les pores pour  $\text{Si}/\text{Al} < 1,40$ . Pour des rapports supérieurs en  $\text{Si}/\text{Al}$ , la concentration en  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  et d'alcalins aqueux diminue.

Provis<sup>60</sup>, grâce à un modèle thermodynamique sur la distribution des Si et Al dans les géopolymères à base de métakaolin, montra que les Na-géopolymères ont un taux de dissolution plus important, et ont donc plus de temps et de liberté pour former des espèces plus ordonnées. Par contre, les K-géopolymères ont un taux de polycondensation plus important, et sont donc moins sujets à former des phases cristallines.

## **1.7. Effet de la température de cure et du vieillissement**

Sindhunata et al.<sup>70</sup> ont étudié l'effet de la température de cure sur la géopolymérisation. Ils ont remarqué une augmentation du volume total des pores et de l'aire de la surface d'échange quand la température de cure augmente. Un meilleur degré de réaction est indiqué par l'augmentation du volume et de l'aire des mésopores, lorsque la température de cure augmente (figure 1.7). Augmenter la température de réaction augmente la dissolution des précurseurs, donc aussi le taux de nucléation et ainsi le taux de polycondensation.



**Figure 1.7 : Distribution du volume total des pores (a), et distribution de la surface des pores (b) de différents géopolymères à base de cendres volantes pris à 30, 50 et 75°C<sup>70</sup>**

Alonso et Palomo<sup>3,4</sup> ont étudié l'activation alcaline de métakaolin avec du  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  à différentes températures par conduction calorimétrique. Ils ont attribué l'allure des courbes calorimétriques à la dissolution, la précipitation des phases aluminosilicates amorphes, et la formation de phases de zéolithe. Ils ont aussi observé que la cinétique de la réaction est d'autant plus rapide que la température est élevée. Néanmoins, Van Jaarsveld<sup>78</sup> remarqua qu'une cure prolongée à haute température (70-80°C) conduit à une diminution des propriétés mécaniques due à l'évaporation de l'eau des pores et à la désintégration du gel de géopolymère.

Duxson<sup>20,22</sup> a étudié l'évolution physique de Na-géopolymères synthétisés à base de métakaolin jusqu'à 1000°C. Une densification et une perte de masse des Na-géopolymères pour  $1,15 \leq \text{Si}/\text{Al} \leq 2,15$  sont observées lorsqu'ils sont chauffés jusqu'à 1000°C. Malgré les grandes différences de retrait et de densification avec la température, les pertes de masse observées dans les Na-géopolymères pour différents ratios Si/Al sont similaires ; ces différences sont donc à relier à la structure du gel de géopolymère. Le retrait et la perte de poids avec la température peuvent être séparés en quatre étapes :

- Une première étape correspondant à une perte par évaporation de l'eau libre avec un faible retrait.
- Une seconde étape délimitée par le début du retrait et une perte continue et rapide de masse.
- Une troisième étape caractérisée par une perte graduelle du poids et du retrait.

- Une dernière étape correspondant à une densification par frittage visqueux caractérisée par un rapide retrait thermique et une faible perte de poids.

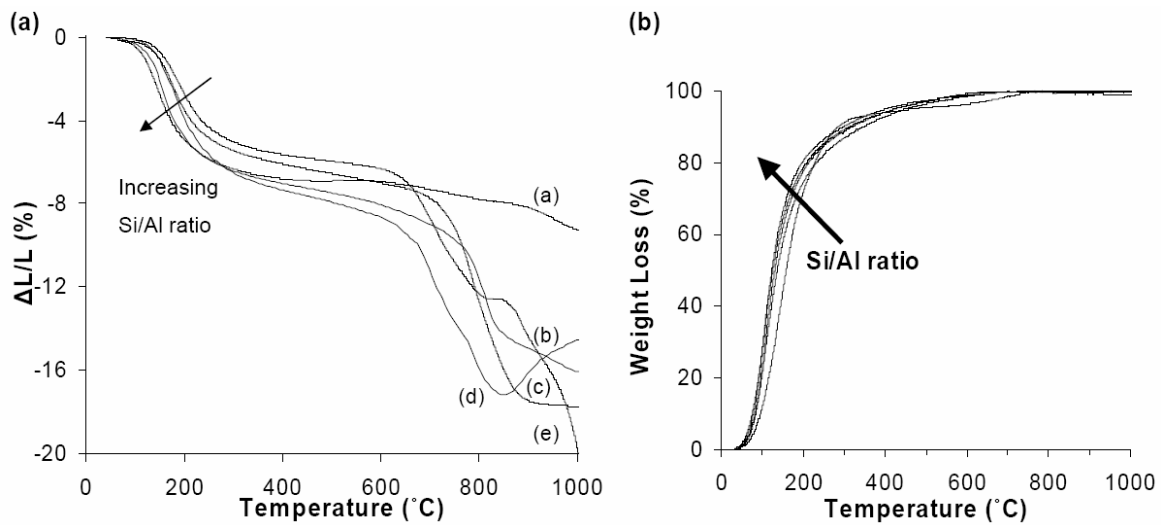


Figure 1.8 : (a) Retrait avec la température, et (b) pourcentage de la perte de masse de Na-géopolymères avec des ratios Si/Al de (a) 1,15 - (b) 1,40 - (c) 1,65 - (d) 1,90 - (e) 2,15

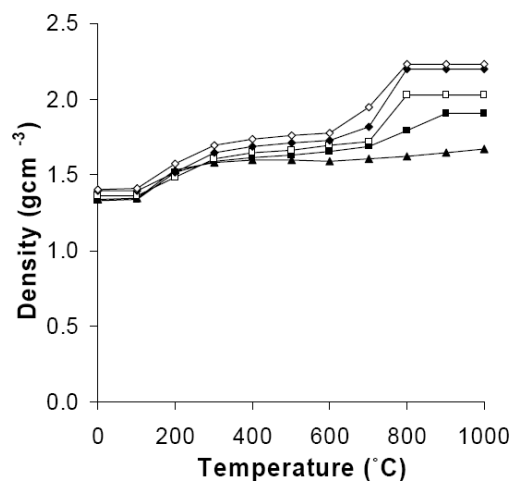
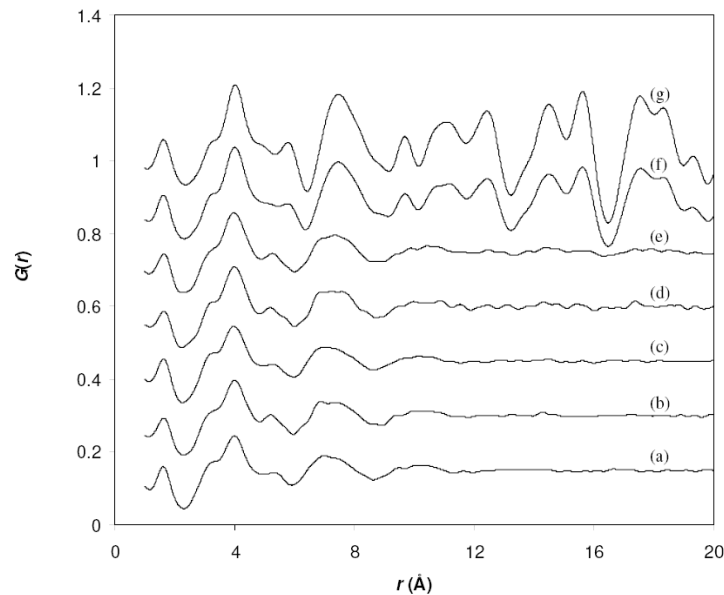


Figure 1.9 : Densité de Na-géopolymères avec des ratios Si/Al de (▲) 1,15 - (■) 1,40 - (□) 1,65 - (◇) 1,90 - (◆) 2,15

Provis<sup>60</sup> a étudié l'évolution de la structure d'un Cs-géopolymères ( $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ ) avec la température à partir de la fonction de distribution de paires obtenue par diffusion de rayons-X. La fonction de distribution de paires permet d'observer l'ordre structural dans les géopolymères à courte distance (quelques dizaines d'angströms). Dans le gel de géopolymère l'ordre est présent sur un longueur d'environ 8 Å. Lorsque ce géopolymère est chauffé, des changements de structure apparaissent à partir de 800  $^{\circ}\text{C}$  ; à plus de 1400  $^{\circ}\text{C}$  on observe une cristallisation complète en pollucite de

formule chimique  $(\text{Cs,Na})_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (figure 1.10). A courte distance ( $< 5\text{\AA}$ ) pollucite et géopolymère ont une structure similaire.



**Figure 1.10 : Fonctions de Distribution de Paires de Cs-géopolymères chauffés jusqu'à : (a) non chauffé, (b) 300°C, (c) 500°C, (d) 800°C, (e) 900°C, (f) 1000°C, (g) 1400°C, d'après Provis et al.<sup>60</sup>**

## 1.8. Cinétique de la géopolymérisation

Plusieurs auteurs ont réalisé un suivi cinétique de la géopolymérisation. Provis<sup>63</sup> a mesuré *in-situ* par diffusion des rayons-X en énergie (EDXRD), au début de la réaction. Le lissage des spectres moyennés et normalisés (figure 1.11), obtenus à différents points intermédiaires, par une combinaison linéaire du premier et du dernier spectre permet d'avoir une mesure quantitative de l'avancement de la réaction. La nature de l'alcalin et le rapport Si/Al semblent avoir un effet sur l'avancement de la réaction (figure 1.12). Les systèmes riches en Si réagissent plus lentement, avec une pause dans les étapes suivantes de la réaction.

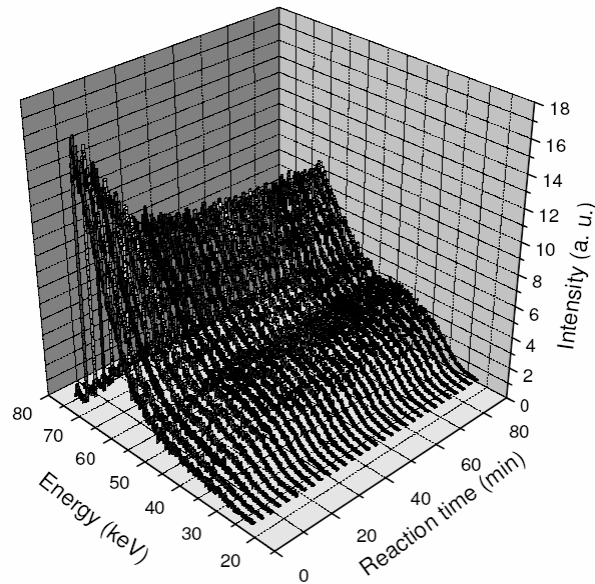


Figure 1.11 : Spectres moyennés et normalisés EDXRD d'un K-géopolymère pour  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$ <sup>63</sup>

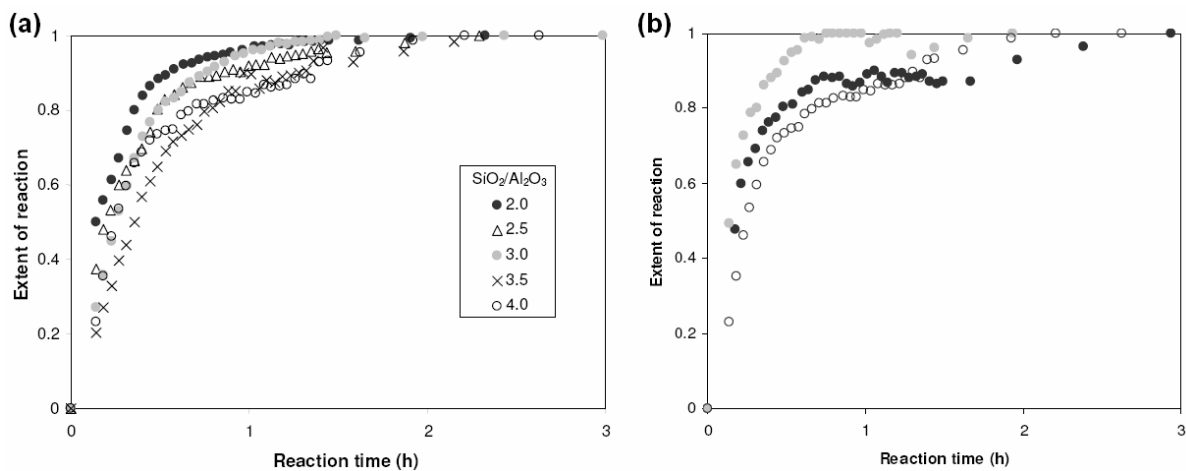


Figure 1.12 : Avancement de la réaction de géopolymérisation en fonction du temps pour (a) des échantillons de K-géopolymères avec différents ratios  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , et pour (b) des échantillons avec un ratio  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4$  avec différents alcalins Na (●), K (○), NaK (●)<sup>60</sup>

De Silva<sup>69</sup> analysa la cinétique de la géopolymérisation par suivi de la résistance à la compression. Il conclut qu'une augmentation du rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  augmente le temps de prise. Pour des rapports  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  allant jusqu'à 3,4 - 3,8 ( $1,7 \leq \text{Si}/\text{Al} \leq 1,9$ ), on observe un gain de résistance à la compression aux temps plus longs. De plus, des modifications mineures du rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  peuvent altérer fortement les propriétés des géopolymères.

Sagoe et Weng{Sagoe-Crentsil, 2007 39 /id;Weng, 2007 38 /id} ont étudié le processus de dissolution du métakaolin et la réaction de condensation durant la géopolymérisation, et plus précisément le mécanisme de spéciation de l'aluminium



par RMN MAS du  $^{27}\text{Al}$ . Pour des rapports  $\text{Si}/\text{Al} \leq 1$ , la présence d'aluminates  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  est détectée aux premiers instant de la réaction. Tandis qu'à des rapports de composition  $\text{Si}/\text{Al} \geq 3$ , la présence de ces mêmes espèces n'est pas détectée. Cette observation suggère, selon Sagoe et Weng que la réaction de condensation entre les aluminates  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  et les silicates en solution est assez rapide, et qu'ils sont consommés dès qu'ils sont formés. Mais comme le temps de condensation augmente avec le rapport  $\text{Si}/\text{Al}$ , Sagoe et Weng suggèrent que le processus de condensation se déroule en deux étapes :

- une condensation rapide entre les espèces aluminate et silicate
- suivie d'une condensation lente impliquant exclusivement des espèces de silicate

## 1.9. Influence de la source d'aluminate

La relative simplicité chimique du métakaolin, et la supposition que le mécanisme géopolymérisation est le même quelle que soit la source d'aluminate, font du métakaolin un modèle permettant de mieux comprendre la géopolymérisation.

Xu et Deventer<sup>82</sup> ont étudié la géopolymérisation de quinze minerais naturels de composition et de minéralogie différentes. La solubilité des minéraux dans la solution alcaline de silicate semble avoir une influence directe sur la résistance à la compression du géopolymère, plus le solide est soluble, plus le géopolymère est résistant. De plus, tous les minéraux se dissolvent par un mécanisme de paires d'ions, la cinétique et l'avancement de la dissolution dépendent des espèces cationiques dans la solution alcaline et de leur concentration.

Fernández et al<sup>27</sup> ont étudié les variations des propriétés mécaniques, des caractéristiques minéralogiques et microstructurales de géopolymères à base de métakaolin et d'un mélange cendres volantes-métakaolin, activés par une solution alcaline de silicate. L'activation conduit à la formation de gels aluminosilicatés semblables, mais non identiques comme principal produit de la réaction, et aussi à différentes zéolithes comme produits secondaires. Les géopolymères à base de métakaolin présentent un avancement plus important que ceux à base de mélange cendres volantes-métakaolin. Néanmoins, les géopolymères à base de mélange ont de meilleurs qualités mécaniques, dues en partie à l'augmentation du ratio

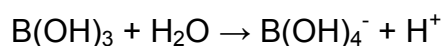
gel/zéolithes dans ces géopolymères. De plus, les gels d'aluminosilicate formés à partir de mélanges cendres volantes-métakaolin présentent davantage d'espèces  $Q^4(3Al)$  et  $Q^4(2Al)$ , et un rapport Si/Al plus important que les gels d'aluminosilicate formés uniquement à partir de métakaolin.

### 1.10. Retardateurs de la géopolymérisation

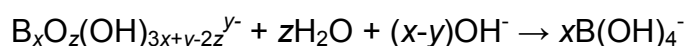
Barlet-Gouedard *et al*<sup>9</sup> ont identifié plusieurs retardateurs de la réaction de géopolymérisation. Il s'agit de composés à base de bore capables de retarder très fortement différents types de suspensions de géopolymères : le pentaborate de sodium décahydraté  $Na_2B_{10}O_{16}, 10H_2O$  et le tétraborate de sodium décahydraté  $Na_2B_4O_7, 10H_2O$  (ou borax).

Les borates sont souvent ajoutés aux verres sodiques pour réduire leur température de fusion et maintenir une durabilité chimique. L'atome de bore comme celui d'aluminium est trivalent ; néanmoins comme le bore n'a pas d'orbitale *d* libre, il est trigonal et coplanaire avec une hybridation  $sp^2$  dans la majorité des cas. Dans cette configuration, le bore a une lacune électronique selon la théorie de l'octet de Lewis, l'atome de bore trigonal est donc très électrophile et beaucoup plus susceptible de subir une attaque nucléophile que le silicium.

Comme pour le silicium, les atomes de bore ne forment pas d'ions simples en solution. On observe une spéciation du bore en solution en fonction du pH. La forme la moins hydrolysée de bore aqueux est l'acide borique,  $B(OH)_3$ . La principale réaction d'hydrolyse impliquant l'acide borique est la formation de l'ion borate, où le bore à une configuration tétraédrique avec hybridation  $sp^3$  :



Les polyborates  $B_xO_z(OH)_{3x+y-2z}^{y-}$  sont formés par réaction entre l'acide borique et les ions borates. Néanmoins, au-delà d'un pH 11 l'espèce  $B(OH)_4^-$  est prédominante :



Barlet-Gouedard *et al*<sup>9</sup> utilisent comme source de silicate un sel de silicate non dissout mélangé sous forme de poudre au métakaolin. Le mélange est ensuite gâché par la solution de borate. Avec ce protocole, ils ont observé que l'ajout de borate allant jusqu'à 3% en masse des solides peut retarder la prise de moins d'une heure à

plus de vingt heures. Avec le même protocole d'autres retardateurs ont été identifiés ; il s'agit de composés phosphatés qui ont aussi un effet sensible sur la prise.

## **1.11. Conclusion**

L'objectif de cette thèse est le développement de géopolymères capables d'être une alternative crédible aux ciments pétroliers, pour la construction de puits de pétrole, destinés par exemple au stockage géologique du CO<sub>2</sub>. Les géopolymères paraissent prometteur du fait de leur résistance aux attaques acides qui surpasse celles des ciments conventionnels. Néanmoins, le peu d'études directement liées aux applications pétrolières modère l'enthousiasme envers les géopolymères, de nombreuses questions restant en suspens. Ainsi, les caractéristiques rhéologiques, et de cinétique de prise en condition de puits où règnent des pressions et des températures élevées, n'ont que très peu été étudiées.

# Chapitre 2. METHODOLOGIE ET METHODES EXPERIMENTALES

---

## 2.1. Introduction

Le but de cette thèse est d'évaluer les possibilités des géopolymères, comme matériau de construction des puits de pétrole. Avant une éventuelle application, les géopolymères doivent répondre à un certain nombre de critères, dont une liste non exhaustive est décrite ci-dessous :

- Tout d'abord, une fluidité importante des géopolymères frais est requise. En effet, le matériau frais doit pouvoir être pompé sur toute la longueur du puits, c'est-à-dire sur plusieurs kilomètres. La viscosité du géopolymère frais doit rester inférieure à 500 mPa.s pendant la mise en place.
- Ensuite, le géopolymère pompé doit respecter une fenêtre de prise (3 à 7 h) dans les conditions extrêmes du puits (température de 60 à 200°C - pression de 100 à 1000 bar). Cette fenêtre de prise est déterminée par le temps nécessaire à la mise en place du matériau frais, le temps de prise ne devant pas être trop rapide. Mais, les coûts de forage étant très importants, et toute opération étant à l'arrêt durant la prise, pour minimiser les coûts le temps de prise ne doit pas être trop long.
- Enfin, le géopolymère pris doit répondre à plusieurs critères mécaniques, comme la résistance à la compression ( $\sigma \geq 10$  MPa), et une faible perméabilité ( $k \leq 10^{-18}$  m<sup>2</sup> ou 10<sup>-3</sup> mD).
- Ces caractéristiques ne doivent pas être altérées au cours du temps. Une bonne résistance chimique en milieu agressif (milieu acide CO<sub>2</sub>, aquifères salins...) est donc également requise.

Tous ces critères fluctuent selon le type le type de puits et sa localisation. Chaque géopolymère doit avoir une formulation sur mesure en fonction de l'environnement

du puits. Comme nous l'avons observé précédemment dans la partie bibliographique, la réaction de géopolymérisation et la structure chimique des géopolymères restent encore mal connues. Ces connaissances générales sur les géopolymères sont à développer.

Le premier aspect contraignant des géopolymères est leur viscosité élevée. Les géopolymères frais sont des suspensions viscoélastiques d'une source d'alumine dans une solution de silicate alcaline. La viscosité des solutions de silicate peut s'avérer être une limite pour l'application visée. De plus, la composition chimique de ces solutions va impacter non seulement les caractéristiques physiques des géopolymères, mais aussi la réaction de géopolymérisation. Un chapitre est donc consacré à l'étude des solutions de silicate *i.e.* à leurs caractérisations aussi bien chimique que physique, le but étant de comprendre quels sont les phénomènes responsables des viscosités élevées des solutions de silicate alcalines.

Le chapitre suivant s'intéresse à la viscosité des géopolymères frais, mais aussi à l'évolution de cette viscosité aux premiers instants de la géopolymérisation, en fonction des différents paramètres de formulation et de la température.

Le dernier axe d'étude de cette thèse porte sur le suivi cinétique de la géopolymérisation par une méthode chimique et une autre mécanique. Le but étant de déterminer les paramètres et phénomènes gouvernant la cinétique de géopolymérisation. Une première étape de ce travail a donc été de développer des techniques de caractérisations de la cinétique.

Ce chapitre décrit la méthodologie de recherche et les méthodes expérimentales utilisées au cours de cette thèse.

## **2.2. Matériaux bruts et protocole de préparation**

L'un des atouts majeurs des géopolymères est leur facilité de synthèse. La synthèse d'un géopolymère se limite au malaxage d'une argile calcinée avec une solution alcaline. Cette facilité de synthèse entraîne une diversité des sources et des protocoles de préparation, rendant toute analyse comparative difficile. Le choix des matériaux utilisés, et la description du protocole de préparation sont donc importants.

Notre étude tente de comprendre divers phénomènes physico-chimiques pouvant être sensibles aux compositions des matériaux utilisés. Le choix pour cette thèse s'est donc porté vers des matériaux purs et bien caractérisés.

### 2.2.1. Source d'alumine : métakaolin

Comme source d'alumine, le métakaolin offre une source d'aluminium à la stœchiométrie proche de  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  et exempte d'alcalins et d'alcalino-terreux (par opposition aux cendres volantes ou au laitiers par exemple). L'utilisation de métakaolin permet ainsi une analyse plus simple du mécanisme de géopolymérisation et de l'impact des éléments alcalins sur celui-ci.

Le métakaolin est obtenu par calcination de la kaolinite. La kaolinite utilisée dans cette thèse est fournie par Merck (réf. 104440). Sa composition chimique, déterminée par spectroscopie de fluorescence X, est détaillée dans le tableau 2.1.

**Tableau 2.1 : Composition chimique de la kaolinite déterminée par spectroscopie de fluorescence X**

Composants	Fraction massique (% m/m)
<b>Al</b>	<b>19,60</b>
<b>Si</b>	<b>20,37</b>
Na	Non significatif
Mg	0,06
P	0,04
S	0,02
K	1,27
Ca	0,05
Ti	0,34
V	> 0,01
Cr	Non significatif
Rb	0,01
Mn	Non significatif
Fe	0,5
Ni	Non significatif
Zn	Non significatif
Sr	Non significatif
Zr	0,01
Ba	0,02
Ce	Non significatif

Le métakaolin obtenu par calcination de la kaolinite a pour formule chimique  $2,004 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ .

Le protocole de cette calcination peut entraîner différentes propriétés pour le métakaolin<sup>49</sup>, comme des différences de coordinations entre atomes d'aluminium et

de silicium, des variations de surfaces spécifiques ou de distribution en taille de particules. Ainsi, le protocole de calcination de la kaolinite est le suivant : 24 h à 850°C, puis le métakaolin obtenu est préservé au sec jusqu'à la préparation du géopolymère frais. La surface BET (Brunauer-Emmett-Teller) du métakaolin, déterminée par adsorption d'azote sur un T185, est de 10,2 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. La distribution des particules de métakaolin en volume et en nombre est présentée dans la figure 2.1.

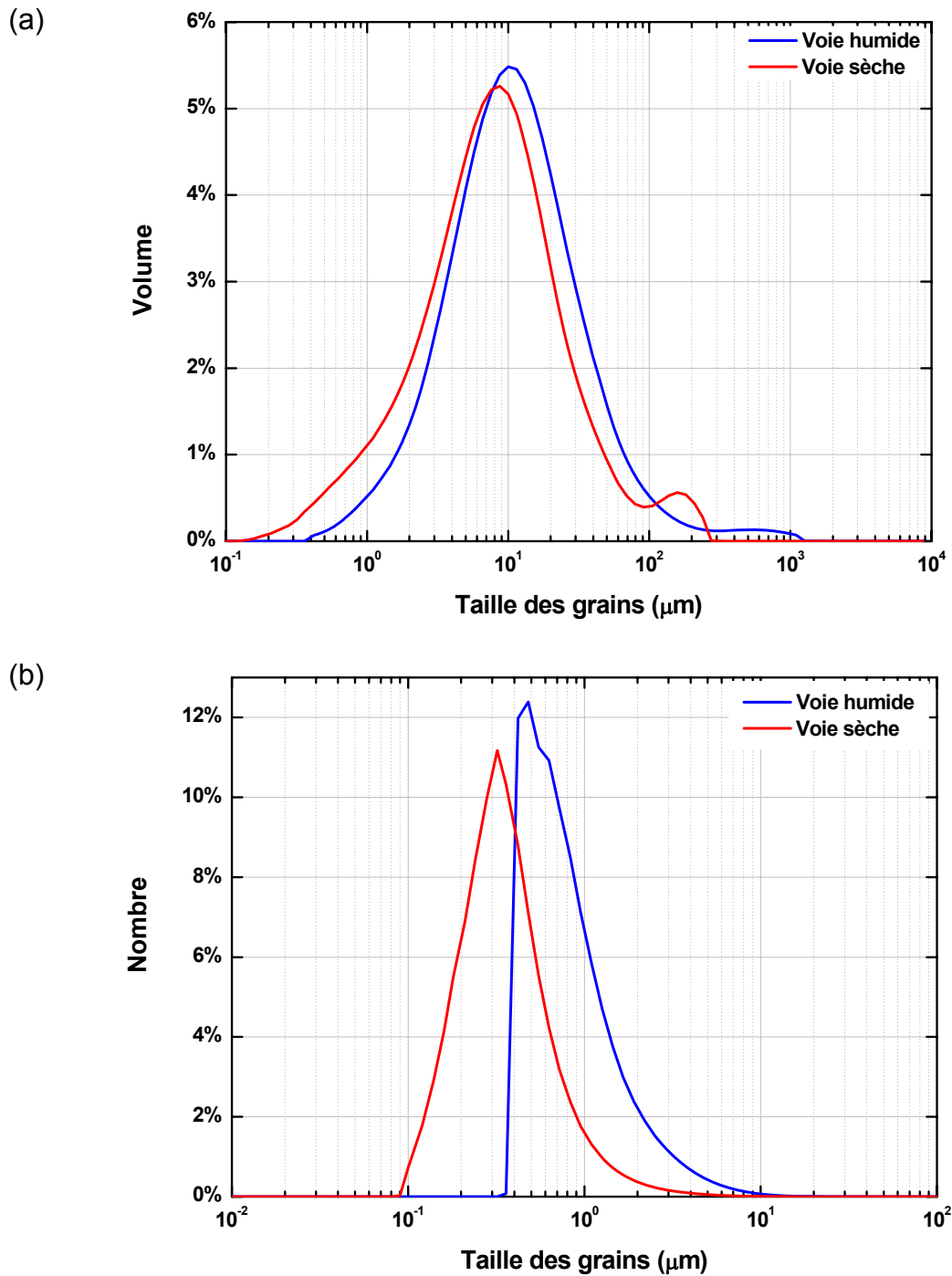


Figure 2.1 : Distribution des particules de métakaolin par granulométrie par voie humide et sèche en volume (a) et en nombre (b)

La distribution des particules de métakaolin a été déterminée par granulométrie à diffraction laser de deux manières différentes :

- voie sèche permettant de caractériser des poudres dont on ne détruit pas l'agrégation initiale



- voie humide permettant de caractériser des poudres dont on détruit l'agrégation initiale si elle existe par ultrasons.

Le diamètre médian ( $d_{0,5}$ ) des particules par granulométrie par voie humide est de 11  $\mu\text{m}$  en volume et de 0,76  $\mu\text{m}$  en nombre, contre 8  $\mu\text{m}$  en volume et de 0,36  $\mu\text{m}$  en nombre par granulométrie par voie sèche.

La figure 2.2 représente les spectres RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  et RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  du métakaolin. Pour notre étude, il est important de connaître la spéciation des atomes d'aluminium du métakaolin. En effet, dans nos formulations, le métakaolin constitue l'unique source d'aluminium des géopolymères étudiés dans cette thèse. Cette spéciation des atomes d'aluminium sera particulièrement étudiée dans un chapitre ultérieur. Comme nous le verrons plus tard, il est difficile de préciser la spéciation des atomes de silicium du métakaolin par RMN du  $^{29}\text{Si}$ .

La figure 2.3 représente les diffractogrammes aux rayons X de la kaolinite Merck, et du métakaolin. Le métakaolin est globalement amorphe, avec quelques résidus cristallins de kaolinite responsable des pics de diffractions observables sur le spectre du métakaolin.

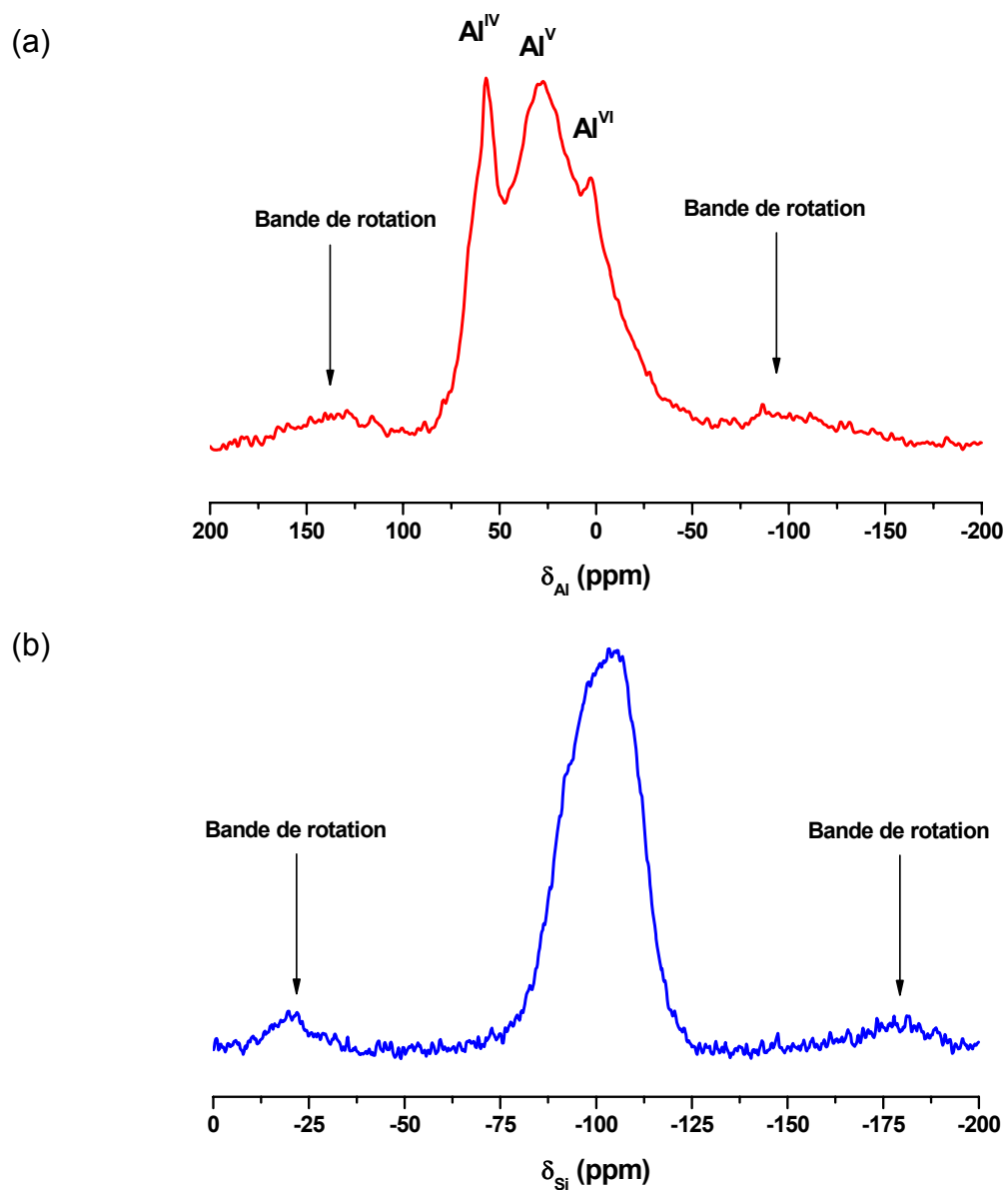


Figure 2.2 : Spectres RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  (a) et RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  (b) du métakaolin

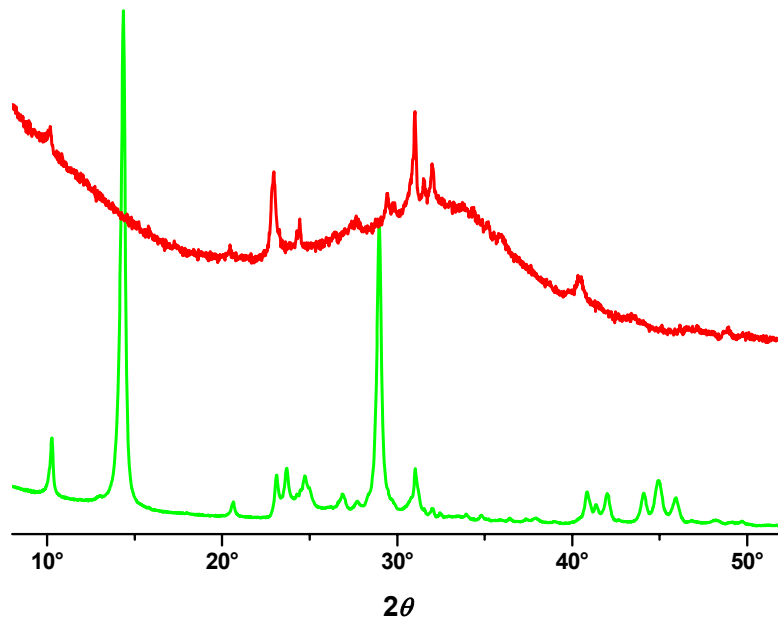


Figure 2.3 : Diffractogrammes aux rayons X de la kaolinite Merck (vert) et du métakaolin après traitement thermique (rouge)

### **2.2.2. Solutions de silicate alcalines**

Les solutions de silicate alcalines sont, elles aussi, synthétisées à partir de matériaux purs provenant du commerce. Ainsi, le gel de silice Davisil<sup>®</sup>, Grade 636 de Sigma Aldrich a été choisi comme source de silice. Le choix s'est porté sur ce gel, pour deux raisons. Tout d'abord sa pureté : il est composé de SiO<sub>2</sub> à plus de 99%. Ensuite, la taille importante des particules 250-500 μm rend la silice non pulvérulente, donc sans risque lors de sa manipulation. Les solutions de silicate alcalines sont issues de la dissolution de ce gel de silice dans une solution alcaline, préparée à partir d'eau distillée et de soude ou de potasse de chez Merck. Pour cela, la silice est dissoute dans une solution d'hydroxyde alcalin. La solution de silicate alcaline est laissée sous agitation pendant 24 h, afin de s'assurer que la silice soit bien dissoute et que l'équilibre chimique entre les espèces silicatées soit atteint. Cette étape se déroule dans un récipient hermétique afin d'éviter l'évaporation de l'eau et la carbonatation de la solution.

### **2.2.3. Formulation des géopolymères**

Nos géopolymères sont synthétisés à partir de métakaolin gâché avec une solution de silicate alcaline. Afin de caractériser nos formulations, nous utilisons des rapports de formulations A/B correspondant au rapport du nombre de moles de l'espèce A sur

le nombre de moles de l'espèce B. Les solutions de silicate alcalines sont définies par deux rapports de formulations  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  et  $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O}$  (où M correspond à l'atome alcalin). Le chapitre 3 de cette thèse s'intéresse particulièrement à ces solutions.

Les géopolymères sont définis par trois rapports de formulation Si/Al, Na/Al et  $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O}$ . Le métakaolin possède une stœchiométrie de  $2\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3$ , et donc un rapport Si/Al de 1 ; il est donc facile de faire varier la composition des géopolymères par l'utilisation de solutions d'activation de concentrations différentes en silice. La gamme de formulation de géopolymères accessibles est limitée par la gamme de solutions de silicate alcaline. En effet, au-delà d'une certaine concentration en silice fluctuant selon le rapport  $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O}$  et la nature de l'alcalin, il y a apparition d'hétérogénéités et/ou gélification de ces solutions<sup>36</sup>.

#### **2.2.4. Protocole de préparation des géopolymères**

Le protocole de préparation des géopolymères débute par la préparation de la solution de silicate alcaline  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  et  $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O}$ . Le métakaolin est ensuite ajouté à la solution de silicate alcaline. La pâte ainsi obtenue est homogénéisée à l'aide d'une spatule, pendant 1 minute. Ensuite, la pâte est malaxée pendant 5 min, à  $2000 \text{ tr}.\text{min}^{-1}$ , à l'aide d'une pale de dimension  $l \times h = 3 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ , dans un récipient cylindrique de diamètre  $\varnothing = 5 \text{ cm}$ .

Le malaxage terminé, la pâte est, selon l'expérience, directement étudiée ou mise dans une étuve thermostatée dans un récipient hermétique. Ce mode de cure permet d'éviter l'évaporation de l'eau de gâchage et la carbonatation du géopolymère.

### **2.3. Techniques expérimentales**

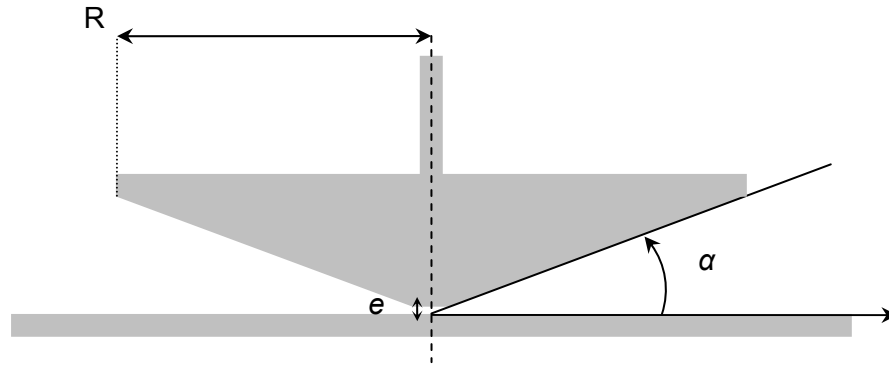
Les différentes études présentées dans cette thèse ont nécessité l'utilisation de plusieurs techniques expérimentales. Certaines de ces techniques sont courantes dans le domaine d'étude des ciments mortiers. D'autres techniques, moins communes et développées à IFP Énergies nouvelles, feront l'objet d'une présentation plus détaillée. Les différentes techniques sont présentées par ordre d'apparition dans cette thèse, mais peuvent toutefois être utilisées dans différents chapitres.

### **2.3.1. Rhéologie**

La rhéologie est l'étude des déformations et de l'écoulement de fluides ou de matériaux sous l'effet d'une contrainte appliquée. L'importance des propriétés rhéologiques des matériaux de cimentation pour la construction des puits en fait un outil incontournable pour notre étude. Dans cette thèse, la rhéologie est utilisée à différentes étapes et sous différentes conditions. Les contraintes n'étant pas les mêmes, le matériel et le protocole utilisés varient.

#### *2.3.1.1. Rhéologie des solutions de silicate alcaline*

Pour les mesures de viscosité des solutions de silicate alcaline, le choix s'est porté sur une géométrie cône plan (Figure 2.4). Une géométrie cône plan est composée d'un plan fixe et d'un cône de symétrie cylindrique tronqué à sa base. La troncature permet d'éviter les frottements du cône sur le plan fixe, le sommet fictif du cône étant en contact avec le plan. Le fluide étudié est situé entre le cône et le plan.  $\alpha$  est l'angle entre le cône et le plan. Pour un angle donné  $\theta$  ( $0 \leq \theta \leq \alpha$ ), la contrainte de cisaillement  $\sigma(\theta, r)$  est constante radialement (*i.e.*  $\sigma(\theta, r) = \sigma(\theta)$ ). De plus, pour  $\alpha$  petit, la variation de la contrainte de cisaillement dans l'entrefer est négligeable<sup>50</sup> (*i.e.*  $\forall 0 \leq \theta \leq \alpha, \sigma(\theta) = \sigma(\alpha)$ ). La contrainte de cisaillement dans le fluide peut être considérée comme constante. De plus, le taux de cisaillement global entre le cône et le plan est constant radialement. On se rapproche ainsi des conditions idéales du plan infini. Le plus grand soin doit être apporté à l'alignement horizontal du cône et du plan afin d'avoir un  $\alpha$  effectivement constant autour de l'axe de rotation, et faire attention aux effets de bords (sur la surface libre en contact avec l'air). En effet, sur cette surface libre, une grande quantité de matière peut engendrer des contraintes supplémentaires dans le fluide, et au contraire un manque de matière fait baisser la viscosité mesurée.

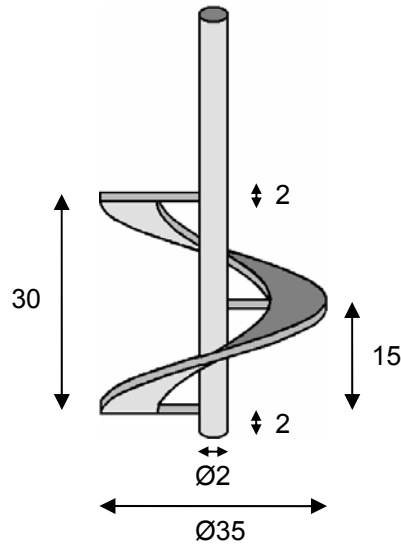


**Figure 2.4 : Géométrie cône plan (coupe de profil)**

Le rhéomètre utilisé est un AR 2000 de TA Instruments avec une géométrie cône plan en acier inox d'angle  $\alpha = 2^\circ$  et d'entrefer  $e = 50 \mu\text{m}$ . La viscosité des solutions est mesurée en écoulement constant pour des vitesses de cisaillement allant de 1 à  $500 \text{ s}^{-1}$  et à trois températures 20, 40 et  $60^\circ\text{C}$ , contrôlées par un plan pelletier. Une cloche est positionnée au-dessus de la géométrie, afin d'éviter l'évaporation des solutions.

#### 2.3.1.2. Rhéologie des géopolymères frais

Pour les mesures rhéologiques des géopolymères frais, se pose le problème éventuel de la sédimentation des particules solides au cours de la mesure. Afin de prévenir ce phénomène, les mesures rhéologiques des suspensions des géopolymères sont effectuées en utilisant une géométrie hélicoïdale, dont les dimensions sont représentées sur la figure ci-dessous :



**Figure 2.5 : Géométrie hélicoïdale (cotes en mm)**

Des études<sup>1</sup> ont montré qu'il était possible d'assimiler une géométrie hélicoïdale dans un cylindre à une géométrie de Couette (*i.e.* cylindres coaxiaux). L'étalonnage permet de déterminer cette géométrie de Couette équivalente de dimensions  $R_i = 35$  mm de diamètre intérieur,  $R_e = 43$  mm de diamètre extérieur, et  $h = 30$  mm d'hauteur. Les mesures sont effectuées sur un rhéomètre Haake RT20, à l'aide de la géométrie hélicoïdale présentée précédemment dans un godet lisse de diamètre de 43 mm. Le système est calibré à l'aide d'huiles d'étalonnage, afin de déterminer la géométrie Couette équivalente.

### **2.3.2. Spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire**

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique spectroscopique d'analyse chimique et structurale non destructive.

#### **2.3.2.1. Principe général de la RMN**

La RMN exploite une propriété quantique des noyaux atomiques : le spin  $\vec{I}$ . Les noyaux de spins non nuls peuvent être assimilés à de petits aimants de moment magnétique de spin  $\vec{\mu} = \gamma \cdot \vec{I}$ , où  $\gamma$  est le rapport gyromagnétique de spin des noyaux étudiés. En présence d'un champ magnétique statique  $\vec{B}_0$ , ces moments magnétiques s'orientent. Il en résulte à l'équilibre une aimantation macroscopique parallèle à  $\vec{B}_0$ . Par ailleurs, un champ magnétique extérieur oscillant à une fréquence spécifique, caractéristique des noyaux considérés (la fréquence de Larmor) peut

interagir avec ces moments magnétiques de spin, écartant ainsi l'aimantation macroscopique de sa position d'équilibre.

Par la suite, cette aimantation macroscopique précesse autour de  $\vec{B}_0$ , à la pulsation de Larmor  $\omega_0 = \gamma \cdot B_0$ . L'amortissement de ce mouvement (*i.e.* le retour à l'équilibre macroscopique) est caractérisé par deux temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$ .  $T_1$  est le temps de relaxation longitudinal (*i.e.* de la composante de l'aimantation parallèle à  $\vec{B}_0$ ), et  $T_2$  le temps de relaxation transversal (*i.e.* de la composante de l'aimantation perpendiculaire à  $\vec{B}_0$ ).

L'expérience RMN en régime impulsionnel la plus simple consiste donc à écarter l'aimantation de sa position d'équilibre en lui appliquant un champ tournant à la pulsation de Larmor  $\vec{B}_1$  perpendiculaire au champ statique : l'application du champ  $\vec{B}_1$  pendant une durée  $\tau$  permet de faire tourner l'aimantation d'un angle  $\delta = \gamma \cdot B_1 \cdot \tau$ . Quand un champ tournant est appliqué pendant une durée conduisant à une rotation d'un angle  $\delta$ , on réalise une impulsion  $\delta$ . Puis on observe au cours du temps le mouvement de précession amorti vers sa position d'équilibre de l'aimantation macroscopique. Le spectre RMN est ensuite obtenu par transformée de Fourier. La fréquence de Larmor ainsi observée est caractéristique de l'environnement chimique des noyaux. En effet, un spin nucléaire est soumis à diverses interactions, notamment avec les spins voisins (interactions dipolaires), ou avec les électrons qui l'entourent (déplacement chimique). Ces interactions modifient sa fréquence de Larmor.

#### 2.3.2.2. Protocoles expérimentaux

Les mesures RMN ont toutes été effectuées sur le spectromètre Bruker ASX500 de l'ESPCI (champ magnétique  $B_0 = 11,7$  T).

#### **Rotation à l'angle magique**

Les interactions qui modifient la fréquence de résonance des noyaux, dépendent de la répartition des molécules dans l'espace, et notamment de leurs orientations par rapport au champ magnétique extérieur, elles sont donc en général anisotropes. Dans un solide polycristallin, dans lequel les molécules peuvent occuper toutes les orientations dans l'espace, les différents spins n'ont donc *a priori* pas tous la même



fréquence de Larmor. Ceci conduit à un élargissement des spectres préjudiciable à leurs interprétations.

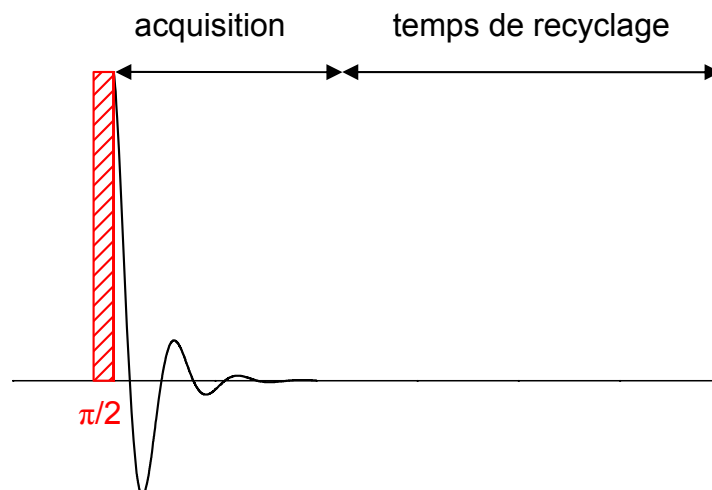
Cet élargissement peut être réduit si un mouvement de rotation rapide autour d'un axe faisant un angle magique de  $54,74^\circ$  par rapport à la direction du champ statique  $\vec{B}_0$  est imposé. Cette technique se nomme RMN MAS (pour Magic Angle Spinning). Son formalisme mathématique est exposé en détails dans les ouvrages de référence<sup>72</sup>.

Dans les liquides (solutions de silicate par exemple), le MAS est inutile car l'anisotropie des interactions est naturellement réduite par la réorientation rapide des molécules. Par contre, elle nous sera très utile pour l'étude par RMN des géopolymères solides. Cette rotation à l'angle magique est réalisée en plaçant les échantillons dans des rotors de zircone, sur coussins d'air et équipés d'ailettes leur permettant de tourner quand on leur applique des flux d'air convenablement orientés. Pour atteindre des fréquences de rotation suffisamment élevées, les échantillons doivent être sous forme de poudres, pour permettre le déplacement des grains les uns par rapport aux autres et permettre l'équilibrage du rotor.

### ***Impulsion unique***

Deux noyaux atomiques ont été étudiés pour les solutions de silicate et les géopolymères, le silicium  $^{29}\text{Si}$  et l'aluminium  $^{27}\text{Al}$ , par des séquences d'impulsion unique.

Toutes les mesures ont été effectuée par 'impulsion unique : comme précédemment expliqué, on applique une impulsion de champ radio-fréquence  $\vec{B}_1$  pour écarter l'aimantation de sa position d'équilibre parallèle à  $\vec{B}_0$ , puis on observe sa précession (Figure 2.6). Comme en pratique ce mouvement de précession est observé dans un plan perpendiculaire au champ  $\vec{B}_0$ , le signal enregistré est maximum pour une impulsion de  $\pi/2$  (pour un spin  $1/2$ ). Avec une seule expérience, le signal obtenu est trop bruité, on réalise donc plusieurs séquences successives. Entre deux impulsions, un temps de recyclage suffisamment long est ménagé pour que l'aimantation ait le temps de revenir à sa position d'équilibre.



**Figure 2.6 : Séquence d'impulsion unique  $\pi/2$**

Le  $^{29}\text{Si}$  étant un noyau de spin 1/2, une impulsion de  $\pi/2$  lui a été appliquée. En revanche, le  $^{27}\text{Al}$  étant un noyau de spin 5/2 dans ces conditions, l'impulsion est plus courte, une impulsion inférieure à  $\pi/6$  lui a été appliquée, pour n'exciter que la transition centrale afin de rester quantitatif.

L'isotope  $^{27}\text{Al}$  de l'aluminium représente quasiment 100 % de la population des noyaux d'aluminium. Par contre, l'isotope  $^{29}\text{Si}$  du silicium ne représente que 4,70 % de la population, contrairement à l'isotope  $^{28}\text{Si}$  (92,2 %) qui est majoritaire mais de spin nul, donc invisible en RMN. Le nombre de répétition nécessaire est donc plus important en RMN du  $^{29}\text{Si}$ , qu'en RMN du  $^{27}\text{Al}$ .

La référence des déplacements chimiques choisie pour le silicium est le TMS (*i.e.* tétraméthylsilane), et pour l'aluminium l'hexahydrate  $\text{Al}^{3+} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

**Tableau 2.2 : Récapitulatif des conditions expérimentales des mesures RMN par impulsion unique**

	Noyau	Rotor	Impulsion	Durée de la séquence (s)	Vitesse de rotation (kHz)	Nombre d'acquisitions
Solutions de silicate	$^{29}\text{Si}$	7 mm	$\pi/2$	10	Statique	$\geq 296$
Géopolymères en poudre	$^{29}\text{Si}$	7 mm	$\pi/2$	10	8	$\geq 1024$
	$^{27}\text{Al}$	4 mm	$\pi/6$	10	14	$\geq 296$

### **2.3.3. Diffusion dynamique de la lumière (DLS)**

La diffusion dynamique de la lumière (DLS) permet la mesure de taille de particules variant de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres. Cette méthode est basée sur le principe de diffusion de la lumière par des particules colloïdales soumises aux mouvements browniens. L'intensité de la lumière diffusée à un angle donné varie avec le temps, et peut être corrélée au coefficient de diffusion des particules dans leur solvant.

L'onde incidente est générée par un laser à une longueur d'onde  $\lambda$ . Dans une approche classique, le champ électrique de cette onde incidente induit une oscillation de la polarisation des électrons des particules du milieu diffusant. Ces particules deviennent une source de lumière secondaire et diffusent. C'est cette lumière diffusée au cours du temps qui est analysée.

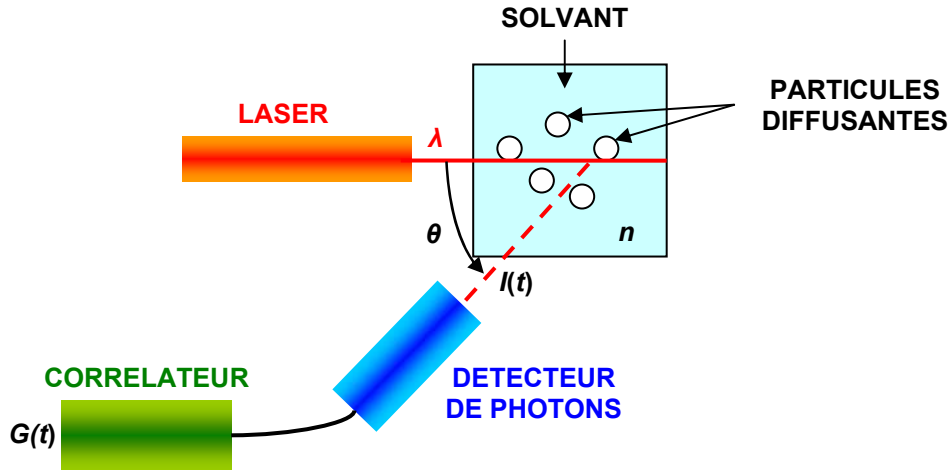


Figure 2.7 : Schéma du montage de la diffusion dynamique de la lumière (DLS).

La figure 2.7 illustre le principe de fonctionnement de l'appareil de DLS. Le détecteur de photons enregistre l'intensité de lumière diffusée au cours du temps. Si l'on fixe un temps origine  $t = 0$ , à un temps court ( $t = \tau$ ), les particules diffusantes occupent de nouvelles positions et l'intensité mesurée par le détecteur vaut  $I(\tau)$ . Plus le temps d'enregistrement  $\tau$  sera court, plus la valeur de  $I(\tau)$  sera proche de  $I(t = 0)$  car les particules n'auront pas eu beaucoup de temps pour se déplacer. Plus le temps s'écoule ( $t = T$ ), moins il y aura de similarité entre l'état de départ et l'état de mesure du milieu diffusant, donc moins  $I(T)$  sera corrélée avec  $I(0)$ . Ce phénomène est d'autant plus marquée que les particules sont petites, les petites particules se déplaçant plus rapidement que les grosses.

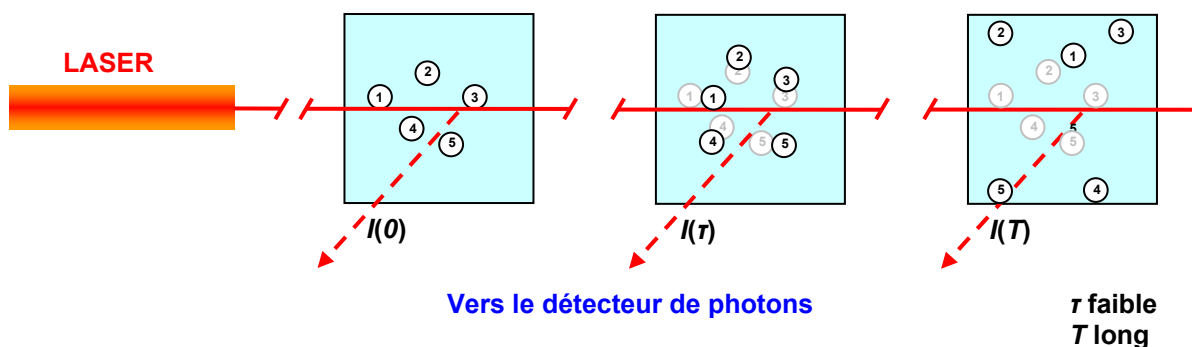


Figure 2.8 : Exemple d'expérience de diffusion dynamique de lumière.

Pour exprimer les corrélations de l'intensité, la fonction d'autocorrélation  $G(t)$  est utilisée. Elle décrit comment une mesure donnée est "reliée" à elle-même en fonction du temps.

**Équation 2.1 :** 
$$G(\tau) = \frac{\langle (I(t) - \bar{I})(I(t + \tau) - \bar{I}) \rangle}{\langle (I(0) - \bar{I})^2 \rangle}$$

avec  $I(t)$  intensité de la lumière diffusée au temps  $t$

$\bar{I}$  valeur moyenne de l'intensité de lumière diffusée

$$\langle x(t) \rangle = \lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{T} \int_0^T x(t + \tau) d\tau$$

la moyenne calculée à chaque instant de la

fonction  $x(t)$

A  $t = 0$ ,  $G(0) = 1$  il y a repliement de la fonction sur elle même. Au cours du temps, l'autocorrélation diminue jusqu'à 0, lorsqu'il n'y a plus de similarité entre l'état de départ et l'état final. Pour des particules monodisperses de coefficient de diffusion  $D$ , la décroissance de la fonction d'autocorrélation  $G(\tau)$  est décrite par une exponentielle décroissante :

**Équation 2.2 :**  $G(\tau) \propto e^{-2Dq^2\tau}$

avec  $\vec{q}$ , vecteur de mesure,  $\|\vec{q}\| = 4\pi n / \lambda \cdot \sin(\theta/2)$

où  $n$ , indice de réfraction du solvant

$\lambda$ , longueur d'onde de mesure

$\theta$ , angle de mesure.

Il est donc possible à partir de la fonction d'autocorrélation  $G(t)$  de mesurer le coefficient de diffusion  $D$  des particules. Dans l'hypothèse du modèle de Stokes-Einstein, c'est-à-dire s'il n'y a pas d'interaction entre les particules, il est possible d'en déduire la taille des particules :

**Équation 2.3 :**  $d_h = k_B T / 3\pi\eta D$

avec  $d_h$ , diamètre hydrodynamique des particules

$k_B$ , la constante de Boltzmann

$T$ , la température

$\eta$ , viscosité du solvant

$D$ , coefficient de diffusion des particules.

Néanmoins, dans le cadre de solutions très concentrées, l'hypothèse du modèle de Stokes-Einstein n'est plus valide. Et la courbe de relaxation ne reflète plus la taille des particules. Ainsi, nous parlerons de "pseudo mobilité" des particules. Les mesures sont effectuées avec un matériel de la marque Malvern Instruments, modèle Zetasizer Nano system.

### 2.3.4. Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)

La technique de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS pour "Small Angle X-ray Scattering") fournit une description de la matière pour des tailles d'objets de 1 nm à 1  $\mu\text{m}$ . Cette gamme de taille en fera un outil adapté aux solutions de silicate alcaline. Cette technique, bien que couramment utilisée, nécessite certaines connaissances sur les phénomènes mis en jeu pour interpréter correctement les spectres de diffusion. Cette partie présente donc les principes de la diffusion des rayons X aux petits angles, les équations nécessaires à son interprétation, et le montage développé à IFP Énergies nouvelles<sup>25</sup>.

#### 2.3.4.1. Principe de la mesure

La figure 2.9 montre le principe de l'expérience de diffusion des rayons X aux petits angles. Lorsqu'un rayonnement atteint la matière, trois phénomènes peuvent se produire : la transmission, l'absorption et la diffusion. Ici, on s'intéresse à la partie du rayonnement incident qui change de direction, et dont l'énergie n'est pas modifiée par interaction avec la matière.

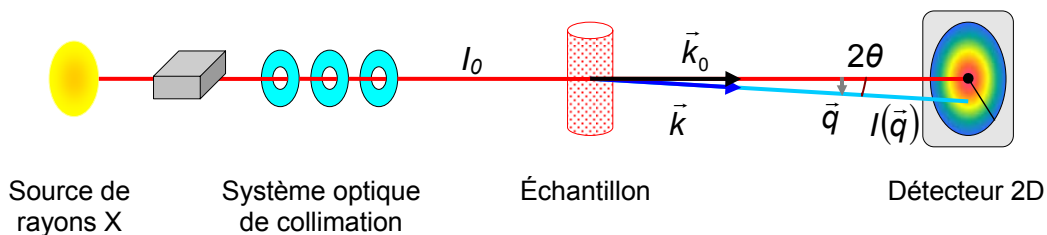


Figure 2.9 : Schéma de principe de l'expérience de diffusion de rayons X aux petits angles

Le faisceau incident d'intensité  $I_0$ , de longueur d'onde  $\lambda$ , et de vecteur d'onde  $\vec{k}_0$  ( $|\vec{k}_0| = 1/\lambda$ ) parvient sur l'échantillon. Un faisceau diffusé, dirigé par l'angle  $2\theta$  est caractérisé par un vecteur d'onde  $\vec{k}$ . On définit le vecteur de diffusion  $\vec{q}$  et son module  $|\vec{q}|$  par :

**Équation 2.4 :**  $\vec{q} = 2\pi(\vec{k} - \vec{k}_0)$

**Équation 2.5 :**  $|\vec{q}| = 4\pi \sin \theta / \lambda$

Dans le cas d'échantillons isotropes, l'intensité diffusée  $I$  n'est fonction que du module  $|\vec{q}|$ , noté  $q$ .  $I(q)$  fournit des informations sur la structure à l'échelle  $1/q$ . L'expression générale de  $I(q)$  pour un système de particules de fraction volumique  $\Phi$  dans un solvant est :

**Équation 2.6 :**  $I(q) = \Phi(1 - \Phi)\Delta\rho^2 F(q)S(q)$

avec  $\Delta\rho^2$ , terme de contraste électronique

$F(q)$ , le facteur de forme caractérisant la forme et la taille des particules,  
 $F(0) = V_p$  volume d'une particule

$S(q)$ , le facteur de structure caractérisant les interactions inter particules

Les rayons X interagissent avec les électrons de l'échantillon étudié. Le terme de contraste électronique  $\Delta\rho^2$  est donc primordial. Ce contraste est calculé à partir des formules chimiques moyennes des constituants du milieu. Plus ce terme est grand, meilleure est la précision des mesures. Le terme de contraste électronique se calcule de la manière suivante :

**Équation 2.7 :**  $\Delta\rho^2 = I_{e^-} (d_{e^-s} - d_{e^-p})^2$

avec  $I_{e^-}$ , intensité de diffusion d'un électron,  $I_{e^-} = 7,9.10^{-26} \text{ cm}^2$

$d_{e^-s}$ , densité électronique du solvant, en  $e^-.\text{\AA}^{-3}$

$d_{e^-p}$ , densité électronique des particules, en  $e^-.\text{\AA}^{-3}$

La densité électronique du composé  $i$ ,  $d_{e^-i}$ , se calcule à partir de sa formule chimique  $A^1_{k1} \dots A^n_{kn}$  :

**Équation 2.8 :**  $d_{e^-i} = \frac{N_a d_i}{M_i} \sum_j Z_j$

avec  $N_a$ , le nombre d'Avogadro,  $N_a = 6,022.10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$M_i$ , masse molaire du composé  $i$ , en  $\text{g.mol}^{-1}$

$d_i$ , densité du composé  $i$

$Z_j$ , nombre d'électrons de l'atome  $A^j$

### 2.3.4.2. Interprétation des spectres

Le domaine de  $q$  accessible à l'expérience dépend des angles  $2\theta_{min}$  et  $2\theta_{max}$  entre lesquels le détecteur peut capter les photons diffusés. Il est aisé de comprendre que les petits (resp. grands) angles  $\theta$ , et donc les petits (resp. grands)  $q$ , seront bien mesurés lorsque la distance entre l'échantillon et le détecteur est grande (resp. petite). En pratique, il est courant de mesurer le même échantillon à deux distances échantillon-détecteur afin d'avoir accès à un large domaine de  $q$ . Les spectres ainsi obtenus se superposent sur le domaine de  $q$  commun aux deux spectres.

L'intensité mesurée  $I_{Brut}$  correspond à l'intensité du système particules – solvant – capillaire (porte-échantillon). La mesure directe de l'intensité diffusée sur le détecteur 2D (Figure 2.9) n'est en toute rigueur pas exploitable sans traitement. Pour connaître l'intensité diffusée des particules seules  $I$ , il faut soustraire la contribution du capillaire et du solvant pondérée sa fraction volumique :

$$\text{Équation 2.9 : } I(\text{particules}) = I_{Brut} - I_{Brut-cap.vide} - (1 - \Phi) \cdot (I_{Brut-solvant} - I_{Brut-cap.vide})$$

avec :  $I_{Brut}$ , mesure directe de l'intensité diffusée par le système particule dans le solvant

$I_{Brut-cap.vide}$ , mesure directe de l'intensité diffusée du capillaire vide

$I_{Brut-solvant}$ , mesure directe de l'intensité diffusée par le solvant

L'observation de l'intensité diffusée  $I$  en fonction de  $q$  se divise en trois domaines :

- à petits  $q$  (*i.e.* aux petits angles, et à grande distance) : domaine de Guinier, l'information porte sur la taille des particules et sur la présence d'interactions.
- à grands  $q$  (*i.e.* aux grands angles, et à courte distance) : domaine de Porod, l'information porte sur la forme des particules via leur interface.
- à moyens  $q$  : l'information porte sur la forme et la polydispersité des particules.

#### **Domaine de Guinier (petits $q$ )**

Dans le domaine de Guinier, l'allure de l'intensité diffusée rend compte des interactions entre les particules caractérisées par  $S(q)$ . On peut observer :



- un plateau, dans ce cas il n'y a pas d'interactions entre les particules ( $S(q) = 1$ )
- $I$  remonte aux petits  $q$ , dans ce cas il y a des interactions attractives entre particules
- $I$  décroît aux petits  $q$ , dans ce cas il y a des interactions répulsives entre particules

Pour des systèmes dilués où les interactions sont faibles  $S(q) = 1$ , on peut accéder au volume des particules :

Équation 2.10 :  $V_p = F(0) = \lim_{q \rightarrow 0} \frac{I(q)}{\Phi(1-\Phi)\Delta\rho^2}$

De plus l'approximation de Guinier permet d'estimer le rayon de giration des particules  $R_g$ . Lorsque  $q \rightarrow 0$  et  $q.R_g \ll 1$ , l'approximation de Guinier est représentée par la relation :

Équation 2.11 :  $I(q) = I(0)\exp(-R_g^2q^2/3)$

Le rayon de giration est fonction de la forme de la particule (par exemple pour une sphère de rayon  $R$ ,  $R_g^2 = 3/5 \times R^2$ ). Ce rayon de giration est obtenu en traçant  $f(q^2) = \ln I$  et en déterminant la pente  $-R_g^2/3$  de cette fonction pour  $q.R_g \ll 1$ .

### **Domaine de Porod (grands $q$ )**

Dans le domaine de Porod, l'allure de l'intensité diffusée rend compte des propriétés de surface des particules. Plusieurs observations sont possibles :

- Si  $I \propto q^{-4}$  grands  $q$ , la variation de densité électronique entre les particules et le solvant est brutale, l'interface est nette (ex : sphères).
- Si la pente est plus importante ( $I \propto q^{-n}$   $n \leq 3$  grands  $q$ ), la variation de densité électronique est continue, l'interface est diffuse (ex : systèmes micellaires).

Ici, ne sont présentés que quelques aspects de l'interprétation des spectres de diffusion, plusieurs ouvrages<sup>25,31</sup> rassemblent la plupart des cas rencontrés.

#### **2.3.4.3. Montage expérimental**

Le montage disponible à IFP Énergies nouvelles (Figure 2.9) est constitué de divers éléments :

- une anode tournante en cuivre Rigaku MM007 constituant la source lumineuse polychromatique de rayons X,
- un système optique composé d'un miroir et d'un collimateur. Le miroir parabolique et multicouche Xenocs FOX 120 permet de sélectionner la raie  $K_{\alpha}$  ( $\lambda_{K_{\alpha}} = 1,5418 \text{ \AA}$ ) du cuivre dans un faisceau peu divergent. Ce dernier est ensuite collimaté par des fentes dont l'ouverture variable permet de choisir la taille du faisceau sur l'échantillon,
- un capillaire en quartz de diamètre intérieur 1,5 mm et dont l'épaisseur des parois est de l'ordre de  $10^{-2}$  mm constituant la cellule de mesure,
- un détecteur 2D de rayons X,
- un système informatique de traitement des données à l'aide du logiciel SAXSGUI.

#### **2.3.5. Réflexion des Ondes UltraSonores (USWR)**

Le but de cette partie est de décrire la réalisation et l'utilisation de la technique ultrasonore pour la mesure des caractéristiques viscoélastiques des géopolymères. Les ondes ultrasonores se propagent à des fréquences supérieures au seuil d'audition de l'oreille humaine (20kHz), entre 100kHz et 50MHz. La mesure ultrasonore est une technique non destructive qui permet de suivre l'état structural d'un matériau au cours du temps. Cette technique n'est pas nouvelle, diverses études sur les propriétés mécaniques des ciments ou mortiers par USWR l'ont éprouvée<sup>2,12,46,48,54,75,80</sup>. Cependant, elle n'a jamais été mise en œuvre pour une étude des géopolymères. Comme il n'existe pas d'appareillage commercial "clé en main", il convient de décrire précisément le matériel utilisé et son fonctionnement. Le montage développé initialement au sein d'IFP Énergies nouvelles par Didier Lootens<sup>48</sup>, a fait l'objet durant cette thèse de développements notamment au niveau de l'acquisition et du traitement du signal, afin de l'adapter à l'étude des géopolymères.

Cette description s'organise en trois parties :

- notions théoriques sur la propagation des ondes sonores dans les fluides
- présentation du montage expérimental
- principe d'analyse des résultats

#### *2.3.5.1. Aspect théorique*

Les longueurs d'ondes émises étant grandes devant la taille des hétérogénéités, les pâtes de géopolymère en cours de durcissement peuvent être considérées comme des matériaux homogènes et isotropes. Une onde sonore peut se propager longitudinalement (les vibrations des particules de matières sont parallèles à la direction de propagation de l'onde acoustique) ou transversalement (les vibrations des particules de matières sont dans le plan orthogonal à la direction de propagation de l'onde acoustique).

#### ***Propagation des ondes sonores dans les fluides***

Dans un fluide au repos, la masse volumique  $\rho_0$  et la pression  $p_0$  sont uniformes et le champ de vitesse est nul. L'onde sonore est décrite comme une perturbation de cet état de repos avec des champs de vitesse, de pression et de masse volumique de la forme :

**Équation 2.12 :**  $v(M,t) = v_1(M,t)$ ,  $p(M,t) = p_0 + p_1(M,t)$  et  $\rho = \rho_0 + \rho_1(M,t)$

où les champs portant l'indice 1 ont en tout point M du fluide une valeur temporelle moyenne nulle et sont supposés petits, ainsi que leurs dérivées spatiales et temporelles. La surpression  $p_1$  est aussi appelée pression acoustique. Les équations linéarisées décrivant la propagation des ondes ultrasonores sont :

Équation 2.13 :  $\rho \frac{\partial \vec{v}_1}{\partial t} = \overrightarrow{\text{grad} p_1}$  (équation du mouvement)

Équation 2.14 :  $\rho \text{div } \vec{v}_1 + \frac{\partial \rho_1}{\partial t} = 0$  (conservation de la masse)

Équation 2.15 :  $\chi_s = \frac{1}{\rho} \left. \frac{\partial \rho}{\partial p} \right|_T$  (coefficient de compressibilité isentropique)

Un système d'équations couplées liant la vitesse et la surpression dans le fluide est obtenu en éliminant le champ de masse volumique dans les équations précédentes :

Équation 2.16 :  $\text{div } \vec{v}_1 = \chi_s \frac{\partial \rho_1}{\partial t}$

Équation 2.17 :  $\frac{\partial \vec{v}_1}{\partial t} = \frac{1}{\rho} \overrightarrow{\text{grad} p_1}$

La propagation des ondes sonores est ainsi décrite par les équations de d'Alembert, pour les champs de vitesse (Équation 2.18) et de surpression (Équation 2.19) qui découlent des précédentes :

Équation 2.18 :  $\overrightarrow{\text{grad} \text{div } \vec{v}_1} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{v}_1}{\partial t^2} = \vec{0}$

Équation 2.19 :  $\Delta p_1 - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 p_1}{\partial t^2} = 0$

où  $c = \sqrt{1/\rho\chi_s}$  est la célérité des ondes sonores.

En coordonnées cartésiennes, les équations de propagation de  $\vec{v}_1$  et de  $p_1$  se découpent en quatre équations indépendantes pour les quatre champs scalaires  $p_1$ ,  $v_{1x}$ ,  $v_{1y}$ ,  $v_{1z}$  qui présentent toutes la même forme. Dans le cas d'une onde plane progressive (OPP)  $a(x,t)$  se déplaçant suivant l'axe positif x, le système est décrit par :

Équation 2.20 :  $\frac{\partial^2 a}{\partial x^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 a}{\partial t^2} = 0$

La solution générale de cette équation pour une onde plane progressive monochromatique (OPPM) est de la forme :

**Équation 2.21 :**  $a(x, t) = a_0 \cos(\omega t - kx - \phi)$

en notation réelle, ou :

**Équation 2.22 :**  $a(x, t) = a_0 e^{-i\phi} e^{i(\omega t - kx)}$

en notation complexe. Cette solution est caractérisée par sa pulsation  $\omega$  et son vecteur d'onde  $\vec{k}$ . Elle possède une période temporelle  $T = 2\pi/\omega$ , et une période spatiale  $\zeta = 2\pi/k$ .

Sa vitesse de propagation  $c$  est égale à la vitesse de propagation de sa phase  $V_\phi$  :

**Équation 2.23 :**  $V_\phi = \omega/k$

Dans le cas des mesures ultrasonores nous pouvons considérer que l'onde est de type OPPM. Si on écrit l'équation du mouvement en notation complexe (Équation 2.13), nous obtenons :

**Équation 2.24 :**  $\rho \vec{v}_1 i\omega = \rho_1 i\vec{k}$

d'où :

**Équation 2.25 :**  $\rho_1 = \rho c v_1$

### ***Propagation des ondes de compression et de cisaillement***

Les méthodes classiques d'exploration ultrasonore utilisent soit les ondes longitudinales soit les ondes de cisaillement. L'onde longitudinale, caractérisée par sa vitesse de propagation longitudinale  $v_l$ , est une onde de compression pour laquelle le mouvement des atomes est dans la même direction que la propagation de l'onde. L'onde de cisaillement, caractérisée par sa vitesse de propagation transversale  $v_t$ , est une onde pour laquelle le mouvement des atomes est perpendiculaire à la propagation de l'onde. Les relations de Lamé indiquées ci-dessous permettent de relier les vitesses de propagation transversale  $v_t$  et longitudinale  $v_l$  aux caractéristiques du matériau : le module d'Young  $E$ , le module de cisaillement  $G$ , le module d'élasticité isostatique  $K$  et le coefficient de Poisson  $\nu$ , ainsi qu'aux coefficients de Lamé  $\mu$  et  $\lambda$  (Pa).

$$\text{Équation 2.26 : } v_l = \sqrt{(2\mu + \lambda)/\rho}$$

$$\text{Équation 2.27 : } v_t = \sqrt{\mu/\rho}$$

$$\text{Équation 2.28 : } E = \frac{\mu(3\lambda + 2\mu)}{\lambda + \mu}$$

$$\text{Équation 2.29 : } G = \mu$$

$$\text{Équation 2.30 : } K = (3\lambda + 2\mu)/3$$

$$\text{Équation 2.31 : } \nu = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)}$$

Il est alors possible d'éliminer les coefficients de Lamé  $\mu$  et  $\lambda$  de ces relations et d'exprimer les différents modules en fonction des vitesses de compression et de cisaillement dans le milieu :

$$\text{Équation 2.32 : } E = 2\rho v_t^2 \frac{2v_l^2 - 3v_t^2}{v_l^2 - v_t^2}$$

$$\text{Équation 2.33 : } G = \rho v_t^2$$

$$\text{Équation 2.34 : } K = \rho \frac{3v_l^2 - 4v_t^2}{3}$$

$$\text{Équation 2.35 : } \nu = \frac{v_l^2 - 2v_t^2}{v_l^2 - v_t^2}$$

Réciproquement, les vitesses de propagation peuvent aussi s'écrire en fonction du module d'Young, du module de cisaillement et du coefficient de Poisson :

$$\text{Équation 2.36 : } v_l = \sqrt{\frac{E(1-\nu)}{\rho(1+\nu)(1-2\nu)}}$$

$$\text{Équation 2.37 : } v_t = \sqrt{G/\rho}$$

### ***Réflexion, transmission des ondes à une interface***

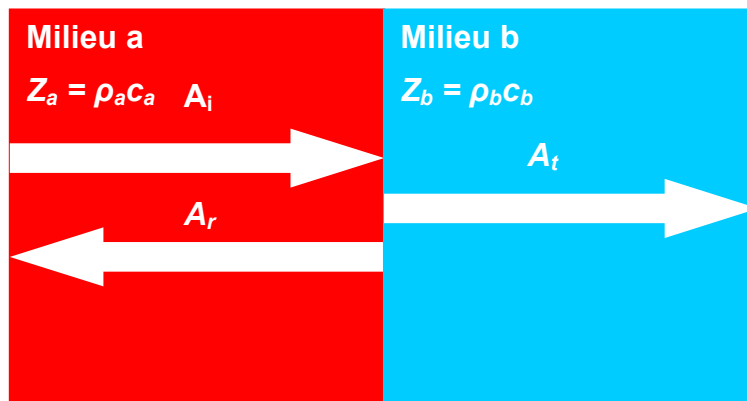
L'impédance acoustique  $Z$  d'un milieu est définie comme le rapport  $p_1/v_1$  ; elle s'exprime en Rayleigh (Ray = kg.m<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>). Elle est d'autant plus grande que le milieu

est moins compressible et plus dense : l'impédance d'un solide est donc supérieure à celle d'un liquide qui est supérieure à celle d'un gaz.

**Équation 2.38 :**  $Z = \rho_1/v_1 = \rho c$

Autrement dit, à même impédance acoustique, la célérité  $c$  des ondes sonores est d'autant plus grande que le fluide est moins compressible et plus dense. Ainsi la propagation des ondes sonores est plus rapide dans les solides que dans les liquides et dans les liquides que dans les gaz :  $c_{air} = 340 \text{ m.s}^{-1}$ ,  $c_{eau} = 1400 \text{ m.s}^{-1}$ ,  $c_{acier} = 4000 \text{ m.s}^{-1}$ .

En milieu infini, lorsqu'une onde d'amplitude  $A_i$  normale à la direction de propagation rencontre une interface séparant deux milieux a et b d'impédance  $Z_a$  et  $Z_b$ , il se forme une onde réfléchiée d'amplitude  $A_r$  et une onde transmise d'amplitude  $A_t$  (figure 2.10).



**Figure 2.10 :** Transmission et réflexion d'une onde plane incidente à une interface.

Les coefficients de réflexion  $r$  et de transmission  $t$  des amplitudes sont déduits de l'écriture de la conservation des contraintes et des déplacements à l'interface et des impédances acoustiques  $Z_i$  des milieux.

**Équation 2.39 :**  $r = \frac{A_r}{A_i} = \frac{Z_b - Z_a}{Z_a + Z_b}$

**Équation 2.40 :**  $t = \frac{A_t}{A_i} = \frac{2Z_a}{Z_a + Z_b}$

Du point de vue énergétique, on définit les coefficients de réflexion et de transmission comme étant des puissances sonores :

Équation 2.41 : 
$$R = \left( \frac{Z_b - Z_a}{Z_a + Z_b} \right)^2$$

Équation 2.42 : 
$$T = \frac{4Z_a Z_b}{(Z_a + Z_b)^2}$$

Le coefficient de réflexion  $R$  sera utilisé dans la mesure des modules des pâtes de géopolymères.

### 2.3.5.2. Montage expérimental

Le montage ultrasonore utilisé a été monté par Didier Lootens<sup>48</sup> au cours de sa thèse. L'expérience consiste à observer les réflexions d'impulsions ultrasonores afin de calculer l'impédance acoustique de différents milieux. Le matériel utilisé dans le montage est le suivant : un oscilloscope, un générateur d'impulsion, un émetteur d'ultrasons, un transducteur piézoélectrique ainsi qu'une cellule de mesure. Le tableau suivant décrit le matériel :

Tableau 2.3 : Matériel utilisé dans le montage ultrasonore

Émetteur ultrasonore	Carte génératrice MSBCA TB1000
Transducteur piézo-électrique	Cisaillement 1MHz Parametrics V153-RM
Acquisition et traitements	Labview et Matlab
Bain thermostaté	Lauda RE 306 ± 0,1°C
Oscilloscope & Carte d'acquisition	Carte oscilloscope NI 5112

### Transducteurs piézoélectriques

*Principe, gamme d'utilisation :*

Les ondes ultrasonores de volume sont engendrées par des transducteurs piézoélectriques, qui transforment une excitation électrique en onde acoustique sur une gamme étendue de fréquences (20kHz à 100MHz). Sous l'effet du champ électrique, le transducteur est le siège de champs de déformation et de contrainte induits. Inversement, la structure piézoélectrique produit un champ électrique induit (effet capteur) sous des champs de déformation et de contrainte extérieurs. Un transducteur piézoélectrique peut être utilisé comme un émetteur/récepteur d'ondes



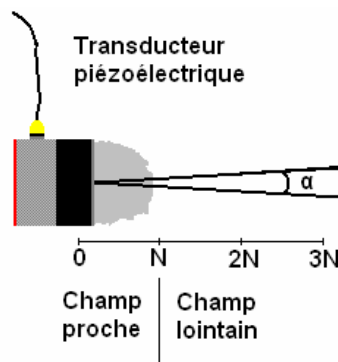
ultrasonores de compression (transducteurs longitudinaux) ou de cisaillement (transversaux).

### *Limite/avantage*

Les transducteurs piézoélectriques sont limités en fréquence (chaque piézoélectrique est centré sur une fréquence), mais aussi en distance d'utilisation. Le champ sonore généré par un transducteur piézoélectrique est divisé en deux zones, dont la frontière se situe sur le point focal du piézoélectrique. Au-delà de ce point le champ de pression diminue continûment jusqu'à 0. En deçà, cette amplitude passe par des maxima et minima qui rendent impossible la détermination des grandeurs physiques (Figure 2.11). Cette distance  $N$  caractéristique est fonction de la fréquence du transducteur  $f$ , de son diamètre  $D$ , de la vitesse du son  $c$  dans le matériau selon :

$$N = D^2 f / 4c.$$

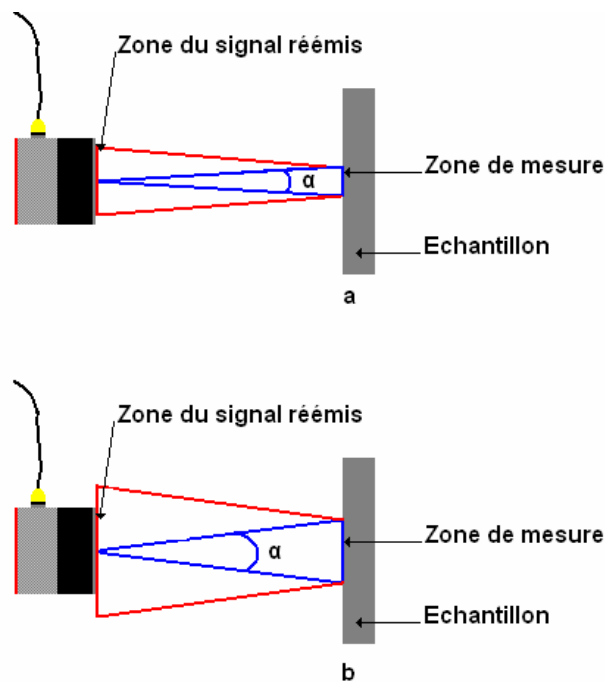
Dans notre cas, cette distance est de l'ordre du centimètre. C'est ce phénomène qui motive le choix de la longueur du guide d'onde de nos cellules de mesures. L'avantage des mesures ultrasonores est la faible déformation mécanique qui permet en principe de mesurer dans le domaine linéaire à la fois l'évolution au cours du temps des modules de compression et celle des modules de cisaillement, avec une fréquence d'échantillonnage de l'ordre du MHz.



**Figure 2.11 : Représentation schématique de la séparation entre champs proche et lointain d'un transducteur piézoélectrique.  $\alpha$  : divergence de l'onde ultrasonore**

Les piézoélectriques utilisés émettent des ondes divergentes (Figure 2.11). Dans la zone du champ lointain, le "faisceau" ultrasonore diverge suivant un angle  $\alpha$  dont l'expression est donnée par :  $\sin(\alpha/2) = 0,514 c/fD$ . Cet angle sera donc d'autant plus faible que la fréquence de l'onde est grande et/ou que le piézoélectrique est large. La connaissance de cet angle est importante pour choisir les dimensions de la cellule de

mesure (largeur de la cellule de mesure). Ainsi, si l'angle de divergence est trop important et si nous considérons dans une première approximation que l'onde ultrasonore a une réflexion de type Fresnel sur la surface de l'échantillon (Figure 2.12 b), alors nous perdons une partie du signal réfléchi sur l'échantillon : la mesure du module de cisaillement ou de compression n'est plus quantitative. Par contre, si l'angle de diffraction est suffisamment faible pour que tout le signal soit réfléchi sur la surface du piézoélectrique, alors nous pouvons considérer que la mesure est quantitative (Figure 2.12 a).



**Figure 2.12 : Représentation schématique de la zone où l'onde est envoyée et réémise sur le piézoélectrique, dans le cas où la zone est incluse dans le plan du transducteur (a), et dans le cas où le signal réémis ne l'est pas (b).**

Dans le cas de nos mesures, nous avons utilisé un transducteur à 1 MHz avec un diamètre de 13 mm. La limite du champ proche se situe à 2,5 cm de la surface du piézoélectrique et l'angle de divergence dans le plexiglas (guide d'onde) est de l'ordre de 6°. Ces valeurs sont compatibles avec les cellules utilisées (guide d'onde de 5,5 cm d'épaisseur avec un échantillon de 2 cm de diamètre).

*Choix :*

Les mesures sont réalisées avec des transducteurs piézoélectriques de cisaillement de contact (Panametrics V153-RM) dont la fréquence centrale est de 1 MHz.

### ***La cellule***

Le matériau à caractériser est posé sur un support de plexiglas d'une épaisseur de 2,5 cm dans une enceinte close pour éviter toute évaporation. Le support de plexiglas est lui même mis en contact avec les transducteurs grâce à un agent couplant qui facilite la transmission de l'énergie acoustique du transducteur au guide d'onde. Cet agent couplant est nécessaire, car la différence d'impédance acoustique entre l'air et le solide est trop importante. Par conséquent, en l'absence de cet agent couplant presque toute l'énergie serait réfléchiée et une très faible quantité transmise dans le matériau testé. De plus, un milieu fortement visqueux doit être utilisé comme agent couplant pour permettre la transmission des ondes de cisaillement. Nous utilisons donc le couplant SWC de Sofranel.

La première cause des fluctuations de vitesse des ondes est la température, ce qui nécessite de thermostatier les échantillons. Il n'est donc pas possible d'utiliser une cellule non thermostatée pour mesurer correctement des signaux ultrasonores.

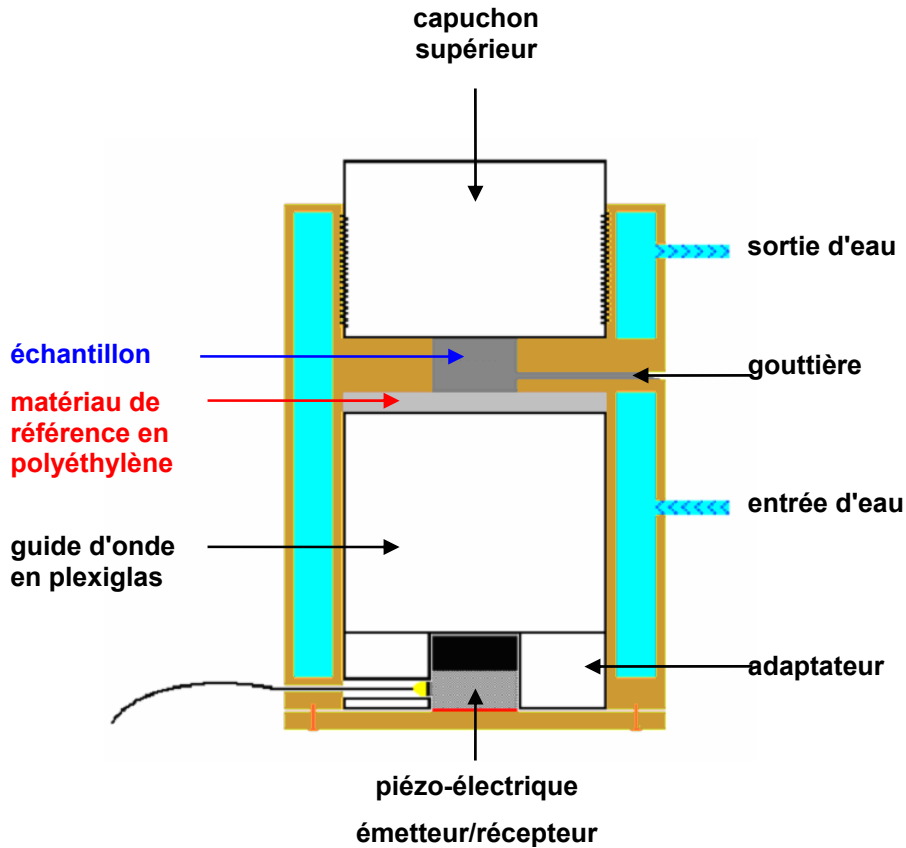


Figure 2.13 : Schéma de la cellule thermostagée de mesure acoustique.

### ***Mode de mesure échographique***

Le mode de mesure utilisé dans notre montage est le mode échographique (en réflexion), où un seul transducteur piézoélectrique est utilisé. En mode échographie, le transducteur a un rôle d'émetteur et de récepteur d'ondes. L'impulsion émise est longue et bruitée. Il est donc nécessaire d'accroître artificiellement le chemin parcouru par l'onde afin de séparer temporellement le signal émis et le signal reçu. Il est préférable de ne pas déposer l'échantillon directement sur le piézoélectrique. Nous travaillons en réflexion dans la cellule thermostagée, afin de suivre l'évolution de l'impédance acoustique du géopolymère au cours de sa prise, dans les conditions les plus stables possible. Ceci permet de connaître certaines caractéristiques sur la prise des géopolymères comme le début de la prise et le temps de prise.

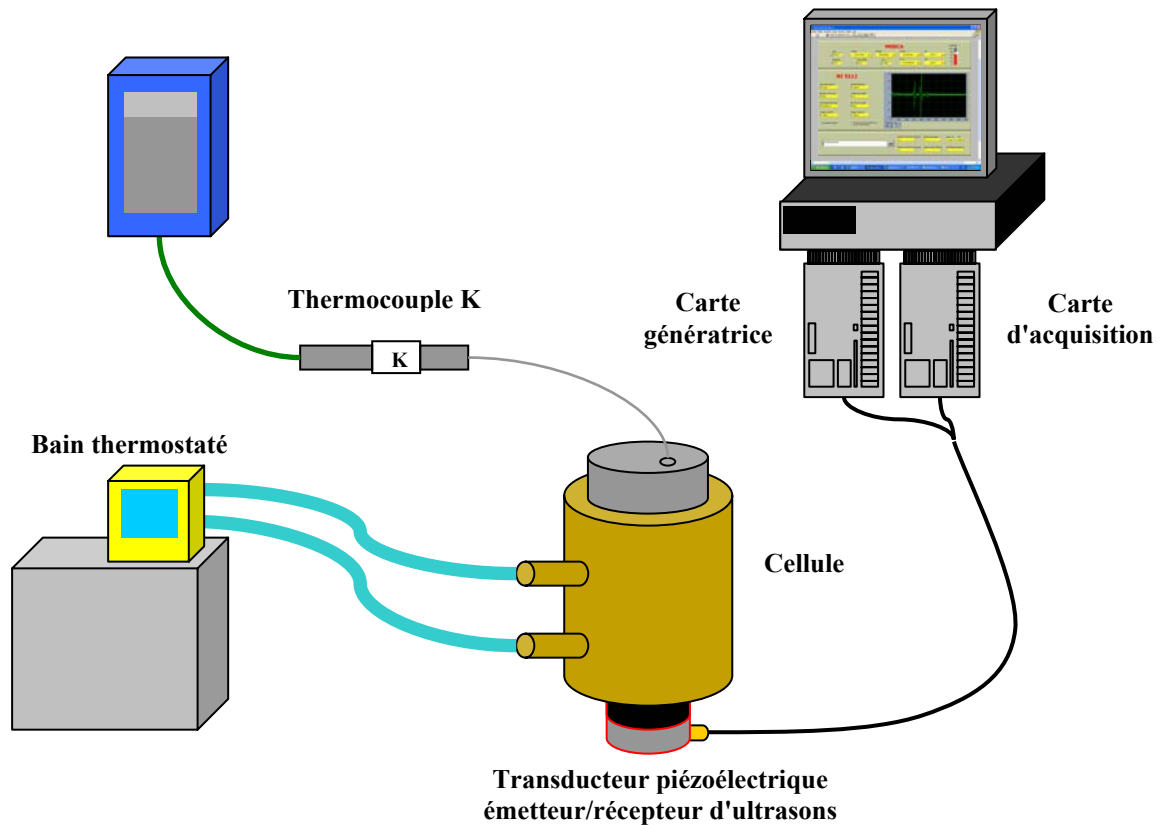


Figure 2.14 : Représentation schématique du montage ultrasonore.

### 2.3.5.3. Traitement des données

Nous nous intéressons dans cette partie aux outils développés pour l'analyse et le traitement des données. Le calcul des impédances acoustiques via la mesure des coefficients de réflexion (amplitude ou énergie) permet de déterminer les propriétés d'un matériau.

#### **Mesures des coefficients de réflexion**

La relation entre les impédances acoustiques et le coefficient de réflexion d'une part :

$$\text{Équation 2.43 : } Z_b = Z_a \frac{1+r}{1-r}$$

et le rapport entre la vitesse de l'onde et l'impédance acoustique d'autre part ( $Z = \rho c$ ) permettent d'avoir accès aux propriétés physiques des matériaux mesurés. En connaissant l'impédance du milieu en contact avec le ciment et le coefficient de réflexion, nous pouvons déterminer la valeur du module d'Young et de cisaillement du ciment :

$$\text{Équation 2.44 : } E = \frac{Z_{l,a}^2}{\rho_b} \left( \frac{1+r}{1-r} \right)^2 \frac{(1+\nu) \cdot (1-2\nu)}{(1-\nu)}$$

$$\text{Équation 2.45 : } G = \frac{Z_{t,a}^2}{\rho_b} \left( \frac{1+r}{1-r} \right)^2$$

Les indices  $a$  et  $b$  se rapportent aux milieux  $a$  et  $b$  de la figure 2.10, et les indices  $l$  et  $t$  aux ondes longitudinale et transversale respectivement.

Le problème majeur lors de mesures en mode échographique est la fluctuation d'énergie transmise dans le guide d'onde due à la variation de la qualité de l'interface plexiglas/piézoélectrique et aux fluctuations de gain du générateur d'ultrasons. Ces fluctuations d'énergie transmise pourraient être interprétées comme des variations de l'impédance acoustique de l'échantillon. Pour remédier à ce problème, un polymère du polyéthylène est introduit entre le plexiglas et le ciment, donnant une interface plexiglas/polyéthylène et une interface polyéthylène /ciment. La première interface plexiglas/polyéthylène restant invariable, elle sert d'interface de référence et on l'utilise pour normaliser afin d'échapper aux fluctuations d'énergie transmise.

**Tableau 2.4 : Caractéristiques acoustiques des éléments du guide d'onde permettant de calculer leurs impédances acoustiques**

Matériau	Masse volumique $\rho$ (kg.m <sup>-3</sup> )	Vitesse de compression à 25°C $v_l$ (m.s <sup>-1</sup> )	Vitesse de cisaillement à 25°C $v_t$ (m.s <sup>-1</sup> )	$\partial v_l / \partial T$ (m.s <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$\partial v_t / \partial T$ (m.s <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
Plexiglas	1191	2690	1340	-2,5	-2
Polyéthylène	957	2430	950	-9,6	-6,8

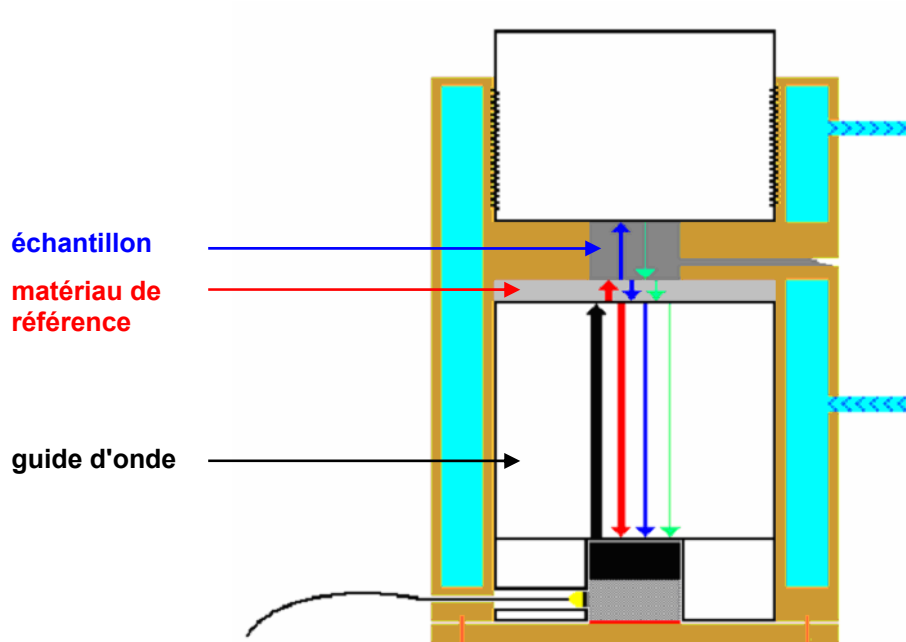


Figure 2.15 : Réflexion des ondes ultrasonores en présence d'un échantillon

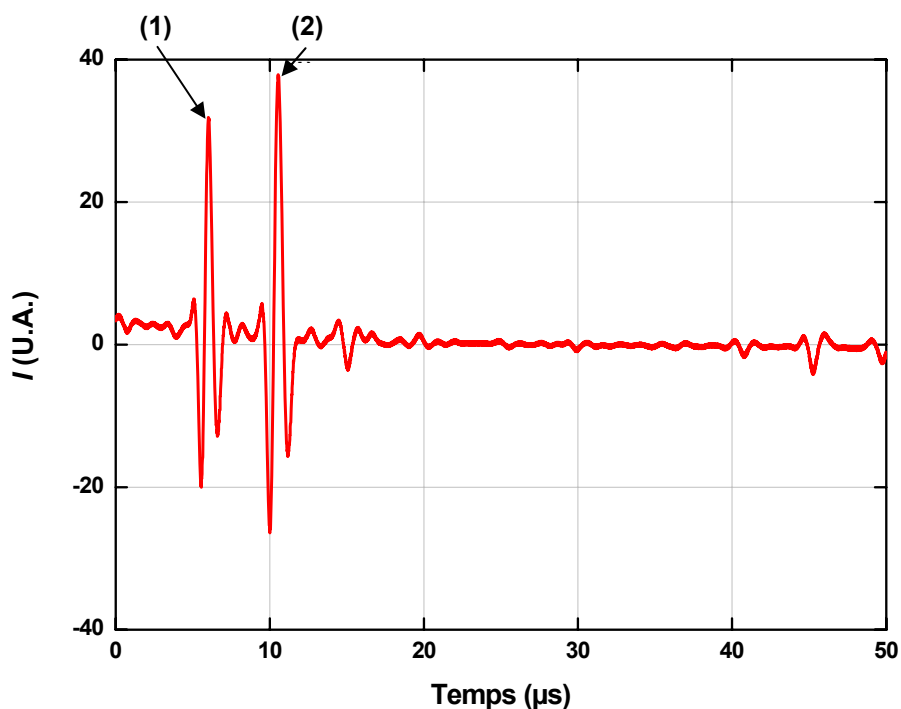
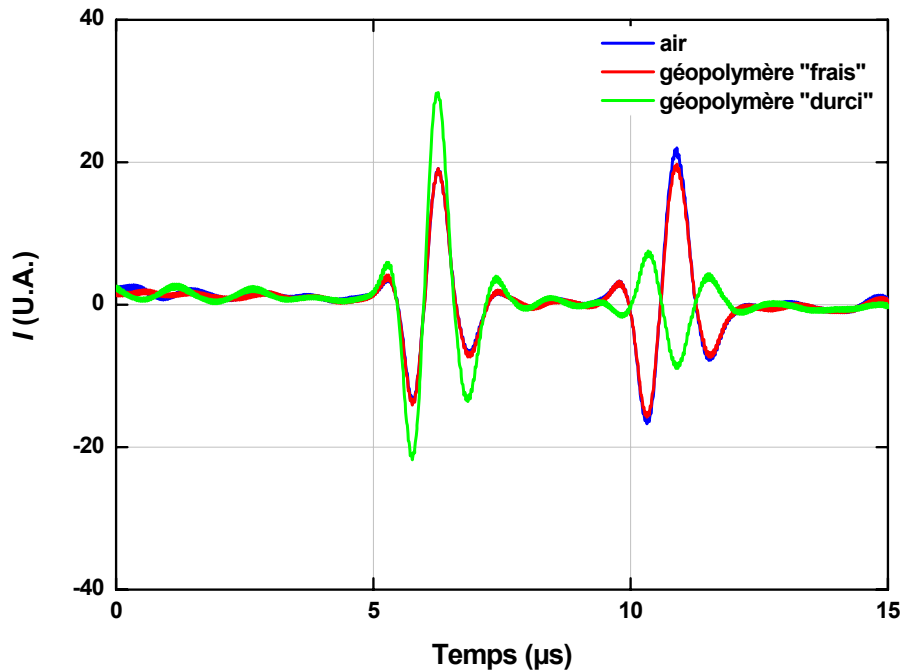


Figure 2.16 : Signal enregistré avec l'air. La première réflexion (1) provient de l'interface plexiglas/polyéthylène et la suivante (2) de l'interface polyéthylène/air.

Lorsque la pâte est introduite dans la cellule, elle modifie le milieu au-dessus de la couche de polymère. Comparé à l'air, son impédance acoustique  $Z_e$  est plus proche de celle du polymère, les réflexions sur l'interface supérieure du polymère sont moins importantes que dans le cas de l'air, ce qui entraîne une diminution de l'intensité du

second pulse. L'évolution des amplitudes du signal de la seconde réflexion pour différents milieux est tracée sur la figure 2.17. Cette figure illustre bien, sur les premiers pulses, les variations d'intensité du signal transmis au cours de la mesure, et la nécessité de normaliser pour échapper à ces fluctuations. Lorsque le géopolymère durcit, son impédance acoustique peut devenir plus importante que celle du polymère, ce qui entraîne un retournement du second pulse.



**Figure 2.17 :** Évolution de la hauteur de l'onde de la première réflexion selon le milieu mis en contact avec le polyéthylène.

Il reste à calculer le coefficient de réflexion  $r$  entre le polymère et le matériau étudié. En mesurant les variations de l'aire du carré des impulsions (figure 2.18), il est possible de calculer le carré du coefficient de réflexion  $R = r^2$  à partir du rapport entre l'aire du carré de référence  $A_0$  mesuré lorsque la cellule est vide et l'aire de ce même pic en présence de la pâte  $A$ . La détermination du coefficient de réflexion se base sur l'hypothèse que l'impédance acoustique de l'air est nulle (donc  $R = r^2 = 1$ ) dans une cellule à vide. Afin de diminuer le bruit causé par les fluctuations rapides de tension, le signal est moyenné sur plusieurs acquisitions, ce qui diminue la résolution temporelle. Un bon compromis est la moyenne de 4000 pulses, permettant de diminuer fortement le bruit tout en gardant une bonne résolution temporelle à l'échelle de la prise du géopolymère. Néanmoins, à l'échelle de la durée de la mesure (quelques jours), l'intensité du signal acoustique transmis dans le guide peut varier fortement. Cela se visualise sur l'intensité du premier pulse (figure 2.17), l'aire



du carré de la première réflexion de l'interface plexiglas/polyéthylène (Figure 2.13)  $A_{ref}$  est donc mesuré afin de normaliser l'aire du carré de la seconde réflexion sur l'interface polyéthylène/pâte A (Figure 2.18).

On a donc :

$$\text{Équation 2.46 : } r^2 = R = \frac{A/A_{ref}}{A_0/A_{ref0}} = \frac{\int I^2(t)dt / \int I^2(t)dt}{\int I^2(t)dt / \int I^2(t)dt}$$

$\begin{matrix} 2^{nd} \text{ pulse} & / & 1^{er} \text{ pulse} \\ 2^{nd} \text{ pulse(air)} & / & 1^{er} \text{ pulse(air)} \end{matrix}$

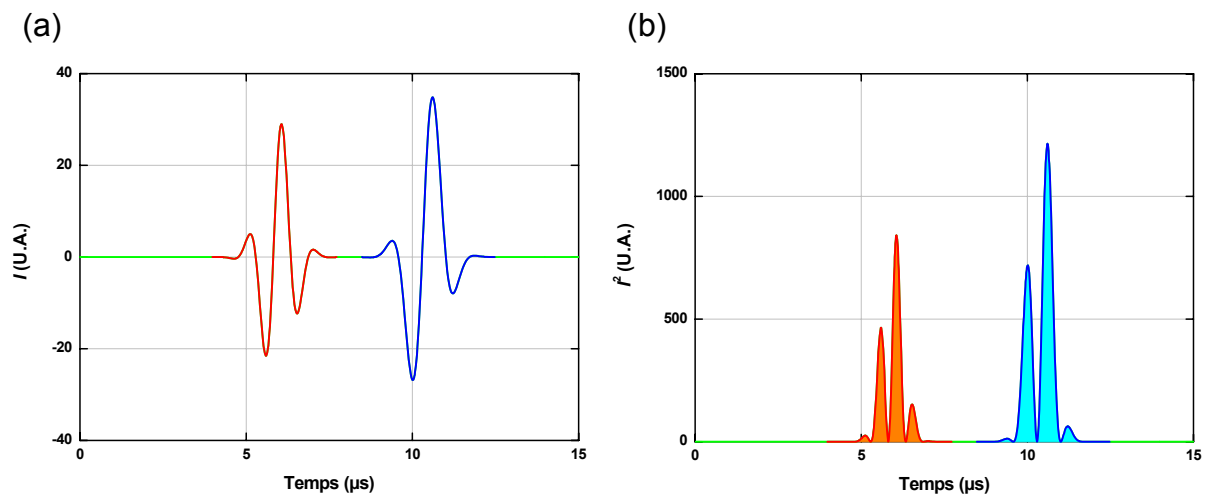


Figure 2.18 : Passage de l'intensité (a) à l'énergie (b) des impulsions sonores  $Aire(pulse^2) \propto \text{énergie}$

### Détermination du module de cisaillement

Lors de la mise en place d'un échantillon, nous pouvons observer un déphasage des impulsions ultrasonores par rapport à l'état de référence à vide. Ce déphasage donne accès aux parties réelle et imaginaire du module de cisaillement. Nous pouvons faire l'analogie avec les relations utilisées en rhéologie classique :

$$\text{Équation 2.47 : } G^* = Ge^{i\phi} = G' + iG'' = \frac{Z_{t,b}^2}{\rho_b} = \frac{Z_{t,a}^2}{\rho_b} \left( \frac{1+r^*}{1-r^*} \right)^2$$

avec :

$$\text{Équation 2.48 : } r^* = re^{i\theta}$$

Ainsi, en plus de la détermination de  $|G^*|$ , il est possible de déterminer les modules de gain  $G'$  et de perte  $G''$ , par la mesure de la phase  $\theta$  du coefficient de réflexion. Cette perspective intéressante est néanmoins limitée par l'erreur sur la détermination

de la phase entraînant des fluctuations de plusieurs décades sur  $G'$  et  $G''$ , sans pour autant affecter la valeur de  $|G^*|$ . Avec la collaboration de Laurent Duval, plusieurs tentatives ont été menées afin d'améliorer le traitement du signal. Néanmoins, celles-ci se sont révélées infructueuses. Nous limiterons donc notre étude au suivi de  $|G^*|$ .

#### *2.3.5.4. Gamme d'étude*

La méthode USWR offre la possibilité de suivre le module de cisaillement à haute fréquence (1 MHz) sur plusieurs décades de module et sur une longue durée. La prise du matériau dans la cellule n'altère pas la continuité de la mesure. Par contre, en cas de retrait du matériau, s'il y a une perte d'adhérence à l'interface de mesure, ceci entraîne la fin du suivi mécanique.

La méthode USWR se distingue de la rhéologie classique par la zone de fréquence d'étude. En effet, par mesure ultrasonore la zone d'étude varie de  $10^4$  à  $10^8$  Hz, selon les transducteurs piézoélectriques utilisés ; alors qu'en rhéologie la gamme de fréquence accessible varie de  $10^{-1}$  à  $10^2$  Hz. La comparaison de grandeurs mécaniques obtenues en rhéologie et par l'USWR est compliquée par l'absence d'huile de calibration sur de larges gammes de fréquences.

## **2.4. Conclusion**

Les caractéristiques techniques requises pour que les géopolymères puissent prétendre devenir une alternative aux ciments pétroliers nécessitent la compréhension de plusieurs phénomènes. La première contrainte à dépasser pour une utilisation des géopolymères comme matériau de cimentation de puits est sa mise en place et sa prise en fond de puits. Cette thèse est donc focalisée sur la compréhension des caractéristiques rhéologiques des pâtes de géopolymères, et sur la cinétique de géopolymérisation.

Ces phénomènes complexes, pour espérer être éludés, nécessitent l'étude d'un système modèle, formulé à partir de matériaux purs, à l'aide d'un protocole respecté rigoureusement. L'ensemble des matériaux utilisés, des protocoles de préparation et des méthodes expérimentales complexes appliquées à notre étude a été présenté dans ce chapitre. Les différentes techniques présentées pouvant être utilisées dans les différents chapitres de cette thèse, il semblait important de réunir dans un

chapitre la démarche ayant conduit au choix des matériaux avec leurs caractérisations, ainsi que la description des techniques expérimentales utilisées.

# Chapitre 3. ÉTUDE DES SOLUTIONS DE SILICATE ALCALINE

---

## 3.1. Introduction

Les solutions de silicate de sodium sont avec le métakaolin les ingrédients principaux des géopolymères étudiés dans cette thèse. Une étude complète de ces solutions est apparue nécessaire. En effet, l'application des géopolymères comme alternative au ciment pour la construction de puits (de pétrole, stockage) oblige ces géopolymères à répondre à de nombreux critères physiques et chimiques, avant, durant et après la prise. Ces critères limitent la gamme de composition des géopolymères. En effet, pour être placé dans le puits, le géopolymère frais doit répondre à plusieurs critères rhéologiques stricts. Or les viscosités observées des formulations de géopolymères décrites dans la littérature s'apparentent plus à celles de pâtes concentrées, qu'à celles de coulis de ciments classiquement utilisés pour la cimentation des puits. Deux phénomènes concomitants contribuent à rendre les formulations de géopolymères très visqueuses : la faible fraction volumique d'eau qui induit une forte fraction volumique de solide (proche de l'empilement maximal) ; mais aussi la viscosité des solutions de silicate liée à la concentration et à la taille des oligomères de silicate. Les caractéristiques chimiques, physiques et les aspects rhéologiques des solutions de silicate sont étudiés dans ce chapitre afin de cerner la gamme de géopolymère accessible pour notre application.

## 3.2. Étude paramétrique des solutions de silicates de sodium

Les solutions de silicate de sodium sont constituées d'espèces silicate plus ou moins polymérisées. Deux rapports permettent de caractériser la composition des solutions de silicate de sodium, les rapports molaires  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ . La quantité d'eau va influencer principalement sur la dilution des espèces silicatées, et le rapport

molaire  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  sur la spéciation du silicium dans les oligomères de silicate. Cette étude a été limitée à certaines bornes de compositions des géopolymères :  $1 \leq \text{Si}/\text{Al} \leq 4$ ,  $1 \leq \text{Na}/\text{Al} \leq 2$ ,  $15 \leq \text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} \leq 30$ . Ces bornes de composition permettent de répondre à plusieurs critères :

- $1 \leq \text{Si}/\text{Al} \leq 4$  ; le géopolymère est composé de métakaolin où le rapport  $\text{Si}/\text{Al}$  est déjà égal à 1 ; le géopolymère formé ne doit pas être trop mou ( $\text{Si}/\text{Al} \leq 4$ ).
- $1 \leq \text{Na}/\text{Al} \leq 2$  ; car le sodium doit être au moins en proportion stœchiométrique avec l'aluminium si l'on veut que le métakaolin soit consommé, mais si le rapport  $\text{Na}/\text{Al}$  est trop élevé la prise est retardée voire inexistante.
- $15 \leq \text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} \leq 30$ , car le géopolymère frais doit être suffisamment malléable ( $\geq 15$ ), mais une quantité d'eau trop importante va générer une porosité importante et conduire à une sédimentation significative durant la prise.

Ces bornes de composition des géopolymères conduisent à l'étude d'une zone de composition de solution de silicate de sodium. Cette zone d'étude est délimitée par les bornes suivantes :  $0 \leq \text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} \leq 8$  et  $15 \leq \text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} \leq 30$ . Un ensemble de solutions couvrant toute cette gamme a été réalisé, les compositions de ces solutions étant représentées dans le diagramme ternaire  $\text{H}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}$  ci-après (Figure 3.1).

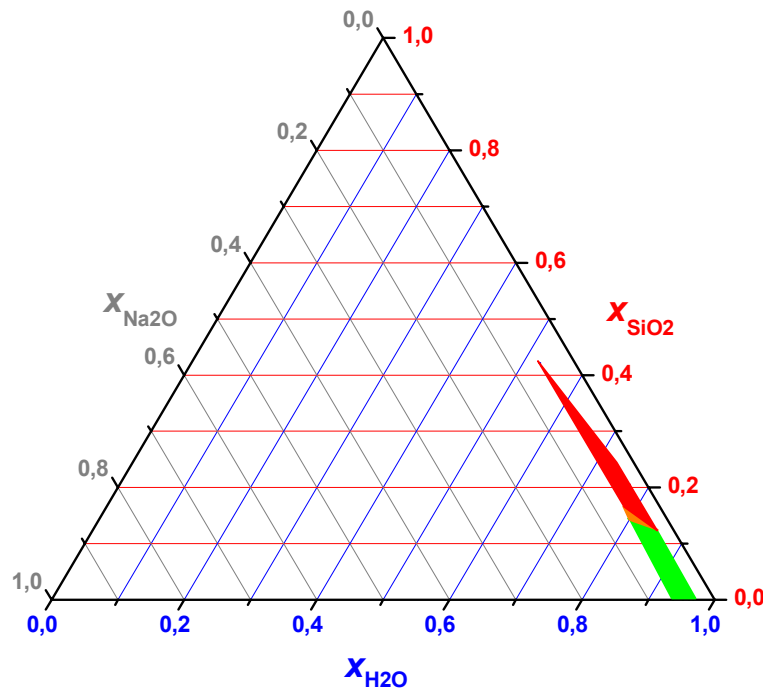


Figure 3.1 : Diagramme ternaire  $\text{H}_2\text{O-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  représentant les compositions des solutions de silicates étudiées, en rouge solutions hétérogènes et figées, en orange solutions "jugées" trop visqueuses, en vert solutions suffisamment fluides.

Les solutions de silicates de sodium sont préparées avec de l'eau distillée, de l'hydroxyde de sodium et comme source de silice un gel (Davisil<sup>®</sup> de Sigma-Aldrich). L'hydroxyde de sodium est d'abord dissout dans l'eau distillée, puis la silice est ajoutée et la solution agitée quelques heures. La solution est étudiée quelques jours après sa préparation.

Dès leur préparation, certaines solutions ( $4 < \text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ) restent hétérogènes et ne s'écoulent plus ; leurs compositions sont représentées en rouge (Figure 3.1). L'étude ne s'étendra pas à ces compositions, ces formulations n'étant pas pertinentes pour les applications envisagées.

### 3.3. Caractérisations physiques

#### 3.3.1. Densité des solutions de silicate de sodium

Afin d'avoir une vision complète de la rhéologie des solutions de silicate, l'étude commence par la mesure de la densité des solutions de silicate. Des mesures de certaines propriétés physiques de solutions de silicate de sodium ont été réalisées sur une large gamme de ratios  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ <sup>5</sup>. La densité des solutions a été reporté et une équation empirique donnée :

**Équation 3.1 :**  $d = 1 + aA + bA^2 + cA^3$

avec  $d$  densité à 25°C

$A$  concentration massique en  $\text{Na}_2\text{O}$

$a$ ,  $b$  et  $c$  constantes fonctions du ratio molaire  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$

Notre étude portant sur une gamme bien plus large, la densité de l'ensemble des solutions fluides a été mesurée par pycnométrie à 25°C (Figure 3.2). On constate que plus la solution de silicate de sodium est concentrée en sodium et en silice, plus la densité de la solution est importante. La variation de la densité des solutions a été modélisée en supposant qu'elle est linéaire par rapport à la concentration en sodium, et du second ordre par rapport à la concentration en silice.

**Équation 3.2 :**  $d = 1 + K_1[\text{Na}] + K_2[\text{Si}] + K_3[\text{Si}]^2$

Il est possible de représenter la densité en fonction des rapports molaires  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  :

**Équation 3.3 :**  $d = 1 + k_1 \frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{H}_2\text{O}} + k_2 \frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}} \cdot \frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{H}_2\text{O}} + k_3 \left( \frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}} \cdot \frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{H}_2\text{O}} \right)^2$

L'ajustement de notre modèle sur nos valeurs expérimentales nous a conduit, pour nos paramètres de modélisation, aux valeurs suivantes :  $k_1 = 4,117$  ;  $k_2 = 1,987$  ;  $k_3 = -3,805$  avec comme coefficient de corrélation  $c = 0,99$ . Nous disposons donc d'une formule empirique permettant de calculer les densités à 25°C des solutions de silicate, pour toutes les formulations dans notre zone d'étude.

Les termes linéaires  $k_1$  et  $k_2$  rendent compte de l'augmentation de la densité de la solution de silicate de sodium par l'ajout de matériaux plus dense que l'eau. Le terme de puissance  $k_3$  est un terme correctif, permettant d'atténuer la surestimation induite par la contraction volumique aux faibles rapports  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ . Cette contraction volumique due aux oligomères de silicate est illustrée au paragraphe suivant par l'influence des rapports  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  sur le volume d'excès molaire.

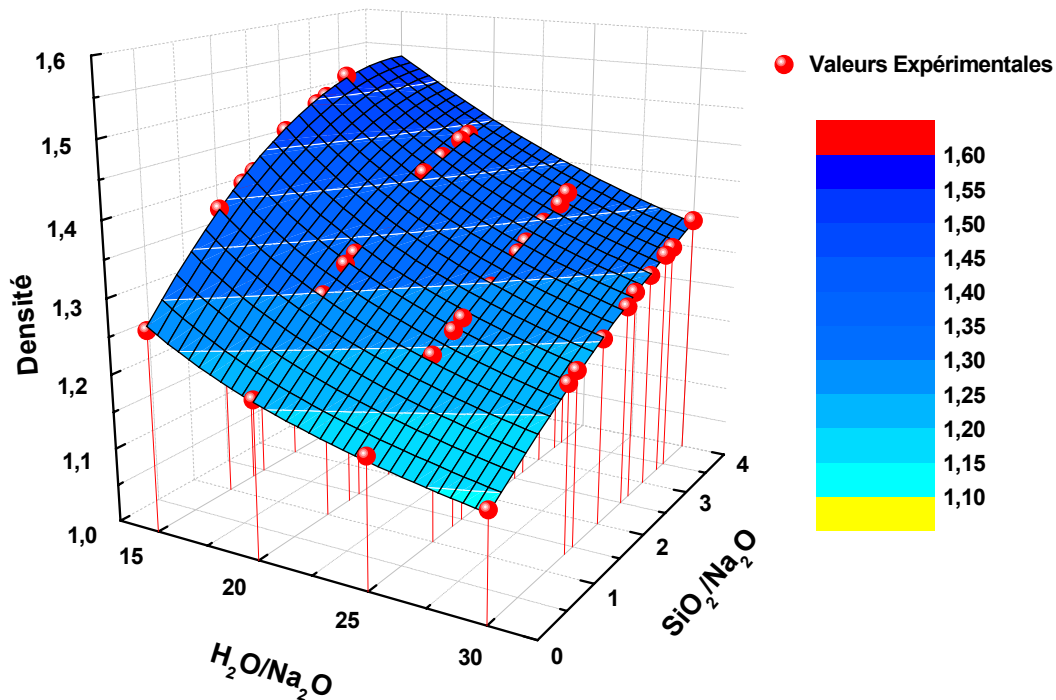


Figure 3.2 : Évolution de la densité des solutions de silicate de sodium en fonction de leurs compositions.

### 3.3.2. Volume d'excès molaire

Le volume d'excès représente la différence entre le volume du mélange et le volume de la solution supposée idéale, c'est-à-dire la somme des volumes des corps purs séparés. Le volume d'excès molaire  $V^E$  est l'écart du volume d'une mole de mélange à l'idéalité, il est calculé à partir de l'équation ci-dessous :

$$\text{Équation 3.4 : } V^E = \frac{\sum_i x_i M_i}{\rho} - \sum_i \frac{x_i M_i}{\rho_i}$$

où  $x_i$  est la fraction molaire du composant  $i$  dans le mélange,  $M_i$  sa masse molaire,  $\rho_i$  la masse volumique du composant pure, et  $\rho$  la masse volumique mesurée du mélange.

A partir des mesures expérimentales de densité des solutions des silicates et des valeurs référencées de masse molaire et de densité des corps purs, il est possible de déterminer le volume d'excès molaire en fonction des paramètres de composition :

avec :  $M_{H_2O} = 18 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $\rho_{H_2O} = 1,00 \text{ g.cm}^{-3}$

$M_{Na_2O} = 62 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $\rho_{Na_2O} = 2,27 \text{ g.cm}^{-3}$

$M_{SiO_2} = 60 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $\rho_{SiO_2} = 2,20 \text{ g.cm}^{-3}$



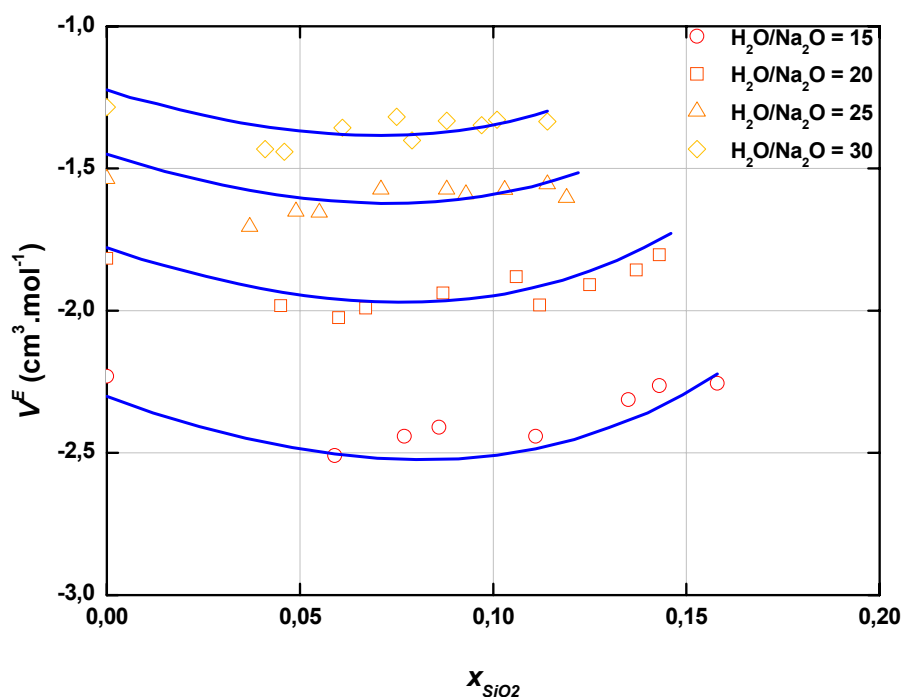


Figure 3.3 : Évolution de  $V^E$  des solutions de silicate de sodium en fonction de la fraction molaire de silice  $x_{SiO_2}$  pour différents rapports molaires  $H_2O/Na_2O$  (symboles : données expérimentales - Ligne bleue :  $V^E$  calculé à partir du modèle de densité).

La figure 3.3 représente l'évolution du volume d'excès molaire des solutions de silicate de sodium. Elle montre l'écart important à l'idéalité de ces mélanges (6 à 13 % sur le mélange idéal), mais aussi l'influence inégale des paramètres de formulation. En effet le  $V^E$  est beaucoup plus influencé par la fraction molaire d'oxyde de sodium que de celle de silice. La solvation des ions sodium et hydroxyde issue de la dissolution de l'oxyde de sodium dans l'eau entraîne une contraction volumique. De cette hydratation des ions en solution résulte une contraction volumique, qui se traduit par une chute du volume d'excès molaire des solutions de silicate de sodium. L'ajout de silice qui se dissout sous forme d'oligomère de silicate modifie aussi le volume d'excès molaire, mais peu par rapport à l'oxyde de sodium. Elle est légèrement plus importante aux faibles rapports  $SiO_2/Na_2O$ , d'où l'intégration d'un terme correctif  $k_3$  dans la modélisation de la densité. Néanmoins, dans une première approximation, on peut négliger la modification de volume due à l'ajout de silice ; cela est d'autant plus justifié que le rapport  $H_2O/Na_2O$  et la fraction molaire  $x_{SiO_2}$  augmentent. La densité des particules de silicate est donc sensiblement constante et égale à celle de la silice  $\rho_{SiO_2} = 2,20 \text{ g.cm}^{-3}$ .

Donc dans un volume  $V$  de solution de silicate de sodium, où il y a un volume  $V_{SiO_2}$  d'oligomères de silicate, on a :

**Équation 3.5 :**  $V * \rho = V_{SiO_2} * \rho_{SiO_2} + (V - V_{SiO_2}) * \rho_{H_2O/Na_2O}$

avec  $\rho_{H_2O/Na_2O}$  la densité de la solution de soude

La fraction volumique d'oligomère de silicate  $\Phi_{SiO_2}$  se détermine facilement par la relation suivante :

**Équation 3.6 :**  $\Phi_{SiO_2} = \frac{V_{SiO_2}}{V} = \frac{\rho - \rho_{H_2O/Na_2O}}{\rho_{SiO_2} - \rho_{H_2O/Na_2O}}$

Elle peut aussi s'écrire en fonction des fractions molaires de composition :

**Équation 3.7 :**  $\Phi_{SiO_2} = \frac{V_{SiO_2}}{V} = \frac{x_{SiO_2} \frac{M_{SiO_2}}{\rho_{SiO_2}}}{x_{SiO_2} \frac{M_{SiO_2}}{\rho_{SiO_2}} + (1 - x_{SiO_2}) \frac{x_{H_2O} * M_{H_2O} + x_{Na_2O} * M_{Na_2O}}{\rho_{H_2O/Na_2O}}}$

Le tableau 3.1 rassemble les données de densité, de volume d'excès molaire et de composition, pour toutes les formules de solution de silicate étudiées.

**Tableau 3.1 : Formulations, fractions molaires, massiques et volumiques en silice, densités et volumes d'excès molaire des solutions de silicates de sodium étudiées**

Formulation		Fraction molaire			Données expérimentales		Fraction massique	Fraction volumique
SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O	X <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	X <sub>Na<sub>2</sub>O</sub>	X <sub>SiO<sub>2</sub></sub>	d	V <sup>E</sup> (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	f <sub>SiO<sub>2</sub></sub> (%m)	Φ <sub>SiO<sub>2</sub></sub>
0	15	0,938	0,063	0,000	1,269	-2,231	0,0	0,000
1	15	0,882	0,059	0,059	1,390	-2,509	16,0	0,125
1,34	15	0,865	0,058	0,077	1,415	-2,442	20,3	0,159
1,5	15	0,857	0,057	0,086	1,425	-2,410	22,2	0,174
2	15	0,833	0,056	0,111	1,468	-2,441	27,6	0,213
2,5	15	0,811	0,054	0,135	1,494	-2,313	32,3	0,244
2,66	15	0,804	0,054	0,143	1,501	-2,264	33,7	0,251
3	15	0,789	0,053	0,158	1,523	-2,255	36,4	0,265
0	20	0,952	0,048	0,000	1,209	-1,816	0,0	0,000
1	20	0,909	0,045	0,045	1,299	-1,982	12,9	0,090
1,34	20	0,895	0,045	0,060	1,327	-2,025	16,5	0,117
1,5	20	0,889	0,044	0,067	1,335	-1,991	18,2	0,128
2	20	0,870	0,043	0,087	1,364	-1,938	22,9	0,162
2,5	20	0,851	0,043	0,106	1,391	-1,881	27,1	0,190
2,66	20	0,845	0,042	0,112	1,408	-1,980	28,3	0,198
3	20	0,833	0,042	0,125	1,422	-1,909	30,8	0,214
3,34	20	0,822	0,041	0,137	1,437	-1,857	33,1	0,227
3,5	20	0,816	0,041	0,143	1,441	-1,803	34,2	0,233
0	25	0,962	0,038	0,000	1,171	-1,536	0,0	0,000
1	25	0,926	0,037	0,037	1,247	-1,705	10,8	0,071
1,34	25	0,914	0,037	0,049	1,264	-1,651	13,9	0,092
1,5	25	0,909	0,036	0,055	1,274	-1,655	15,4	0,102
2	25	0,893	0,036	0,071	1,296	-1,574	19,5	0,130
2,5	25	0,877	0,035	0,088	1,322	-1,574	23,3	0,155
2,66	25	0,872	0,035	0,093	1,332	-1,590	24,4	0,163
3	25	0,862	0,034	0,103	1,348	-1,575	26,7	0,177
3,34	25	0,852	0,034	0,114	1,363	-1,555	28,8	0,191
3,5	25	0,847	0,034	0,119	1,374	-1,603	29,8	0,197
0	30	0,968	0,032	0,000	1,141	-1,285	0,0	0,000
1	30	0,938	0,031	0,031	1,199	-1,330	9,3	0,058
1,34	30	0,928	0,031	0,041	1,224	-1,432	12,0	0,076
1,5	30	0,923	0,031	0,046	1,233	-1,442	13,3	0,085
2	30	0,909	0,030	0,061	1,251	-1,357	17,0	0,109
2,5	30	0,896	0,030	0,075	1,272	-1,319	20,4	0,131
2,66	30	0,891	0,030	0,079	1,285	-1,402	21,5	0,138
3	30	0,882	0,029	0,088	1,295	-1,333	23,5	0,151
3,34	30	0,874	0,029	0,097	1,311	-1,348	25,5	0,164
3,5	30	0,870	0,029	0,101	1,316	-1,329	26,4	0,169
4	30	0,857	0,029	0,114	1,337	-1,335	29,1	0,186

### 3.4. Rhéologie des solutions de silicate

Peu d'études rhéologiques ont été menées sur les solutions de silicate alcaline, notamment sur notre gamme d'étude. Böschel<sup>11</sup> a étudié la viscosité et la distribution colloïdale des solutions de silicate de sodium, pour des rapports  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  comparables à ceux de notre étude (2,2 – 3,3 -3,9). Mais les fractions massiques en silice  $f_{\text{SiO}_2}$  n'y excèdent pas 15 %m, alors que notre gamme d'étude atteint des fractions massiques supérieures à 35 %m. Böschel observe une viscosité des solutions de silicate de sodium présentant un écart important à l'idéalité (*i.e.* bien supérieure à la viscosité d'une suspension de sphères dures<sup>\*</sup>). Böschel interprète cet écart par la formation d'agrégats de silice augmentant le volume hydrodynamique de la silice, et donc la viscosité. Cette étude a le mérite de présenter les écarts à l'idéalité de la viscosité des solutions de silicate, et révèle donc la complexité de ces systèmes, dès les faibles concentrations en silice.

Nous avons mesuré la viscosité des solutions de silicate de sodium sur la gamme de rapports molaires suivante :  $15 \leq \text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} \leq 30$  et  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} \leq 4$ . Les mesures de viscosité des solutions de silicate sont effectuées à l'aide d'une géométrie cône plan, en écoulement constant pour des vitesses de cisaillement allant de 1 à  $500 \text{ s}^{-1}$  et à trois températures 20, 40 et  $60^\circ\text{C}$  (chapitre 2).

#### 3.4.1. Influence des paramètres de composition sur la viscosité des silicates

Sur la gamme de composition étudiée, toutes les solutions de silicate de sodium ont un comportement newtonien (Figure 3.4)

---

\* La viscosité réduite  $\eta_r$  d'une suspension de particules sphériques, de fraction volumique  $\Phi$ , en interactions de cœur est décrite par la relation d'Einstein :  $\eta_r = 1 + 2,5 \Phi$

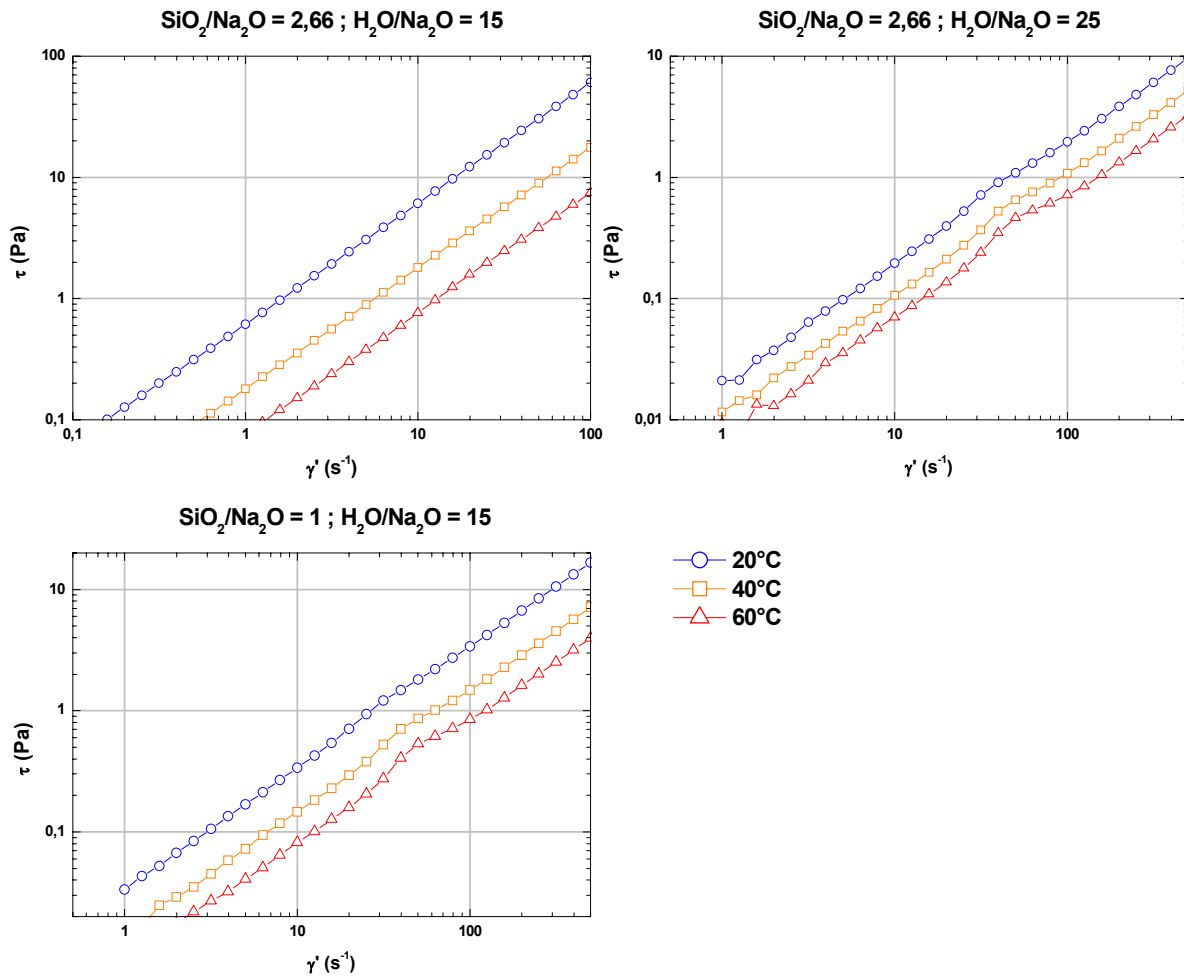


Figure 3.4 : Évolution de la contrainte  $\tau$  (Pa) en fonction de la vitesse de cisaillement  $\gamma'$  ( $s^{-1}$ ) pour trois formulations de solution de silicate à 20, 40 et 60°C.

La figure 3.5 représente l'évolution de la viscosité des solutions de silicates de sodium en fonction des fractions molaires en silice  $x_{SiO_2}$  et oxyde de sodium  $x_{Na_2O}$  à trois températures 20, 40 et 60°C. La viscosité des solutions de silicates de sodium à rapport  $SiO_2/Na_2O$  constant augmente lorsque la fraction  $x_{Na_2O}$  augmente. Ceci s'explique simplement par les relations suivantes :

Équation 3.8 :  $x_{H_2O} + x_{Na_2O} + x_{SiO_2} = 1$

d'où

Équation 3.9 :  $x_{H_2O} + x_{Na_2O} \cdot (1 + SiO_2/Na_2O) = 1$

Dans ces conditions ( $SiO_2/Na_2O$  constant) cela revient à diminuer la fraction molaire en eau ( $x_{H_2O}$ ), ce qui explique l'augmentation de viscosité.

De même, la viscosité des solutions de silicate de sodium à rapport  $H_2O/Na_2O$  constant augmente lorsque la fraction  $x_{SiO_2}$  augmente. Néanmoins, à fractions  $x_{Na_2O}$

ou  $x_{SiO_2}$  constantes la variation de la viscosité avec  $x_{SiO_2}$  ou  $x_{Na_2O}$  respectivement n'est pas monotone. La température a aussi un impact non négligeable sur la viscosité des solutions de silicate. L'augmentation de la température diminue la viscosité des solutions.

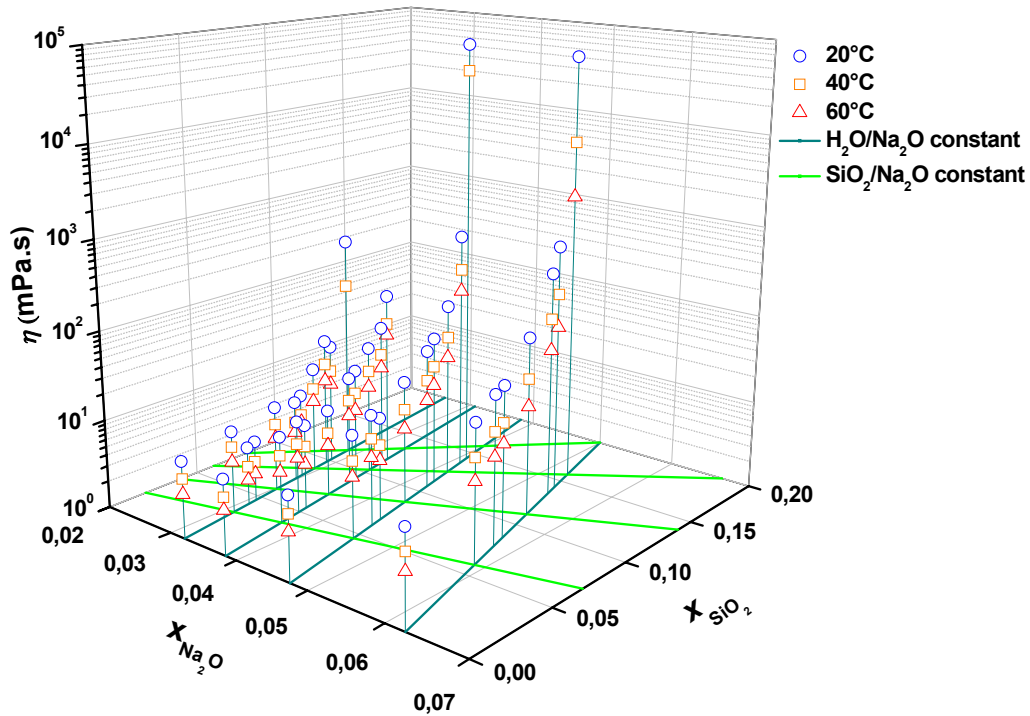


Figure 3.5: Évolution de la viscosité  $\eta$  des solutions de silicate en fonction de leur composition et de la température.

### 3.4.2. Influence de la fraction volumique $\Phi_{SiO_2}$ de silicate sur la viscosité des solutions

Pour étudier de manière plus rigoureuse l'évolution de la viscosité des solutions de silicate de sodium, il convient d'analyser l'influence de la fraction volumique  $\Phi_{SiO_2}$  (Tableau 3.2) de silicate sur la viscosité. Si l'on considère nos solutions de silicate de sodium comme des suspensions d'oligomères de silicate dans une phase fluide et continue de soude, un modèle de viscosité de type Krieger-Dougherty<sup>44</sup> peut être proposé :

$$\text{Équation 3.10 : } \eta = \eta_s \left( 1 - \frac{\Phi_{SiO_2}}{\Phi_m} \right)^{-[\eta] \cdot \Phi_m}$$

avec :  $\eta_s$  viscosité de la solution de soude

$\Phi_m$  fraction volumique de l'empilement maximum aléatoire,  
 $\Phi_m = \Phi_{rlp} = 4/7$ .

$[\eta]$  "viscosité intrinsèque",  $[\eta] = 2,5$  pour des sphères dures

Pour un empilement stable de grains secs sphériques, monodisperses et indéformables soumis à la seule gravité, la fraction volumique  $\Phi$  varie habituellement entre 0,56 et 0,74, suivant le procédé de fabrication de l'empilement<sup>81</sup>. Une fraction volumique  $\Phi_{rlp}$  de 0,56 correspond à l'empilement aléatoire le plus lâche ("random loose packing") qu'il est possible de réaliser avec des grains<sup>53</sup>. L'empilement aléatoire compact maximal ("random close packing")  $\Phi_{rcp}$  est de 0,64<sup>68,69</sup>.

Avec un tel modèle, la viscosité diverge pour des fractions volumiques de silicate tendant vers 4/7. Or l'expérience (Figure 3.6) montre que la viscosité diverge pour des fractions volumiques de silicate bien plus faible ( $< 0,3$ ).

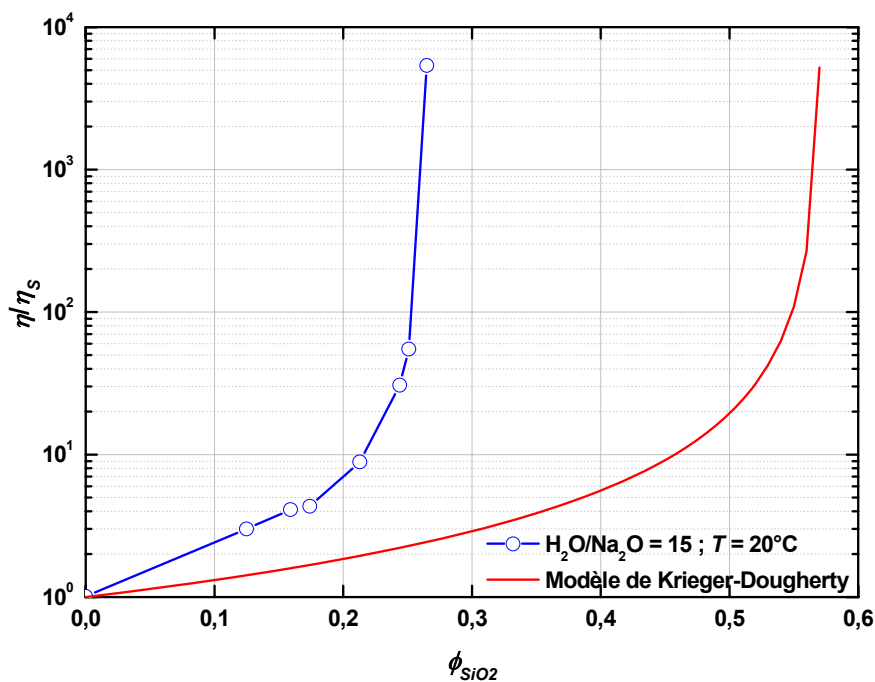


Figure 3.6 : Évolution de la viscosité réduite  $\eta/\eta_s$  des solutions de silicates de sodium en fonction de la fraction volumique  $\phi_{SiO_2}$  de silicate

L'évolution de la viscosité montre que les oligomères de silicates ne se comporte pas comme des sphères dures de fraction volumique  $\phi_{SiO_2}$ , la fraction volumique semble sous évaluée. Pour tenir compte de cette différence une fraction volumique effective  $\phi_{eff}$  est introduite. Elle est déterminée à partir des mesures de viscosité (Figure 3.5) :

Équation 3.11 :  $\eta = \eta_s \left(1 - \frac{\phi_{eff}}{\phi_m}\right)^{-[\eta] \cdot \phi_m}$

d'où :

Équation 3.12 :  $\phi_{eff} = \phi_m \left(1 - \left(\frac{\eta}{\eta_s}\right)^{\frac{-1}{[\eta] \cdot \phi_m}}\right)$

Il est possible à partir de la viscosité mesurée à trois températures différentes d'exprimer la fraction volumique effective en fonction de la fraction volumique nominale (Figure 3.7).

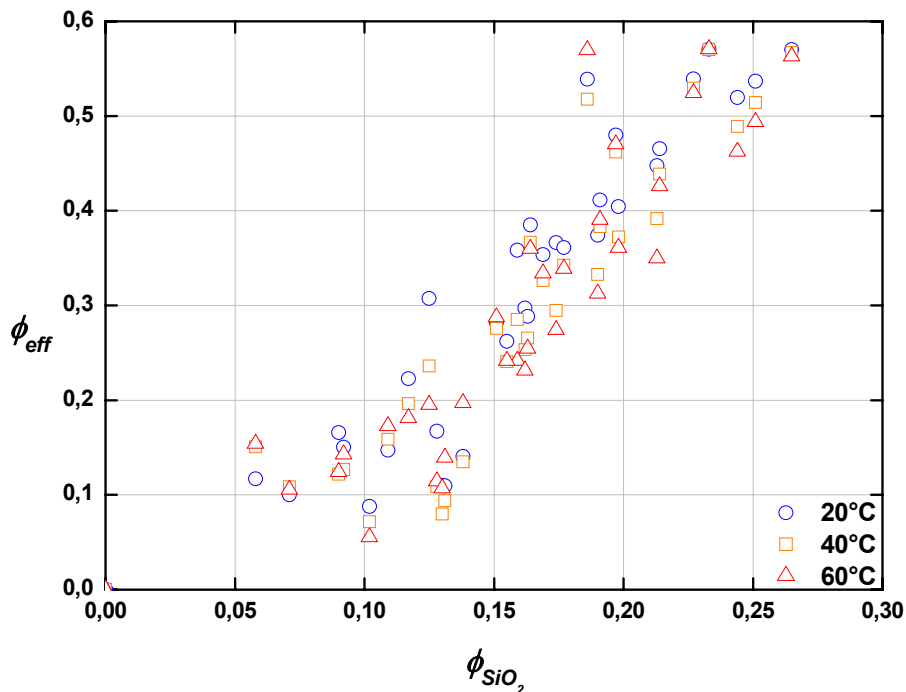


Figure 3.7 : Évolution de la fraction volumique effective  $\phi_{eff}$  en fonction de la fraction volumique de silicate  $\phi_{SiO_2}$ .

Cependant, il est difficile d'établir une relation entre  $\phi_{SiO_2}$  et  $\phi_{eff}$  sans connaître les phénomènes responsables de cet accroissement apparent de fraction volumique. Pour tenter d'éclaircir ces phénomènes, des analyses complémentaires sont nécessaires. Le paragraphe suivant est une analyse à l'échelle moléculaire des particules de silicates par RMN  $^{29}Si$ .



**Tableau 3.2 : Formulations, fractions molaires, massiques et volumiques en silice, viscosités des solutions de silicates de sodium à 20, 40 et 60°C**

Formulation		Fraction molaire			Fraction massique	Fraction volumique	Viscosité (mPa.s)		
SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O	X <sub>H2O</sub>	X <sub>Na2O</sub>	X <sub>SiO2</sub>	f <sub>SiO2</sub> (wt%)	Φ <sub>SiO2</sub>	20°C	40°C	60°C
0	15	0,938	0,063	0,000	0,0	0,000	11,2	6,4	4,1
1	15	0,882	0,059	0,059	16,0	0,125	33,4	14,3	8,0
1,34	15	0,865	0,058	0,077	20,3	0,159	45,4	17,9	9,6
1,5	15	0,857	0,057	0,086	22,2	0,174	48,0	18,8	11,2
2	15	0,833	0,056	0,111	27,6	0,213	98,4	34,8	17,0
2,5	15	0,811	0,054	0,135	32,3	0,244	340,9	105,9	47,0
2,66	15	0,804	0,054	0,143	33,7	0,251	610	179	76
3	15	0,789	0,053	0,158	36,4	0,265	59800	7230	1810
0	20	0,952	0,048	0,000	0,0	0,000	8,5	5,4	3,5
1	20	0,909	0,045	0,045	12,9	0,090	14,0	7,3	4,8
1,34	20	0,895	0,045	0,060	16,5	0,117	17,3	9,4	5,9
1,5	20	0,889	0,044	0,067	18,2	0,128	14,0	7,0	4,7
2	20	0,870	0,043	0,087	22,9	0,162	24,4	11,9	7,1
2,5	20	0,851	0,043	0,106	27,1	0,190	39,2	18,0	10,6
2,66	20	0,845	0,042	0,112	28,3	0,198	49,6	23,3	14,2
3	20	0,833	0,042	0,125	30,8	0,214	95,3	41,6	24,1
3,34	20	0,822	0,041	0,137	33,1	0,227	518	216	121
3,5	20	0,816	0,041	0,143	34,2	0,233	70000	36200	-
0	25	0,962	0,038	0,000	0,0	0,000	6,9	4,4	3,2
1	25	0,926	0,037	0,037	10,8	0,071	9,3	5,8	3,8
1,34	25	0,914	0,037	0,049	13,9	0,092	10,9	6,1	4,3
1,5	25	0,909	0,036	0,055	15,4	0,102	9,0	5,2	3,3
2	25	0,893	0,036	0,071	19,5	0,130	9,6	5,3	3,8
2,5	25	0,877	0,035	0,088	23,3	0,155	17,0	9,3	6,2
2,66	25	0,872	0,035	0,093	24,4	0,163	19,2	10,4	6,5
3	25	0,862	0,034	0,103	26,7	0,177	29,5	15,8	10,2
3,34	25	0,852	0,034	0,114	28,8	0,191	43,4	20,8	14,6
3,5	25	0,847	0,034	0,119	29,8	0,197	96,4	45,3	33,6
0	30	0,968	0,032	0,000	0,0	0,000	7,3	4,7	3,1
1	30	0,938	0,031	0,031	9,3	0,058	8,4	5,7	3,8
1,34	30	0,928	0,031	0,041	12,0	0,076	4,5	2,7	1,9
1,5	30	0,923	0,031	0,046	13,3	0,085	4,8	2,8	2,0
2	30	0,909	0,030	0,061	17,0	0,109	9,3	5,8	4,1
2,5	30	0,896	0,030	0,075	20,4	0,131	8,2	4,7	3,6
2,66	30	0,891	0,030	0,079	21,5	0,138	9,1	5,4	4,4
3	30	0,882	0,029	0,088	23,5	0,151	16,0	9,4	6,6
3,34	30	0,874	0,029	0,097	25,5	0,164	30,0	15,9	10,1
3,5	30	0,870	0,029	0,101	26,4	0,169	24,0	12,3	8,5
4	30	0,857	0,029	0,114	29,1	0,186	364	108	-

### 3.5. Résonance Magnétique Nucléaire du silicium ( $^{29}\text{Si}$ )

Pour toutes les solutions, différents pics ou massifs sont observés de -70 ppm à -115 ppm, caractéristiques des différents environnements chimiques des centres silicium présents dans les silicates<sup>24</sup> (Figure 3.8). Le pic à -70 ppm est caractéristique des  $Q^0$ , celui à -78 ppm des  $Q^1$ . Deux types de  $Q^2$  et  $Q^3$  sont présents, les linéaires et les cycliques que l'on retrouve dans certains oligomères. Les  $Q^2_c$  sont représentés par un pic à -81 ppm et les  $Q^2$  par un pic à -87 ppm. De même les  $Q^3_c$  sont représentés par un pic à -89 ppm et les  $Q^3$  par un massif à -95 ppm. Enfin la présence de  $Q^4$  est caractérisée par un massif à -105 ppm.

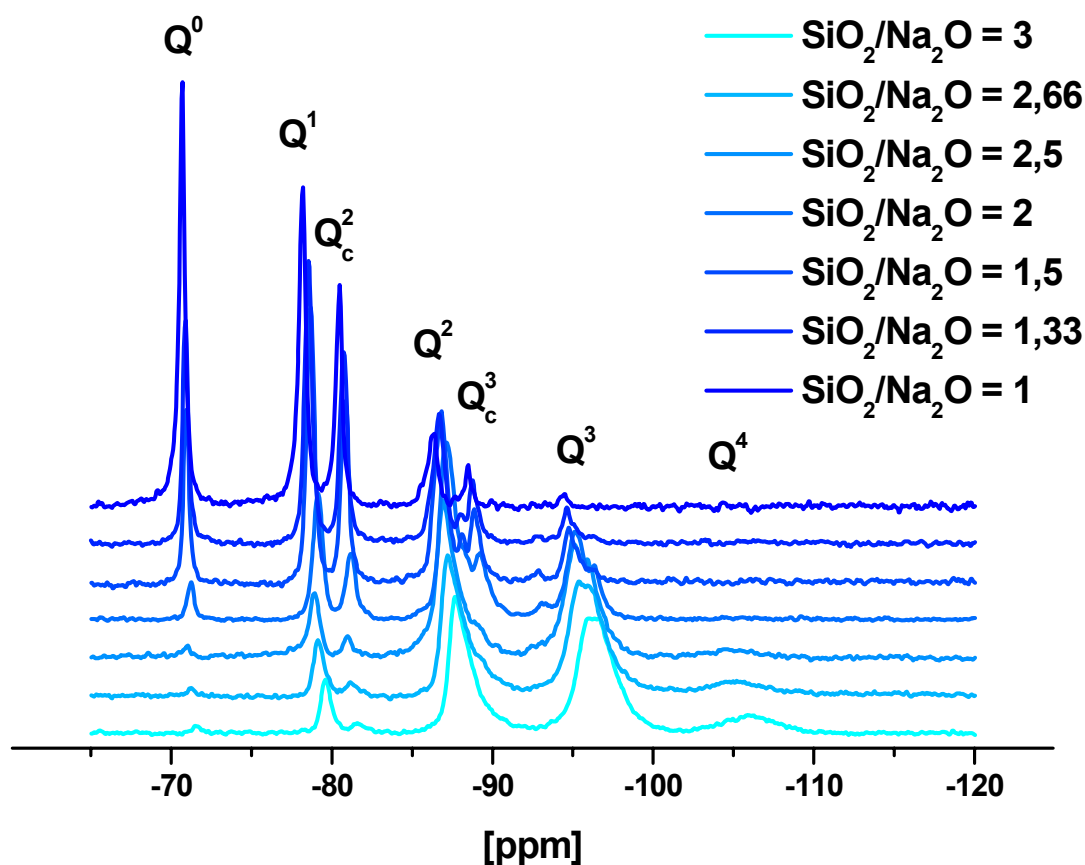


Figure 3.8 : Évolution des spectres RMN  $^{29}\text{Si}$  de solutions de silicate en fonction du rapport  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ , avec  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 15$ .

Sur l'évolution des spectres RMN  $^{29}\text{Si}$  des solutions de silicate en fonction du rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ , plusieurs choses sont à noter. Tout d'abord on constate une variation du déplacement chimique ou déblindage des pics caractérisant les espèces. En effet le pic du  $Q^0$  se trouve à -70,67 ppm pour la solution de composition  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1$  et à -71,57 ppm pour celle à  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3$ . On constate une

variation du déplacement chimique quelle que soit la coordination du silicium, mais elle est d'autant plus faible que le degré de polymérisation du silicium est élevé. Ceci peut s'expliquer par le degré de protonation des oligomères de silicate qui varie avec le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ . En effet plus le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  sera faible, plus la solution sera basique, plus les oligomères de silicate seront déprotonés<sup>34</sup>, et donc plus leurs centres silicium apparaîtront déblindés sur le spectre RMN  $^{29}\text{Si}$ .

L'aspect le plus important concerne la variation de la spéciation du silicium en fonction du rapport  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ . On constate que plus le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  est élevé, plus la coordination des atomes de silicium augmente, ce qui signifie que la taille des oligomères de silicate est plus importante.

La figure 3.9 illustre l'influence du rapport  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  sur les spectres RMN  $^{29}\text{Si}$ . Dans notre zone d'étude, la dilution des solutions de silicate influence très peu la spéciation du silicium.

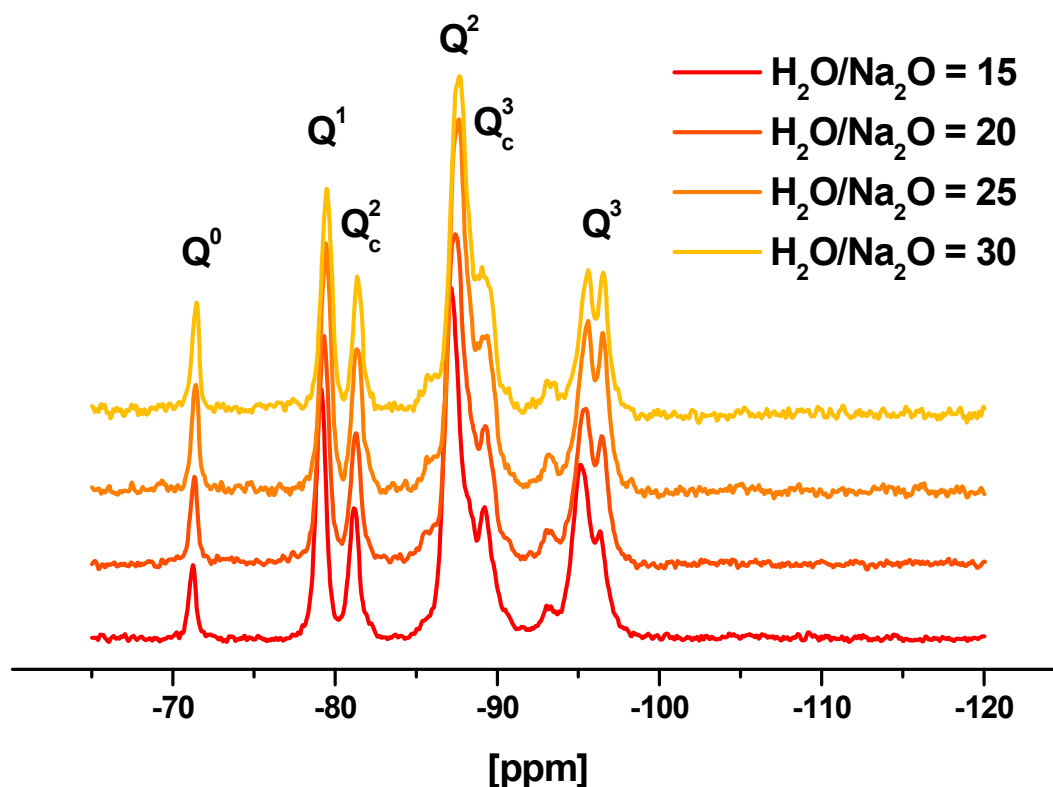


Figure 3.9 : Évolution des spectres RMN  $^{29}\text{Si}$  de solutions de silicate en fonction du rapport  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ , avec  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2$ .

A l'aide du logiciel dmfit de D.Massiot<sup>†</sup>, les proportions en différents types de centre silicium dans les solutions de silicate ont été évaluées. La figure 3.10 illustre l'évolution de la nature des centres silicium en fonction du rapport  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ . On remarque que plus la proportion en silice sur celle de l'oxyde de sodium augmente, plus la proportion en centres caractéristiques des monomères ( $Q^0$ ) et oligomères de petites tailles ( $Q^1$ ,  $Q_c^2$ ) diminue, tandis que la proportion en centres caractéristiques d'oligomères de grandes tailles augmente ( $Q^3$ ,  $Q_c^3$ ,  $Q^4$ ).

<sup>†</sup> <http://crmht-europe.cnrs-orleans.fr/dmfit/default.asp>

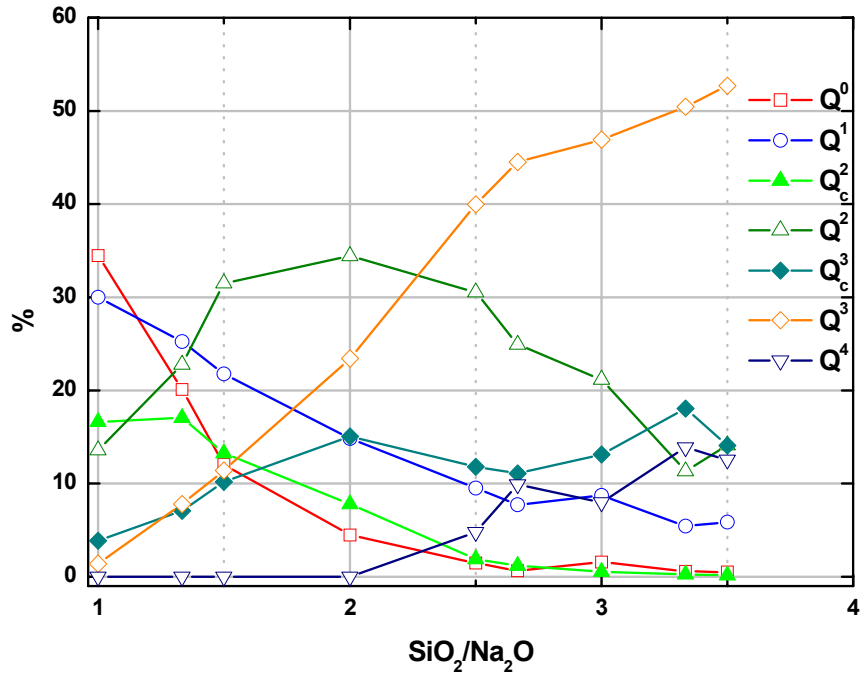


Figure 3.10 : Évolution de la spéciation des centres silicium des solutions de silicate en fonction du rapport  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  pour  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 20$ .

On définit la connectivité  $c$  des atomes de silicium comme le nombre moyen d'atomes de silicium seconds voisins par la relation suivante :

$$\text{Équation 3.13 : } c = \frac{\sum_n n \cdot Q^n}{\sum_n Q^n}$$

La figure 3.11 illustre la variation de la connectivité des centres silicium en fonction du rapport  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ . Cette mesure permet de résumer de manière simple l'influence des rapports  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  sur la spéciation du silicium. On constate que la connectivité moyenne des silicates augmente avec la proportion en silice sur celle de l'oxyde de sodium, et que la dilution des solutions dans notre zone d'étude n'influence pas cette connectivité.

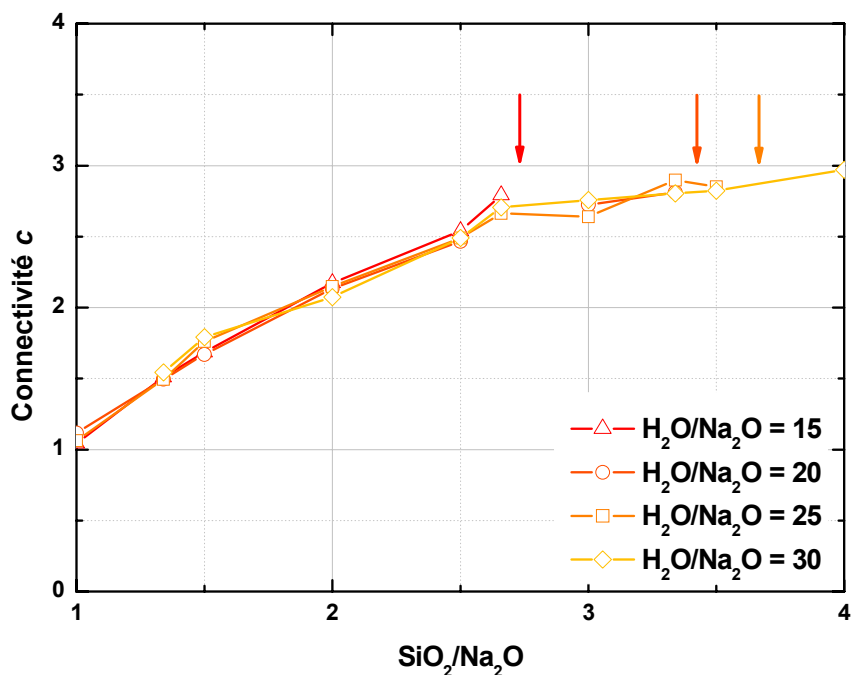


Figure 3.11 : Évolution de la connectivité des centres silicium des solutions de silicate en fonction du rapport  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  - Les flèches indiquent le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  au-delà duquel les solutions de silicate deviennent hétérogènes -.

La connectivité ne dépend pas de la dilution ( $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ ), mais uniquement du rapport  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ . L'influence des concentrations relatives en silice et en soude a déjà été mise en évidence pour une gamme de concentrations plus faibles<sup>40,41</sup>. Ceci s'explique par les mécanisme d'activation alcaline de la condensation des silicates proposé par Kinrade *et al.*<sup>39</sup>(cf. 3.8.5. ci-après). Il est néanmoins significatif de constater que cette observation reste valable aux concentrations plus élevées mises en œuvre lors de la synthèse de géopolymères.

Par ailleurs, la figure 3.11 montre que la connectivité du silicium mesurée par RMN n'excède jamais 3. Certes, les spectres RMN  $^{29}\text{Si}$  des solutions de silicates laissent paraître aux rapports  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  les plus élevés une présence minoritaire de  $\text{Q}^4$ . Aux proportions de  $\text{Q}^4$  observées cependant, il est difficile de déterminer s'il s'agit d'espèces formées par réarrangement d'oligomères de silicates, ou de gel de silice non dissout. De plus, peut-être qu'une partie non négligeable des  $\text{Q}^4$  reste invisible à la RMN  $^{29}\text{Si}$  liquide s'ils sont présents sous forme solide et non oligomérique. Pour s'affranchir de ces incertitudes, seules les solutions à l'aspect homogène furent étudiées par RMN. Il est donc bien possible de conclure que la connectivité est inférieure à 3.

Par ailleurs, il faut rappeler que pour certaines dilutions à des rapports  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} \geq 3$ , les solutions sont à la limite de l'hétérogénéité et du figeage, voire déjà hétérogènes et figées (Figure 3.1). Cette zone limite est observée pour des rapports  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  autour de 3 pour  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 15$ . Or, dans ce cas, la RMN montre que ce seuil n'est pas dû à une connectivité complète des atomes silicium et oxygène puisque  $c$  reste toujours inférieure à 4.

De plus, ce seuil est observée pour des rapports  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} \geq 3$  pour  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 15$ , mais seulement à  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} > 4$  pour  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 30$ , c'est-à-dire à des connectivités différentes. En conclusion, l'étude RMN des solutions de silicates de sodium ne permet pas de comprendre tous les phénomènes responsables de l'accroissement de viscosité. Elle permet tout de même d'émettre des hypothèses sur la population des particules présentes dans les solutions. Tout d'abord, à rapport  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  constant, la population d'oligomères est invariante lorsque la fraction volumique en silicate  $\phi_{\text{SiO}_2}$  varie sur la gamme étudiée ( $15 \leq \text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} \leq 30$ ). Ensuite à rapport  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  constant, la population d'oligomères varie énormément selon le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ , plus celui-ci sera grand plus la taille des oligomères de silicates sera importante.

A des concentrations plus faibles, Harris<sup>33,34</sup> a mené des études sur la spéciation du silicium dans les solutions de silicate alcaline, qui ont permis à Swaddle<sup>73,74</sup> d'identifier la nature des oligomères de silicates présents dans ces solutions.

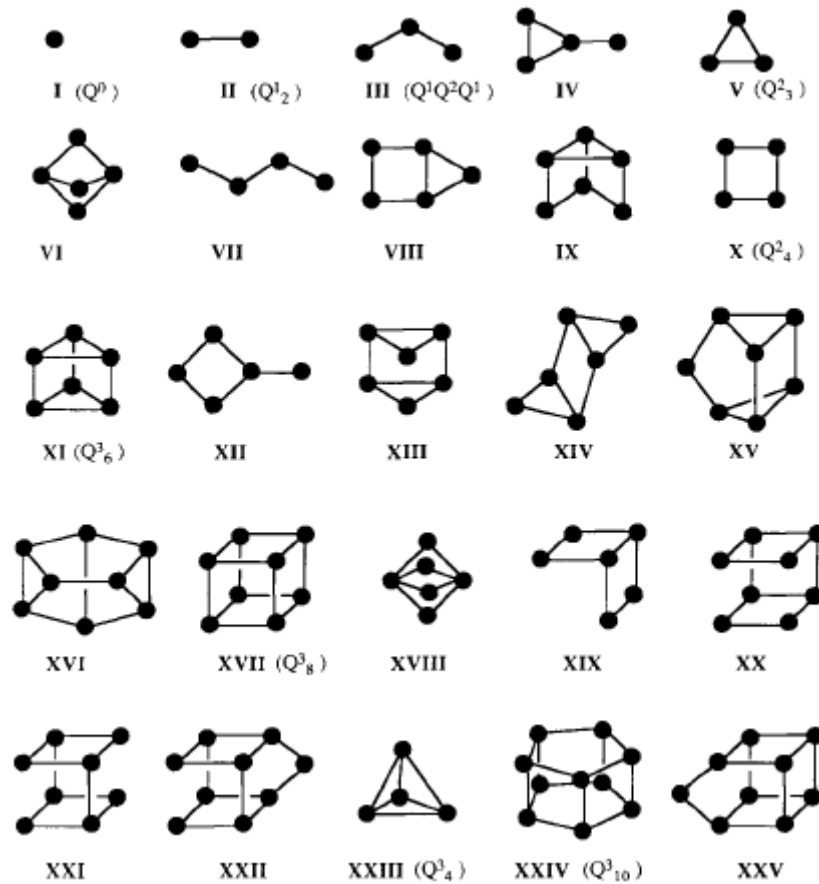


Figure 3.12 : Silicates identifiés par RMN <sup>29</sup>Si dans les solutions de silicates alcalines aqueuses. Les cercles pleins représentent des atomes de silicium en coordination tétraédrique avec des atomes d'oxygène ; les lignes de connections représentent les liaisons entre les oxygènes pontant<sup>73,74</sup>.

La fluctuation de la population d'oligomère de silicate joue un rôle primordial sur la viscosité. En effet pour une même fraction  $\Phi_{SiO_2}$ , la fraction volumique effective  $\Phi_{eff}$  varie fortement avec  $SiO_2/Na_2O$  (Figure 3.7).

Pour mieux comprendre l'impact du rapport  $SiO_2/Na_2O$  et de la fraction volumique  $\Phi_{SiO_2}$  sur les populations d'oligomères de silicate et sur leur fraction volumique effective, cette étude doit être complétée par une étude microstructurale à plusieurs échelles d'abord par DLS puis par SAXS.

### 3.6. Étude microstructurale des solutions de silicate de sodium

La caractérisation de la structure des solutions de silicates de sodium implique la détermination des dimensions, des formes, et des forces d'interaction existant dans



le milieu. Pour caractériser de tels systèmes, le choix d'une fenêtre d'observation pertinente est primordial. La RMN du silicium nous a apporté des informations structurales à l'échelle atomique. Mais ces informations ne permettent pas d'induire des suppositions sur l'échelle microstructurale des solutions de silicate de sodium. La diffusion de lumière dynamique (DLS), la diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS), et la microscopie électronique à balayage (MEB) sont trois techniques pouvant nous apporter des informations sur la structure multidimensionnelle des solutions de silicate de sodium (Figure 3.13).

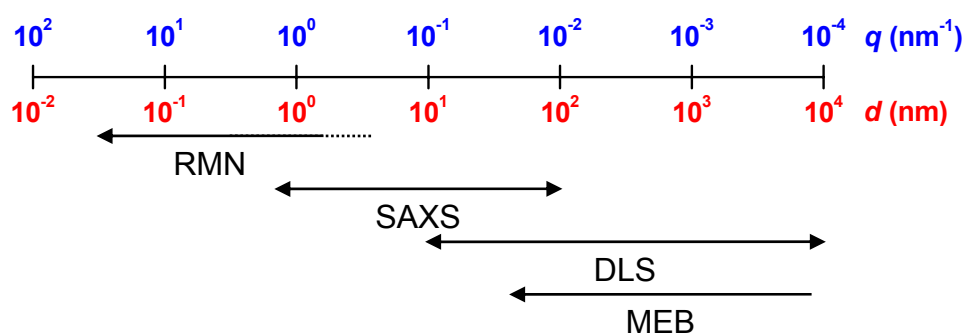


Figure 3.13 : Domaine de tailles ( $d$ ) et de vecteurs d'onde ( $q$ ) correspondants aux techniques de spectroscopie employées

### 3.6.1. Diffusion de lumière dynamique (DLS)

La diffusion dynamique de la lumière (DLS) permet la mesure de taille de particules variant de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres. Cette méthode est basée sur le principe de diffusion de la lumière par des particules colloïdales soumises aux mouvements browniens. Cette technique est présentée plus précisément dans le chapitre 2. Dans le cadre de solutions très concentrées, l'hypothèse du modèle de Stokes-Einstein n'est plus valide. Il faut raisonner sur le temps de relaxation, et parler de "pseudo mobilité" des particules.

#### 3.6.1.1. Évolution des fonctions d'autocorrélation des solutions de silicate de sodium

Dans le sous-chapitre précédent, l'influence des rapports SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O et H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O sur la spéciation du silicium dans les oligomères de silicate a été étudiée. Il a été observé que seul le rapport SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O influence la population d'oligomères dans la gamme de concentration étudiée. Le but de cette étude est d'observer l'influence du

rapport  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  et de la fraction volumique en silicate  $\phi_{\text{SiO}_2}$  sur le volume hydrodynamique des oligomères de silicates. Les figures ci-dessous présentent l'évolution des fonctions d'autocorrélation à 20°C pour deux séries de solutions de silicate de sodium, la première à rapport  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  constant pour différentes fractions volumiques de silicate  $\phi_{\text{SiO}_2}$  (Figure 3.14), la seconde à  $\phi_{\text{SiO}_2}$  constante pour différents rapports  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  (Figure 3.15).

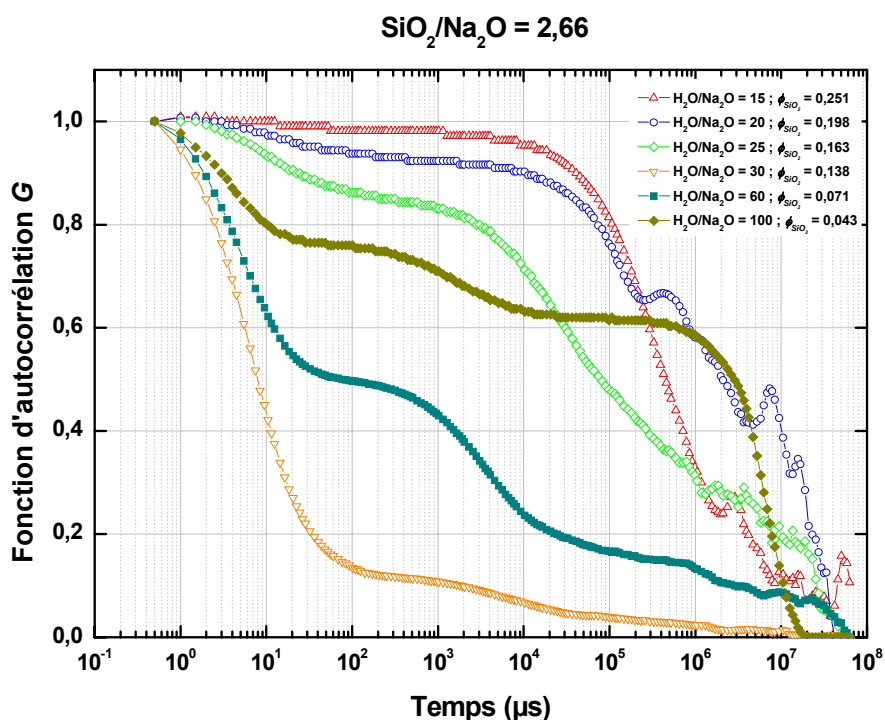
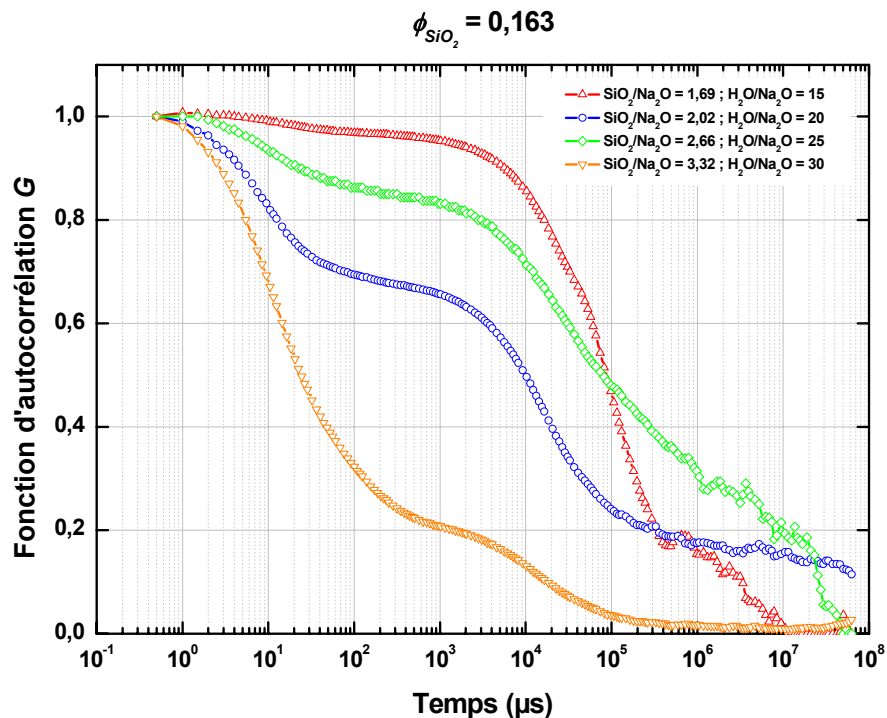


Figure 3.14 : Évolution de la fonction d'autocorrélation de solutions de silicates de sodium à  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2,66$  pour différentes fractions volumiques  $\phi_{\text{SiO}_2}$  en fonction du temps.

Pour toutes les solutions, la présence de particules diffusantes est confirmée par l'intensité de lumière diffusée, qui est au moins deux ordres de grandeur plus importante que l'intensité diffusée par les solutions de référence d'hydroxyde de sodium (*i.e.* de formulation  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ ).

La spéciation du silicium des oligomères de silicate à  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  constant n'évolue pas avec  $\phi_{\text{SiO}_2}$ , par contre leur "pseudo mobilité" est fortement influencée. En effet à concentration élevée  $\phi_{\text{SiO}_2} \geq 0,163$  ( $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 25$ ), la fonction d'autocorrélation relaxe lentement, la "pseudo mobilité" des oligomères est faible. Le "pseudo rayon" hydrodynamique (tiré de l'hypothèse de Stokes Einstein qui n'est plus valide à haute concentration) des particules étant de l'ordre du micromètre. Lorsque  $\phi_{\text{SiO}_2}$  diminue,

le temps de relaxation de la fonction d'autocorrélation diminue, la "pseudo mobilité" des oligomères de silicate augmente, le "pseudo rayon" hydrodynamique des particules atteint les limites de l'appareil, avec un rayon de l'ordre du nanomètre à  $\phi_{SiO_2} = 0,138$  ( $H_2O/Na_2O = 30$ ). Lorsqu'on sort de notre zone d'étude pour explorer des domaines plus dilués ( $\phi_{SiO_2} = 0,071$  et  $0,043$ ), la "pseudo mobilité" des oligomères de silicate est bouleversée, avec l'apparition d'une seconde relaxation plus lente, la population en oligomères apparaît hétérogène avec des particules de faible rayon hydrodynamique de l'ordre du nanomètre et de grand rayon de l'ordre du micromètre. On notera que pour ces solutions, des particules précipitées sont visibles à l'œil nu. En effet, la solubilité du silicium diminue lorsque l'alcalinité de la solution chute du fait de l'augmentation du rapport  $H_2O/Na_2O$  <sup>35</sup>.



**Figure 3.15 :** Évolution de la fonction d'autocorrélation de solutions de silicates de sodium à  $\phi_{SiO_2} = 0,163$  pour différents rapports  $SiO_2/Na_2O$  en fonction du temps.

La spéciation du silicium des oligomères de silicate évolue fortement avec le rapport  $SiO_2/Na_2O$  puisque la connectivité du silicium (Figure 3.11) augmente avec le rapport  $SiO_2/Na_2O$ . *A priori*, on s'attend donc à observer une augmentation de la taille des particules à  $\phi_{SiO_2}$  constant lorsque  $SiO_2/Na_2O$  augmente. A rapport  $SiO_2/Na_2O$  faible, on remarque une faible "pseudo mobilité" des oligomères de silicates. Dans le modèle de Stokes-Einstein, cela correspondrait à des particules de rayon

hydrodynamique de l'ordre du micromètre. Lorsqu'on augmente le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ , la "pseudo mobilité" des particules augmente, et on observe une double relaxation de la fonction d'autocorrélation. Cette relaxation correspondrait d'une part à des particules de faible rayon hydrodynamique de l'ordre du nanomètre, et d'autre part à des particules de plus grande taille, de l'ordre du micromètre. Pourtant, ces solutions ne sont pas troubles caractéristique de la présence de particules micrométriques en suspension. Le modèle de Stokes-Einstein ne s'applique donc pas et l'évolution de la mobilité ne traduit pas simplement la taille des silicates mais est plutôt liée à la viscosité (Figure 3.16) : plus la viscosité des solutions de silicate sera élevée plus la "pseudo mobilité" des oligomères de silicate sera faible, et inversement. Les phénomènes guidant le "pseudo rayon" hydrodynamique et les fractions volumique effective  $\Phi_{eff}$  sont donc les mêmes.

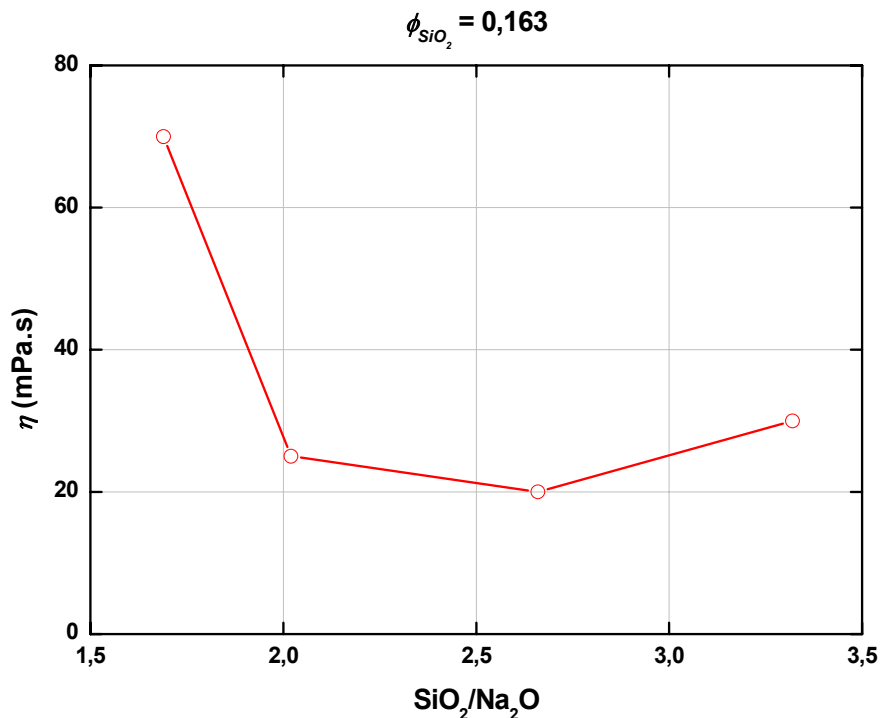


Figure 3.16 : Évolution de la viscosité  $\eta$  des solutions de silicates de sodium à  $\phi_{\text{SiO}_2}$  constant en fonction de  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ .

### 3.6.1.2. Structure des oligomères de silicate de sodium.

La mesure obtenue par DLS correspond à la valeur du diamètre hydrodynamique  $d_h$ . Ce diamètre ne correspond pas à la taille proprement dite de la particule, mais prend en compte l'épaisseur de la couche de solvatation et/ou la longueur de corrélation des mouvements des particules. En effet, la RMN  $^{29}\text{Si}$  a montré que la population

d'oligomères de silicate ne variait pas à  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  constant pour différents  $\phi_{\text{SiO}_2}$ , par contre, plus  $\phi_{\text{SiO}_2}$  est élevé plus le diamètre hydrodynamique mesuré par DLS est important. De même, lorsque  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  augmente à  $\phi_{\text{SiO}_2}$  constant, alors qu'on pourrait supposer que la taille des particules de silicate augmente d'après les résultats RMN  $^{29}\text{Si}$ , on constate une baisse significative du volume hydrodynamique. Pour comprendre les phénomènes responsables des caractéristiques rhéologiques mis en jeu, il devient nécessaire de discerner si ces volumes hydrodynamiques importants résultent de mouvements collaboratifs de "petits oligomères" à longue portée et/ou s'il s'agit d'une structuration des oligomères entre eux (agrégation).

### **3.6.2. Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)**

La technique de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS pour "*Small Angle X-ray Scattering*") fournit une description de la matière pour des tailles d'objets de 1 nm à 1  $\mu\text{m}$ . Cette gamme de taille en fait un outil adapté aux solutions de silicate alcaline. Cette technique nécessite certaines connaissances sur les phénomènes mis en jeu pour en comprendre l'interprétation, ces principes ont été développés dans le chapitre 2.

#### **3.6.2.1. Détermination du contraste électronique**

Le préliminaire à toute étude par diffusion des rayons X aux petits angles est une bonne estimation du contraste électronique entre les particules et le solvant, *i.e.* entre les oligomères de silicate et la solution d'hydroxyde de sodium dans notre cas. Les conclusions sur l'évolution du volume d'excès molaire (3.3.2. ), nous ont conduit à estimer que la densité des oligomères de silicate égale à la densité de la silice  $\rho_{\text{SiO}_2} = 2,20 \text{ g.cm}^{-3}$ . Nous supposons donc que la densité électronique des oligomères de silicate est égale à celle de la silice. De plus, nous déterminerons la densité électronique des solutions d'hydroxyde de sodium à partir de leur densité  $\rho_{\text{sol}}$ , et de leur formulation  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ .

Tableau 3.3 : Caractéristiques physico-chimiques des oligomères de silicate et des solutions d'hydroxyde de sodium (\* valeurs expérimentales)

	Formule Chimique	Densité $\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	Masse molaire $M$ (g.mol <sup>-1</sup> )	Nombre d'électrons $N_e$	Densité électronique $d_e$ (e <sup>-</sup> .Å <sup>-3</sup> )	Contraste électronique avec SiO <sub>2</sub> $\Delta\rho^2$ (10 <sup>21</sup> .cm <sup>-4</sup> )
Oligomères de silicate	SiO <sub>2</sub>	2,20	60,1	10	0,661	-
Eau	H <sub>2</sub> O	1,00	18	30	0,334	8,44
H <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O = 15	H <sub>30</sub> O <sub>16</sub> Na <sub>2</sub>	1,269*	332	180	0,414	4,82
H <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O = 20	H <sub>40</sub> O <sub>21</sub> Na <sub>2</sub>	1,208*	422	230	0,397	5,54
H <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O = 25	H <sub>50</sub> O <sub>26</sub> Na <sub>2</sub>	1,171*	512	280	0,385	6,01
H <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O = 30	H <sub>60</sub> O <sub>31</sub> Na <sub>2</sub>	1,141*	602	330	0,377	6,40

L'intensité diffusée par les oligomères de silicate dans une solution de formulation H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O à une fraction volumique  $\phi_{SiO_2}$  est :

$$\text{Équation 3.14 : } I(q) = \phi_{SiO_2} (1 - \phi_{SiO_2}) \Delta\rho^2(SiO_2 \cdot H_2O/Na_2O) F(q) S(q)$$

avec  $\Delta\rho^2(SiO_2 \cdot H_2O/Na_2O)$  terme de contraste électronique entre les oligomères de silicate et la solution d'hydroxyde de sodium

$F(q)$  le facteur de forme caractérisant la forme et la taille des oligomères de silicate

$S(q)$  le facteur de structure caractérisant les interactions inter particules

A partir de la formulation de la solution de silicate, de  $\phi_{SiO_2}$  et de  $\Delta\rho^2(SiO_2 \cdot H_2O/Na_2O)$ , le terme  $F(q)S(q)$  peut être facilement extrait de la mesure de  $I(q)$ . L'analyse du terme  $F(q)S(q)$  permet d'extraire des informations sur les dimensions et la structuration des oligomères de silicate, en excluant les variations d'intensité diffusée dues au nombre de particules diffusantes.

### 3.6.2.2. Analyse des spectres de diffusion en fonction de la formulation

L'étude des solutions de silicate de sodium par DLS a montré que la mobilité des oligomères de silicate dépendait fortement des paramètres de formulation des solutions. Mais surtout, bien que l'étude RMN a montrée que  $\phi_{SiO_2}$  à rapport SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O constant n'influençait pas la spéciation du silicium, dans la même condition la mobilité des oligomères de silicates y était très fluctuantes. L'analyse par SAXS dans ces conditions peut nous permettre de distinguer s'il s'agit de "petits

oligomères" en interaction, ou d'une structuration des oligomères entres eux (agrégation).

Les figures ci-dessous présentent l'évolution de  $S(q)F(q)$  d'oligomère de silicate pour deux séries de solutions de silicate de sodium, la première à rapport  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  constant pour différentes fractions volumiques de silicate  $\Phi_{\text{SiO}_2}$  (Figure 3.17 (a)), la seconde à  $\Phi_{\text{SiO}_2}$  constant pour différents rapports  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  (Figure 3.17 (b)).

En première analyse, nous obtenons la réponse sur l'ordre de grandeur des particules. En effet, pour tous les spectres, l'intensité diffusée ( $I(q) \propto S(q)F(q)$ ) présente un plateau aux petits  $q$ , et chute aux grands  $q$  entre 0,4 et 0,6  $\text{\AA}^{-1}$ . Le plateau aux petits  $q$  montre l'absence de particules diffusantes de grande taille, donc l'absence d'agrégat. Ensuite la chute de l'intensité diffusée aux grands  $q$  est caractéristique de particules diffusantes mesurant seulement quelques nanomètres. Cette gamme de tailles des particules correspond aux tailles des oligomères de silicate proposés par Swaddle<sup>73,74</sup> à partir de la RMN  $^{29}\text{Si}$  (Figure 3.12).

Une seconde analyse permet d'éclaircir les autres difficultés. En effet, à  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  constant pour  $\Phi_{\text{SiO}_2}$  croissant (Figure 3.17 (a)), on observe aux petits  $q$  une baisse de  $S(q)F(q)$ . A  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  constant, la RMN du  $^{29}\text{Si}$  a montré que la connectivité est constante. On peut donc faire l'hypothèse que les populations des particules de silicate sont très similaires à  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  constant, et que donc, le facteur de forme  $F(q)$  varie peu d'un spectre à l'autre. Cela signifie que pour  $\Phi_{\text{SiO}_2}$  croissant à  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  constant, le facteur de structure  $S(q)$  caractérisant les interactions interparticules chute. Cette forme de facteur de structure, où  $S(q) < 1$  aux petits  $q$ , caractérise des particules en interactions répulsives. Néanmoins, le spectre de la solution de silicate de sodium où  $\Phi_{\text{SiO}_2} = 0,043$  et  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 100$  déroge à la règle. Dans ce cas, on observe à l'œil nu des particules sédimenter, cette variation de fraction volumique de silicate n'étant pas prise en compte, le calcul de  $S(q)F(q)$  est faussé, mais pas son allure. La baisse du facteur de structure aux petits  $q$  est d'autant plus importante que  $\Phi_{\text{SiO}_2}$  est élevé. Ceci montre que plus  $\Phi_{\text{SiO}_2}$  est élevé, plus les interactions répulsives interparticules sont intenses.

Ensuite, à  $\Phi_{\text{SiO}_2}$  constant pour  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  croissant, on constate un impact de plus en plus faible du facteur de structure sur le spectre de diffusion. On peut donc dire

que plus la taille des oligomères augmente ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  croissant) à concentration constante plus les interactions répulsives interparticules sont faibles.

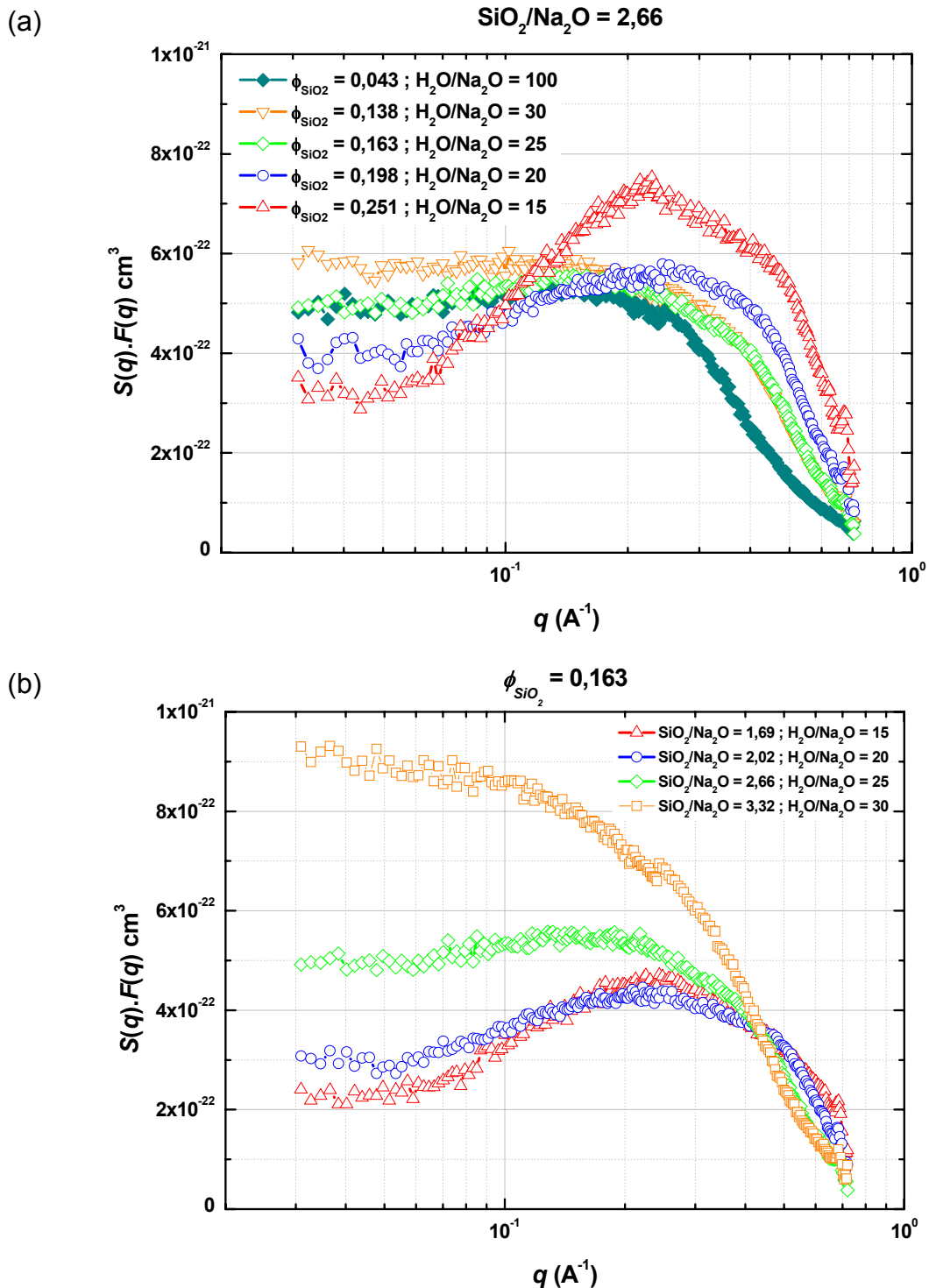


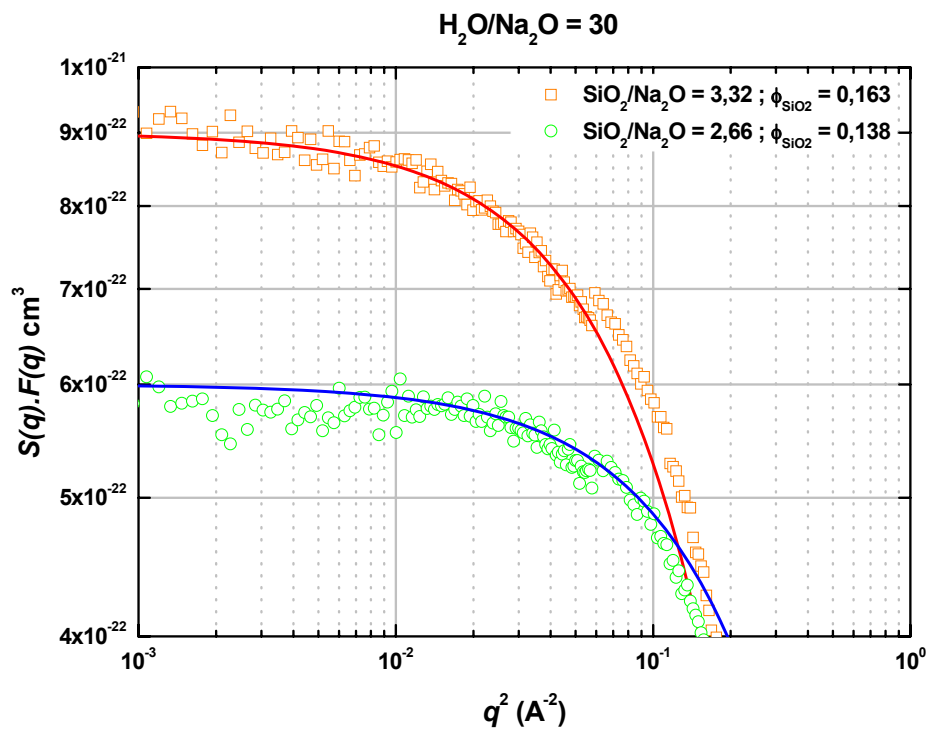
Figure 3.17 : Évolution de  $S(q)F(q)$  d'oligomères de silicate (a) pour différentes fractions volumiques  $\phi_{\text{SiO}_2}$  et  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2,66$  et (b) pour différents rapports  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  et à  $\phi_{\text{SiO}_2} = 0,163$



### 3.6.2.3. Détermination de la taille des oligomères de silicate

Les solutions de silicate de sodium, pour lesquelles le système est dilué où les interactions sont faibles  $S(q) = 1$ , une analyse dans le domaine de Guinier ( $q.R_g \ll 1$ ) est possible permettant d'avoir accès au volume  $V_p$  et au rayon de giration  $R_g$  des particules (chapitre 2). Les spectres des solutions de silicate de sodium de formulation  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2,66$  et  $3,32$  pour  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 30$  peuvent être approximer, dans le domaine de Guinier par une fonction du type :

Équation 3.15 :  $S(q)F(q) = V_p \exp(-R_g^2 q^2 / 3)$



**Figure 3.18 : Modélisation de  $S(q)F(q)$  d'oligomères de silicate dans le domaine de Guinier**

La figure 3.18 représente la modélisation dans le domaine de Guinier de  $S(q)F(q)$  d'oligomères de silicate, permettant d'estimer leur volume et leur rayon de giration. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.4 :

**Tableau 3.4 : Volumes et rayons de giration des particules mesurés dans le domaine de Guinier (les rayons  $R$  des particules sont donnés en supposant les particules sphériques)**

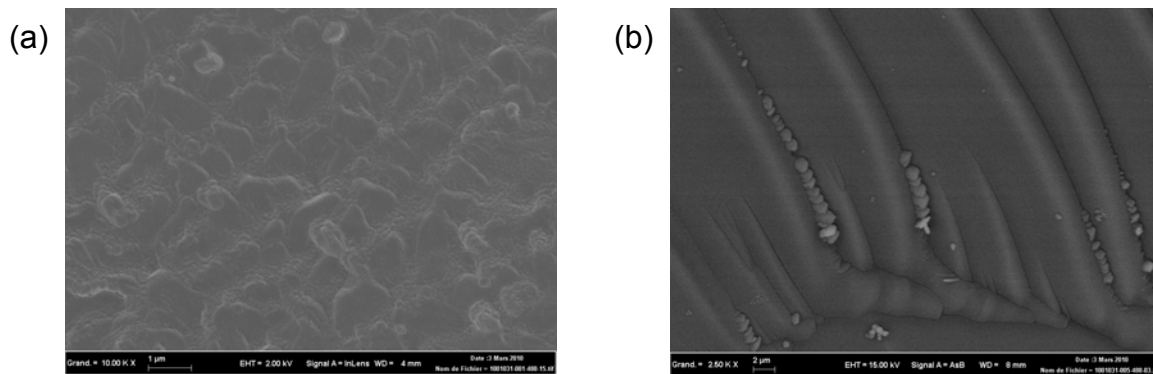
Formulation		Fraction volumique $\Phi_{SiO_2}$	Volume des particules		Rayon de giration	
SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O		$V_p$ (Å <sup>3</sup> )	$R = (3V_p/4\pi)^{1/3}$ (Å)	$R_g$ (Å)	$R = (5/3)^{1/2}R_g$ (Å)
2,66	30	0,138	600	5,2	2,5	3,2
3,32	30	0,163	900	6,0	4,0	5,2

Comme, il avait été noté précédemment, les oligomères de silicate sont des particules nanométriques. Le rayon de ces particules en les supposant sphériques est de quelques angströms. De plus, il faut noter que l'hypothèse de croissance de la taille des particules avec le rapport SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O est confirmée par les mesures de diffusion des rayons X.

L'analyse des spectres de diffusion de rayon X aux petits angles montre les solutions de silicates de sodium sont composées d'oligomères de silicate de taille nanométrique en interactions répulsives. Ces interactions répulsives affectent la mobilité des particules et sont responsables des fortes viscosités observées.

### 3.6.3. Microscopie Électronique à Balayage

Afin de détecter les éventuels agrégats pouvant toutefois se former, les solutions de silicate de sodium sont observées en microscopie électronique à balayage cryogénique (*cryo*-MEB). Les solutions sont congelées dans l'azote visqueux, afin de figer l'organisation de la solution. Les échantillons durcis sont fracturés et métallisés au Cr. Ensuite, les échantillons sont observés en électrons rétrodiffusés (contraste chimique). Sur l'ensemble des échantillons, des marbrures sont observées (Figure 3.19). L'ensemble des analyses montre qu'il n'y a aucune différence de composition chimique entre les différentes zones. Les marbrures sont donc des effets topographiques, liées au mode de préparation.



**Figure 3.19 :** Clichés *cryo*-MEB de solution de silicate de sodium de formulation (a)  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2,66$  ;  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 25$  et (b)  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2,66$  ;  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 15$

Les observations montrent que les solutions sont homogènes, il n'y a pas de formation d'agrégat sur l'ensemble de la gamme étudiée.

### 3.7. Solutions de silicate de potassium

L'impact du potassium en remplacement du sodium sur la viscosité des solutions de silicate a été brièvement étudié. Une série de solutions de silicate de potassium a été formulée sur une gamme de rapport  $0 \leq \text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O} \leq 4$ , et  $\text{H}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 15$ . A formulation équivalente pour  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O} \leq 2,5$  ( $\text{M} = \text{Na}$  ou  $\text{K}$ ), les viscosités  $\eta$  des solutions de silicate de potassium sont plus faibles que celles avec du sodium, par contre le seuil entre le liquide homogène et le milieu figé hétérogène intervient pour des rapports  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  plus faible (Figure 3.20). La nature de l'alcalin influence à la fois la nature des oligomères de silicate, mais aussi la viscosité de la solution alcaline  $\eta_S$ .

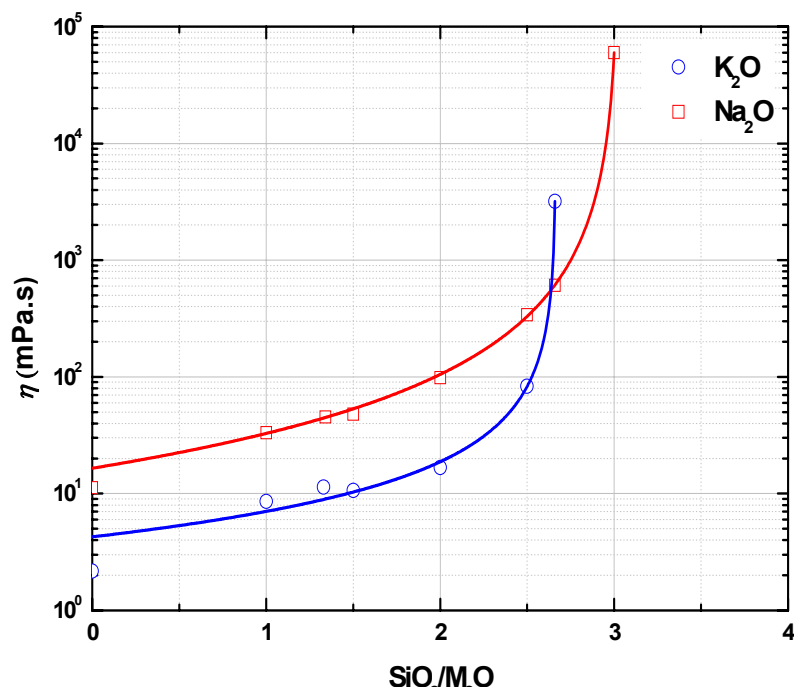


Figure 3.20 : Influence de la nature de l'alcalin sur la viscosité de la solution de silicate  $\eta$  à 20°C.

La figure 3.21 montre l'évolution des spectres RMN  $^{29}\text{Si}$  des solutions de silicates de potassium pour  $\text{H}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 15$ . Il faut la comparer à la figure 3.8 qui montre cette même évolution pour des solutions de silicate de sodium. Tout d'abord, comme pour le sodium, on constate une variation du déplacement chimique ou déblindage des pics caractérisant les espèces, s'expliquant par la variation du degré de protonation des oligomères de silicate avec le rapport  $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ . Plus le rapport  $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$  sera faible, plus la solution sera basique, plus les oligomères de silicate seront déprotonés, et donc plus leurs siliciums apparaîtront déblindés sur le spectre RMN  $^{29}\text{Si}$ . Mais aussi, comme pour le sodium, plus le rapport  $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$  est élevé, plus la coordination des atomes de silicium augmente, et donc plus la taille des oligomères de silicate sera importante.

Par contre pour des rapports  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  et  $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O}$  identiques, la spéciation du silicium dans une solution de silicate alcaline est très différente selon qu'il s'agisse de potassium ou de sodium. L'aspect des diagrammes RMN du  $^{29}\text{Si}$  montre qu'à rapports de composition égaux, la coordination des atomes de silicium dans la solution de silicate de potassium sera globalement plus élevée que celle de la solution de silicate de sodium.

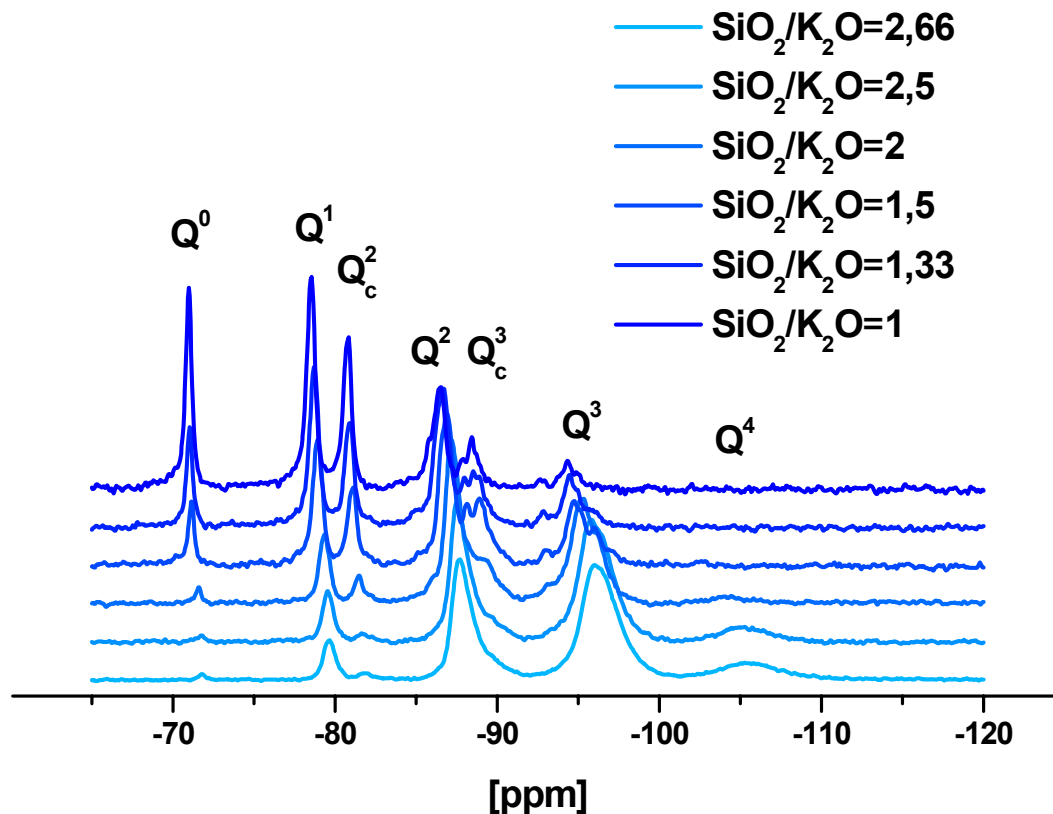


Figure 3.21 : Évolution des spectres RMN  $^{29}\text{Si}$  de solutions de silicate en fonction du rapport  $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ , avec  $\text{H}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 15$ .

La figure 3.22 montre la variation de connectivité des centres silicium en fonction du rapport  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ . On constate que la connectivité moyenne des silicates augmente avec la concentration en silice que l'alcalin soit le sodium (courbes orangées) ou le potassium (courbe bleue). Mais à rapport  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  identique, la connectivité des siliciums des solutions de silicate de potassium est plus élevée que celle des siliciums des solutions de silicate de sodium. Les oligomères de silicates seront donc de plus grande taille si l'on a du potassium à la place du sodium.

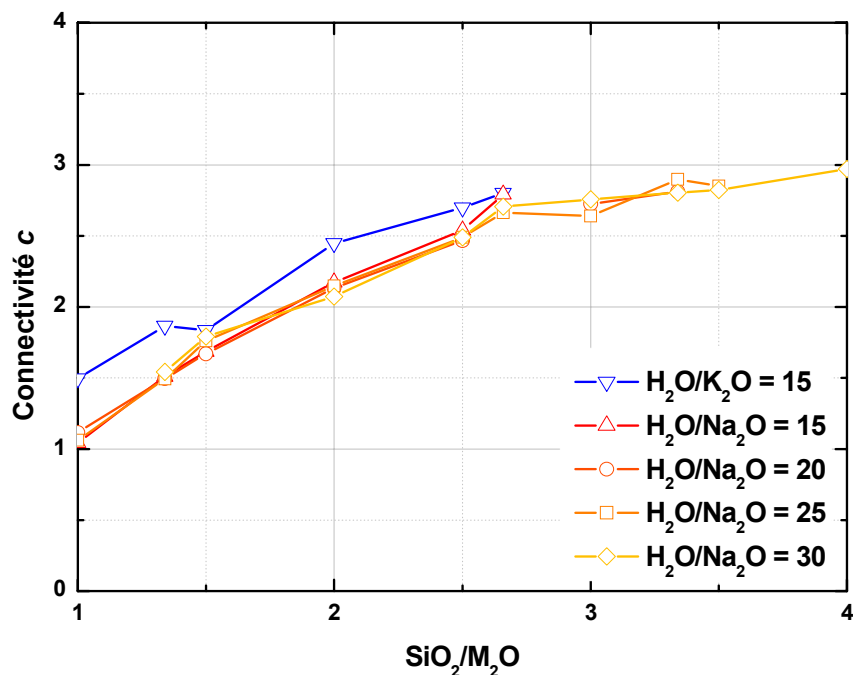


Figure 3.22 : Comparaison de l'évolution de la connectivité des centres siliciums dans les solutions de silicates de potassium et de sodium, en fonction du rapport  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ .

Néanmoins, on constate que plus le rapport  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  est élevé plus les différences entre les spectres RMN  $^{29}\text{Si}$  des solutions de silicate de potassium et de sodium se réduisent (Figure 3.23). L'effet du cation sur la spéciation du silicium devient négligeable lorsque le rapport  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  devient grand. Harris<sup>32</sup> explique ceci par une faible adsorption de l'ion alcalin sur la surface de l'oligomère quand l'alcalin est hydraté. En effet, l'ion sodium ou potassium entouré de sa sphère d'hydratation devient trop large pour s'absorber sur la surface du silicate. Dans ces conditions, l'alcalin n'affecte plus la structure de l'oligomère de silicate. Le seuil entre le liquide homogène et le milieu figé hétérogène plus précoce des solutions de silicate de potassium n'est donc pas due à la nature des oligomères de silicate.

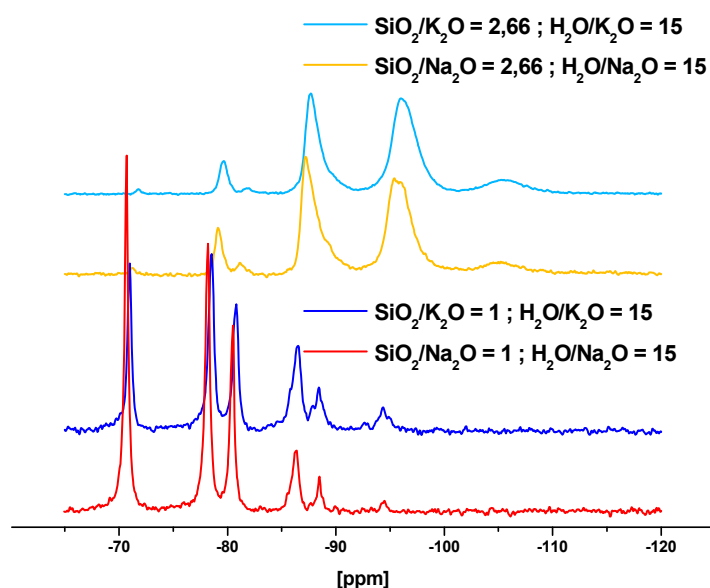


Figure 3.23 : Comparaison des spectres RMN  $^{29}\text{Si}$  de solutions de silicate de sodium et de potassium pour deux rapports  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ .

Il existe des divergences importantes de viscosité entre les solutions de silicate de sodium et de potassium. Ces divergences montrent, que ce sont des interactions ioniques prédominantes qui régissent la viscosité des solutions concentrées de silicate. Le paragraphe suivant tente d'en élucider les raisons au travers de l'étude de la structuration des solutions de silicates.

### 3.8. Structure et organisation des solutions de silicate alcaline

La structure de nos systèmes n'est pas décrite dans la littérature. Les systèmes déjà décrits le sont pour des formulations beaucoup plus diluées, les observations faites ne peuvent donc pas être extrapolées à nos systèmes. Dans la gamme de concentrations étudiée, la RMN du  $^{29}\text{Si}$ , les mesures SAXS et la bibliographie indiquent que la taille des oligomères est de l'ordre du nanomètre. Néanmoins, l'intensité diffusée par les particules en DLS a des temps de relaxation très longs. Par ailleurs, les mesures SAXS ne montrent pas d'arrangement des particules, mais suggèrent l'existence de répulsions entre les particules.

#### 3.8.1. Interactions coulombiennes

Avec des rapports  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  faibles ( $\leq 30$ ), la force ionique est très élevée, et les répulsions électriques sont écrantées. Une limite supérieure de la longueur de Debye

$\ell_D$  peut être obtenue en ne considérant que les ions sodium en solution. On montre ainsi que  $\ell_D$  est très faible :

$$\text{Équation 3.16 : } \left( \frac{1}{\ell_D} \right)^2 = \frac{e^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r kT} \sum_i N_i^\infty z_i^2 \geq \frac{e^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T} N_{Na^+}^\infty$$

avec :  $N_i^\infty$  ( $m^{-3}$ ) la densité volumique moyenne des ions d'espèces  $i$  et de charge  $z_i e$ .

$e = 1,602 \cdot 10^{-19}$  C charge élémentaire

$\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$  F.m<sup>-1</sup> permittivité du vide

$\varepsilon_r = 78,5$  permittivité relative de l'eau à 25°C

Pour  $H_2O/Na_2O = 30$ , si l'on considère que tous les sodiums sont ioniques, on a  $N_{Na^+}^\infty \approx 2,5 \cdot 10^{27} m^{-3}$  d'où  $\ell_D \leq 0,2$  nm. Il est donc difficile de considérer dans nos solutions de silicate, que seules les forces coulombiennes sont les interactions responsables de la forte viscosité de nos solutions. Une approche de type DVLO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) où les forces attractives de type van der Waals et les répulsions des doubles couches stabilisent les colloïdes et augmentent la viscosité n'est donc pas adaptée à notre problème.

### 3.8.2. Solvation des espèces ioniques

Il est important de considérer la proportion d'eau libre par rapport à la proportion d'eau de solvation responsable d'une augmentation de la fraction volumique effective des ions en solutions. En milieu dilué, l'ion sodium  $Na^+$  est solvaté par 4 à 5 molécules d'eau (3 à 4 pour  $K^+$ ) et l'ion hydroxyde  $OH^-$  par 3 molécules<sup>37</sup>. L'ion sodium est dit "*structure maker*"<sup>28</sup>, car la concentration locale de molécules d'eau est plus grande dans la couche de solvation que dans le milieu continu (eau), ces ions se distinguent par une entropie d'hydratation  $\Delta S_{hyd}$  fortement négative et un volume partiel molaire standard négatif  $V_m^\circ$  :



**Tableau 3.5 : Rayons, rayons hydratés, entropies d'hydratation et volumes molaires partiels standard :**

Ions	Rayons (nm) <sup>37</sup>	Rayons hydratés (nm) <sup>37</sup>	$\Delta S_{hyd}$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ) <sup>29</sup>	$V_m^\circ$ (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> ) <sup>29</sup>
Na <sup>+</sup>	0,095	0,36	-111	-6,7
K <sup>+</sup>	0,133	0,33	-74	3,5
OH <sup>-</sup>	0,176	0,30	-160	-0,2

Le volume d'excès molaire  $V^E$  d'un mélange d'espèces  $i$  est lié au volume molaire du mélange  $V_{mol}$  et aux volumes partiels molaires  $V_{m,i}^\circ$  des espèces  $i$  par la relation :

$$\text{Équation 3.17 : } V^E = V_{mol} - \sum_i x_i V_{m,i}^\circ$$

A concentration élevée en oxyde de sodium ( $H_2O/Na_2O = 15$ ), si l'on suppose que l'oxyde de sodium est complètement dissocié, alors 15 (= 4,5\*2 + 3\*2) molécules d'eau sur 15 seraient impliquées dans des sphères d'hydratation. Il est toutefois difficile d'imaginer qu'à ces concentrations toute l'eau soit piégée. Cependant, les volumes d'excès molaire  $V^E$  des solutions de soude ( $SiO_2/Na_2O = 0$ ) et des solutions de silicate de sodium restent très négatifs (Figure 3.3), ce qui montre tout de même, qu'il y a une contraction volumique importante et donc une proportion d'eau piégée non négligeable.

### 3.8.3. Paires d'ions

Lorsque les concentrations en espèces ioniques sont très élevées, il se peut que des ions de charges opposées soient si proches que l'attraction coulombienne soit plus élevée que l'agitation thermique. Ils peuvent alors former une paire d'ions assimilable à un dipôle fluctuant. La théorie de Bjerrum (1923)<sup>51</sup> définit une paire d'ions dès que la distance entre le centre de deux ions de signe opposé est inférieure à  $\ell_B$  :

$$\text{Équation 3.18 : } \ell_B = \frac{z_+ z_- e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T}$$

avec  $z_+$  et  $z_-$  le nombre de charge du cation et de l'anion.

Pour des ions monovalents ( $z_+ = z_- = 1$ ) dans l'eau,  $\ell_B = 0,356$  nm à 20°C ( $\epsilon_r = 80,01$ ) et  $\ell_B = 0,381$  nm à 60°C ( $\epsilon_r = 65,77$ ).

Dans notre domaine d'étude  $15 \leq \text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} \leq 30$ , si on considère que tous les sodiums sont sous forme ionique, on a  $2,5 \cdot 10^{27} \leq N_{\text{Na}^+}^\infty \leq 5 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$ , on peut ainsi définir une distance caractéristique  $\ell$  entre deux ions de charges opposées comme :

$$\text{Équation 3.19 : } \ell = \sqrt[3]{\frac{1}{2N_{\text{Na}^+}^\infty}}$$

Ce qui donne  $0,464 \leq \ell \leq 0,585 \text{ nm}$ , sur la gamme de température et de concentration étudiée,  $\ell$  et  $\ell_B$  sont donc comparables. Une partie non négligeable des ions présents en solution se retrouve sous forme de paires d'ions. Pour les solutions de soude, ces paires d'ions sont des paires d'hydroxyde et de sodium. En présence de silice, les pH sont tels ( $\approx 14$ , les concentrations en soude ou potasse étant très élevées on peut considérer que  $a_{\text{OH}^-} \approx 1$ ) que les oligomères sont largement déprotonés ( $\text{Si}(\text{OH})_4$  :  $\text{pK}_a(1) = 9,5-9,9$  ;  $\text{pK}_a(2) \approx 12,7$  ;  $\text{pK}_a(3) \approx 15$  ;  $\text{pK}_a(4) > 15^{36}$ ), on a donc des paires d'ions entre les cations sodium et les anions silicate.

Dans l'approche de Bjerrum, il est possible d'estimer la proportion de paires d'ions  $\theta$  présents en solution, comme étant la proportion d'anions présent dans une sphère de rayon  $\ell_B$  autour du cation, ici  $\text{Na}^+$  :

$$\text{Équation 3.20 : } \theta = \int_a^{\ell_B} dn_a(r)dr = 4\pi N_a^\infty \int_a^{\ell_B} r^2 e^{2\ell_B/r} dr$$

avec  $r$  unité de distance radiale

$dn_a(r)$ , le nombre de charges négatives autour du cation

$N_a^\infty$  ( $\text{m}^{-3}$ ), la densité volumique moyenne d'anions

$a$  (m), la distance minimale d'approche

La densité volumique moyenne d'anions  $N_a^\infty$  dépend de la concentration en espèces ioniques, mais aussi de la fraction de paires d'ions. Néanmoins, il est possible par une méthode itérative d'estimer  $\theta^{30}$ . Ainsi, pour les solutions de soude ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 0$ ), où la nature des ions est plus simple d'approche que celle des ions dans les solutions de silicate, en prenant  $a$  comme étant la somme des rayons des ions sodium et hydroxyde ( $a = r_{\text{Na}^+} + r_{\text{OH}^-} = 0,095 + 0,176 = 0,271 \text{ nm}$ ), on peut estimer  $\theta$ . Dans notre domaine d'étude  $15 \leq \text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} \leq 30$ , on a  $0,92 \geq \theta \geq 0,88$ ,

soit une proportion très importante de paires d'ions  $\text{Na}^+\text{OH}^-$ . En présence de silice, la nature de l'anion est modifiée, l'estimation précédente devient moins triviale, mais l'on peut essayer de décrire des tendances pour l'évolution de  $\theta$  en fonction du rapport  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ . Que l'anion soit un ion hydroxyde ou un oligomère de silicate, la charge de l'anion est localisée sur l'atome d'oxygène, les anions peuvent être noté  $\text{O-R}$ , avec  $\text{R} = \text{H}$  pour un ion hydroxyde, et  $\text{R} = \text{SiO}_3\text{R}'\text{R}''\text{R}'''$  pour un oligomère de silicate. Plus  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  augmente plus la taille des oligomères augmente, donc plus  $\text{R}$  est encombrant (Figure 3.24). Dans une première approximation comme la charge de l'oxygène n'est pas délocalisée, on peut considérer que le distance minimale d'approche  $a$  n'est pas liée à la nature de  $\text{R}$ . Par contre, plus  $\text{R}$  est encombrant moins l'on peut considérer l'approche du cation comme étant sphérique, l'angle solide d'approche diminuant quand  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  augmente. En conséquence  $\theta$  diminue.

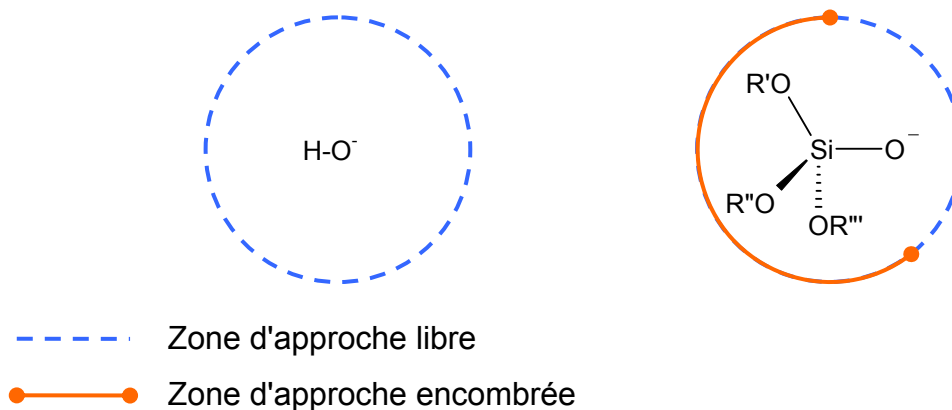


Figure 3.24 : Évolution de la zone d'approche des cations en fonction de l'encombrement de l'anion  $\text{O-R}$

### 3.8.4. Solvation et paires d'ions

La formation de paire d'ions et les phénomènes d'hydratation sont conjugués. En effet, la distance minimale d'approche  $a$  dans un bon solvant est à reconsidérer. Si la couche d'hydratation, autour des ions, reste quasiment intacte, la distance minimale d'approche d'ions hydratés devient :

$$\text{Équation 3.21 : } a = (r_+ + d_{\text{H}_2\text{O}}) + (r_- + d_{\text{H}_2\text{O}})$$

avec  $r_+$  rayon du cation

$r_-$  rayon de l'anion

$d_{H_2O}$  diamètre de l'eau

Dans de telles conditions, la distance d'association  $\ell_B$  devient inférieure à la distance minimale d'approche  $a$ , et la formation de paire d'ions impossible. Il est néanmoins nécessaire de nuancer ce propos en considérant différents types d'appariements faisant intervenir le solvant.

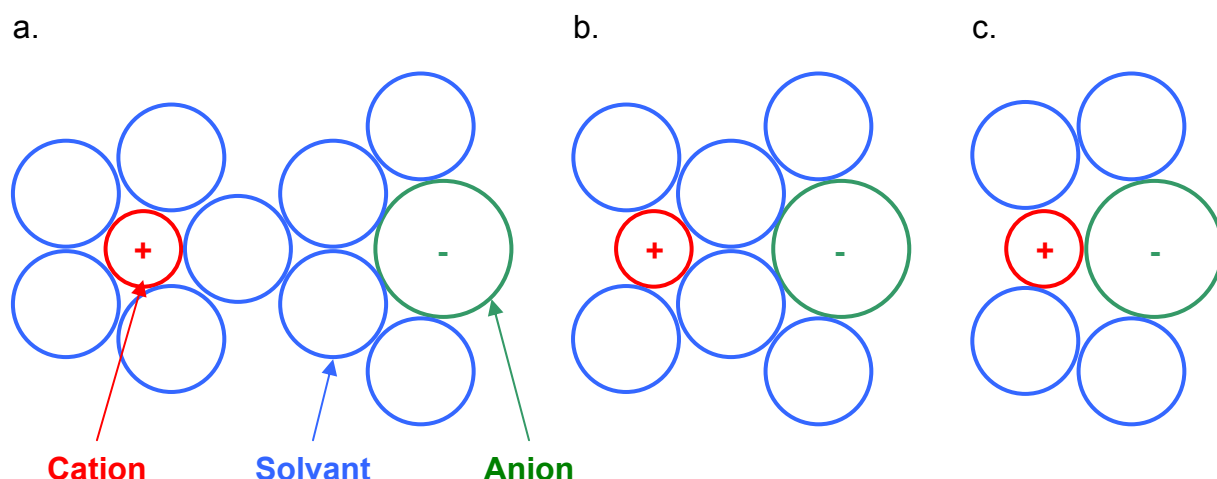
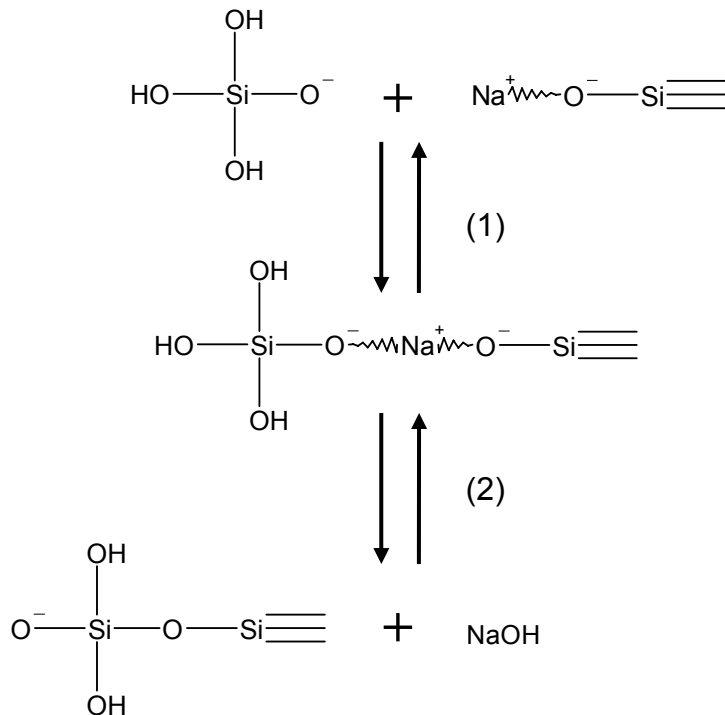


Figure 3.25 : Représentation schématique de différents types de paires d'ions: a. Séparée par le solvant (2SIP), b. Solvant partagée (SIP), et c. en contact (CIP)<sup>51</sup>

Cations et anions appariés partagent leur sphère d'hydratation. Dans nos solutions de silicates de sodium très concentrées, la proportion d'eau libre étant si faible, que par de simples considérations géométriques, avant toute considération électrostatique les paires d'ions de type SIP et CIP sont largement représentées.

### 3.8.5. Stabilisation des oligomères de silicate

L'association des oligomères de silicate et des cations alcalins entre paires d'ions semble fortement plausible. Mais, comment l'association par paire d'ions stabilise les oligomères en empêchant l'agrégation des oligomères de silicate entre eux ? En effet, des observations anciennes<sup>36</sup> montrent que les cations alcalins  $M^+$  causent l'agrégation des oligomères de silicates entre eux. Ces observations sont compatibles avec un mécanisme réactionnel<sup>39</sup>, dans lequel les cations  $M^+$  favorisent la condensation des silicates en diminuant les répulsions coulombiennes entre anions :



**Figure 3.26 : Mécanisme de condensation des oligomères de silicate par l'intermédiaire de cations  $\text{Na}^{+39}$**

Néanmoins on constate que dans notre domaine d'étude, malgré les viscosités élevées, il n'y a pas d'agrégation et la taille des particules reste limitée. L'association des oligomères de silicates avec les cations alcalins en paires d'ions favorise les rencontres entre les anions silicates (Figure 3.26 (1)), par contre un fort appariement entre cations alcalins et anions silicates empêche la condensation (Figure 3.26 (2)). C'est sans doute ce fort appariement qui stabilise nos solutions.

Ci-dessous est décrite l'évolution de l'organisation des solutions de silicate alcalines en fonction des paramètres de composition.

### **3.8.6. Évolution de l'organisation des solutions de silicate alcaline**

L'objectif de cette partie est de décrire l'organisation des solutions de silicates responsable de leur viscosité, à partir de l'ensemble des données expérimentales (volume d'excès molaire  $V^E$ , connectivité du silicium, "pseudo mobilité" des particules, particules nanométriques...).

L'ensemble des données collectées, ainsi qu'une analyse bibliographique permettent d'émettre un certain nombre d'hypothèses sur l'organisation des solutions de silicates alcalines.

La spectroscopie aux rayons X aux petits angles montre que nous sommes en présence de particules de silicate nanométriques en interactions répulsives pour les solutions les plus concentrées. Ces interactions sont responsables des fluctuations importantes de la "pseudo mobilité" des particules observées par DLS. Cette "pseudo mobilité" est très influencée par l'intensité de ces interactions répulsives. Néanmoins, il est couramment observé que des interactions répulsives entre particules ont tendance à augmenter la "pseudo mobilité" des particules<sup>64</sup>. Dans nos solutions l'effet opposé est observé, car les sphères d'hydratation des particules en solution se retrouvent quasiment en contact.

En effet, les volumes d'excès molaire très négatifs et fortement influencés par le rapport molaire  $H_2O/Na_2O$ , ainsi que les faibles distances entre ions nous amènent à supposer qu'une partie importante de l'eau est impliquée dans l'hydratation des ions ou des paires d'ions.

Enfin, la RMN  $^{29}Si$  montre l'augmentation de la connectivité du silicium avec l'augmentation du rapport  $SiO_2/Na_2O$ . Cette observation, conjuguée au fait que la taille des particules reste nanométrique, permet d'émettre l'hypothèse que la taille moyenne des particules augmente avec le rapport  $SiO_2/Na_2O$ .

A partir de ces observations, il est possible de décrire l'évolution de l'organisation des solutions de silicate alcaline en fonction :

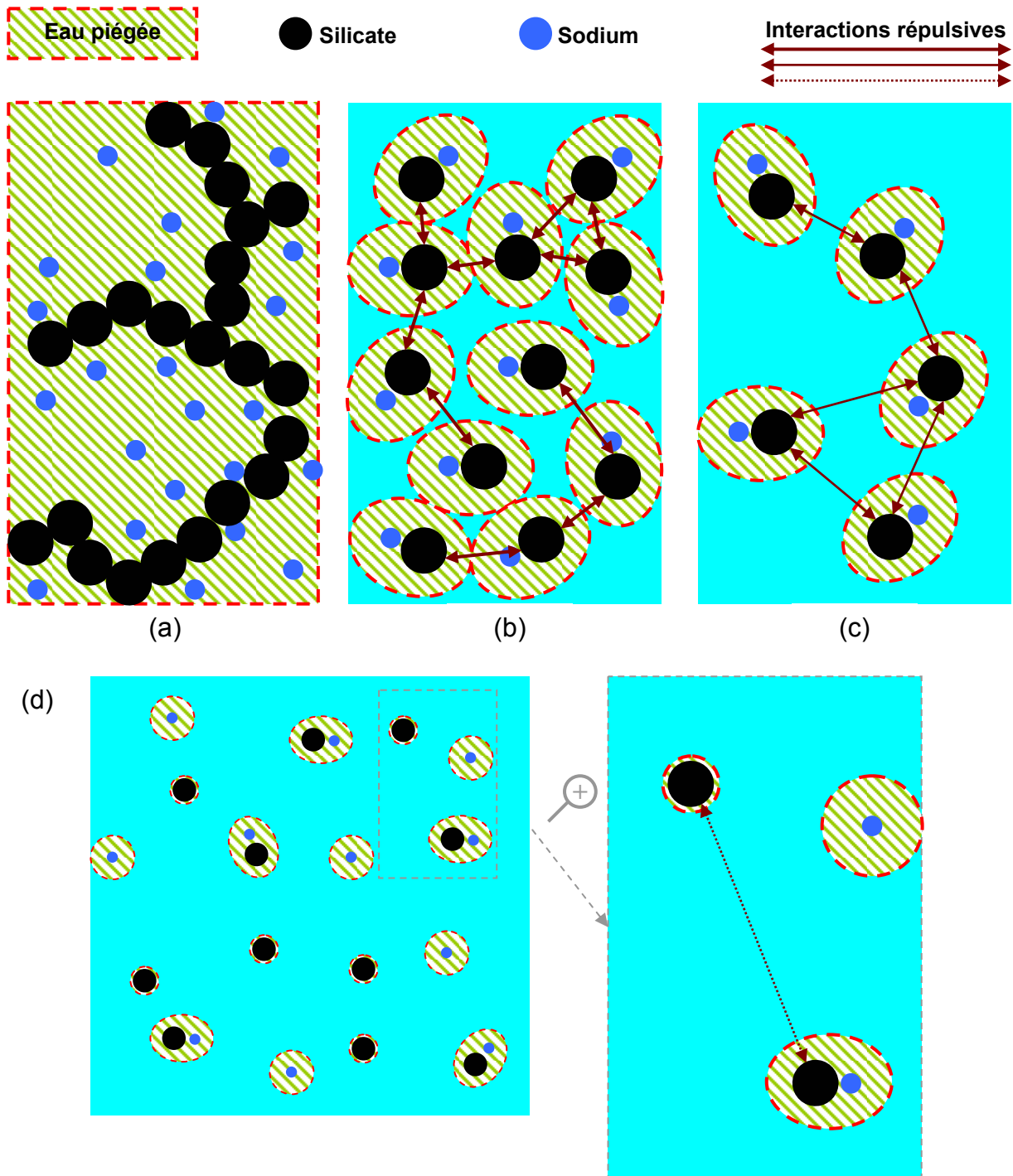
- de  $\Phi_{SiO_2}$  à  $SiO_2/Na_2O$  constant
- du rapport  $SiO_2/Na_2O$  à  $\Phi_{SiO_2}$  constant
- de la nature de l'alcalin Na ou K

#### *3.8.6.1. A $SiO_2/Na_2O$ constant*

A rapport  $SiO_2/Na_2O$  constant, la taille des oligomères est pratiquement figée c'est la fraction volumique  $\Phi_{SiO_2}$  qui va influencer l'organisation des solutions de silicate de sodium (Figure 3.27).

- Cas (a) : Pour des  $\Phi_{SiO_2}$  très élevées (hors gamme d'étude  $H_2O/Na_2O$  très faible) , la solution de silicate est figée et hétérogène, malgré la forte association par paire d'ions entre silicate et cations sodium, les distances entre silicate sont si courtes qu'il y a condensation des oligomères de silicate.

- Cas (b) : Dans notre gamme d'étude à  $\Phi_{SiO_2}$  élevée ( $H_2O/Na_2O$  faible), la mobilité des oligomères est faible, la fraction de paires d'ions est très importante, la fraction d'eau libre sur la fraction d'eau piégée est faible. Les interactions intraparticules répulsives sont intenses. La viscosité est donc très élevée. Au-delà, la solution est figée et le milieu n'est plus homogène car la silice ne se dissout plus.
- Cas (c) : Lorsque la fraction  $\Phi_{SiO_2}$  diminue à rapport  $SiO_2/Na_2O$  constant, la population d'oligomère ne change pas. La fraction de paire d'ions reste importante, la fraction d'eau libre sur la fraction d'eau piégée augmente. La mobilité des particules augmente un peu. Les interactions intraparticules répulsives sont moins intenses. La viscosité diminue.
- Cas (d) : Lorsque la fraction  $\Phi_{SiO_2}$  diminue encore, à rapport  $SiO_2/Na_2O$  constant, la population d'oligomère ne change toujours pas. La fraction de paire d'ions diminue encore, la fraction d'eau libre sur la fraction d'eau piégée augmente. La mobilité des particules augmente on voit apparaître des particules nanométriques en DLS. Les interactions intraparticules répulsives sont faibles. La viscosité diminue encore.
- Cas (e) : A  $\Phi_{SiO_2}$  très faible, mais toujours à  $SiO_2/Na_2O$  constant, donc à  $H_2O/Na_2O$  très élevé, la connectivité des silicium est quasiment la même. Mais la baisse du pH et la quantité d'eau suffisamment élevée pour hydrater les cations sodium, font que les particules sont moins chargées, le taux de paires d'ions entre oligomères de silicate et ions sodium est faible. Dans ces conditions, les répulsions coulombiennes sont plus faibles, et le désappariement est favorisé, les oligomères s'agrègent, jusqu'à précipiter. On voit apparaître des particules microscopiques en DLS, ainsi que des particules qui sédimentent. La viscosité diminue du fait de la dilution importante.





(e)

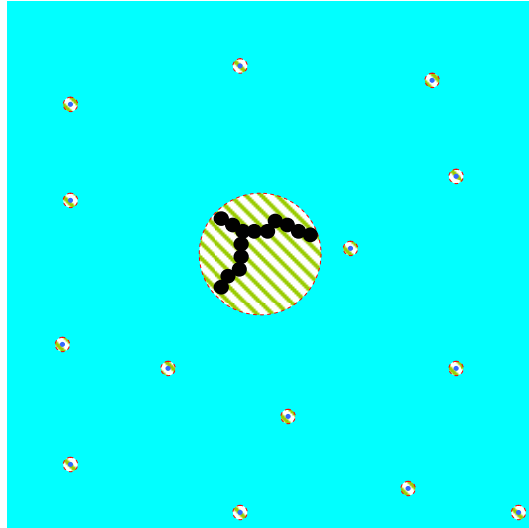


Figure 3.27 : Évolution de la structure des solutions de silicate de sodium à  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  constant en fonction de  $\Phi_{\text{SiO}_2}$  Cas (a), (b), (c), (d), et (e) voir texte

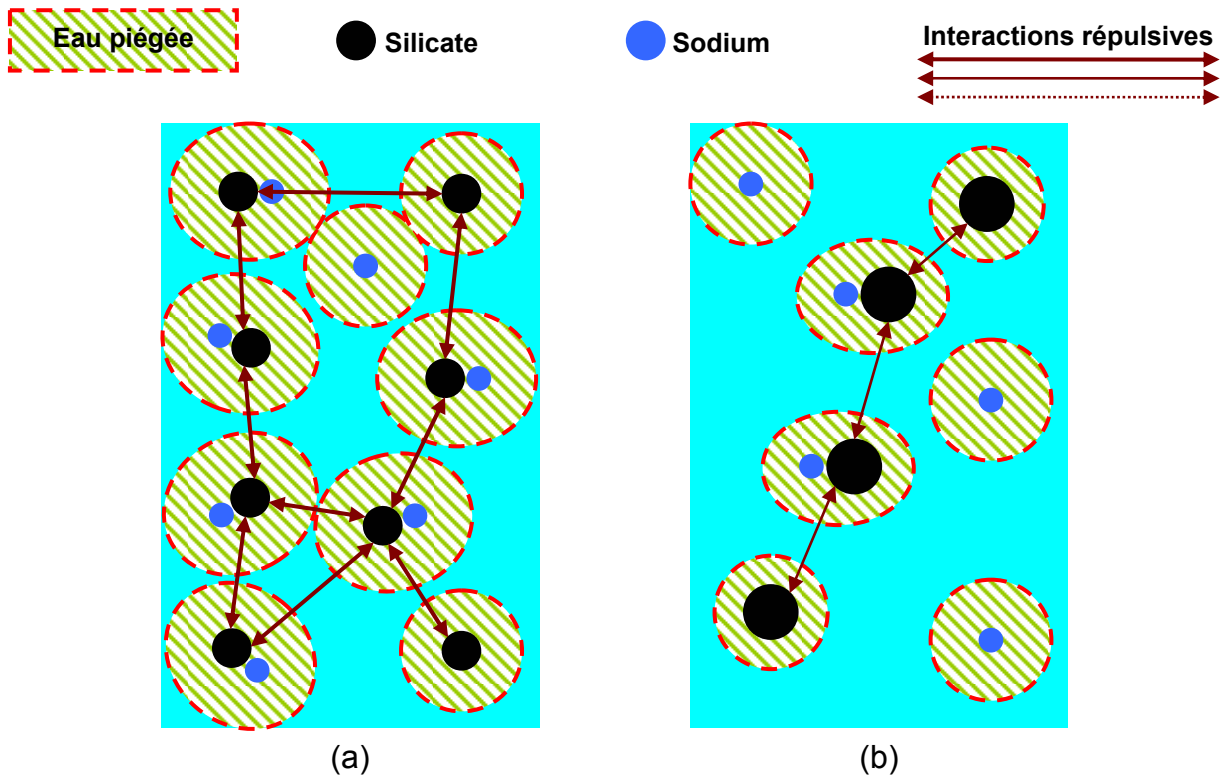
#### 3.8.6.2. A $\Phi_{\text{SiO}_2}$ constant

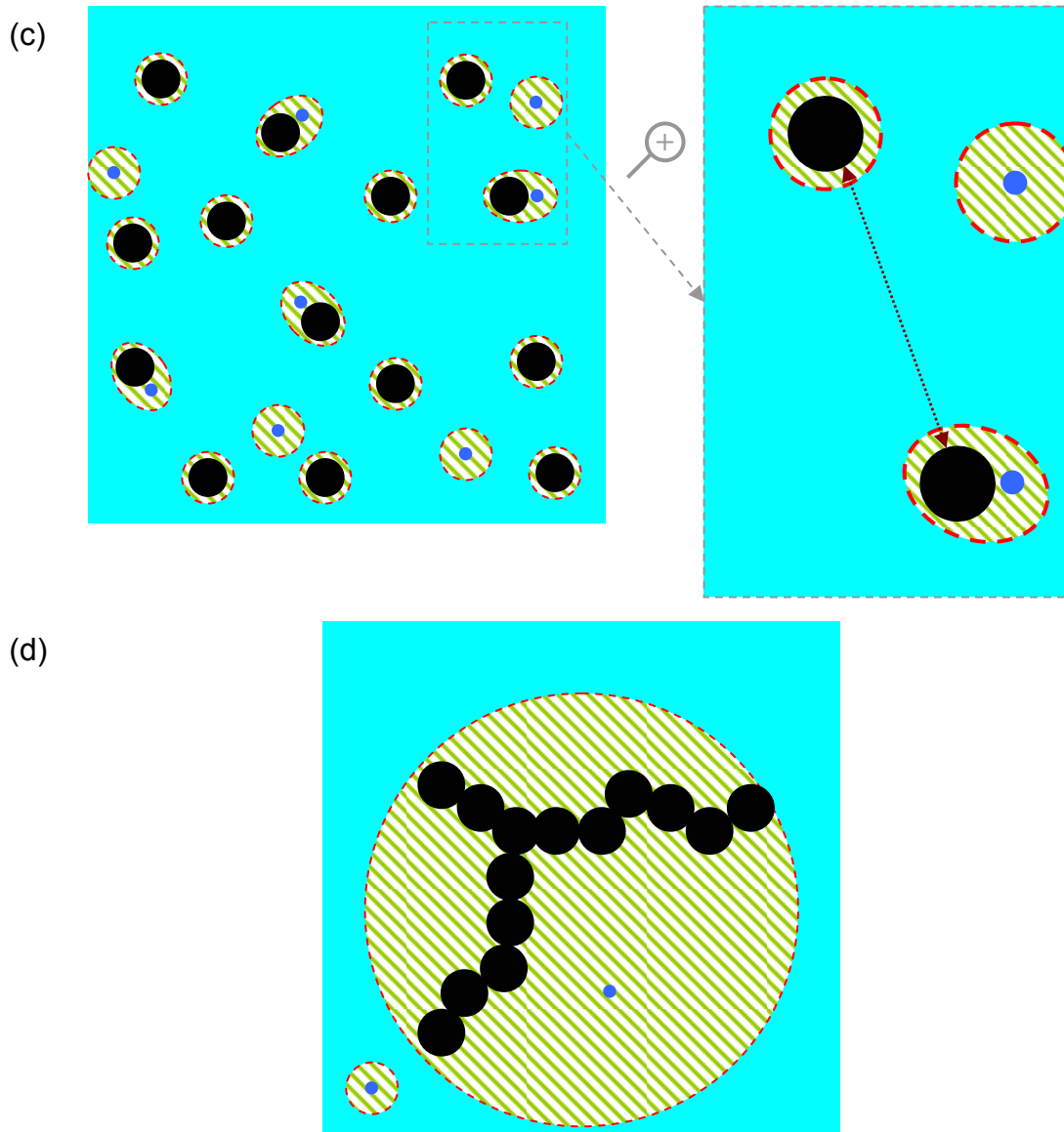
A  $\Phi_{\text{SiO}_2}$  constant c'est le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  qui va influencer l'organisation des solutions de silicate de sodium (Figure 3.28).

- Cas (a) : Lorsque le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  est faible, la taille des oligomères de silicate est faible (*cf.* RMN), en conséquence la proportion de paires d'ions entre oligomère de silicate et de sodium est importante, les sphères d'hydratation sont encombrantes, la fraction volumique effective  $\Phi_{\text{eff}}$  est bien plus importante que  $\Phi_{\text{SiO}_2}$ . Les particules ont une mobilité faible, la viscosité de la solution est importante.
- Cas (b) : Lorsque le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  augmente ( $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  aussi), la taille des oligomères augmente, les oligomères sont plus gros, mais moins nombreux. Les ions sodiums ont davantage tendance à s'hydrater, ils favorisent l'approche des silicates (Figure 3.26 (1)). Puis leur départ est favorisé par rapport au cas précédent (Figure 3.26 (2)) du fait de l'augmentation du rapport  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ . A  $\Phi_{\text{SiO}_2}$  constant la fraction effective  $\Phi_{\text{eff}}$  diminue. Cela se traduit par une mobilité des particules accrues, et une plus faible viscosité.
- Cas (c) : A  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  plus élevé, et  $\Phi_{\text{SiO}_2}$  constant, la taille des oligomères devient plus importante encore, et leur nombre diminue. Les mêmes effets

que précédemment conduisent à des oligomères plus gros. La proportion de paire d'ions diminue, de même que la proportion d'eau piégée. A  $\phi_{SiO_2}$  constant la fraction effective  $\phi_{eff}$  diminue. Par DLS on constate que la mobilité augmente et l'on détecte des nanoparticules, la viscosité continue à baisser.

- Cas (d) : A  $SiO_2/NaO_2$  plus élevé,  $\phi_{SiO_2}$  constant, donc à  $H_2O/Na_2O$  très élevée, la taille des oligomères est importante, une partie même de la silice peut ne pas être dissoute, si le rapport  $SiO_2/NaO_2$  est trop important. Les ions sodiums jouent un rôle d'intermédiaire réactionnel en favorisant l'approche des oligomères entre eux qui forment ainsi des agrégats de grandes tailles visibles à l'œil nu. D'où l'apparition de particules microscopiques en DLS.





**Figure 3.28 :** Évolution de la structure des solutions de silicate de sodium à  $\Phi_{SiO_2}$  constant en fonction du rapport  $SiO_2/Na_2O$  Cas (a), (b), (c), et (d) voir texte.

### 3.8.6.3. Influence de l'alcalin

Aux mêmes rapports  $H_2O/M_2O$  et  $SiO_2/MO_2$ , pour  $SiO_2/MO_2$  faible, la viscosité est plus faible pour les solutions de silicate de potassium que pour celle au sodium (Figure 3.20). Deux facteurs expliquent cela, tout d'abord la solution de soude est plus visqueuse que la solution de potasse à concentration identique, car l'ion potassium est moins hydraté que l'ion sodium (Tableau 3.5). Ensuite, les ions sodium ont une force d'appariement avec les silicates plus élevée que les ions potassiums, la condensation des oligomères de silicate est donc plus favorisée en présence de potassium que de sodium (Figure 3.26), ce qui explique la connectivité plus élevée

du silicium dans les solutions potassiques. A rapport  $\text{SiO}_2/\text{MO}_2$  identique les oligomères de silicate sont plus gros en solution de potassium que de sodium. Les paires d'ions sodium-silicate ont un volume plus important que les paires d'ions potassium-silicate. La conjugaison de ces phénomènes font que la fraction volumique effective est plus élevée en milieu sodique qu'en milieu potassique à  $\text{SiO}_2/\text{MO}_2$  faible (Figure 3.29 (a)).

Aux mêmes rapports  $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O}$  et  $\text{SiO}_2/\text{MO}_2$ , pour  $\text{SiO}_2/\text{MO}_2$  et  $\phi_{\text{SiO}_2}$  élevés, la viscosité devient plus élevée pour les solutions de silicate de potassium que pour celle au sodium (Figure 3.20), alors que la connectivité du silicium dans les deux solutions est la même. Lorsque le rapport  $\text{SiO}_2/\text{MO}_2$  et  $\phi_{\text{SiO}_2}$  augmentent, la taille des oligomères de silicates augmente, et la nature des oligomères de silicates devient indépendante du cation alcalin, pourtant les solutions potassiques ne s'écoulent plus à des rapports  $\text{SiO}_2/\text{MO}_2$  plus faible (Figure 3.29 (b)). On peut supposer que cette différence provient de la force d'appariement plus importante des ions sodium que celle des ions potassium. Ainsi la solution de silicate de sodium reste stabilisée tandis que la solution de silicate de potassium s'agrège.

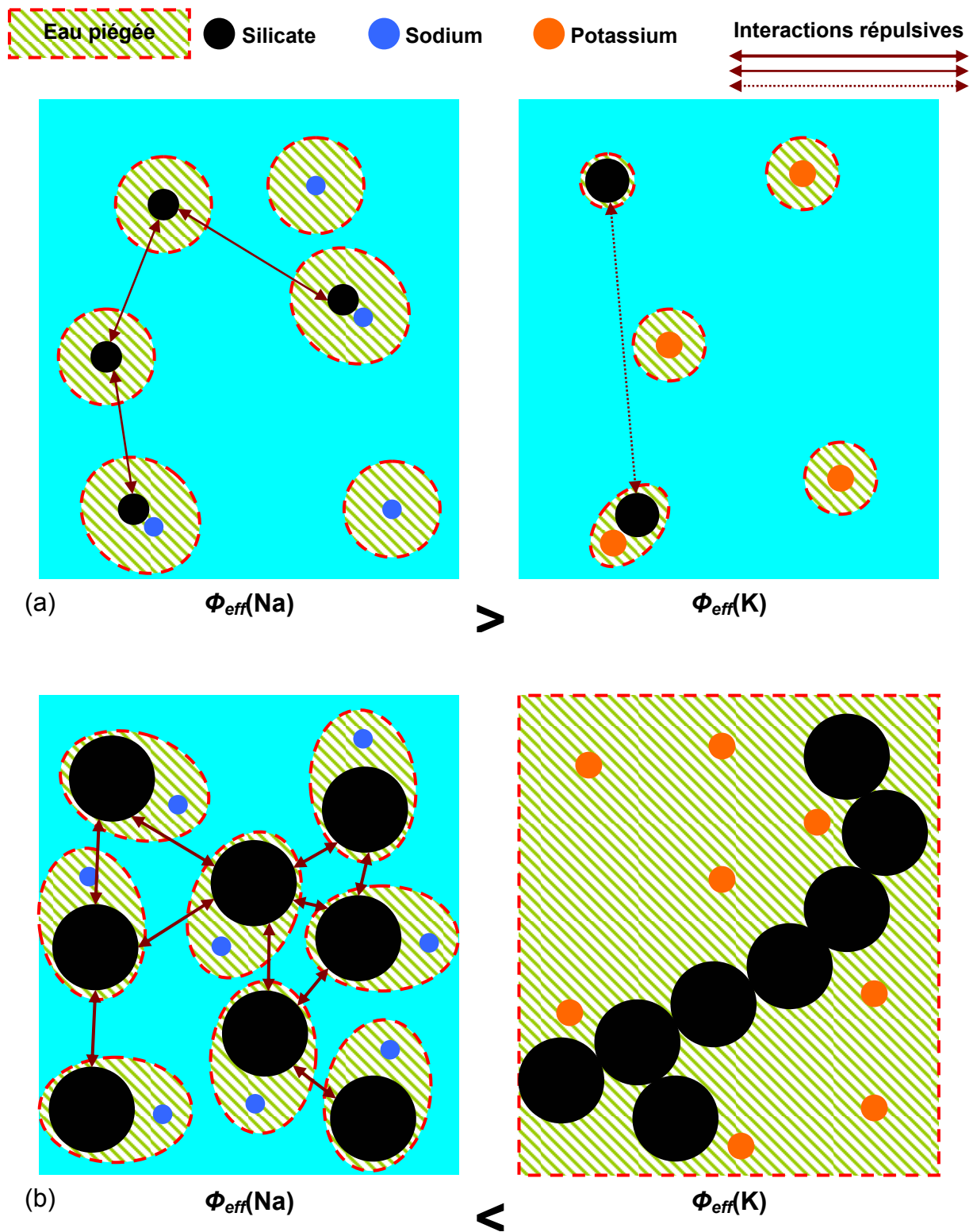


Figure 3.29 : Influence de l'alcalin sur la fraction volumique effective des oligomères de silicate Cas (a) et (b) voir texte

### **3.9. Construction d'un modèle empirique de viscosité des solutions de silicate de sodium**

Nous venons de voir que les solutions de silicates de sodium sont des systèmes complexes. Il est difficile à partir de modèles empiriques existants de viscosité, comme le modèle de Krieger-Dougherty, de décrire la viscosité des solutions de silicate de sodium. Cette complexité provient des phénomènes en équilibre d'appariement et d'agrégation des particules, difficiles à quantifier, et influençant fortement le volume hydrodynamique des particules. Afin de pouvoir évaluer la viscosité des géopolymères frais, un modèle empirique de la viscosité des solutions de silicate de sodium en fonction de la température et des rapports de composition  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  nous est utile. En effet, il n'existe pas de données dans la littérature dans la gamme de concentration correspondant aux liqueurs de synthèse des géopolymères.

#### *3.9.1.1. Influence de la température*

La température agit sur la viscosité des solutions de silicate de sodium, celle-ci diminue lorsque la température augmente. À température croissante, la mobilité des molécules d'eau augmente et la viscosité diminue. La température va aussi influencer la fraction volumique effective des oligomères de silicate, tout d'abord en modifiant les équilibres thermodynamiques, la population d'oligomère varie<sup>40,41</sup>. Mais aussi les sphères d'hydrations des paires d'ions deviennent moins rigides avec l'augmentation de température.

Pour chaque solution de silicate de sodium, il est possible de décrire l'influence de la température par une loi d'Arrhenius  $\eta(T) = \eta(T_0) \exp(E(T - T_0)/RTT_0)$ , avec  $E$  énergie d'activation. L'énergie d'activation des solutions varie en fonction des paramètres de composition.

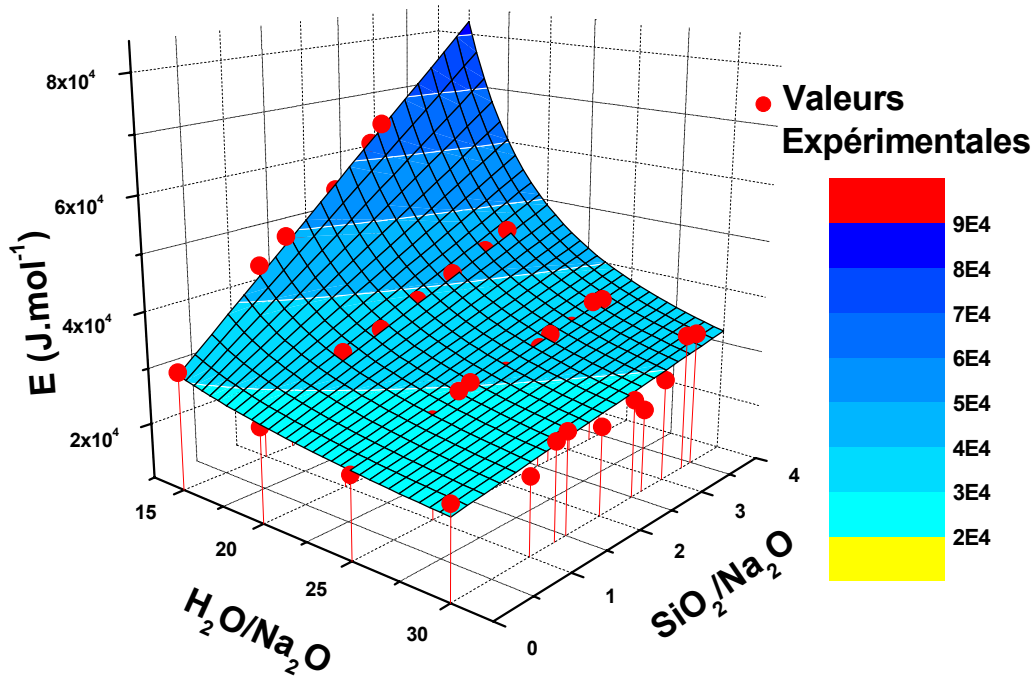


Figure 3.30 : Évolution de  $E$  en fonction de la composition des solutions de silicate.

Il est difficile d'établir un modèle simple pour l'énergie d'activation en fonction des fractions massiques des ingrédients, la température influençant la nature de la solution de silicate de sodium.

### 3.9.1.2. Modélisation de la viscosité des solutions de soude

Avant d'introduire le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  dans la modélisation de la viscosité, nous nous intéressons à la viscosité des solutions de soude  $\eta_s$  ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 0$ ). La variation de la viscosité des solutions de soude est linéaire par rapport à  $\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$  :

$$\text{Équation 3.22 : } \eta_s \left( T, \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O}} \right) = \eta \left( T, \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O}}, 0 \right) = \eta_{eau}(T) + K \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O}}$$

avec :  $K(T = 20^\circ\text{C}) = 1,509 \cdot 10^{-1} \text{ Pa.s}$

$$\eta_{eau}(T = 20^\circ\text{C}) = 1,003 \cdot 10^{-3} \text{ Pa.s}$$

### 3.9.1.3. Modélisation de la viscosité des solutions de silicate de sodium

Afin de faire apparaître la forte montée en viscosité avec l'apport en silice, on modélise l'ajout du paramètre  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  par un modèle créé par analogie avec le

modèle de Krieger-Dougherty exprimant la viscosité en fonction de la fraction volumique :

$$\text{Équation 3.23 : } \eta\left(T, \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O}}, \frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}}\right) = P_1(T) \left(1 - \frac{\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}}{P_2}\right)^{-P_3}$$

Dans cette relation, le paramètre  $P_1$  correspond à la viscosité de la solution pour  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 0$ , c'est-à-dire à celle de la solution de soude, d'où :

$$\text{Équation 3.24 : } P_1(T) = \eta\left(T, \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O}}, 0\right) = \eta_{\text{eau}}(T) + K \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O}}$$

Les paramètres  $P_2$  et  $P_3$  sont indépendants de la température, et varient avec le rapport  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ .  $P_2$  est le paramètre de seuil, pour des rapports  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} \geq P_2$ , la viscosité des solutions de silicates diverge, au-delà de  $P_2$  les solutions se figent. Ce seuil entre le liquide et le milieu hétérogène figé augmente lorsque le rapport  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  augmente, car plus la solution est diluée, moins les particules de silicate ont tendance à s'agréger et donc à figer.

$\eta_r = \eta/\eta_s = \eta/P_1$  est la viscosité relative,  $\frac{\eta - \eta_s}{\eta_s} = \frac{\eta - P_1}{P_1}$  est appelé viscosité

spécifique et représente une augmentation relative de la viscosité.  $\frac{\eta - P_1}{P_1 \text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}}$  est

l'augmentation de viscosité par unité de  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ . Lorsque  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  tend vers zéro, on a :

$$\text{Équation 3.25 : } \lim_{\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}} \rightarrow 0} \frac{\eta - P_1}{P_1 \text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}} = \frac{P_3}{P_2}$$

Pour tous les rapports  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  et les trois températures étudiés les paramètres  $P_2$  et  $P_3$  sont extrapolés et modélisés en fonction du rapport  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  à partir des données de la figure 3.5.

$$P_2 = \alpha \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O}} + \beta \text{ et } P_3 = \gamma \frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{H}_2\text{O}}$$

avec :  $\alpha = 2,10$  ;  $\beta = 6,28 \cdot 10^{-1}$  ;  $\gamma = 21,3$



$$\text{Équation 3.26 : } \eta \left( T, \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O}}, \frac{\text{Si}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O}} \right) = \left( \eta_{\text{eau}}(T) + K(T) \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O}} \right) \left( 1 - \frac{\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}}{\alpha + \beta \text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}} \right)^{-\gamma \frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{H}_2\text{O}}}$$

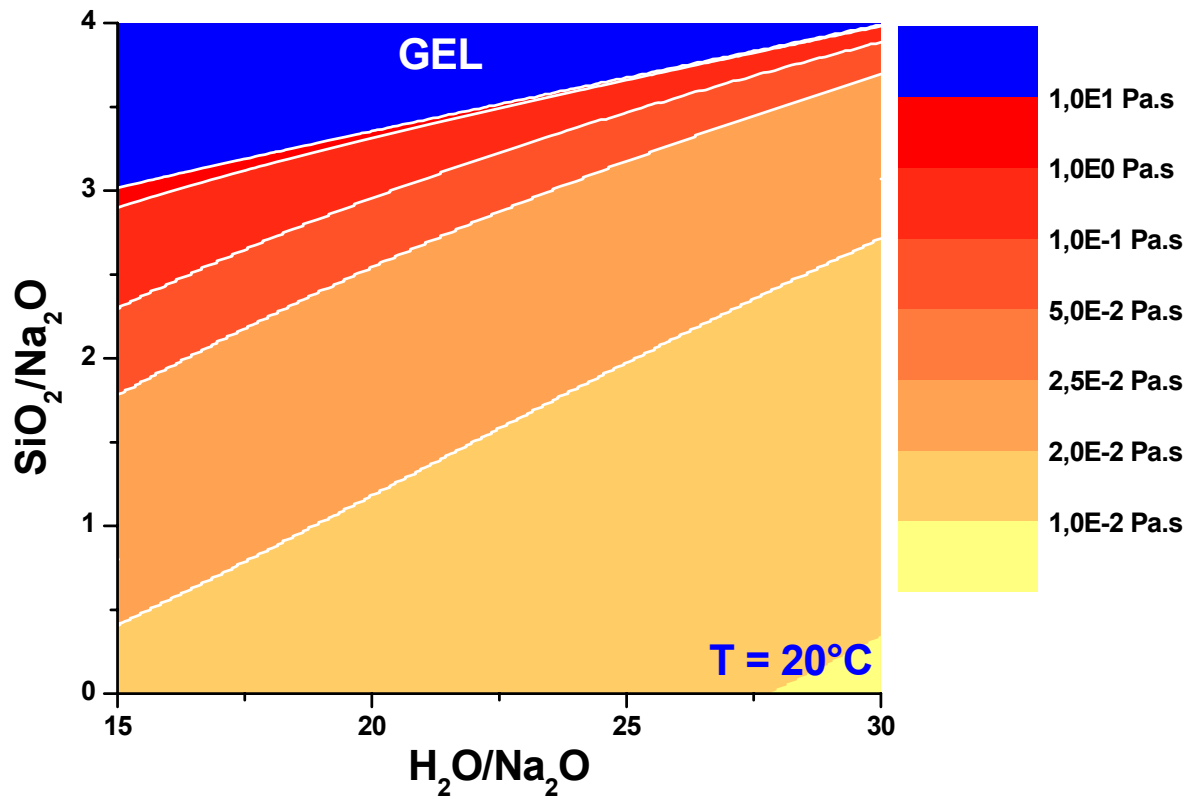


Figure 3.31 : Modélisation de la viscosité  $\eta$  des solutions de silicate de sodium en fonction des rapports de composition  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  à  $20^\circ\text{C}$ .

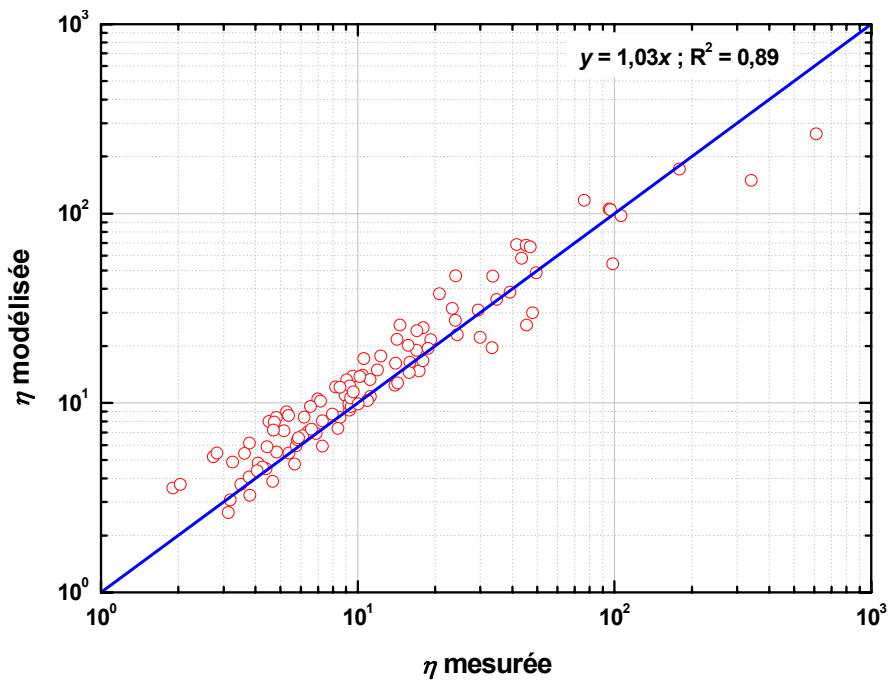


Figure 3.32 : Viscosités mesurées des solutions de silicate de sodium en fonction des viscosités modélisées, sur l'ensemble de la gamme d'étude et à toutes les températures.

Nous disposons donc d'un modèle fiable nous permettant d'évaluer la viscosité de nos solutions de silicates en fonction des paramètres de composition, mais aussi sur une large gamme de température.

### 3.10. Conclusion

Une large gamme de solutions de silicate a été étudiée, pour tenter de cerner les phénomènes responsables des viscosités élevées des solutions. La stabilité des solutions de silicate de sodium étudiées provient des fortes interactions par paires d'ions entre les cations alcalins et les oligomères de silicates présents en solution. Ces interactions stabilisent les solutions en empêchant la condensation des oligomères de silicates. Ces paires d'ions contribuent aussi à une augmentation de la viscosité des solutions en s'hydratant et donc en augmentant leur fraction volumique effective.

Devant les difficultés de quantification de ces phénomènes, nous nous sommes limités à la création d'un modèle empirique de viscosité, en fonction des paramètres de composition, et non pas en fonction des caractéristiques physiques comme les fractions volumiques. Un moyen de quantifier ces phénomènes d'appariement serait une étude conductimétrique et potentiométrique des solutions de silicates. Une telle

étude permettrait d'établir un taux d'appariement en fonction des paramètres de composition. De plus une étude RMN  $^1\text{H}$  des temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  des protons de l'eau permettrait de quantifier les proportions d'eau libre et de solvation.

La compréhension des phénomènes de stabilisation des oligomères de silicates, offre des voies d'interprétation pour les phénomènes de précipitation des géopolymères qui sont développés dans les chapitres suivants.

# Chapitre 4. ÉTUDE RHEOLOGIQUE DES GÉOPOLYMERES

---

## 4.1. Introduction

Ce chapitre est dédié à l'étude de la rhéologie des géopolymères. Les géopolymères frais sont des suspensions viscoélastiques de métakaolin dans une solution de silicates. Comme, nous l'avons déjà fait observer, le géopolymère frais doit répondre à plusieurs critères rhéologiques stricts pour la cimentation des puits. Les viscosités élevées des solutions de silicates et les fractions volumiques élevées de métakaolin contribuent à rendre les formulations de géopolymères très visqueuses ce qui les condamne pour des opérations de cimentation de puits. Dans le chapitre précédent, les phénomènes responsables de la viscosité des solutions de silicate ont été étudiés, et un modèle empirique de viscosité a été établi pour ces solutions. Dans un premier temps, ce chapitre portera sur le comportement rhéologique des suspensions de métakaolin dans les solutions de silicates. Puis, sera étudiée l'évolution des propriétés viscoélastiques des géopolymères frais aux premiers instants de la géopolymérisation.

## 4.2. Bibliographie sur la rhéologie des géopolymères

Peu de personnes se sont intéressées aux propriétés rhéologiques des géopolymères, la plupart des études portant sur les propriétés du matériau pris. Palomo *et al.*<sup>15,56,65</sup> ont mené diverses études sur la rhéologie des géopolymères. Plusieurs propriétés rhéologiques des géopolymères frais ont ainsi été établies.

Ainsi, le suivi de rhéogrammes de géopolymères au cours du temps a montré<sup>56</sup>, que les pâtes de géopolymère frais ont un comportement de type fluide de Bingham ( $\tau = \tau_0 + \eta_p \cdot \dot{\gamma}$  – avec  $\tau$  le cisaillement en Pa,  $\dot{\gamma}$  la vitesse de cisaillement en  $s^{-1}$ ,  $\eta_p$  la viscosité plastique en  $Pa \cdot s^{-1}$  et  $\tau_0$  le seuil de cisaillement). De plus, les paramètres de

viscosité  $\eta_p$  et  $\tau_0$  augmentent au cours du temps reflétant le durcissement des géopolymères. Cette étude porte sur des géopolymères à base de cendres volantes pour lesquels le rapport liquide sur solide varie de 0,35 à 0,5, et la température d'étude de 45 à 65°C. La figure 4.1 représente l'évolution typique du rhéogramme d'un géopolymère frais au cours du temps, rendant ainsi compte du durcissement.

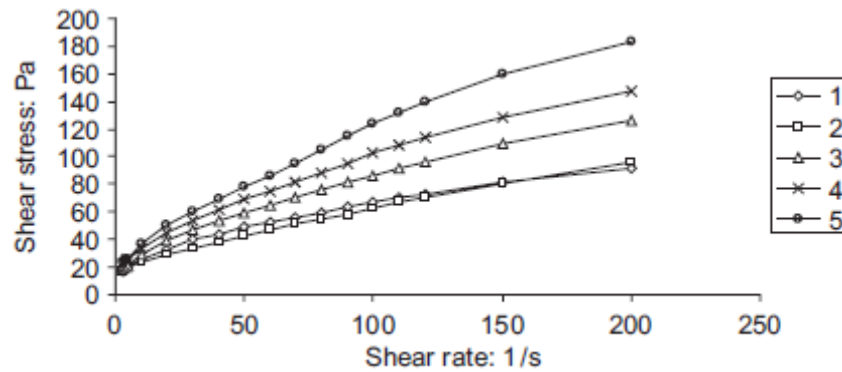


Figure 4.1 : Rhéogrammes typiques de géopolymères frais à base de cendres volantes au cours du temps – 1 : 2 à 11 min ; 2 : 16 à 25 min ; 3 : 30 à 39 min ; 4 : 44 à 53 min ; 5 : 63 à 72 min

Cette même étude montre que la cinétique de l'évolution de la viscosité des géopolymères frais est influencée par divers facteurs, comme la composition de la source d'alumine (cendres volantes, métakaolin) et la température. La vitesse de l'évolution de la viscosité,  $K$ , suit une relation de type Arrhenius ( $K = A \exp(-E_a/RT)$ ).

Devant les viscosités importantes des géopolymères frais, l'influence d'additifs commerciaux utilisés comme plastifiants pour les mortiers de ciment a été étudiée<sup>15,55</sup>. L'efficacité de ces superplastifiants sur les pâtes de géopolymère frais dépend de leur stabilité en milieu très alcalin. De plus, les additifs pour lesquels les répulsions électrostatiques entre particules prévalent sur la complexation sont les plus efficaces. Néanmoins, les propriétés rhéologiques de ces géopolymères frais additionnés sont encore loin de celles des ciments. En effet pour un géopolymère frais à base de cendres volantes avec un rapport liquide sur solide de 0,4, la viscosité plastique passe de 2,5 Pa.s à 1,4-2,2 Pa.s, tandis que le seuil de cisaillement passe de 2 Pa à 0-1,8 Pa.

Enfin, l'étude la plus récente<sup>65</sup> porte sur l'utilisation de géopolymères comme alternative au ciment pour la construction de puits pétroliers. Pour atteindre des viscosités raisonnables, le choix des auteurs s'est porté vers des formulations très diluées. Cependant, les caractéristiques mécaniques des matériaux pris sont à la

limite de l'acceptable en terme de résistance à la compression requis pour la construction de puits de pétrole ( $\sigma$  résistance à la compression allant de 1,5 à 15 MPa,  $\sigma_{\text{requis}} \geq 10$  MPa).

### **4.3. Rhéologie des géopolymères frais**

#### **4.3.1. Protocole de mesure**

Les géopolymères frais sont des suspensions de métakaolin dans une solution de silicate. Nous étudions ici le comportement de ces suspensions. Deux solutions de silicates de formulation  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2$  ;  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 15$ , et  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2$  ;  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 25$  ont été sélectionnées. Le comportement rhéologique de géopolymères frais formulés à partir de ces solutions a été étudié, en faisant varier la fraction volumique de métakaolin. Les rhéogrammes des géopolymères sont mesurés à l'aide d'une géométrie hélicoïdale sur un Haake Rotovisco RT 20 (cf. chapitre 2). Le protocole de préparation des pâtes de géopolymères est le même que celui présenté au chapitre 2. Le protocole de mesure (Figure 4.2) est le suivant : le géopolymère frais subit une montée de la vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}$  de 0 à  $200 \text{ s}^{-1}$  en 400 s à  $40^\circ\text{C}$ , puis reste sous cisaillement à  $200 \text{ s}^{-1}$  pendant 300 s, toujours à  $40^\circ\text{C}$ . Ces deux premières étapes homogénéisent le milieu, et permettent d'atteindre l'équilibre en température. Lors de la troisième étape, la contrainte de cisaillement  $\tau$  (en Pa) est mesurée en fonction de la vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}$  de  $200 \text{ s}^{-1}$  à  $5 \text{ s}^{-1}$ , avec un pas de  $5 \text{ s}^{-1}$ . Pour chaque vitesse de cisaillement, on réalise un palier de 10 s avant d'enregistrer la contrainte de cisaillement correspondante ; nous avons vérifié que la durée de ce palier permettait d'avoir une valeur de la contrainte stabilisée. Ainsi, l'âge de la pâte de géopolymère n'excède pas 30 min à la fin de la mesure, on peut considérer que durant la mesure, la nature chimique de la pâte n'évolue que très peu.

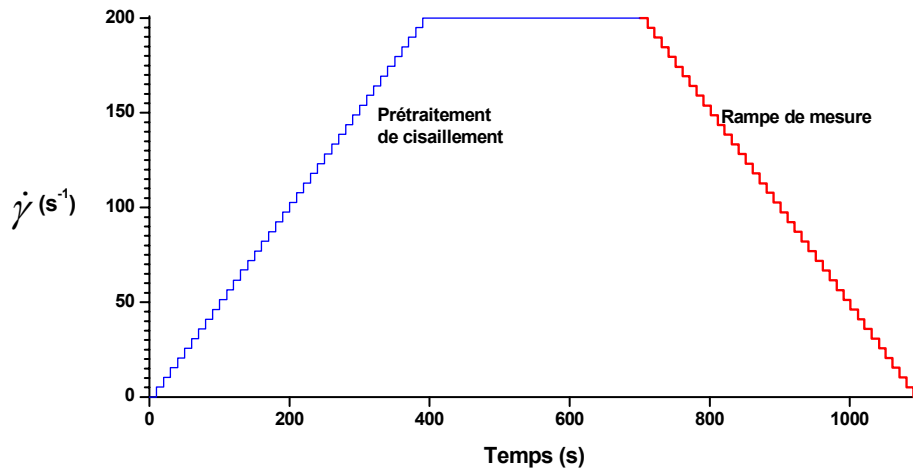


Figure 4.2 : Variation de la vitesse de cisaillement au cours du temps

### 4.3.2. Influence de la fraction volumique de métakaolin sur la viscosité des géopolymères frais

Nous étudions l'influence de la fraction volumique en métakaolin  $\Phi_{mk}$  dans la solution de silicate de sodium. Le métakaolin est une poudre monodisperse de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre, et de densité 2,45 déterminée par pycnométrie. La fraction volumique en métakaolin  $\Phi_{mk}$  est évaluée de la manière suivante :

$$\text{Équation 4.1 : } \Phi_{mk} = \frac{m_{mk}/d_{mk}}{m_{sol}/d_{sol} + m_{mk}/d_{mk}}$$

avec :  $m_{mk}$  masse de métakaolin

$d_{mk}$  densité du métakaolin,  $d_{mk} = 2,45$

$m_{sol}$  masse de la solution de silicate de sodium

$d_{sol}$  densité de la solution de silicate de sodium (mesurée tel qu'explicité dans le chapitre 3)

La figure 4.3 représente les rhéogrammes des géopolymères frais étudiés.

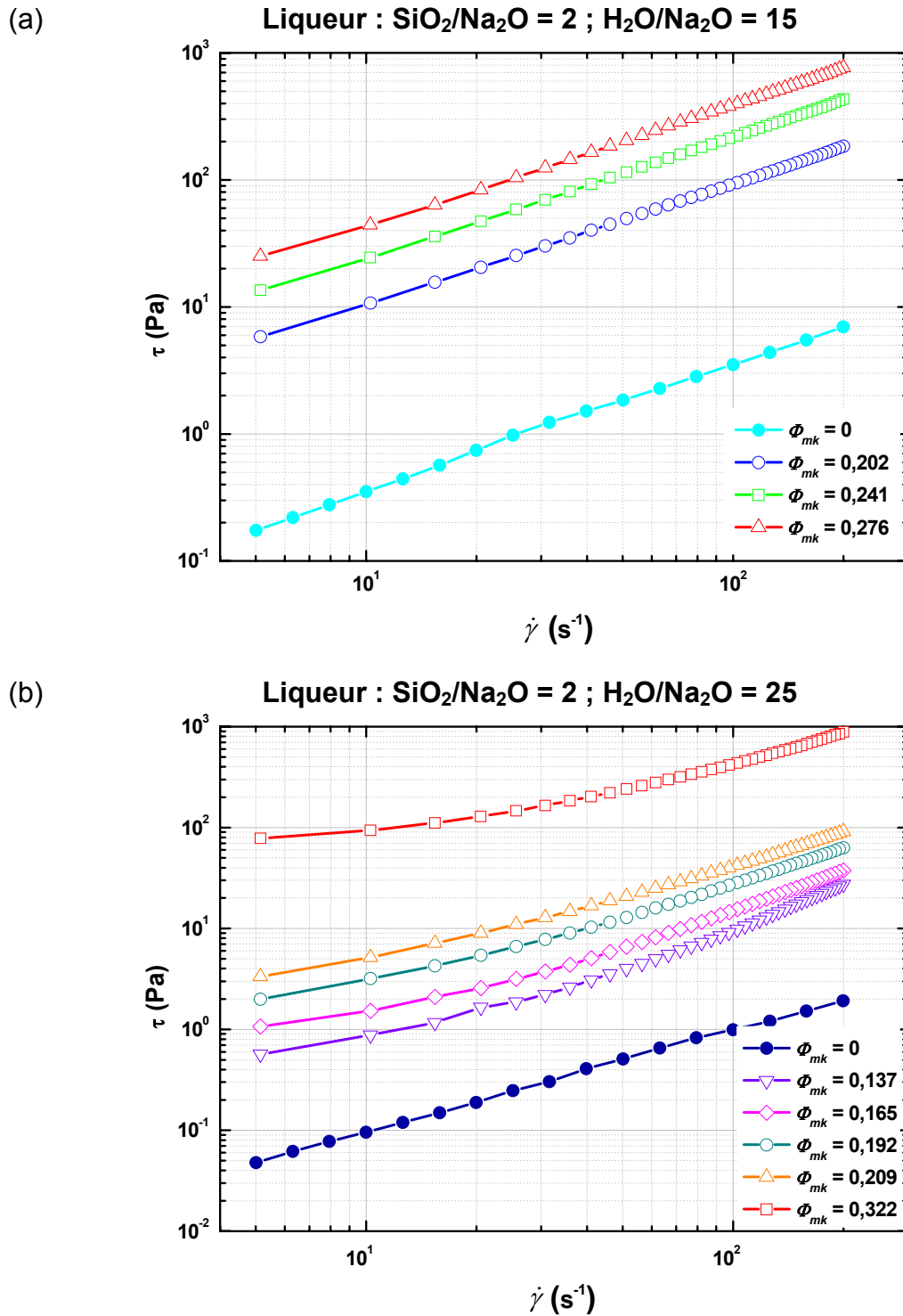


Figure 4.3 : Rhéogrammes de géopolymères frais à 40°C pour différentes fractions volumiques de métakaolin  $\Phi_{mk}$  à partir de deux liquieurs de silicates différentes.

Les études antérieures sur les géopolymères frais ont montré que les pâtes de géopolymères frais ont un comportement de type fluide de Bingham ( $\tau = \tau_0 + \eta_p \cdot \dot{\gamma}$ ).

Ces observations sont en partie vérifiées par nos mesures, mais ces dernières rendent compte d'une plus grande complexité :



- A  $\Phi_{mk} = 0$ , les solutions de silicates de sodium sont newtoniennes ( $\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$ )
- Pour les suspensions de métakaolin dans la solution de formulation  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2$  ;  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 15$ , les géopolymères frais sont des fluides de Bingham ( $\tau = \tau_0 + \eta_p \cdot \dot{\gamma}$ ). Pour lesquels, la contrainte du seuil à l'écoulement  $\tau_0$  et la viscosité plastique  $\eta_p$  augmente avec la fraction volumique de métakaolin.
- Pour les suspensions de métakaolin dans la solution de formulation  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2$  ;  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 25$ , les géopolymères frais sont des fluides de Herschel–Bulkley rhéoépaississant ( $\tau = \tau_0 + k \cdot \dot{\gamma}^n$ , avec  $k$  la consistance et  $n \geq 1$  le terme de puissance). Pour lesquels, la contrainte du seuil à l'écoulement  $\tau_0$  et la consistance  $k$  augmentent avec la fraction volumique de métakaolin, mais surtout le terme de puissance  $n$  diminue lorsque  $\Phi_{mk}$  augmente, jusqu'à se retrouver un comportement de type Bingham pour les solutions les plus concentrées en métakaolin.

Le tableau 4.1 rassemble les paramètres de viscosité des géopolymères frais déterminées à partir des mesures de la figure 4.3 :

**Tableau 4.1 : Formulations des géopolymères étudiées**

Formulation des géopolymères			Formulation de la solution de silicate		Fraction volumique de métakaolin	Viscosité plastique ou Consistance	Contrainte à l'écoulement	Terme de puissance
Si/Al	Na/Al	H <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O	$\Phi_{mk}$	$\eta_p - k$ (mPa.s)	$\tau_0$ (Pa)	$n$
-	-	15	2	15	0	34,8	0	1
2,5	1,5	15	2	15	0,202	900	2,33	1
2,2	1,2	15	2	15	0,241	2130	4,56	1
2	1	15	2	15	0,276	3760	10,35	1
-	-	25	2	25	0	5,28	0	1
2,5	1,5	25	2	25	0,137	6,29	0,7	1,58
2,2	1,2	25	2	25	0,165	24,9	0,94	1,38
2	1	25	2	25	0,192	91,8	1,34	1,22
1,9	0,9	25	2	25	0,209	169	2,63	1,18
1,5	0,5	25	2	25	0,322	4090	32,4	1

Fluide newtonien  
 Fluide de Bingham  
 Fluide de Herschel–Bulkley

La figure 4.4 présente la viscosité  $\eta$  à  $10 \text{ s}^{-1}$  ( $\eta(10 \text{ s}^{-1}) = \tau / \dot{\gamma}$ ) des géopolymères étudiés normalisée par rapport à la viscosité de la liqueur de silice de départ.

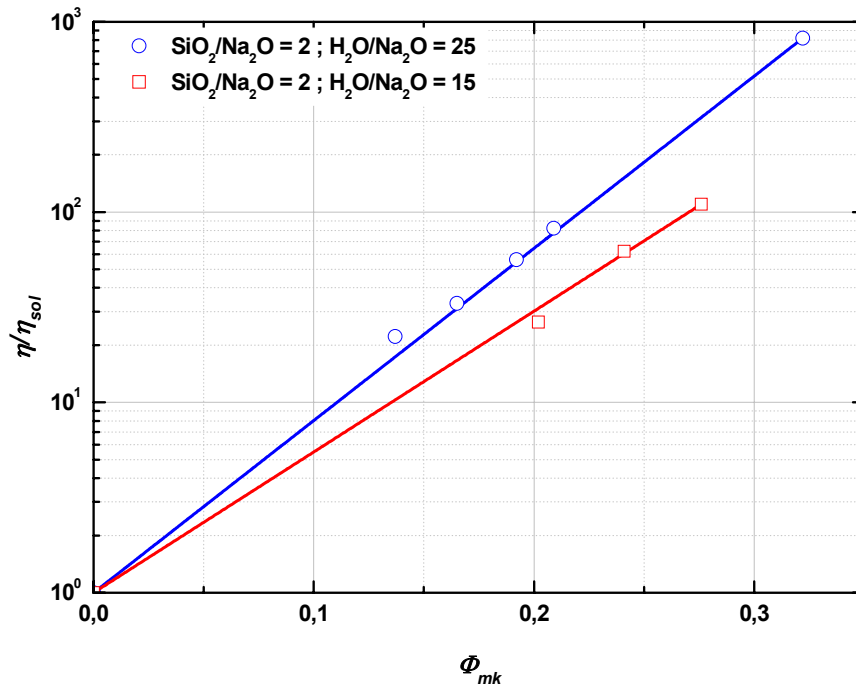


Figure 4.4 : Évolution de la viscosité réduite  $\eta/\eta_{sol}$  de géopolymères frais en fonction de la fraction volumique de métakaolin  $\Phi_{mk}$

Étant donné le nombre limité de formulations de géopolymère frais étudiées, il est difficile d'établir des tendances sur l'évolution des viscosités réduites en fonction de  $\Phi_{mk}$ . Néanmoins, on observe une augmentation exponentielle de cette viscosité avec  $\Phi_{mk}$  aux premiers instants, juste après le gâchage à  $10 \text{ s}^{-1}$ . Dans cette gamme de fraction volumique, on peut proposer une approximation de la viscosité des géopolymères frais à partir des paramètres de formulation par une relation empirique du type :

$$\text{Équation 4.2 : } \eta = \eta_{sol} \exp(k_{sol} \cdot \Phi_{mk})$$

avec :  $\eta_{sol}$  viscosité de la solution de silicate de sodium (modèle empirique développé au chapitre 3)

$k_{sol}$  paramètre dépendant de la solution de silicate de sodium

Les viscosités importantes rendent difficiles le pompage et la mise en place des géopolymères frais en fond de puits. Les modèles courants de viscosité des suspensions, comme les modèles de Krieger-Dougherty ou de Mooney, ne s'adaptent pas aux pâtes de géopolymères frais. Tout se passe comme si la fraction volumique de métakaolin  $\Phi_{mk}$  était sous estimée, et qu'il y avait une fraction

volumique effective de métakaolin  $\Phi_{eff} \geq \Phi_{mk}$  responsable des augmentations de la viscosité.

## **4.4. Évolution des propriétés rhéologiques des géopolymères frais**

Dans le paragraphe précédent, la viscosité des géopolymères frais a été étudiée. Il reste à déterminer comment évolue cette viscosité au cours du temps, dans les premières heures de la géopolymérisation.

### ***4.4.1. Évolution de la viscosité d'un géopolymère frais au cours du temps***

Le suivi de la viscosité de géopolymères frais est effectué à l'aide d'une géométrie hélicoïdale sur un Haake Rotovisco RT 20 (cf. chapitre 2). Le protocole de préparation des pâtes de géopolymères est le même que celui présenté au chapitre 2. Une fois le géopolymère préparé, la pâte est soumise à un cisaillement constant  $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ , et l'évolution de la viscosité au cours du temps est enregistrée. Cette vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$  à l'aide d'une géométrie hélicoïdale permet d'éviter la sédimentation de la suspension. La figure 4.5 montre l'évolution de la viscosité d'une pâte de géopolymère au cours du temps.

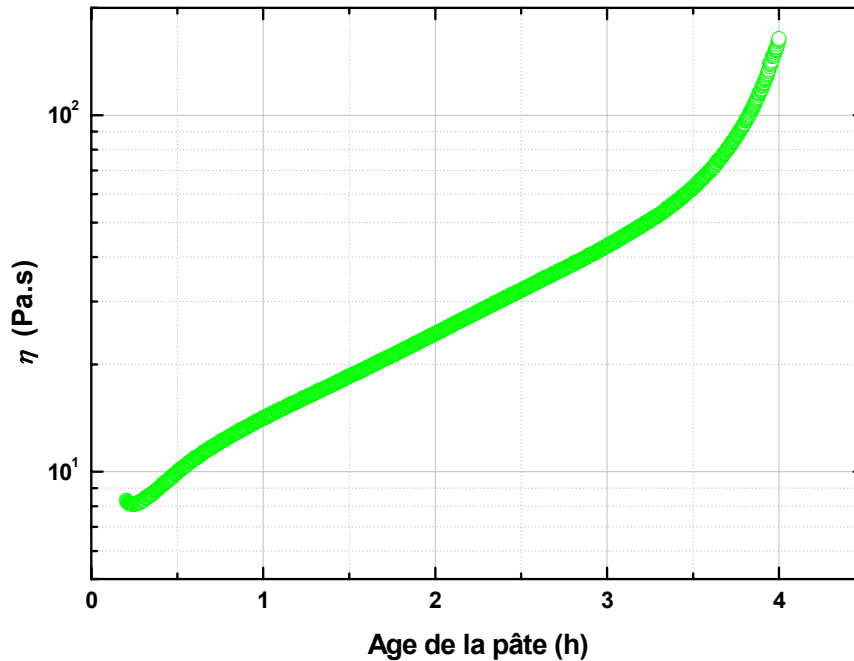


Figure 4.5 : Évolution de la viscosité d'un géopolymère frais au cours du temps, sous cisaillement  $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ , de formulation Si/Al = 2 ; Na/Al = 1 ; H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O = 15 à 40°C

Aux premiers instants, on constate une baisse de la viscosité. Plusieurs effets peuvent être responsables de cette observation. Tout d'abord, la dissolution du métakaolin conduit à une baisse de la fraction volumique de solide, mais augmente la proportion d'espèces dissoutes. La deuxième hypothèse que l'on peut avancer est la stabilisation en température de la pâte. L'expérience se faisant à 40°C, c'est à dire à une température supérieure à la température de malaxage, durant les premières minutes de la mesure, la température de la pâte augmente induisant une diminution de la viscosité.

La seconde observation importante est la valeur de la viscosité à  $10 \text{ s}^{-1}$  aux premiers instants qui est de l'ordre de  $8 \text{ Pa.s}^{-1}$  contre  $3,84 \text{ Pa.s}^{-1}$ , lors de la mesure de viscosité des suspensions de géopolymères frais (Tableau 4.1). Ces différences ne proviennent pas d'un manque de reproductibilité, mais du passé mécanique des pâtes de géopolymères. En effet, après préparation de la pâte, le géopolymère frais est soumis à un cisaillement constant de  $10 \text{ s}^{-1}$  lors du suivi. Tandis que lors des mesures de rhéogrammes, le géopolymère est soumis à une rampe de cisaillement de 0 à  $200 \text{ s}^{-1}$  puis à un cisaillement de  $200 \text{ s}^{-1}$  pendant 5 min, la détermination de la viscosité étant faite sur une rampe descendante de cisaillement.

Cette première phase de décroissance passée, on constate ensuite une augmentation exponentielle de la viscosité de la pâte de géopolymère frais au cours du temps. Puis suit une inflexion, où la croissance de la viscosité devient encore plus rapide juste avant la prise finale du matériau. Le moment où la viscosité suit une inflexion peut être assimilé à un seuil de percolation. En effet en deçà de ce point, la pâte de géopolymère peut être considérée comme une suspension où les connexions entre oligomères d'aluminosilicate (précurseurs de la matrice géopolymère) s'établissent. Au-delà, un réseau (ou un chemin de percolation) s'est établi, et les nouveaux oligomères d'aluminosilicate formés viennent renforcer ce réseau en multipliant les chemins de percolation. Cette méthode peut constituer une méthode de suivi de la cinétique de géopolymérisation. La courbe d'évolution de la viscosité montrée sur la figure 4.5 est typique de la variation temporelle de la viscosité d'une pâte de géopolymère. Dans les paragraphes suivants, nous allons étudier l'influence des paramètres de formulation (rapport Si/Al, quantité d'eau) et de la température sur l'évolution temporelle de la viscosité.

#### ***4.4.2. Influence de la formulation***

Deux facteurs de formulation ont été étudiés : le rapport Si/Al et le rapport H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O sur la cinétique de géopolymérisation déterminé par rhéométrie.

##### *4.4.2.1. Influence du rapport Si/Al*

Trois formulations sont présentées : Si/Al = 1,9 – 2 – 2,2 avec Na/Al = 1, et H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O = 15 à T= 40°C (Figure 4.6).

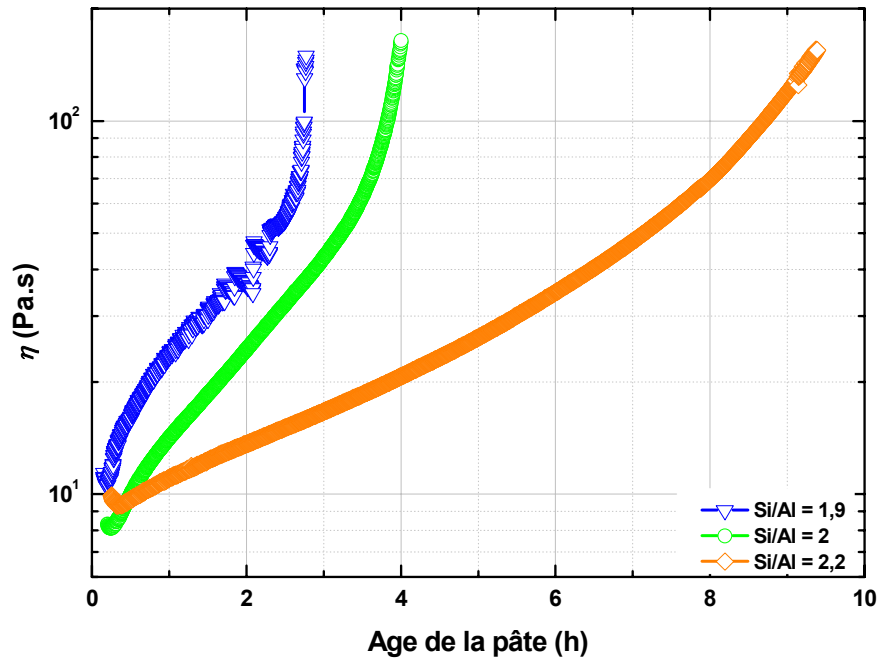


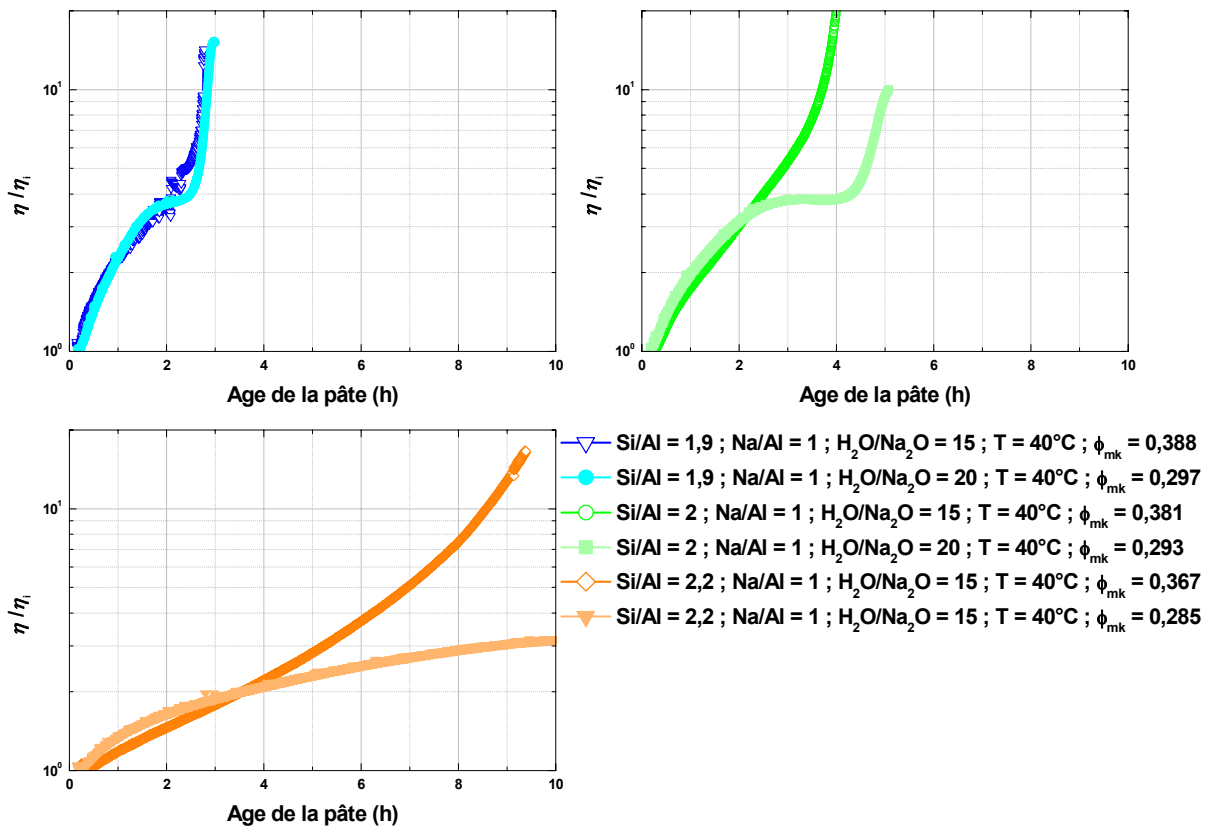
Figure 4.6 : Influence du rapport Si/Al sur l'évolution de la viscosité  $\eta$  de géopolymères au cours du temps, de formulation Si/Al = 1,9 – 2 – 2,2 avec Na/Al = 1 et  $H_2O/Na_2O = 15$  à  $T = 40^\circ C$

L'évolution de la viscosité des géopolymères au cours du temps est semblable pour les formulations présentées. Néanmoins, des différences de cinétique importante sont observables. En effet, plus le rapport Si/Al est élevé, plus la cinétique de l'augmentation de la viscosité est lente. Pour Si/Al = 1,9, le géopolymère est pris en 3 h, contre quasiment 10 h pour Si/Al = 2,2.

Cette observation corrobore les résultats antérieurs de Provis<sup>63</sup>, qui par une analyse en DRX a montré que la diminution du rapport Si/Al accélère la cinétique de la réaction.

#### 4.4.2.2. Influence de la dilution $H_2O/Na_2O$

Le second facteur de formulation étudié est l'influence de la dilution sur l'évolution de la viscosité au cours du temps. Cette dilution est caractérisée par le rapport de formulation  $H_2O/Na_2O$ . L'augmentation du rapport  $H_2O/Na_2O$  va réduire la viscosité des géopolymères frais. Par contre, l'influence de la dilution sur la cinétique de géopolymérisation est difficile à cerner. En effet, la dilution va accélérer la dissolution du métakaolin. Par contre, la dilution peut ralentir la structuration du géopolymère.



**Figure 4.7 : Influence de la dilution sur l'évolution de la viscosité réduite  $\eta/\eta_i$  de géopolymères au cours du temps**

La figure 4.7 montre l'effet de la dilution sur la cinétique de l'augmentation de la viscosité. Le choix s'est porté sur la représentation de la viscosité réduite  $\eta/\eta_i$  (avec  $\eta_i$  la viscosité initiale de la pâte), afin d'observer plus facilement l'impact de la dilution sur la cinétique de géopolymérisation, sans être gêné par la chute de viscosité observé avec la dilution.

Deux phases sont observables sur l'influence de la dilution sur la cinétique. Tout d'abord, on constate que l'augmentation de la viscosité est légèrement plus rapide lorsque la dilution est importante. Ceci corrobore l'hypothèse suivant laquelle la dilution accélère la géopolymérisation en favorisant la dissolution du métakaolin. Par contre, pour les dilutions élevées, après un certain temps, un ralentissement dans l'augmentation de la viscosité apparaît, et l'on observe un plateau dans l'évolution de la viscosité. Ce plateau n'est pas dû à une sédimentation du géopolymère formé, la géométrie hélicoïdale empêchant ce phénomène. On peut donc penser que la dilution ralentit la structuration du géopolymère. En effet, la montée progressive de la viscosité pourrait correspondre au développement des oligomères d'aluminosilicate. La suspension étant plus diluée, le réseau primaire s'établissant est fragile, et se

rompt plus facilement sous le cisaillement. Jusqu'à ce que la concentration de précurseurs soit suffisamment importante pour établir un réseau ne se disloquant plus entièrement sous l'effet du cisaillement par la géométrie. Cette période correspond au plateau de viscosité observé. Au-delà comme précédemment, un chemin de percolation s'établit, et les nouveaux oligomères d'aluminosilicate formés viennent renforcer ce réseau en multipliant les chemins de percolation. On notera que plus le rapport Si/Al est faible, plus ce plateau est court. Enfin, on observe une inflexion de la viscosité comparable pour toutes les dilutions. La dilution semble donc entraîner un retard à la prise, d'autant plus long que le rapport Si/Al est important.

#### ***4.4.3. Influence de la température***

Nous venons de voir que l'influence de la formulation sur l'évolution de la viscosité est forte. Désormais, nous nous intéressons à l'influence de la température sur la cinétique d'évolution de la viscosité, et à son impact sur la structuration des géopolymères.

##### ***4.4.3.1. Influence cinétique de la température***

La figure 4.8 présente l'influence de la température de prise sur l'évolution de la viscosité d'une pâte de géopolymère frais.



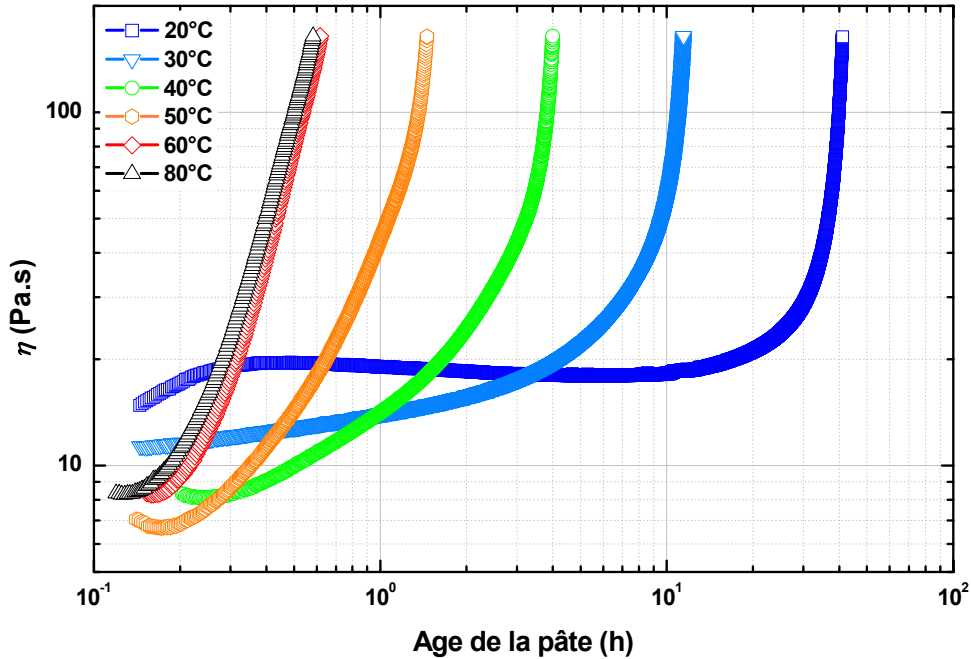


Figure 4.8 : Influence de la température de prise sur l'évolution de la viscosité de pâte de géopolymère frais de formulation  $\text{Si/Al} = 2$  ;  $\text{Na/Al} = 1$  ;  $\text{H}_2\text{O/Na}_2\text{O} = 15$ , sous cisaillement  $\dot{\gamma}' = 10 \text{ s}^{-1}$

La température de prise n'influence pas l'allure de l'évolution de la viscosité. Par contre, le premier effet notable se situe sur la viscosité initiale du géopolymère frais, qui évolue fortement avec la température. On constate que plus la température est élevée plus la viscosité initiale est faible. Ceci est en grande partie dû à la chute de viscosité de la solution de silicate de sodium avec la température, dans laquelle se trouve dispersé le métakaolin. Cette constatation n'est plus valable aux températures plus élevées (60 et 80°C), car un autre phénomène entre en jeu. En effet, la température accélère énormément l'augmentation de la viscosité. Cet impact est si sensible, que les viscosités initiales des géopolymères frais à 60 et 80°C ne suivent plus la tendance évoquée précédemment.

Cet impact de la cinétique se retrouve sur le temps de prise, défini comme le moment caractéristique de l'évolution de la viscosité qu'est le seuil de percolation.

Afin de pouvoir mieux évaluer l'influence de la température sur l'évolution de la viscosité, nous observons une viscosité normalisée. Faut de connaître la viscosité de la fraction liquide de la pâte lors de la réaction de géopolymérisation, la viscosité de cette dernière est normalisée par rapport à la viscosité de la solution initiale de silicate.

Équation 4.3 :  $\eta_{normalisée} = \frac{\eta}{\eta_{sol}(T)}$

Cette normalisation permet d'observer l'augmentation de la viscosité due, dans un premier temps, à la fraction volumique de métakaolin, puis dans un second temps au développement de la structure du géopolymère. Il ne faut pas confondre la viscosité normalisée avec la viscosité relative. A  $t = 0$ , ces deux valeurs sont égales, mais au cours du temps, la solution évolue puisque le métakaolin s'y dissout, et que le géopolymère s'y forme.

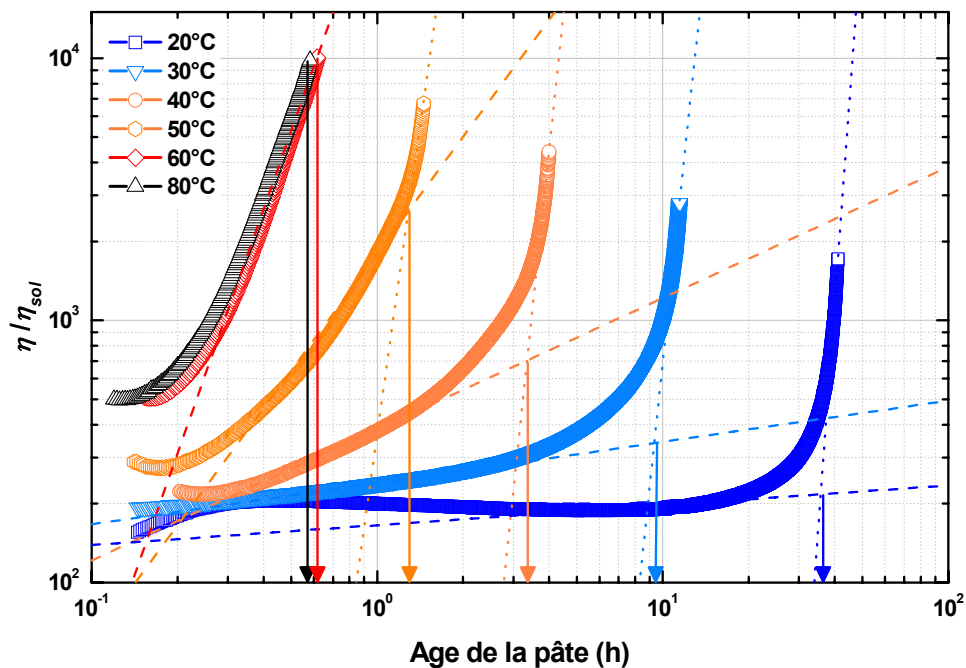
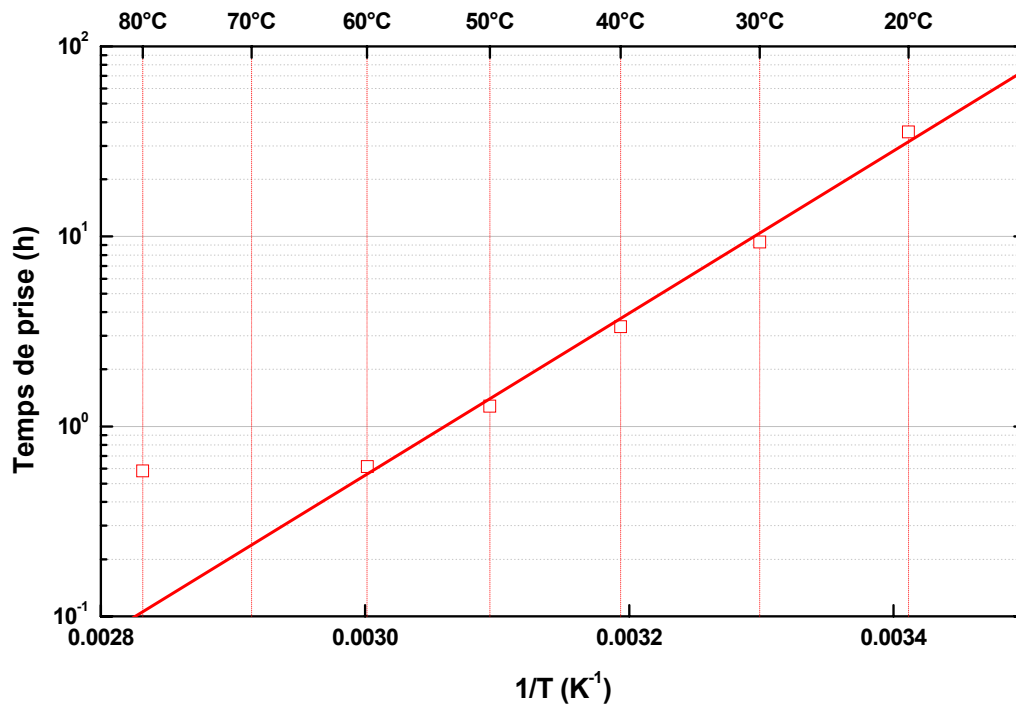


Figure 4.9 : Évolution de la viscosité normalisée  $\eta/\eta_{sol}(T)$  en fonction de l'âge de la pâte de géopolymère frais, sous cisaillement  $\dot{\gamma}' = 10 \text{ s}^{-1}$ , de formulation  $\text{Si}/\text{Al} = 2$  ;  $\text{Na}/\text{Al} = 1$  ;  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 15$  - Les flèches représentant le temps de prise des pâtes de géopolymère

La figure 4.9 représente l'évolution de la viscosité normalisée en fonction de l'âge de la pâte. Elle permet d'observer comment par construction, le temps de prise est estimé pour des températures allant de 20 à 50°C. Pour chacune des températures, le temps de prise est le moment où la ligne imaginaire en tirets (tangente à la période correspondant au développement des oligomères d'aluminosilicate) coupe la seconde ligne imaginaire pointillée (tangente à la période correspondant à la multiplication des chemins de percolation). Pour les évolutions à 60 et 80°C, ce point d'inflexion n'est pas observé ; on n'observe que la première phase de développement des oligomères d'aluminosilicate. Pour ces pâtes, le temps de prise est défini comme le moment où le géopolymère atteint une viscosité de

$\eta_{prise} = \eta(t_{prise}) = 160 \text{ Pa.s}$ . Cette définition du temps de prise est arbitraire, elle ne rend pas compte de l'évolution complète des propriétés mécaniques des géopolymères. La valeur de  $\eta_{prise} = 160 \text{ Pa.s}$  correspond aux limites mécaniques de l'appareillage. Néanmoins, cette définition nous permet d'établir certains phénomènes liés à la température de prise.

La figure 4.10 représente l'influence de la température de prise sur le temps de prise.



**Figure 4.10 : Influence de la température sur le temps de prise de géopolymère de formulation Si/Al = 2 ; Na/Al = 1 ; H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O = 15, sous cisaillement  $\dot{\gamma}' = 10 \text{ s}^{-1}$**

L'observation de la figure 4.10 montre que le temps de prise suit une loi d'Arrhenius :

$$\text{Équation 4.4 : } t_{prise} = Ae^{\frac{E_a}{RT}}$$

Avec comme énergie d'activation  $E_a = 82 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Ce type de loi corrèle parfaitement le temps de prise mesuré, sauf pour  $T = 80^\circ\text{C}$ , où la cinétique est si rapide, que l'on peut penser que le géopolymère n'a pas le temps d'atteindre la température du thermostat avant la prise. On atteint ici les limites de notre protocole.

#### 4.4.3.2. Évolution structurelle des géopolymères avec la température de prise

La figure 4.9 montre que la température de prise engendre des différences notables sur la structuration des géopolymères. Aux temps très courts, l'ensemble des viscosités normalisées semble tendre vers la même valeur. Cette valeur correspond à l'augmentation de viscosité due à la fraction volumique de métakaolin. Les formulations étant identiques, cette limite aux temps très courts est la même à toutes les températures.

Néanmoins, très rapidement des disparités de viscosité normalisée apparaissent aux différentes températures. Ces disparités sont du essentiellement dues à la cinétique de géopolymérisation qui est d'autant plus rapide que la température est élevée. Mais aussi au processus de percolation qui diffère selon la température de prise. En effet, deux étapes sont décelées dans le processus de prise. Une première étape où les connexions entre oligomères d'aluminosilicate s'établissent. Et une seconde où un réseau s'est établi, et les nouveaux oligomères d'aluminosilicate formés viennent renforcer ce réseau en multipliant les chemins de percolation. Plus la température de prise est élevée, plus la distinction entre les deux étapes est floue jusqu'à devenir concordante au-delà de 50°C. On peut supposer que plus la température de prise augmente, plus la taille des précurseurs de la matrice géopolymère sera importante, mais aussi plus le nombre de chemin de percolation sera faible. Cette supposition peut être confortée par une analyse par fraction volumique des précurseurs.

En effet, ces différences reflètent l'influence de la température de prise sur la structuration des géopolymères. La viscosité normalisée dépend de la fraction volumique de solide en solution, cette fraction évolue au cours de la géopolymérisation, augmentant la fraction volumique effective de solide  $\Phi_{eff}$ . Cette viscosité normalisée peut s'exprimer en fonction de la fraction volumique effective de géopolymère grâce à un modèle de type Krieger-Dougherty, de la manière suivante :

$$\text{Équation 4.5 : } \eta_{normalisé} = \frac{\eta}{\eta_{sol}} = \left(1 - \frac{\Phi_{eff}}{\Phi_m}\right)^{-[\eta]\Phi_m}$$

$\Phi_m$  fraction volumique de l'empilement maximum aléatoire,  
 $\Phi_m = \Phi_{rlp} = 4/7$ .

$[\eta]$  "viscosité intrinsèque",  $[\eta] = 2,5$  pour des sphères dures

Ainsi, les différences de viscosités normalisées peuvent s'expliquer comme des différences de fractions volumiques effectives de géopolymère en structuration. Plus la température de prise est élevée, plus la fraction volumique effective du géopolymère sera importante.

Il est légitime de penser que la structure poreuse des géopolymères pris découle de la microstructure mise en place dans la pâte de géopolymère pris. Par manque de temps, toutes les observations possibles sur la microstructure des géopolymères pris n'ont pas été effectuées (comme la diffusion des rayons X ou la microscopie MEB...). Néanmoins, pour vérifier nos hypothèses sur la structuration poreuse des géopolymères, la porosité a été caractérisée par porosimétrie au mercure sur des matériaux vieillis plus de 28 jours. La figure 4.11 représente l'évolution du volume de mercure injecté en fonction du diamètre de pore.

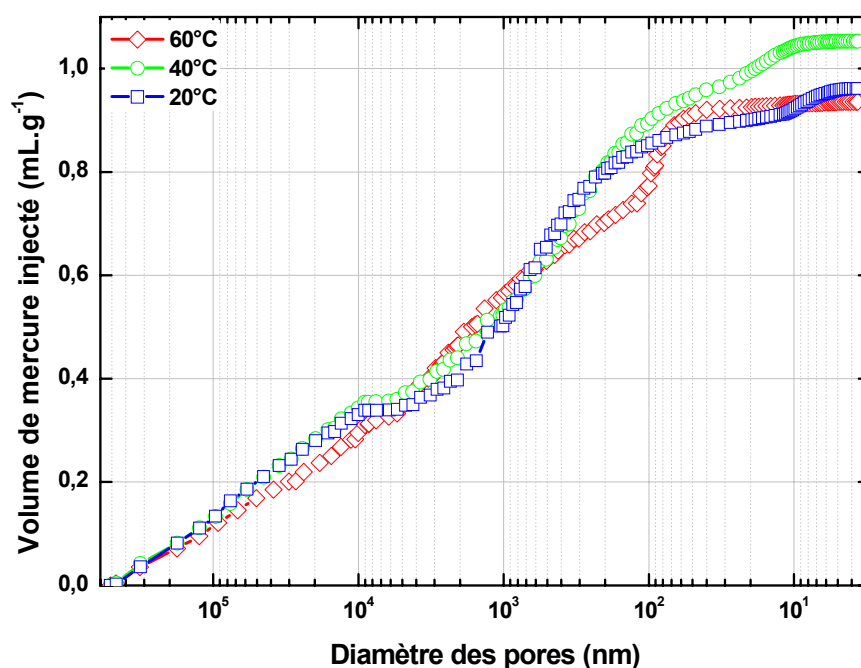
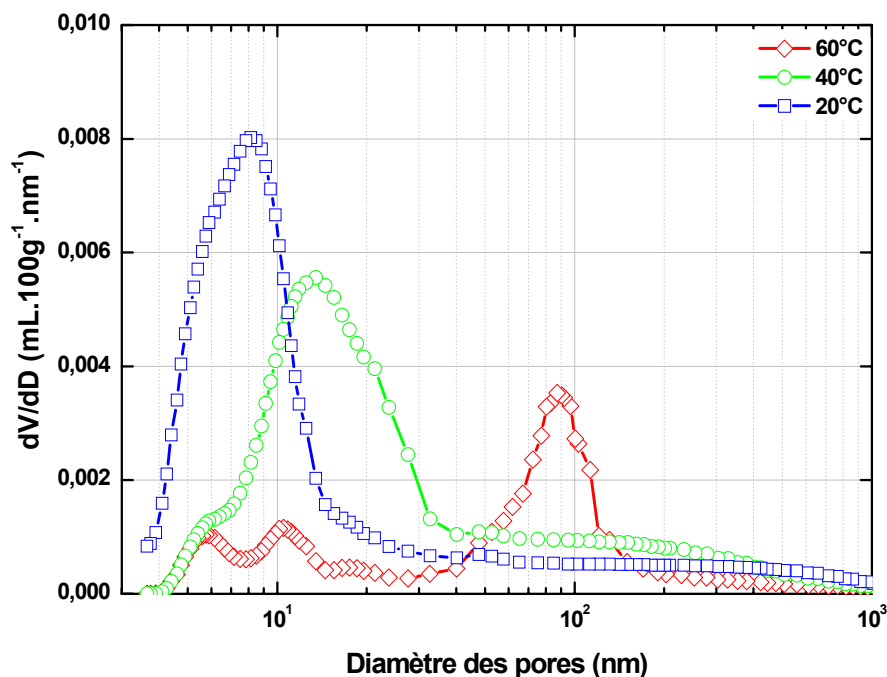


Figure 4.11 : Évolution du volume de mercure injecté en fonction du diamètres des pores, pour des géopolymères de formulation  $\text{Si/Al} = 2$  ;  $\text{Na/Al} = 1$  ;  $\text{H}_2\text{O/Na}_2\text{O} = 15$

Le volume poreux total n'évolue quasiment pas avec la température de prise. La température va donc influencer la structure poreuse, mais pas le volume poreux. Ensuite, il est à remarquer que le volume poreux total est relativement faible de l'ordre de  $1 \text{ mL.g}^{-1}$ , nos géopolymères sont des matériaux compacts.

La figure 4.12 représente la distribution poreuse de géopolymère de formulation  $\text{Si}/\text{Al} = 2$  ;  $\text{Na}/\text{Al} = 1$  ;  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 15$ , pris à différentes températures. Il s'agit de la dérivée de l'évolution du volume injecté en fonction du diamètre des pores.



**Figure 4.12 : Évolution de la distribution poreuse en fonction de la température, par porosimétrie au mercure de géopolymères, de formulation  $\text{Si}/\text{Al} = 2$  ;  $\text{Na}/\text{Al} = 1$  ;  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 15$**

La distribution poreuse de géopolymères de formulation identique varie beaucoup avec la température de prise. A une température de prise de  $20^\circ\text{C}$ , la taille des pores est centrée autour de 8 nm, contre 15 nm à  $40^\circ\text{C}$ , et 100 nm à  $60^\circ\text{C}$ . Ces disparités de la distribution poreuse sont à corrélérer aux hypothèses faites sur l'évolution de la structuration en fonction de la température de prise. En effet, la formation de pores de taille importante aux premiers instants de la géopolymérisation va engendrer une augmentation de la fraction volumique effective. La fraction volumique effective sera d'autant plus importante que la taille des pores formés sera grande. La température de prise va donc influencer énormément la structure des géopolymères.

La nature de la porosité va être énormément influencée par la température, par contre le volume poreux est lié à la formulation du géopolymère. En effet, l'avancement de la réaction, qui est lié à la formulation (comme nous le verrons dans le prochain chapitre), mais surtout la dilution (le rapport de formulation  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ ) vont impacter le plus le volume poreux.

## 4.5. Conclusion

Cette étude sur les propriétés rhéologiques des géopolymères frais fait apparaître de nombreuses caractéristiques, et laisse entrevoir des voies de compréhension à certaines caractéristiques.

Tout d'abord, il est apparu que le passé mécanique des pâtes de géopolymère frais a un impact non négligeable sur les caractéristiques rhéologiques. Ce point rend difficile la confrontation de résultats issus de diverses études.

Les viscosités des géopolymères frais  $\eta$  sont trop élevées pour que ceux-ci soient utilisés tels quels comme matériaux de cimentation des puits. Deux phénomènes sont responsables des viscosités élevées. D'une part, la viscosité importante des solutions de silicate de sodium  $\eta_{sol}$ , entrant dans la composition des géopolymères, dont les causes ont été étudiées dans la chapitre précédent. Et d'autre part, les fractions volumiques élevées en métakaolin  $\Phi_{mk}$  dans la solution alcaline. Une relation empirique liant  $\eta$  à  $\eta_{sol}$  et  $\Phi_{mk}$  a été proposée, néanmoins une étude et une modélisation plus approfondie serait nécessaire.

La seconde partie de l'étude s'est portée sur l'évolution de cette viscosité au cours de la géopolymérisation. La viscosité de ces suspensions augmente au cours du temps. Le développement de la matrice de géopolymère au cours de la réaction entraîne une augmentation de la fraction volumique effective de solide dans la suspension. Plusieurs facteurs vont influencer la cinétique de l'évolution de la viscosité. Tout d'abord, les rapports de formulation Si/Al et H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O, une augmentation de ces rapports de formulation va ralentir la cinétique. Ensuite, la température de prise va impacter de manière importante la cinétique. En effet, cette étude montre que la cinétique de la géopolymérisation semble être décrite par une loi d'Arrhenius, comme l'avait fait remarquer auparavant Palomo<sup>56</sup>. Mais, il est aussi apparu que la température de prise joue un rôle déterminant dans la structuration du géopolymère. Cet aspect est survenu grâce à l'analyse combinée du profil de l'évolution de la viscosité des géopolymères frais et de la porosité des géopolymères pris.

Ce chapitre laisse entrevoir différents aspects influençant la cinétique de la géopolymérisation. Néanmoins, ce processus n'est toujours pas éclairci. Le chapitre suivant tente par un double suivi chimique et mécanique de comprendre ce processus.

# Chapitre 5. SUIVI CHIMIQUE ET PHYSIQUE DE LA GEOPOLYMERISATION

---

## 5.1. Introduction

Ce chapitre est dédié à l'étude de différents aspects de la cinétique de géopolymérisation. Deux techniques, la RMN et une mesure mécanique par ultrasons, ont permis de suivre de manière quantitative la cinétique de géopolymérisation. Ce mécanisme cinétique de géopolymérisation a déjà fait l'objet d'études et divers schémas ont été proposés <sup>26,60,83</sup>. Une vision simplifiée du chemin réactionnel des géopolymères est présentée sur la figure 5.1. Le mécanisme réactionnel qui conduit le géopolymère d'une suspension viscoélastique à un matériau solide est divisé en trois étapes : une étape de *dissolution/hydrolyse*, une étape de *restructuration* et une dernière étape de *polycondensation*. Ces différentes étapes ont déjà été présentées précédemment (chapitre 1). Notre étude cinétique se porte sur la première et la dernière étape de la géopolymérisation. En effet, le suivi chimique par RMN de la spéciation de l'aluminium, nous permet de suivre l'avancement de la dissolution du métakaolin, ce qui correspond à la première étape de la géopolymérisation (flèche bleue de la figure 5.1). Puis, le suivi mécanique de la transition fluide/solide par la mesure du module de cisaillement de la pâte de géopolymère (obtenu en mesurant l'évolution de l'impédance acoustique du matériau) nous permet de suivre l'avancement de la condensation du géopolymère, dernière étape de la géopolymérisation (flèche orange de la figure 5.1). L'étude paramétrique des cinétiques et la corrélation des deux études permettront d'évaluer le rôle de chacune des étapes sur la cinétique de géopolymérisation.



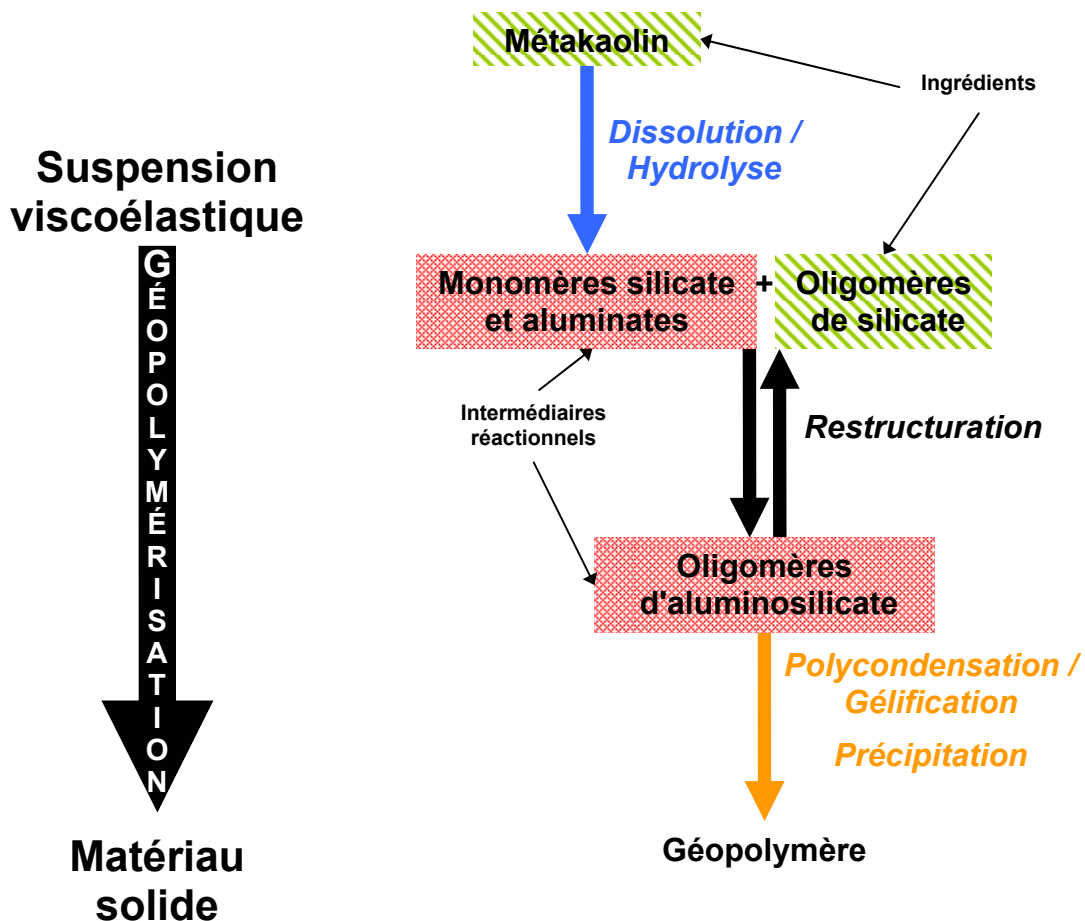


Figure 5.1 : Représentation schématique de la géopolymérisation

## 5.2. Suivi chimique de la géopolymérisation par RMN

Afin de caractériser la structure locale des matériaux, plusieurs techniques sont disponibles, comme le RMN ou la DRX. Néanmoins, certaines de ces méthodes ont une utilité limitée pour l'étude des géopolymères. Ainsi, la figure 5.2 présente les diffractogrammes du métakaolin et de géopolymères de différentes formulations, et pris à diverses températures. Les diffractogrammes des géopolymères ne présentent pas de différences notables avec le diffractogramme du métakaolin. De plus, les pics de diffraction présents dans le diffractogramme du métakaolin se retrouvent sur ceux des géopolymères. Nous ne développerons donc pas davantage l'étude structurale des géopolymères par DRX.

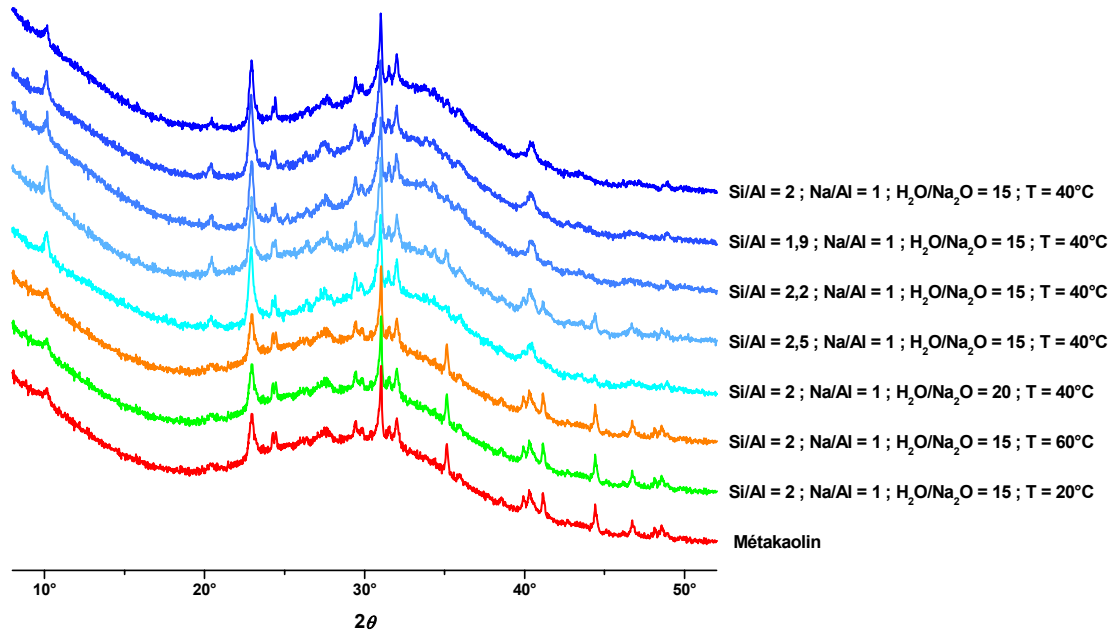


Figure 5.2 : Diffractogrammes aux rayons X du métakaolin (rouge) et de géopolymères pris à diverses températures, et de formulations différentes

Néanmoins, la RMN reste une technique très utile à l'étude des géopolymères. Afin de caractériser l'évolution locale de la structure de la pâte de géopolymère, l'évolution du signal RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  et  $^{27}\text{Al}$  des géopolymères, du gâchage à la prise, a été étudiée.

### 5.2.1. Protocole de préparation des échantillons

La préparation du géopolymère reste inchangée (*cf.* chapitre 2). A différents moments choisis, une partie de l'échantillon est prélevée, puis refroidie par trempage dans l'azote liquide et conservée à  $-80^\circ\text{C}$ , le but de cette trempée étant de stopper la cinétique de géopolymérisation aux instants choisis. Les prélèvements refroidis sont ensuite lyophilisés. La lyophilisation permet de sublimer l'eau, ce qui évite toute réaction ultérieure, même à température ambiante, tout en conservant les structures locales des atomes du géopolymère. Les prélèvements lyophilisés sont broyés, puis analysés. On admet que ce traitement permet de conserver les structures et les spéciations des différents atomes, à différents instants de la réaction de géopolymérisation. Néanmoins, ce traitement précipite l'ensemble des espèces, il n'est donc plus possible après traitement de distinguer les espèces précipitées des espèces en solution avant traitement.

### 5.2.2. Suivi de la spéciation du silicium par RMN MAS $^{29}\text{Si}$

Les échantillons sont analysés en RMN MAS  $^{29}\text{Si}$ . Les géopolymères ont deux sources de silicium : le métakaolin et la solution de silicate de sodium. La spéciation du silicium dans les solutions de silicates de sodium a été étudiée (Chapitre 3), mais ici les oligomères de silicate se retrouvent sous forme précipitée, et l'analyse devient plus complexe. Le spectre RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  du métakaolin est présenté, mais l'identification structurale à partir des déplacements chimiques est compliquée. La figure 5.3 présente l'évolution des spectres RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  d'un géopolymère du gâchage jusqu'à la prise.

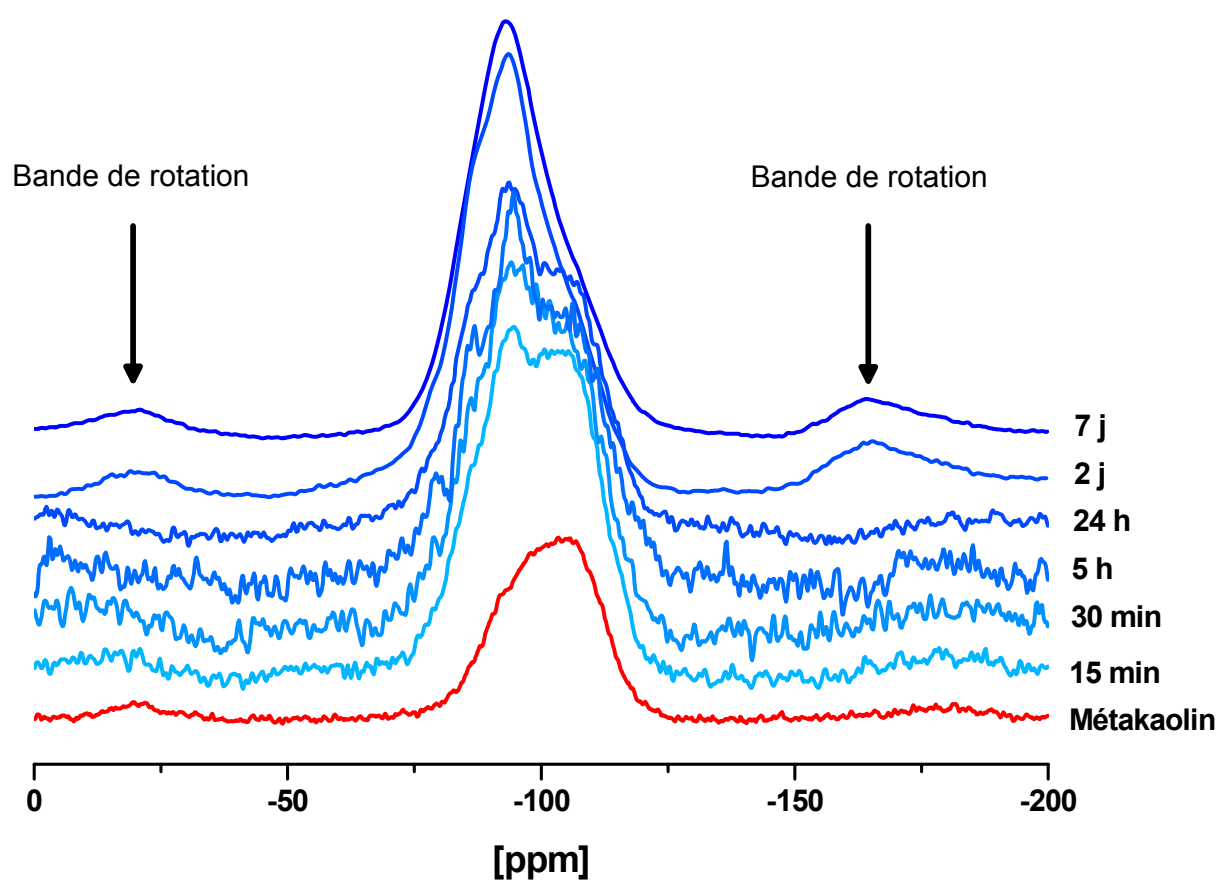


Figure 5.3 : Spectre RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  du métakaolin (Courbe rouge), et évolution des spectres RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  d'un géopolymère ( $\text{Si}/\text{Al} = 2,2$  ;  $\text{Na}/\text{Al} = 1$  ;  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 16,3$  ;  $T = 25^\circ\text{C}$ ) du gâchage à la prise (Courbes bleues)

Diverses études RMN du silicium sur des systèmes d'aluminosilicate<sup>23,47</sup>, y compris sur des géopolymères<sup>22</sup> analysent les spectres par décomposition, en utilisant des gaussiennes centrées sur chacune des cinq  $\text{Q}^4(\text{mAl})$  possibles. Néanmoins, l'analyse des spectres RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  du géopolymère au cours du temps, ne peut se faire sans d'abord essayer de comprendre quels sont les centres silicium

( $Q^n(mAl)$  avec  $0 \leq m \leq n \leq 4$ ) susceptibles d'être présents dans nos pâtes de géopolymères. Les solutions de silicates de sodium étudiées présentent des centres silicium  $Q^0(0Al)$ ,  $Q^1(0Al)$ ,  $Q^2(0Al)$ ,  $Q^3(0Al)$ , et parfois  $Q^4(0Al)$  (Chapitre 3).

Les études précédentes sur les géopolymères s'accordent sur le fait que les matrices de géopolymères contiennent à divers degrés des centres  $Q^n(mAl)$  avec  $0 \leq m \leq 4$ . Donc *a priori*, durant la réaction de géopolymérisation tous les types de centre silicium ( $Q^n(mAl)$  avec  $0 \leq m \leq n \leq 4$ ) sont susceptibles d'être présents dans les pâtes géopolymères du gâchage à la prise.

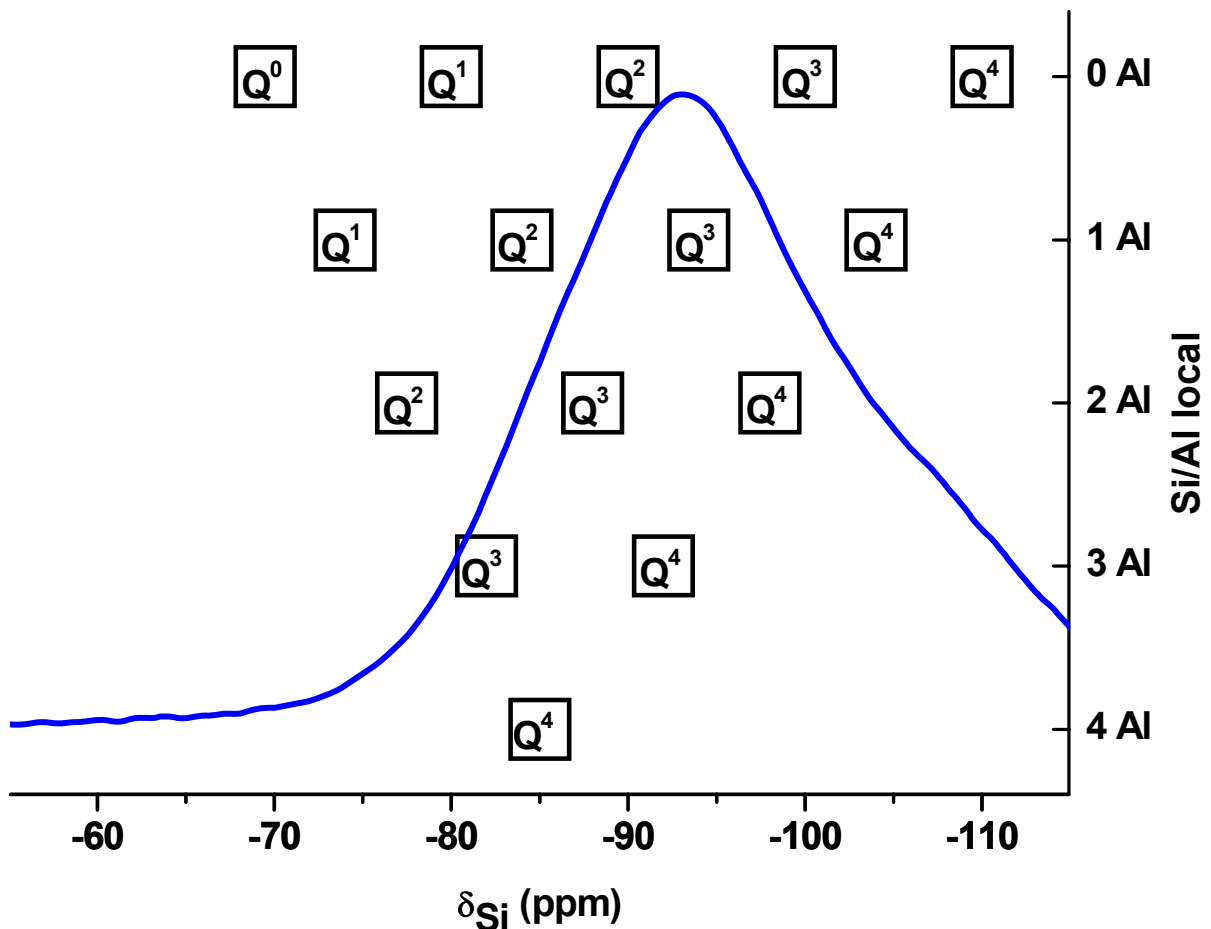


Figure 5.4 : Attributions des déplacements chimiques des centres silicium, en fonction du degré de substitution des Si par des Al ou H dans le réseau silicique, d'après C. Chizallet<sup>14</sup>. Spectre RMN MAS  $^{29}Si$  d'un géopolymère en prise (Courbe bleue)

Les spectres RMN  $^{29}Si$  contiennent beaucoup d'informations sur les seconds voisins. La figure 5.4 représente l'ensemble des déplacements chimiques des centres silicium  $Q^n(mAl)$  avec  $0 \leq m \leq n \leq 4$ . Le recouvrement des pics potentiels par le spectre RMN MAS  $^{29}Si$  d'un géopolymère en cours de prise induit donc une ambiguïté dans l'attribution. Cela remet en cause les méthodes de décomposition de

pics utilisées dans des travaux antérieurs pour déterminer la spéciation des siliciums des géopolymères. Nous n'irons donc pas au-delà dans l'analyse de la spéciation du silicium des géopolymères frais.

### 5.2.3. Suivi de la spéciation de l'aluminium par RMN MAS $^{27}\text{Al}$

Les échantillons sont analysés en RMN MAS  $^{27}\text{Al}$ . Les géopolymères ont une seule source d'aluminium, le métakaolin. La figure 5.5 représente l'évolution des spectres RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  d'un géopolymère du gâchage jusqu'à la prise (spectres normalisés).

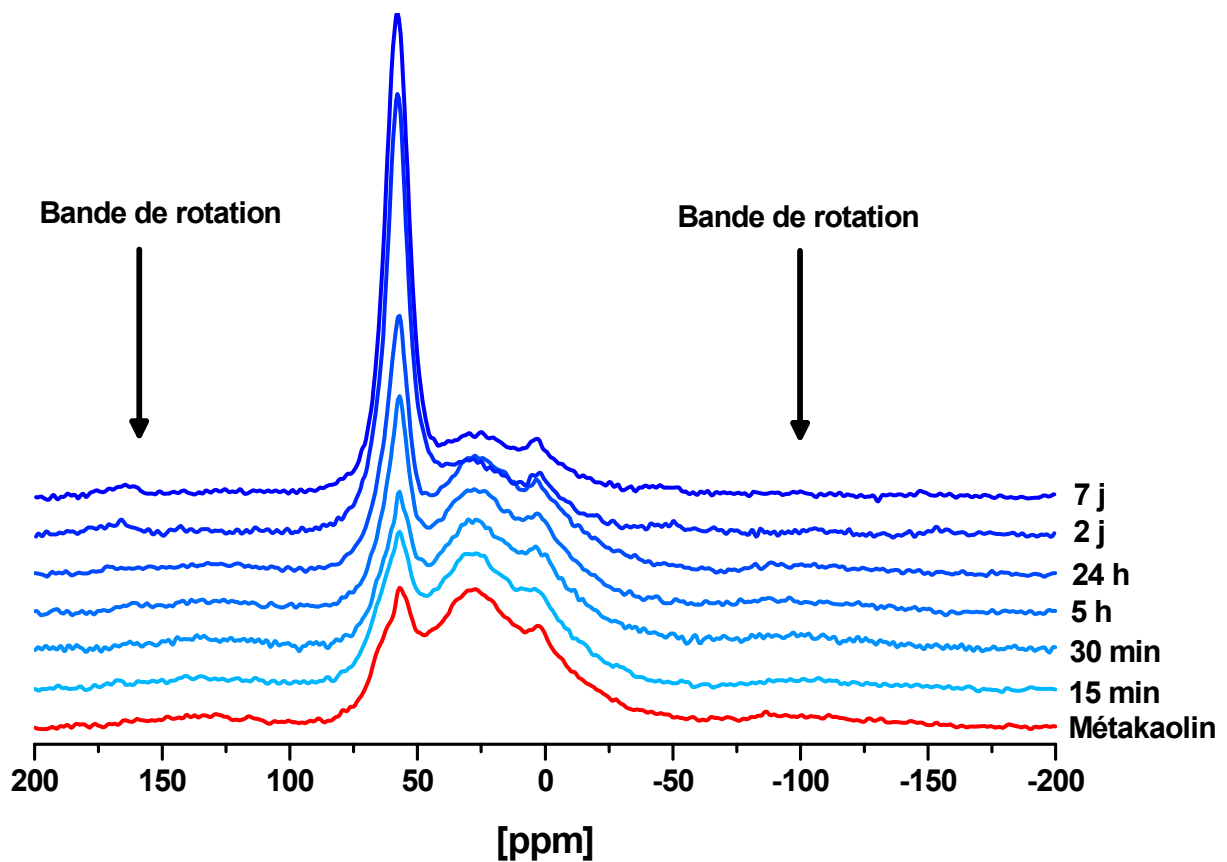


Figure 5.5 : Spectre RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  du métakaolin (Courbe rouge), et évolution des spectres RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  d'un géopolymère ( $\text{Si}/\text{Al} = 2,2$  ;  $\text{Na}/\text{Al} = 1$  ;  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 16,3$  ;  $T = 25^\circ\text{C}$ ) du gâchage à la prise (Courbes bleues)

On distingue trois signaux principaux, centrés respectivement autour de 0, 30 et 60 ppm. D'anciennes études <sup>19,42</sup> ont montré que les aluminiums en coordination IV ( $\text{Al}_{\text{IV}}$ ) dans les aluminosilicates résonnent autour de 60 ppm, tandis que les aluminiums de coordination VI ( $\text{Al}_{\text{VI}}$ ) résonnent autour de 0 ppm. D'autres études <sup>49,67</sup> attribuent le signal à 30 ppm aux aluminiums de coordination V ( $\text{Al}_{\text{V}}$ ).

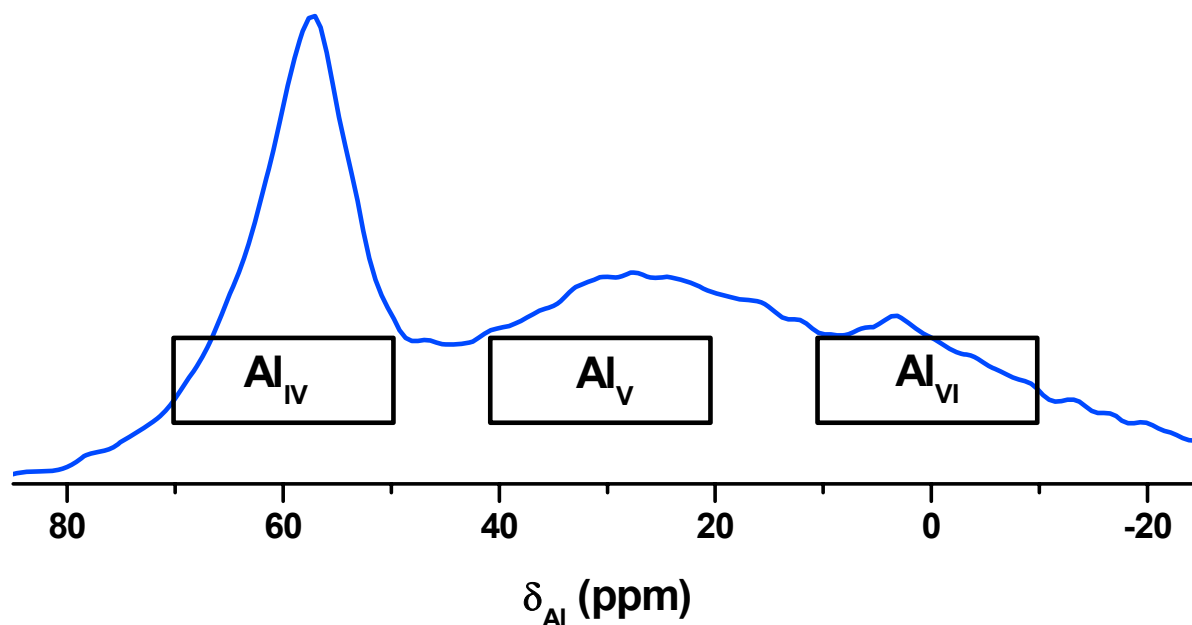


Figure 5.6 : Attributions des déplacements chimiques des centres aluminium selon leur coordination. Spectre RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  d'un géopolymère en prise (Courbe bleue)

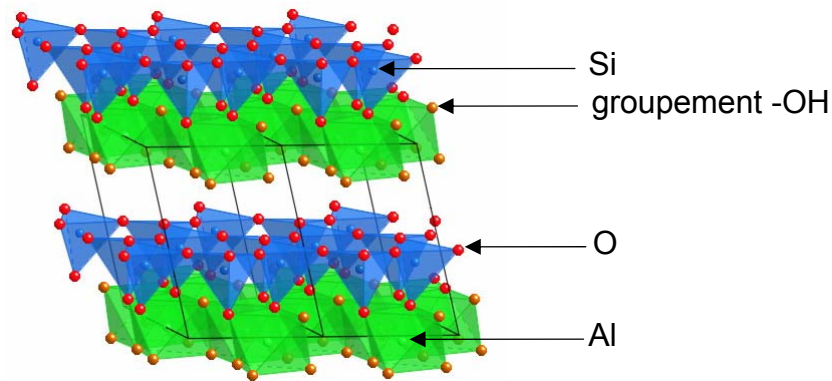
La figure 5.6 représente les attributions des déplacements chimiques des centres aluminium selon leur coordination dans une pâte de géopolymère lyophilisée. Les résonances apparaissent résolues et l'analyse des spectres RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  des géopolymères par décomposition est cette fois raisonnable. Avant toute étude par décomposition des spectres RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  des géopolymères au cours du temps, une compréhension des espèces présentes au cours de la réaction est nécessaire.

## 5.2.4. Avancement de la dissolution du métakaolin

### 5.2.4.1. Spéciation de l'aluminium du métakaolin

Le métakaolin est l'unique source d'aluminium de nos géopolymères, le spectre du métakaolin correspond donc au spectre des géopolymères à  $t = 0$  après le gâchage. Les aluminiums du métakaolin présentent les trois coordinations IV, V et VI.

Le kaolin présente essentiellement des aluminiums de coordination VI. En effet, comme le montre la figure 5.7, les aluminiums du kaolin s'inscrivent dans des octaèdres d'oxygènes.



**Figure 5.7 : Structure covalente du kaolin**

Lors de la calcination du kaolin, la déshydroxylation du kaolin conduit à la formation d' $Al_{IV}$  et d' $Al_V$ . Malgré les nombreux travaux sur le métakaolin la structure de ces matériaux reste inconnue. Quelques travaux, notamment ceux de Davidovits<sup>17</sup>, proposent une structure chimique mais restent spéculatifs.

#### *5.2.4.2. Spéciation de l'aluminium des oligomères d'aluminosilicate et du géopolymère*

Tous les travaux sur les géopolymères s'accordent pour conférer aux atomes d'aluminium de la matrice géopolymère, une tétravalence et une tétracoordination avec les quatre atomes d'oxygène l'entourant. Tous les atomes d'aluminium de la matrice géopolymère sont donc  $Al_{IV}$ .

Avant d'aller plus loin, il est nécessaire de s'interroger sur la nature des composés intermédiaires contenant les atomes d'aluminium entre le métakaolin et la matrice de géopolymère.

La dissolution du métakaolin conduit à la formation d'oligomères d'aluminosilicates en solution qui se condensent, formant ainsi la matrice géopolymère. Ces oligomères d'aluminosilicates étudiés par Swaddle<sup>73,74</sup> en milieu alcalin sont semblables aux oligomères de silicate, les atomes d'aluminium y sont tétracoordonnés avec des atomes d'oxygène.

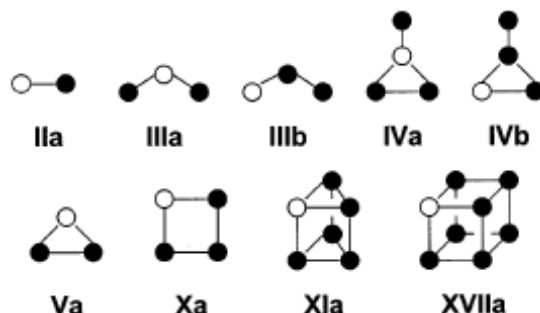


Figure 5.8 : Aluminosilicates aqueux mis en évidence par Swaddle <sup>73,74</sup>. Les cercles pleins (resp. vides) représentent les atomes de silicium (resp. aluminium) en coordination tétraédrique avec des atomes d'oxygène ; les lignes de connections représentent les liaisons entre les oxygènes pontants.

Cette analyse montre que l'ensemble des aluminiums, dès les premières étapes de la géopolymérisation se retrouve en coordination IV.

#### 5.2.4.3. Évaluation du taux de consommation du métakaolin

L'évolution du spectre RMN MAS <sup>27</sup>Al des géopolymères frais présente une augmentation relative du pic centré autour de 60 ppm (Figure 5.5), correspondant aux aluminiums de coordination IV. Cette observation concorde avec les hypothèses de Davidovits sur le mécanisme de géopolymérisation. Il est pourtant difficile de différencier dans ce signal les Al<sub>IV</sub> provenant du métakaolin, de la matrice du géopolymères, et des intermédiaires réactionnels (oligomères d'aluminosilicates en solution en autre).

Néanmoins, afin de pouvoir estimer l'avancement chimique de la réaction, nous faisons l'hypothèse suivante : la vitesse de l'attaque alcaline (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) sur le métakaolin ne dépend pas de la coordination de l'aluminium attaqué, c'est-à-dire la vitesse de la réaction de géopolymérisation est identique pour les aluminiums IV, V et VI du métakaolin. Cette hypothèse, nous permet de quantifier la proportion de métakaolin restant et la proportion d'Al<sub>IV</sub> formés au cours de la géopolymérisation. Cette quantification est possible car le métakaolin est l'unique source d'aluminium. Afin de déterminer ces proportions, chaque spectre RMN MAS <sup>27</sup>Al est normalisé puis décomposé par le signal du métakaolin et par une gaussienne centrée autour de 60 ppm. Le premier élément de la décomposition quantifie le métakaolin restant, donc non consommé, le second élément quantifie les Al<sub>IV</sub> formés au cours de la géopolymérisation (Figure 5.9).



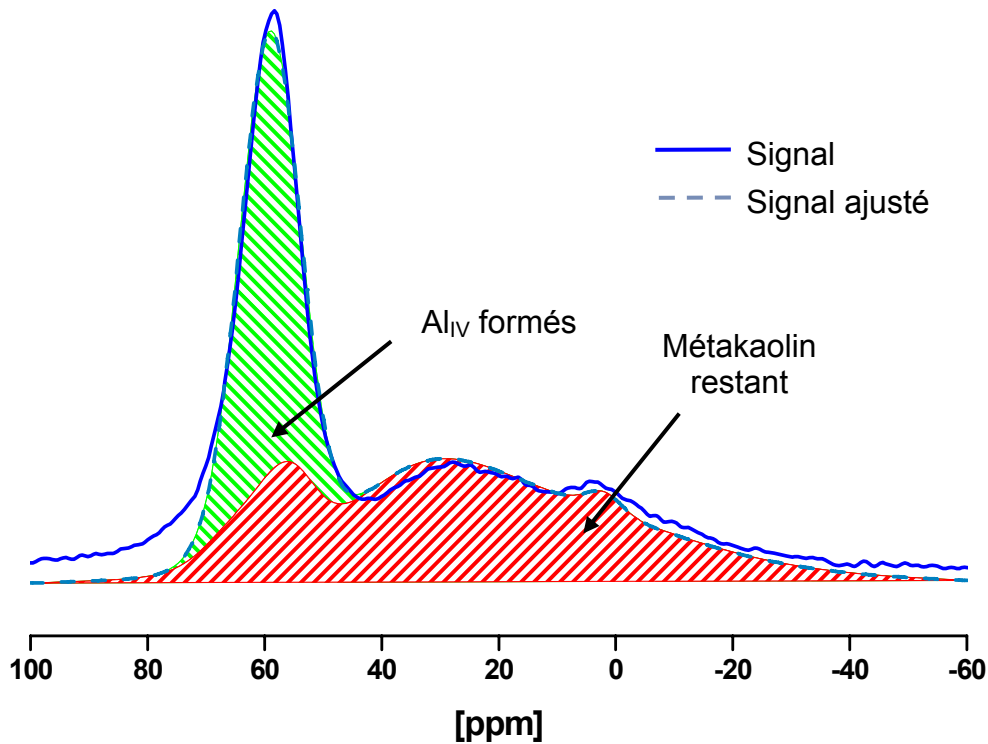


Figure 5.9 : Évaluation des proportions d' $Al_{IV}$  formés et de métakaolin restant à partir du signal RMN MAS  $^{27}Al$  d'un géopolymère en cours de prise

A partir des quantifications d' $Al_{IV}$  formés et de métakaolin restant, il est possible d'introduire un taux d'avancement de la géopolymérisation  $Tx$  correspondant à la dissolution du métakaolin :

$$\text{Équation 5.1 } Tx = \frac{Al_{IV} \text{ formés}}{Al_{IV} \text{ formés} + \text{Métakaolin restant}}$$

Grâce à ce calcul, il est possible de suivre l'évolution du taux d'avancement de la géopolymérisation au cours du temps, et ainsi d'observer à la fois l'impact des compositions des différentes formulations et des conditions de prise sur la cinétique de la géopolymérisation.

### **5.2.5. Influence de la formulation et de la température sur la cinétique de dissolution du métakaolin**

Deux facteurs ont été étudiés : un facteur de formulation qu'est le rapport Si/Al et la température de prise, afin de déterminer leur influence sur la cinétique de la dissolution du métakaolin par RMN MAS  $^{27}Al$ .

### 5.2.5.1. Influence du rapport Si/Al

Dans le chapitre précédent, l'importance du rapport Si/Al sur la rhéologie des géopolymères frais a été observée. Ici, nous tentons d'observer l'influence de ce rapport sur la cinétique de dissolution du métakaolin. Quatre formulations ont été étudiées : Si/Al = 1,9 – 2 – 2,2 – 2,5 avec Na/Al = 1 et H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O = 15 à T= 40°C (Figure 5.10).

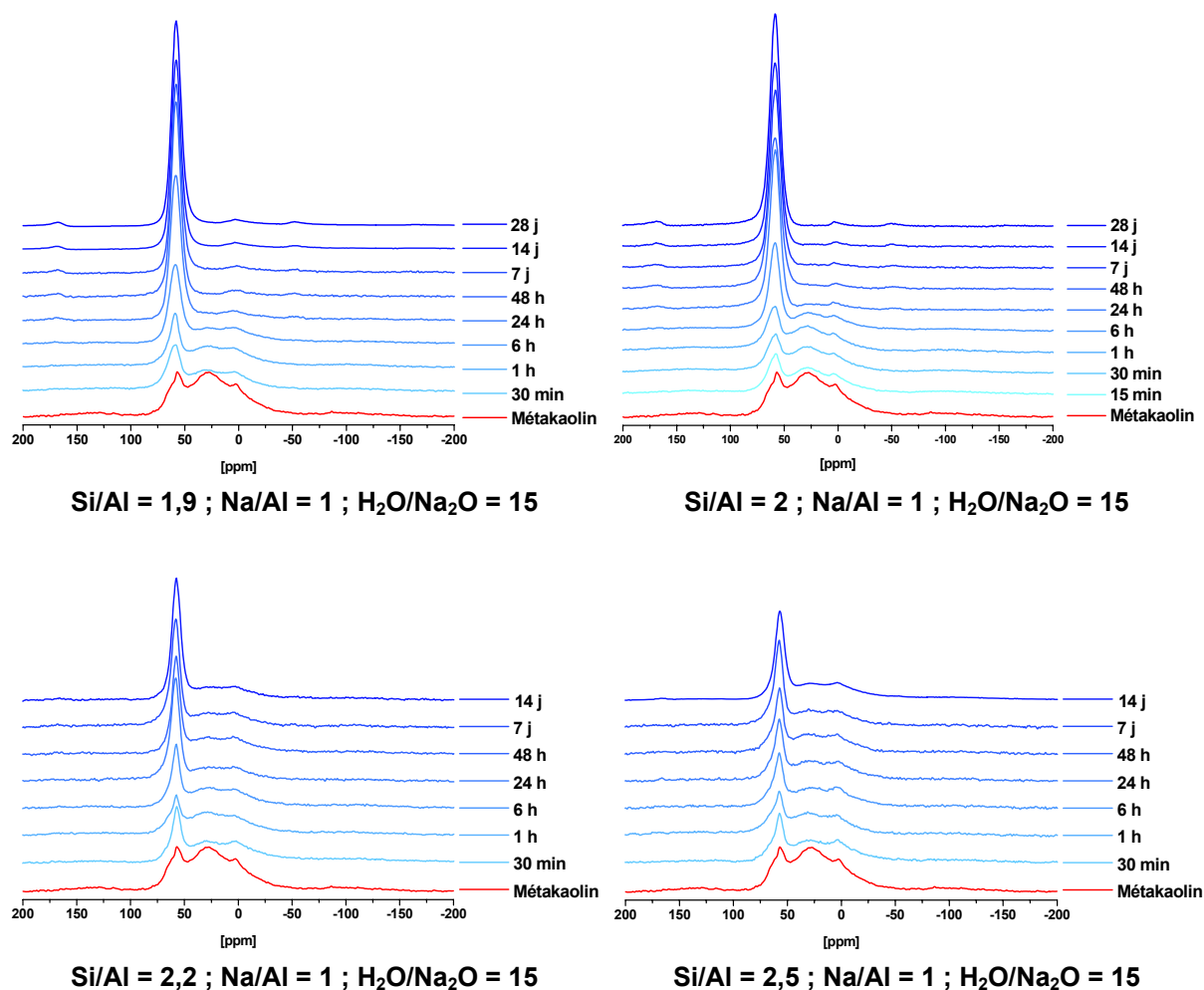


Figure 5.10 : Évolution des spectres RMN MAS <sup>27</sup>Al des géopolymères du gâchage à la prise pour différents rapport Si/Al à T = 40°C

L'évolution de la spéciation des aluminiums des géopolymères en cours de prise est semblable pour tous les rapports Si/Al. On observe une augmentation du poids relatif des aluminiums en coordination IV au cours du temps. L'impact du rapport Si/Al s'observe sur le poids relatif du métakaolin restant. En effet, plus le rapport Si/Al est élevé, plus la population d'Al<sub>V</sub> et d'Al<sub>VI</sub> sera importante, donc plus la proportion de métakaolin restant sera importante. La figure 5.11 représente l'évolution des taux de

consommation du métakaolin déterminée par décomposition à partir des spectres RMN  $^{27}\text{Al}$  des géopolymères frais.

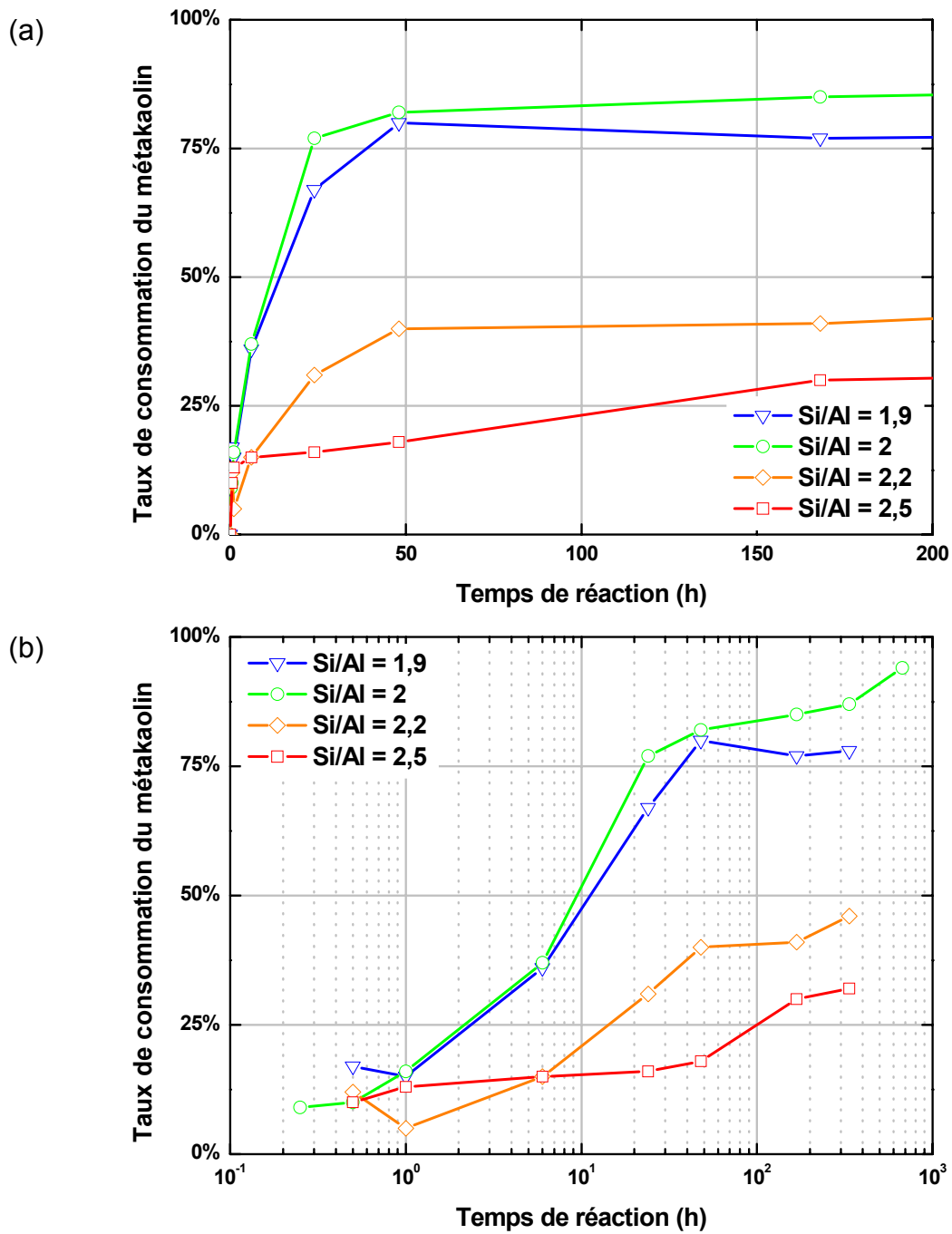


Figure 5.11 : Influence du rapport Si/Al sur l'évolution du taux de consommation du métakaolin en fonction du temps de réaction – échelles linéaire (a) et logarithmique (b) –, pour des géopolymères de formulation Na/Al = 1 ; H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O = 15 à T = 40°C

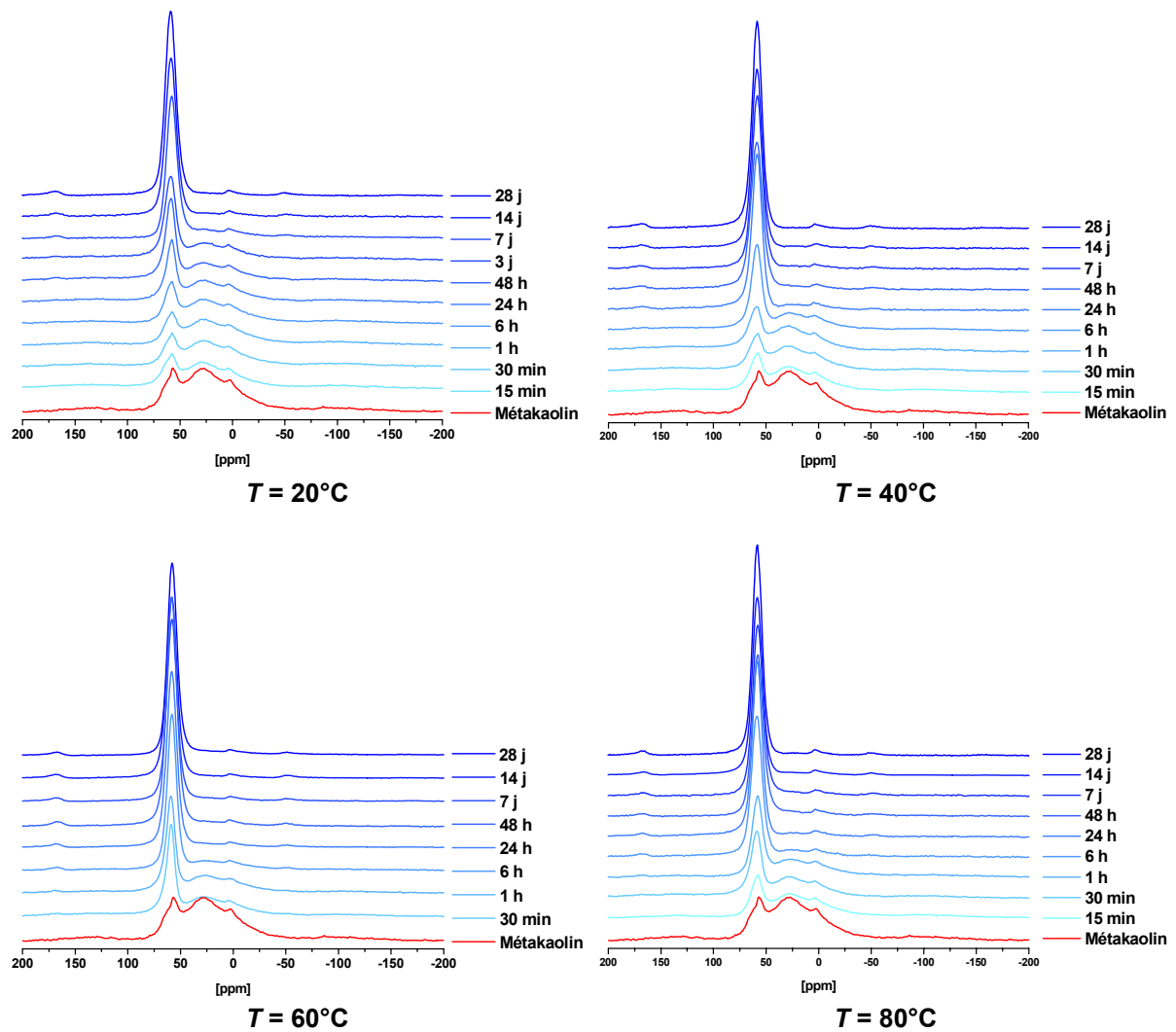
La consommation du métakaolin une fois le géopolymère pris n'est pas totale. Une partie non négligeable du métakaolin n'est pas dissoute. Ces aluminiums du métakaolin ne participent donc pas à la structuration de la matrice géopolymère. Pour  $\text{Si/Al} \leq 2$ , le taux de consommation du métakaolin pour les géopolymères pris

est élevé autour de 80%, tandis que pour  $\text{Si/Al} = 2,2$  ce taux ne dépasse pas 50%, et chute à 30% pour  $\text{Si/Al} = 2,5$ . Le rapport  $\text{Si/Al}$  influence aussi la cinétique de dissolution du métakaolin, plus il est élevé plus la cinétique est lente.

Ces résultats sont néanmoins à nuancer. En effet, lorsqu'on observe les spectres RMN  $^{27}\text{Al}$  des géopolymères pris pour  $\text{Si/Al} \leq 2$ , on constate que les spectres ne présentent pas de signal correspondant aux  $\text{Al}_V$ , mais seulement un pic prédominant autour de 60 ppm correspondant aux  $\text{Al}_{IV}$  des géopolymères et un second pic autour de 0 ppm correspondant aux  $\text{Al}_{VI}$  du métakaolin n'ayant pas réagi. Cette observation montre les limites de notre hypothèse sur la dissolution du métakaolin qui suppose que la vitesse de l'attaque alcaline (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) sur le métakaolin ne dépend pas de la coordination de l'aluminium attaqué. L'incertitude sur le taux de consommation calculé par décomposition s'accroît donc lorsque ce taux augmente, du fait des disparités de dissolution entre l' $\text{Al}_V$  et l' $\text{Al}_{VI}$ . Cela signifie que l'on tend à sous-estimer ce taux. Néanmoins, les différences observées pour les différents rapports  $\text{Si/Al}$  sont tellement supérieures aux incertitudes, qu'elles ne peuvent être mises en doute.

#### *5.2.5.2. Influence de la température de prise*

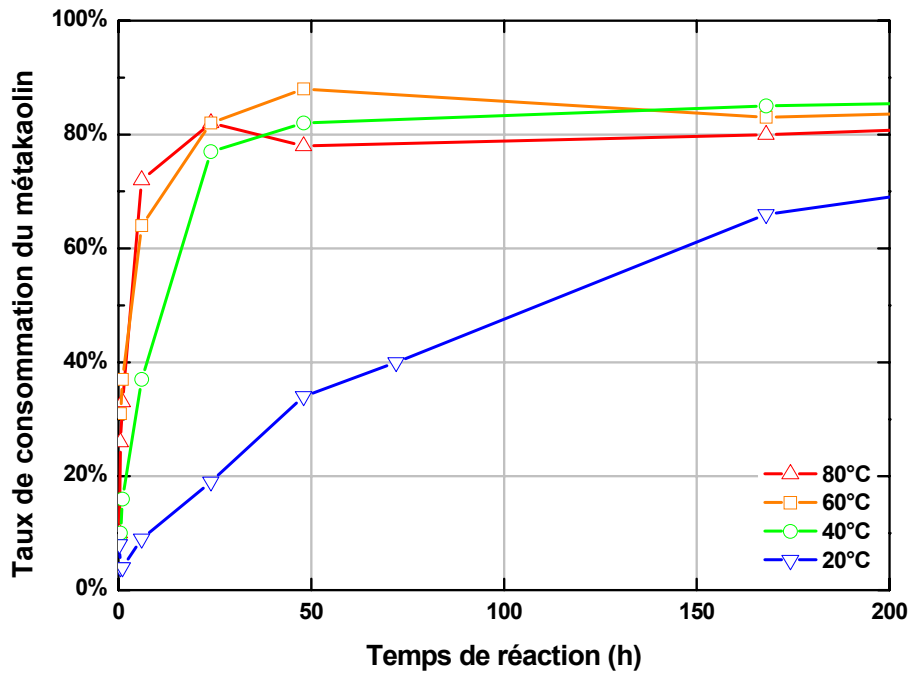
Dans le chapitre précédent, l'influence de la température sur la rhéologie des géopolymère frais a été étudiée. Ici est évalué l'impact de la température de prise des géopolymères sur la cinétique de dissolution du métakaolin. Une formulation a été étudiée  $\text{Si/Al} = 2$  ;  $\text{Na/Al} = 1$  ;  $\text{H}_2\text{O/Na}_2\text{O} = 15$  à quatre températures 20, 40, 60 et 80°C (Figure 5.12).



**Figure 5.12 : Évolution des spectres RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  de géopolymère de formulation  $\text{Si}/\text{Al} = 2$  ;  $\text{Na}/\text{Al} = 1$  ;  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 15$  du gâchage à la prise pour différentes températures**

L'évolution de la spéciation des aluminiums des géopolymères au cours de la prise est semblable pour toutes les températures retenues/étudiées. On observe une augmentation de la proportion d'aluminiums en coordination IV au cours du temps. Néanmoins l'influence de la température s'observe surtout sur la cinétique de dissolution du métakaolin. La figure 5.13 représente l'évolution des taux de consommation du métakaolin déterminés par décomposition à partir des spectres RMN  $^{27}\text{Al}$  des géopolymères frais.

(a)



(b)

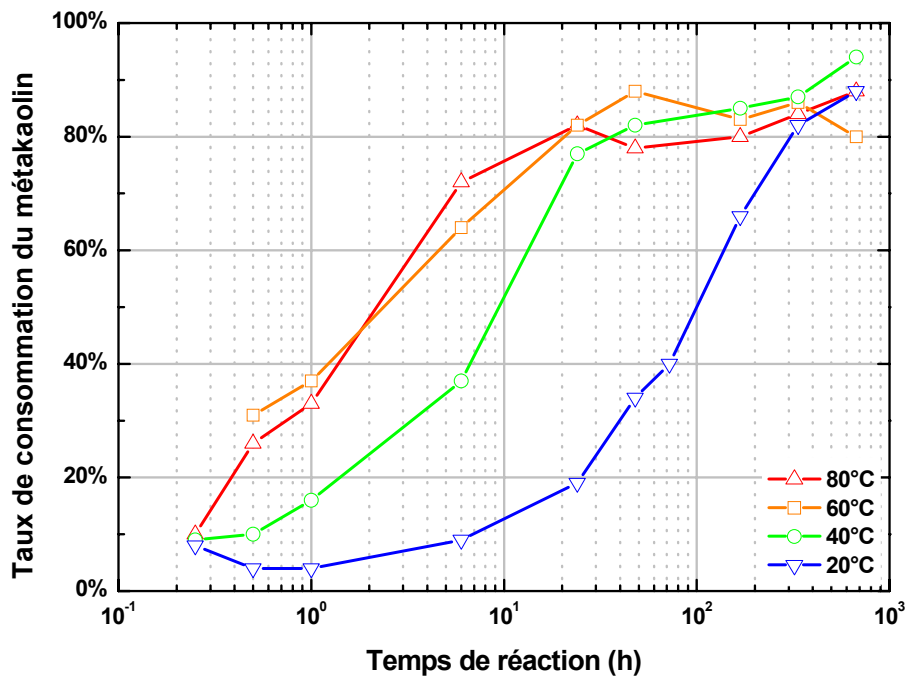


Figure 5.13 : Influence de la température de prise sur l'évolution du taux de consommation du métakaolin en fonction du temps de réaction – échelles linéaire (a) et logarithmique (b) –, pour des géopolymères de formulation  $\text{Si}/\text{Al} = 2$  ;  $\text{Na}/\text{Al} = 1$  ;  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 15$

Comme observé précédemment lors de l'étude sur l'influence de la composition, la consommation du métakaolin n'est pas totale une fois le géopolymère pris. Une partie non négligeable du métakaolin n'est pas dissoute. Néanmoins, la température ne semble pas affecter le taux de consommation du métakaolin des géopolymères pris, qui reste à toutes les températures élevé autour de 90%, c'est-à-dire quasiment

totalemment consommé pour cette formulation ( $\text{Si}/\text{Al} = 2$  ;  $\text{Na}/\text{Al} = 1$  ;  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 15$ ). La température a un impact important sur la cinétique de la dissolution du métakaolin. En effet, ce dernier est majoritairement consommé en à peine 10 h à 80°C, et met deux semaines à atteindre son niveau maximal de consommation à 20°C. La montée en température accélère la cinétique de dissolution du métakaolin. Le ralentissement de la cinétique de dissolution une fois le métakaolin majoritairement dissous est probablement lié à une diminution de la mobilité des espèces lors de la prise, liée à l'augmentation de viscosité.

La RMN de l'aluminium nous permet d'étudier la cinétique de dissolution du métakaolin lors de la géopolymérisation. Cette méthode nous apporte une mesure quantitative sur l'avancement de la première étape de la géopolymérisation. Les premières observations montrent que cette étape n'est pas totale, la dissolution du métakaolin étant sous certaines conditions incomplète. De plus, l'importance de la température sur la première étape du mécanisme réactionnel de géopolymérisation (Figure 5.1) a aussi été démontrée par cette étude RMN. Cette étude cinétique ne serait pas complète sans une analyse cinétique des étapes suivantes de la géopolymérisation. La partie suivante de ce chapitre est donc dédiée à l'étude cinétique de l'ultime étape de la géopolymérisation, à savoir la précipitation.

### **5.3. Suivi mécanique de la géopolymérisation**

Cette partie est consacrée au suivi de l'évolution des propriétés mécaniques des géopolymères du gâchage jusqu'à la prise. Ce suivi est effectué par mesure *in situ* du module de cisaillement au cours du temps grâce à un montage ultrasonore. Cette méthode appelée USWR – pour *UltraSonic Wave Reflection* – est présentée en annexe. Cette méthode permet de suivre sans altération le module de cisaillement des géopolymères sous une sollicitation dynamique, depuis les premiers instants, jusqu'à la prise et sur une gamme de modules de plusieurs décades.

#### **5.3.1. Caractérisation de la prise des géopolymères**

Les géopolymères comme les ciments sont des liants. Après le gâchage du métakaolin par une solution de silicate alcaline, le métakaolin est dissous et les oligomères d'aluminosilicate ainsi formés précipitent, développant les propriétés mécaniques du géopolymère frais. Cette précipitation est suivie par l'observation des

propriétés mécaniques grâce à la méthode USWR. La figure 5.14 présente l'évolution du module de cisaillement complexe  $G^*$  d'un géopolymère (de formulation  $\text{Si}/\text{Al} = 2$  ;  $\text{Na}/\text{Al} = 1$  ;  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 15$ ) et d'un ciment Portland (avec un rapport massique eau sur ciment  $e/c = 0,44$ ) à  $20^\circ\text{C}$ .

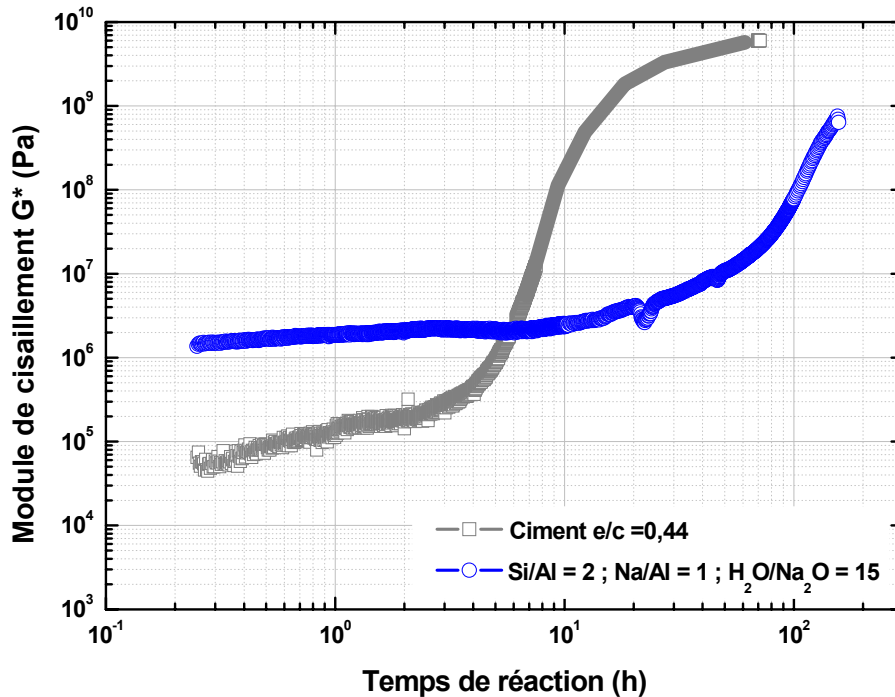


Figure 5.14 : Évolution du module de cisaillement complexe d'un géopolymère et d'un ciment en fonction du temps après gâchage

Le profil d'évolution des propriétés mécaniques d'un géopolymère et d'un ciment est le même. On assiste à une évolution lente de  $G^*$ , suivie d'une montée brutale et enfin à une stabilisation du module de cisaillement. Le module initial juste après le gâchage est caractéristique de la viscosité des pâtes fraîches à 1 MHz (fréquence des pulses ultrasonores de mesure – Chapitre 2). Il est difficile de comparer ce module à des mesures de viscosité rhéologiques classiques qui interviennent à des fréquences de sollicitation beaucoup plus faibles (0,1 à 500 Hz). Néanmoins, la hiérarchie des modules juste après le gâchage rend effectivement compte de la hiérarchie des viscosités observées en rhéologie (Chapitre 4). Ainsi le géopolymère étudié ci-dessus est bien plus visqueux qu'une pâte de ciment conventionnelle. La montée brutale du module de cisaillement correspond à une précipitation massive des hydrates pour le ciment. Pour le géopolymère, cette montée brutale est associée au seuil de percolation mécanique des oligomères d'aluminosilicate, et à la multiplication des chemins de percolation mécanique qui s'en suit. Ce seuil de



percolation est caractéristique de la prise. A 20°C, le géopolymère étudié présente donc un temps de prise beaucoup plus long que celui du ciment. Après la montée, s'ensuit une stabilisation du module qui est associée à une perte de la plasticité du matériau. Pour le géopolymère cette dernière étape n'est pas observée, car la perte du contact entre le géopolymère et le guide d'onde (possiblement liée à un phénomène de retrait du géopolymère) empêche l'observation de la fin du suivi mécanique.

### ***5.3.2. Influence de la formulation et de la température sur la cinétique de prise***

Trois facteurs ont été étudiés en USWR sur la cinétique de prise de géopolymères :

- deux facteurs de formulation :
  - les rapports Si/Al et H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O
- la température.

#### ***5.3.2.1. Influence du rapport Si/Al***

Avec la RMN <sup>27</sup>Al, nous avons observé l'impact du rapport Si/Al sur la cinétique de dissolution du métakaolin lors de la géopolymérisation. Ici, nous étudions l'impact de ce rapport sur la précipitation des géopolymères. Quatre des formulations étudiées sont présentées Si/Al = 1,9 – 2 – 2,2 – 2,5 avec Na/Al = 1 et H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O = 15 à T = 40°C (Figure 5.15).

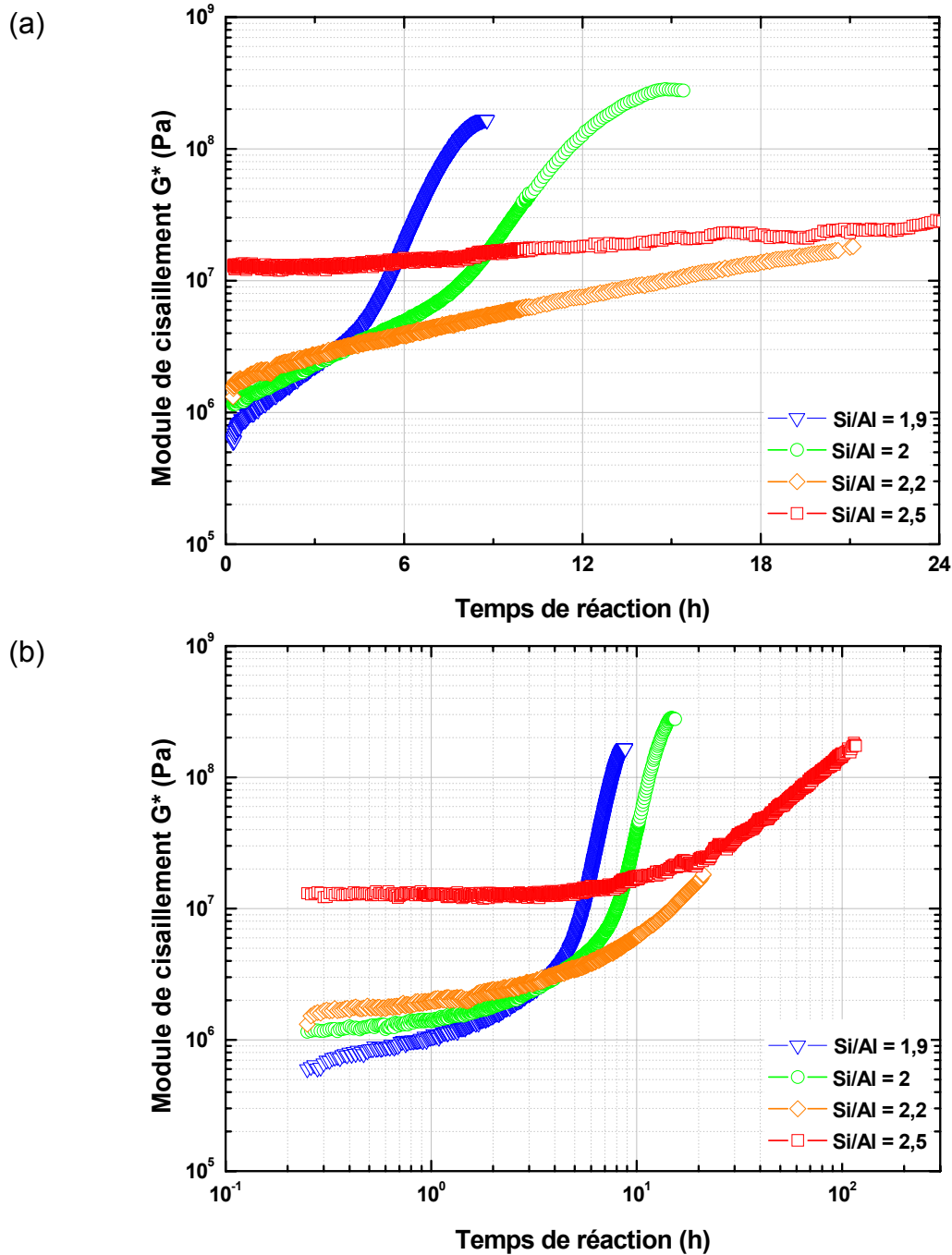


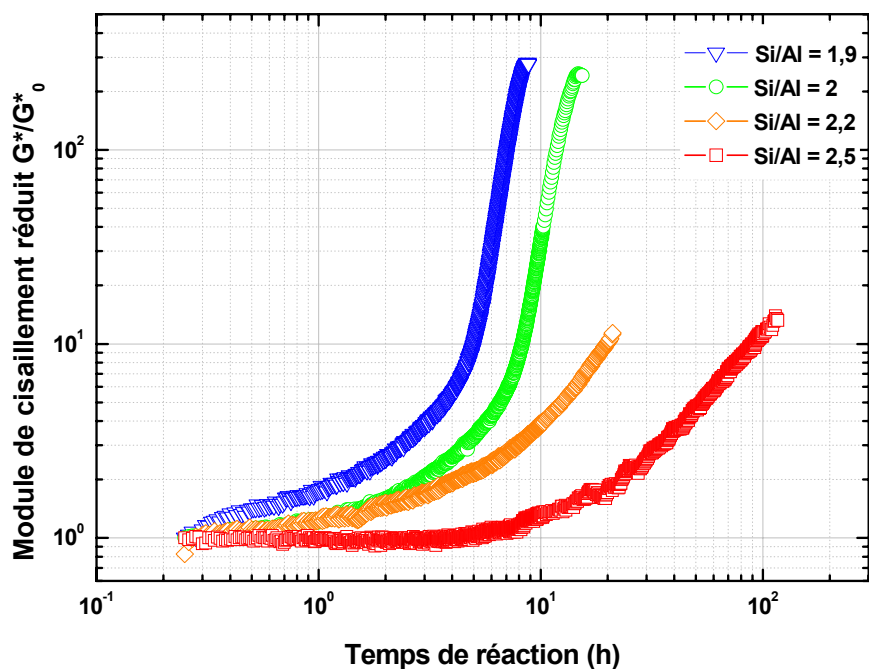
Figure 5.15 : Influence du rapport Si/Al sur l'évolution du module de cisaillement complexe en fonction du temps de réaction – échelles linéaire (a) et logarithmique (b) –, pour des géopolymères de formulation Na/Al = 1 ; H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O = 15 à T = 40°C

Plusieurs informations sont à tirer de ces résultats. Tout d'abord, malgré les disparités de formulation, le profil d'évolution du module de cisaillement est identique pour tous les géopolymères. Cette similarité des évolutions de  $G^*$  fait écho à celle observée pour le taux de consommation du métakaolin.

Le premier effet observé est l'influence du rapport Si/Al sur la viscosité des géopolymères frais, directement reliée au module de cisaillement mesuré au début

du suivi. La viscosité augmente fortement avec le rapport Si/Al, de plus d'une décade lorsque Si/Al varie de 1,9 à 2,5. Ceci s'explique aisément par les formulations étudiées : lorsque l'on fait varier le rapport Si/Al, en gardant constants les autres facteurs de formulation Na/Al et H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O, cela revient à conserver l'apport de métakaolin et modifier la formulation de la solution de silicate de sodium. Lorsque le rapport Si/Al de formulation du géopolymère augmente, le rapport SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O de formulation de la solution de silicate augmente, la viscosité de solution de silicate croît, ce qui a pour effet d'augmenter le module de cisaillement mesuré après le gâchage.

La variation du rapport Si/Al modifie la cinétique de prise des géopolymères. Afin de mettre en exergue plus nettement l'influence de la composition chimique sur la cinétique, nous pouvons tracer la variation du module réduit  $G^*/G^*_0$ , où  $G^*_0$  est le module du géopolymère frais *i.e.* juste après le gâchage (Figure 5.16).

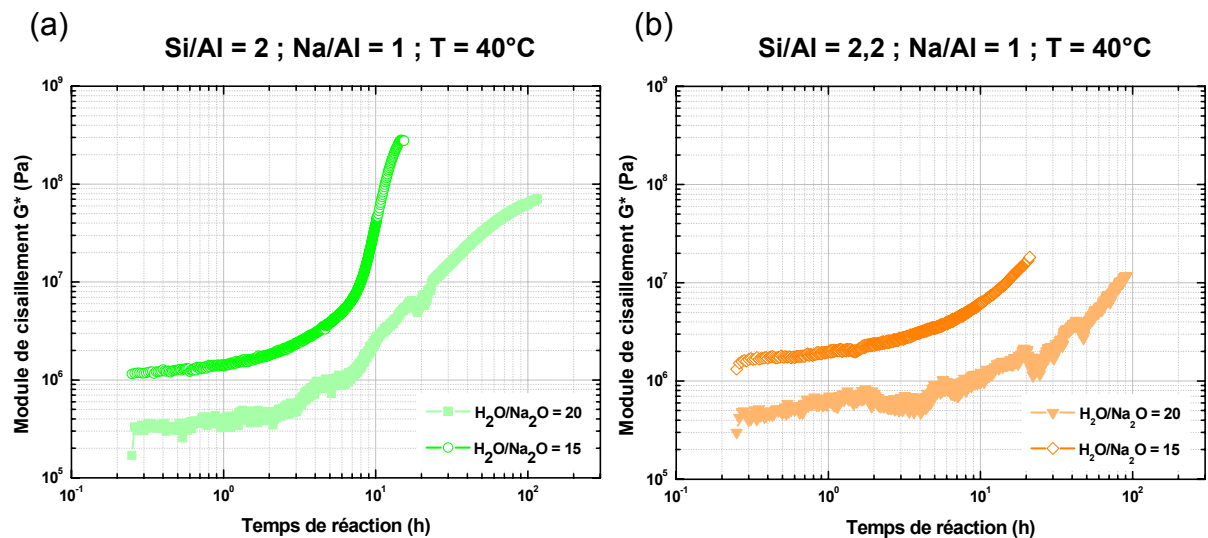


**Figure 5.16 : Influence du rapport Si/Al sur l'évolution du module de cisaillement réduit en fonction du temps de réaction pour des géopolymères de formulation Na/Al = 1 ; H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O = 15 à T = 40°C**

La variation du rapport Si/Al modifie énormément la cinétique de prise des géopolymères ; en effet plus le rapport Si/Al est faible, plus la prise du géopolymère est rapide. L'inflexion du module  $G^*$  sera d'autant plus forte que le rapport Si/Al sera faible.

5.3.2.2. Influence de la dilution  $H_2O/Na_2O$ 

Le second facteur de formulation étudié est l'influence de la dilution sur la cinétique de prise des géopolymères ; cette dilution est caractérisée par le rapport de formulation  $H_2O/Na_2O$ . L'augmentation du rapport  $H_2O/Na_2O$  va réduire la viscosité des géopolymères frais. Par contre l'influence de la dilution sur la cinétique de prise n'est pas évidente. En effet, *a priori* la dilution va accélérer la première étape de la géopolymérisation, c'est-à-dire la dissolution du métakaolin. Par contre, la dilution pourrait ralentir l'ultime étape de la géopolymérisation, c'est-à-dire la précipitation du géopolymère, en retardant la structuration du géopolymère, et donc la percolation mécanique des oligomères d'aluminosilicates.



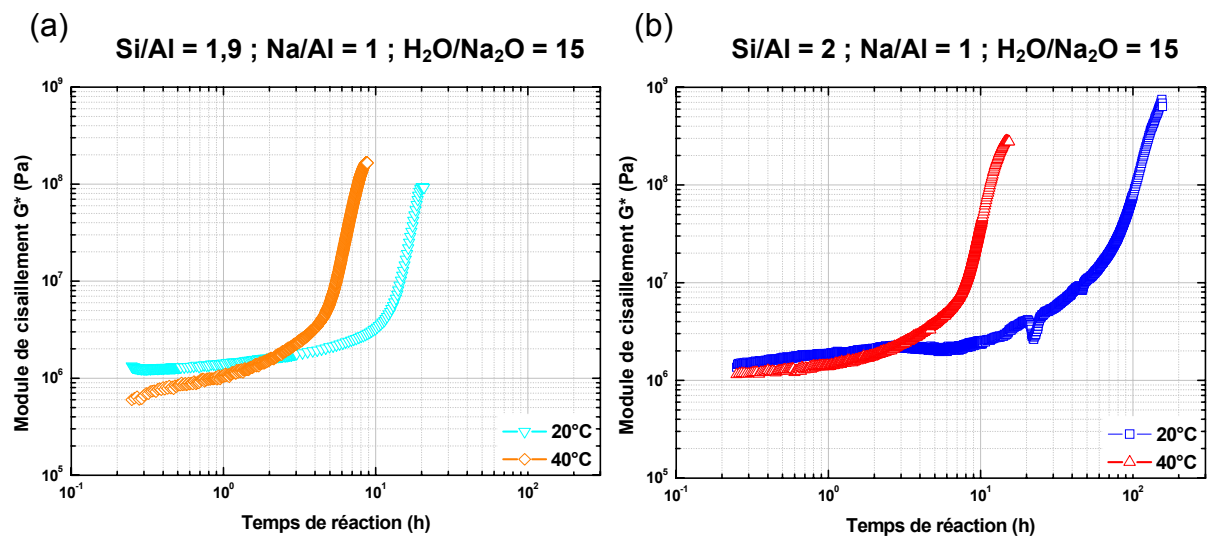
**Figure 5.17 : Influence de la dilution sur l'évolution du module de cisaillement en fonction du temps de réaction**

Aux premiers instants, la dilution ne semble pas modifier l'évolution du module de cisaillement. Par contre la prise est moins brutale, l'inflexion du module devenant plus douce avec l'ajout d'eau. Au cours de la prise, le module reste aussi toujours plus faible. Selon Davidovits, l'eau additionnée reste en dehors de la matrice de géopolymère, et n'a qu'une action lubrifiante. Dans nos conditions expérimentales, où l'eau ne peut pas s'échapper, elle contribue aussi à une chute du module de cisaillement du géopolymère pris. On constate également que le retrait des formulations diluées est moins important, même s'il n'est pas quantifié. Cette constatation est déduite de l'observation aux temps longs, d'un palier sans interruption du signal pour les formulations diluées (lorsque la prise n'est pas trop longue). Pour les géopolymères dilués, l'apport d'eau ralentit la mise en place des

chemins de percolation mécanique. De plus la distance entre les oligomères d'aluminosilicate devenant plus importante, le nombre de chemins de percolation mécanique est plus faible, la montée du module qui en résulte est moins importante. Néanmoins, comme nous l'avons vu précédemment dans notre étude sur les solutions de silicate alcaline (Chapitre 3), la dilution favorise le départ des ions alcalins associés par paire d'ions avec les oligomères chargés, et donc la polycondensation. Au vu des résultats expérimentaux, cet effet ne semble pas être prédominant.

### 5.3.2.3. Influence de la température de prise

La suite de l'étude s'est portée, sur l'influence de la température de prise. La cellule de mesure ultrasonore est thermostatée, permettant de fixer la température. Néanmoins la mauvaise tenue en température des transducteurs piézoélectriques utilisés lors de cette étude a limité la gamme de températures accessibles. L'étude se limite donc à deux températures 20 et 40°C pour différentes formulations (Figure 5.18)



**Figure 5.18 : Influence de la température de prise sur l'évolution du module de cisaillement en fonction du temps de réaction**

La température a un effet non négligeable sur la viscosité du géopolymère frais. En effet, la montée en température a pour effet de diminuer la viscosité de la solution de silicate de sodium ; et donc le module de cisaillement mesuré après le gâchage diminue.

Ensuite, comme dans la plupart des réactions chimiques, une activation thermique de la réaction de géopolymérisation est également observée. Plus la température est élevée, plus la prise d'un géopolymère est rapide. Le faible nombre d'expériences menées en température ne nous permet pas d'établir une relation entre le temps de prise déterminé par USWR et la température. Ce manque de données expérimentales provient des limites du montage USWR. En effet, à température élevée, la transmission des ondes de cisaillement entre le guide d'onde et le transducteur piézoélectrique est très affectée par la perte de la qualité du couplant. Ensuite, les transducteurs ne résistent pas à une pression mécanique constante en température.

## **5.4. Croissement des résultats sur la géopolymérisation**

Deux méthodes ont été mises en œuvre pour l'étude de la cinétique de géopolymérisation. La première méthode, la RMN MAS  $^{27}\text{Al}$ , permet de suivre la première étape de la géopolymérisation, c'est-à-dire la dissolution du métakaolin. La seconde méthode, l'USWR, permet de suivre l'ultime étape de la géopolymérisation, c'est-à-dire la précipitation du géopolymère caractérisée par une transition de type fluide/solide. Il est donc possible de corréliser ces résultats pour suivre pour un même géopolymère l'évolution chimique et mécanique du système au cours du temps.

### ***5.4.1. Croissement entre la dissolution du métakaolin et la précipitation du géopolymère***

Plusieurs formulations de géopolymères ont été étudiées, aussi bien en RMN  $^{27}\text{Al}$  qu'en USWR. La figure 5.19 illustre les corrélations des suivis par RMN  $^{27}\text{Al}$  et par USWR de ces différentes formulations. Le parallélisme, entre l'évolution du taux de consommation du métakaolin, et l'évolution du module du cisaillement du géopolymère est flagrant. En effet, une augmentation du taux de consommation du métakaolin s'accompagne concomitamment d'une augmentation du module du cisaillement du géopolymère. De même la stabilisation du taux de consommation du métakaolin correspond à la fin de la prise des géopolymères, et concorde avec la fin du suivi par USWR du fait du retrait (sauf pour le cas (e) où la mesure a été interrompue).

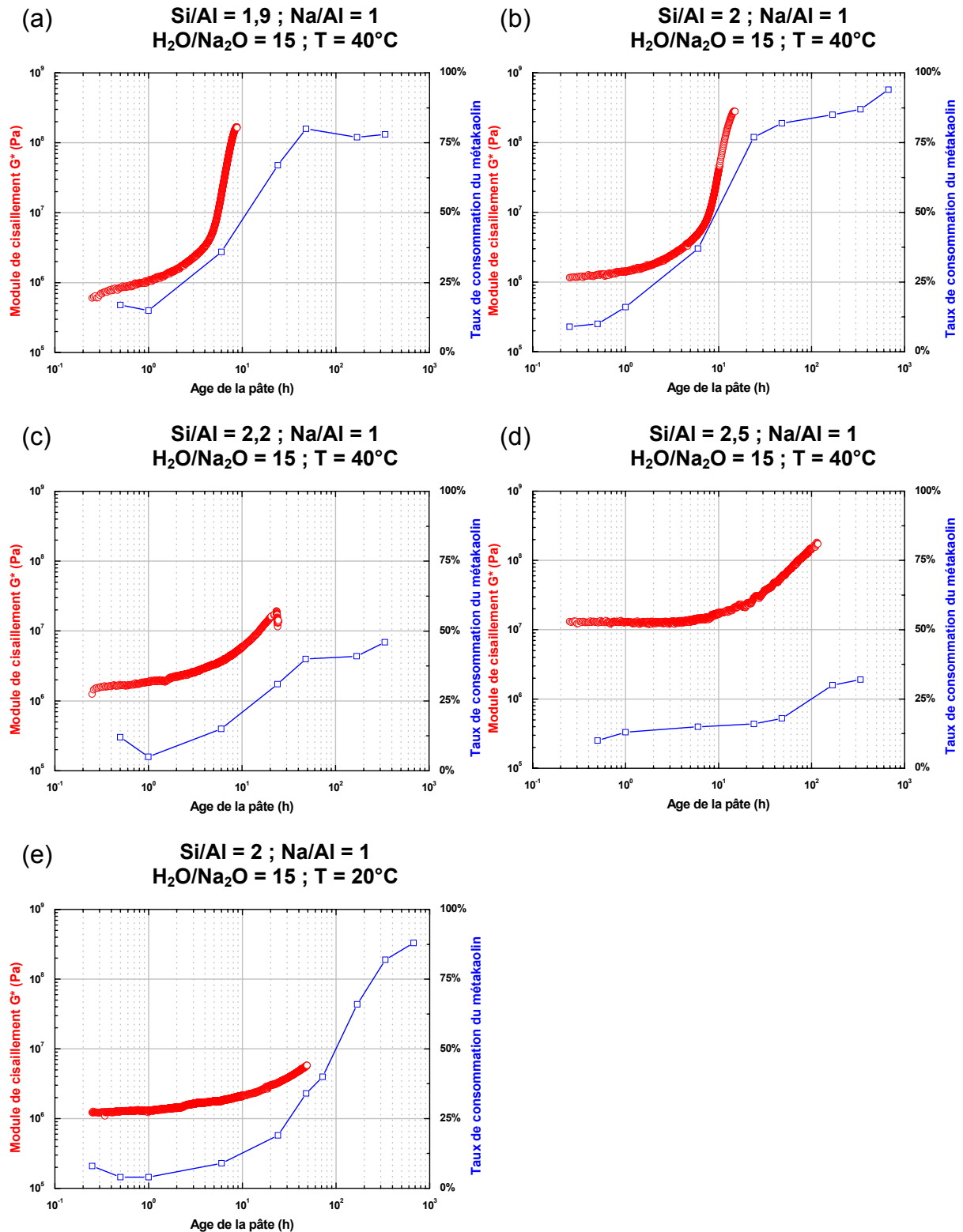


Figure 5.19 : Corrélation entre les évolutions du taux de dissolution du métakaolin et du module de cisaillement complexe au cours du temps de géopolymères pour différentes formulations

Cette concordance immédiate entre le taux de consommation du métakaolin et le module de cisaillement des géopolymères permet de préciser l'analyse cinétique de la géopolymérisation.

### **5.4.2. Analyse cinétique de la géopolymérisation**

#### *5.4.2.1. Étape cinétiquement déterminante*

Les corrélations observées donnent à penser qu'il existe une seule étape cinétiquement limitante. En effet, comme indiqué précédemment, la réaction de géopolymérisation se divise en trois étapes : une étape de *dissolution/hydrolyse*, une étape de *restructuration* et une dernière étape de *polycondensation* (Figure 5.1). Ces trois étapes sont concomitantes, et en partie réversibles. La cinétique de chaque étape dépend de plusieurs facteurs comme le type de minéral d'aluminosilicate, le ratio solide/liquide, les surfaces spécifiques des minéraux, les concentrations en silicates et alcalins, la viscosité des géopolymères frais, ...

L'étape de *dissolution/hydrolyse* : La géopolymérisation commence avec l'attaque alcaline des cations monovalents ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) en solution sur la surface du minéral d'aluminosilicate. S'ensuit la phase de dissolution, *i.e.* la rupture des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al du minéral pour former des précurseurs réactifs  $\text{Si}(\text{OH})_4$  et  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  dans la solution. La dissolution est concomitante à la gélification de l'aluminosilicate.

L'étape de *restructuration* : dans la solution, les précurseurs aluminosilicates sont mobiles et tendent à se conformer de la manière la plus stable thermodynamiquement, avant d'être gélifiés.

L'étape de *polycondensation/gélification* ou de *précipitation* : lorsque la concentration en précurseurs devient supérieure à la concentration de sursaturation, la polymérisation des  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Si}^{4+}$  est immédiate.

Dans nos conditions expérimentales, la première étape de dissolution du métakaolin semble prépondérante. Les deuxièmes et troisièmes étapes sont immédiates. Cela s'explique de la manière suivante : lorsque la dissolution du métakaolin débute, la suspension de géopolymères est le siège de nombreuses restructurations d'oligomères d'aluminosilicate, la concentration en oligomères d'aluminosilicate augmente jusqu'à atteindre la saturation. Une fois la sursaturation atteinte, chaque oligomère d'aluminosilicate formé par dissolution du métakaolin sature la suspension



de géopolymère ; il s'ensuit une polycondensation et une précipitation. Une fois la polycondensation débutée, c'est la dissolution du métakaolin qui pilote la géopolymérisation. Néanmoins, cette dissolution n'est pas totale pour toutes les formulations. En effet, la viscosité initiale du milieu, et ensuite le développement des propriétés mécaniques vont ralentir la dissolution du métakaolin, jusqu'à la stopper une fois le géopolymère pris. Mais, il ne faut pas oublier le rôle des ions sodium sur la cinétique. Ces derniers permettent la dissolution du métakaolin. Mais leurs implications dans les paires d'ions avec les oligomères de silicate (et d'aluminosilicate) et comme contre charge des  $Al_{IV}$  formés (charge partielle négative) limite leurs disponibilités, et ralenti la dissolution.

La cinétique des deux dernières étapes de la géopolymérisation n'est observable que si la vitesse de dissolution de la source d'aluminate est très rapide. Ainsi si l'on peut considérer la dissolution comme immédiate, il serait ensuite possible d'analyser la cinétique des étapes suivantes.

Si l'on veut contrôler la cinétique de géopolymérisation, il convient de contrôler la vitesse de dissolution de la source d'aluminate en modifiant les formulations, la température mais également la nature et la surface spécifique de la source d'aluminate.

#### *5.4.2.2. Analyse paramétrique de la cinétique*

Suite à notre étude cinétique, la dissolution du métakaolin apparaît comme l'étape cinétiquement limitante de la géopolymérisation. L'impact des paramètres de formulation et des conditions peut être expliqué en analysant l'impact qu'ont ces différents paramètres sur la dissolution du métakaolin.

Ainsi la température a un impact très important sur la cinétique de chacune des étapes, notamment sur la dissolution du métakaolin. La dissolution du métakaolin est activée thermiquement. Il en est de même pour la géopolymérisation.

Le facteur de formulation montrant un impact prépondérant sur la cinétique est le rapport Si/Al. Avant d'observer l'influence de ce rapport de formulation Si/Al sur la cinétique de dissolution, nous pouvons évaluer son effet sur le taux de consommation final du métakaolin (après 28 jours – Figure 5.20).

Pour l'ensemble des formulations de géopolymère étudiées, le rapport de formulation  $\text{Na}/\text{Al} = 1$  est fixé, les rapports  $\text{Si}/\text{Al}$  et  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  variant, de même que la température. Le taux de consommation final semble n'être affecté que par le rapport  $\text{Si}/\text{Al}$ , la dissolution est quasiment totale pour les géopolymères où le rapport de formulation  $\text{Si}/\text{Al}$  est inférieur ou égal à 2. Ce taux chute rapidement pour  $\text{Si}/\text{Al} = 2,2$  et 2,5.

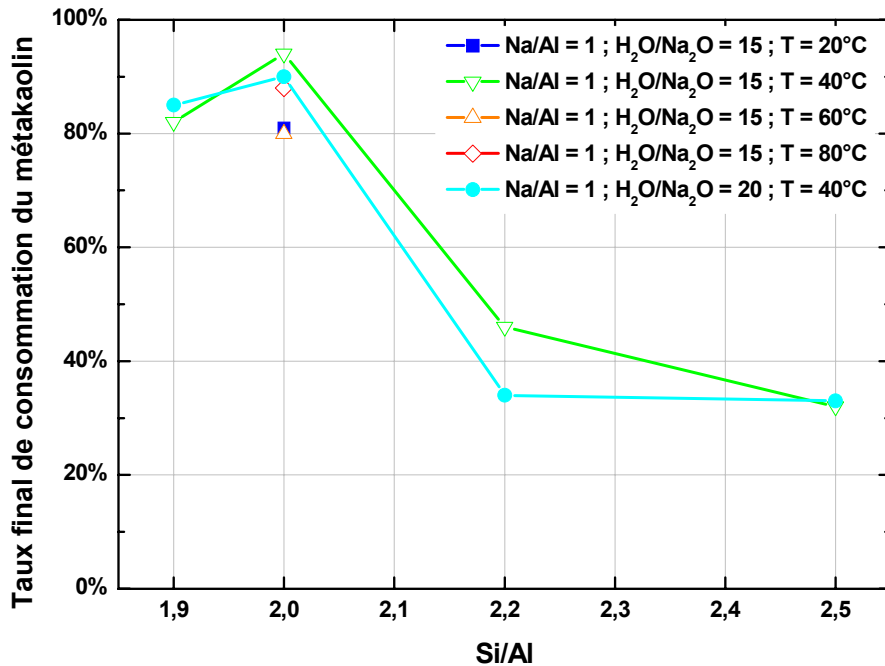


Figure 5.20 : Influence du rapport  $\text{Si}/\text{Al}$  sur le taux final de consommation du métakaolin – à 28 jours – pour l'ensemble des formulations étudiées

Lorsque le rapport de formulation  $\text{Si}/\text{Al}$  augmente, la vitesse de la géopolymérisation diminue très rapidement. Il a été observé que la vitesse de la géopolymérisation varie moins avec le rapport  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  qu'avec le rapport  $\text{Si}/\text{Al}$ . C'est donc la nature des oligomères de silicates, plus que la dilution, qui influence la cinétique de la géopolymérisation. Lorsque le rapport de formulation du géopolymère  $\text{Si}/\text{Al}$  augmente, le rapport de composition de la solution de silicate  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  augmente. Dans le chapitre 3, l'étude porte sur les solutions de silicate ; nous avons observé que la mobilité des ions sodium dépendait fortement du rapport  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ . Plus le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  est important, plus la probabilité qu'un ion sodium puisse attaquer le métakaolin est faible, ralentissant ainsi la géopolymérisation. La faible mobilité du sodium est aussi à relier à l'augmentation de la viscosité des géopolymères frais. En effet, plus la viscosité sera élevée, plus la mobilité des espèces chimiques sera faible. La faible mobilité du sodium alliée aux viscosités élevées affecte le taux de

consommation final du métakaolin. Ainsi pour  $Si/Al > 2$ , le taux de consommation final du métakaolin chute. Enfin une partie non négligeable des ions sodiums reste associée par paires d'ions aux fonctions silicates des oligomères. Ainsi avec une stoechiométrie  $Na/Al = 1$ , la dissolution du métakaolin est forcément incomplète. Ce phénomène est d'autant plus important que le rapport  $(Si+Al)/Na$  est grand.

#### *5.4.2.3. Comparaison entre l'étude par USWR et l'étude rhéologique*

Le chapitre 4 porte sur la rhéologie des géopolymères frais, une partie est consacrée à l'étude de la prise des géopolymères sous un gradient de cisaillement  $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ . Plusieurs formulations de géopolymères ont été étudiées en RMN  $^{27}\text{Al}$ , en USWR et en rhéologie. La figure 5.21 illustre les corrélations des suivis par USWR et par rhéologie de différentes formulations.

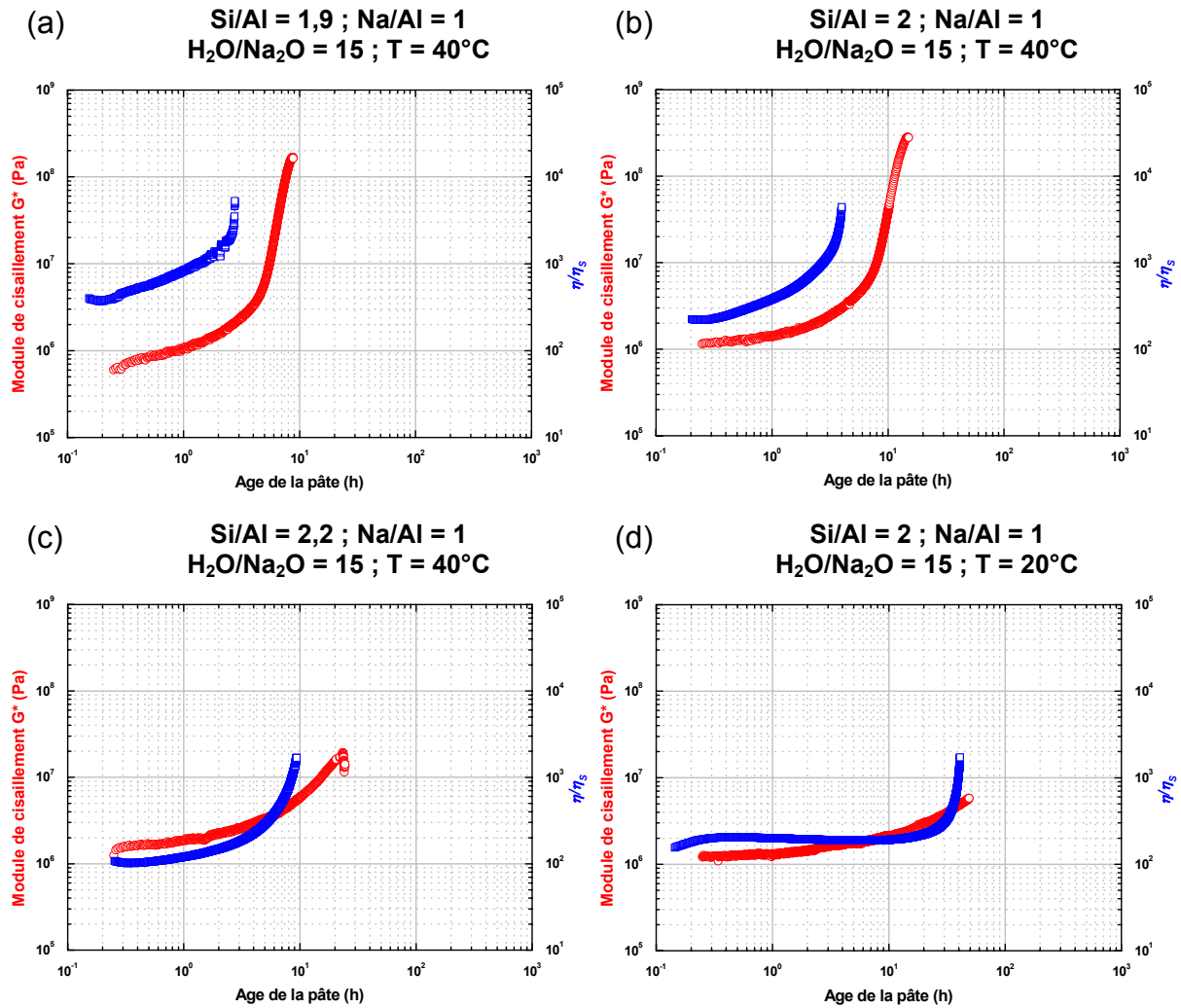


Figure 5.21 : Corrélation entre les évolutions du module de cisaillement et la viscosité réduite à  $10 \text{ s}^{-1}$  au cours du temps de géopolymères pour différentes formulations

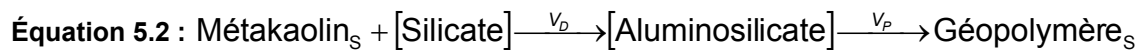
Les influences observées des facteurs de formulation et de la température sur la prise sont les mêmes en USWR et en rhéologie. Mais le temps de prise observé en rhéologie est systématiquement plus court que celui observé en USWR. Les conditions de prise du géopolymère sont différentes lors d'une mesure rhéologique, et lors d'un suivi par USWR. En effet, si les paramètres de formulation et la température sont identiques, dans le premier cas le géopolymère frais est sous cisaillement permanent et dans le second cas la prise est statique. Le cisaillement déstructure le géopolymère en cours de prise, donc *a priori* il ralentirait la prise. Mais nous avons observé que l'étape cinétiquement déterminante de la géopolymérisation est la dissolution du métakaolin. Donc le malaxage permanent du géopolymère frais accélère la dissolution du métakaolin, et la prise du géopolymère est plus rapide. Les différences de temps de prise observées par rhéologie et par USWR, plaident donc

pour le fait que la dissolution du métakaolin est l'étape limitante de la géopolymérisation.

Toutefois cette comparaison avec ou sans cisaillement serait d'autant plus solide, si une étude plus complète par RMN  $^{27}\text{Al}$  pouvait être menée. En effet, une étude de l'avancement de la dissolution du métakaolin de géopolymères, sous cisaillement, pourrait confirmer notre hypothèse de l'accélération de la dissolution sous cisaillement et donc de la prise. Enfin, cette même étude pourrait aussi nous aider à mieux comprendre les phénomènes de palier de viscosité, observé par dilution de la formulation (Figure 4.7). En effet, si durant ce palier de viscosité, la dissolution du métakaolin continue à être observée, cela confirmera notre hypothèse de retard du seuil de percolation du à la rupture du réseau mécanique par le cisaillement.

#### 5.4.2.4. Temps caractéristique de la géopolymérisation

Le processus cinétique de la géopolymérisation peut s'écrire de manière simplifiée de la manière suivante :



avec  $[\text{Silicate}]$  et  $[\text{Aluminosilicate}]$  représentant respectivement les oligomères de silicate et d'aluminosilicate présents en solution

$\text{Métakaolin}_s$  et  $\text{Géopolymère}_s$  représentant respectivement le métakaolin et le géopolymère en phase solide

$V_D$  et  $V_P$  représentant respectivement la vitesse de dissolution du métakaolin et la vitesse de polycondensation du géopolymère

La vitesse de dissolution peut s'écrire de la manière suivante :

$$\text{Équation 5.3 : } V_D = \frac{-\partial[\text{Silicate}]}{\partial t} = -\frac{1}{V} \frac{\partial n_{\text{Mk}}}{\partial t}$$

avec  $n_{\text{Mk}}$  la quantité de métakaolin restant

$V$  le volume du mélange

En supposant que la cinétique de dissolution est d'ordre 1, avec une constante de vitesse apparente  $k_{app}$ , on peut écrire :

**Équation 5.4 :**  $V_D = k_{app} \cdot [\text{Silicate}]$

d'où

**Équation 5.5 :**  $k_{app} \cdot [\text{Silicate}] = -\partial[\text{Silicate}]/\partial t$

En intégrant l'équation, on a :

**Équation 5.6 :**  $[\text{Silicate}](t) \propto \exp(-k_{app} t)$

Ce qui donne pour l'évolution de la quantité de métakaolin restant :

**Équation 5.7 :**  $n_{Mk}(t) = n_{Mk}(0) \exp(-k_{app} t)$

On a ainsi pour le taux de consommation du métakaolin  $Tx$  :

**Équation 5.8 :**  $Tx = \frac{n_{Mk}(t) - n_{Mk}(0)}{n_{Mk}(0)} = 1 - \exp(-k_{app} t)$

Cette relation prévoit une consommation totale du métakaolin, les mesures par RMN montrent que la cinétique de la dissolution du métakaolin n'est pas si simple. Le taux de consommation du métakaolin est donc pondéré par un taux de consommation final  $Tx_{max}$ .

**Équation 5.9 :**  $Tx = Tx_{max} (1 - \exp(-k_{app} t))$

Le paramètre  $Tx_{max}$  rend compte de la limitation de l'étape de consommation du métakaolin. Comme nous l'avons noté précédemment, le rapport de composition Si/Al va fortement influencer ce paramètre. Il est à noter que dans le rapport de composition Si/Al se cache la viscosité de la solution de silicate, mais aussi la spéciation du silicium des oligomères de silicate. La viscosité et la spéciation du silicium vont jouer un rôle prépondérant dans la dissolution du métakaolin. Le paramètre  $Tx_{max}$  permet de rendre compte de ces effets.

Il est possible en modélisant le taux de consommation du métakaolin au cours du temps par une relation comme celle présentée précédemment d'établir un temps caractéristique de la dissolution du métakaolin  $t_D = 1/k_{app}$ .

Pour des géopolymères de formulation Si/Al = 2 ; Na/Al = 1 ; H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O = 15 à quatre températures : 20, 40, 60 et 80°C et d'autres formulations Si/Al = 1,9 – 2 – 2,2 – 2,5 ; Na/Al = 1 ; H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O = 15 à 40°C, le taux de consommation du métakaolin, présenté figure 5.11 et figure 5.13, est modélisé (Figure 5.22).

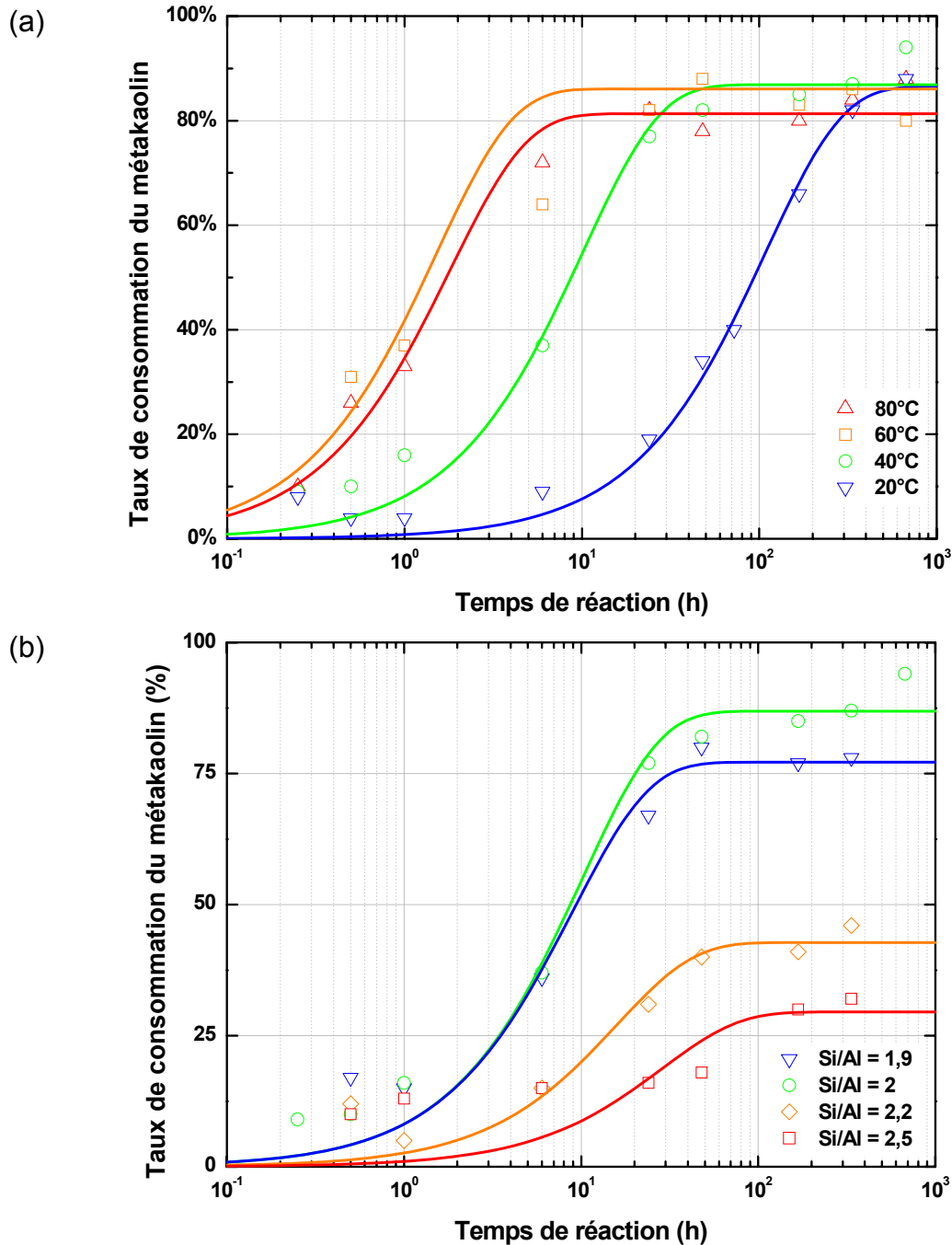


Figure 5.22 : Modélisation de l'évolution du taux de consommation du métakaolin en fonction du temps de réaction pour (a) des géopolymères de formulation Si/Al = 2 ; Na/Al = 1 ; H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O = 15 à différentes températures et (b) des géopolymères de formulation Si/Al = 1,9 – 2 – 2,2 – 2,5 ; Na/Al = 1 ; H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O = 15 à T = 40°C

De ces modélisations, des temps caractéristiques sont extraits. Les temps de prise mesurés dans le chapitre précédent par suivi de la viscosité, et sous cisaillement  $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ , constitue un temps caractéristique de la géopolymérisation. La figure 5.23 croise ces temps caractéristiques, pour la formulation Si/Al = 2 ; Na/Al = 1 ; H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O = 15.

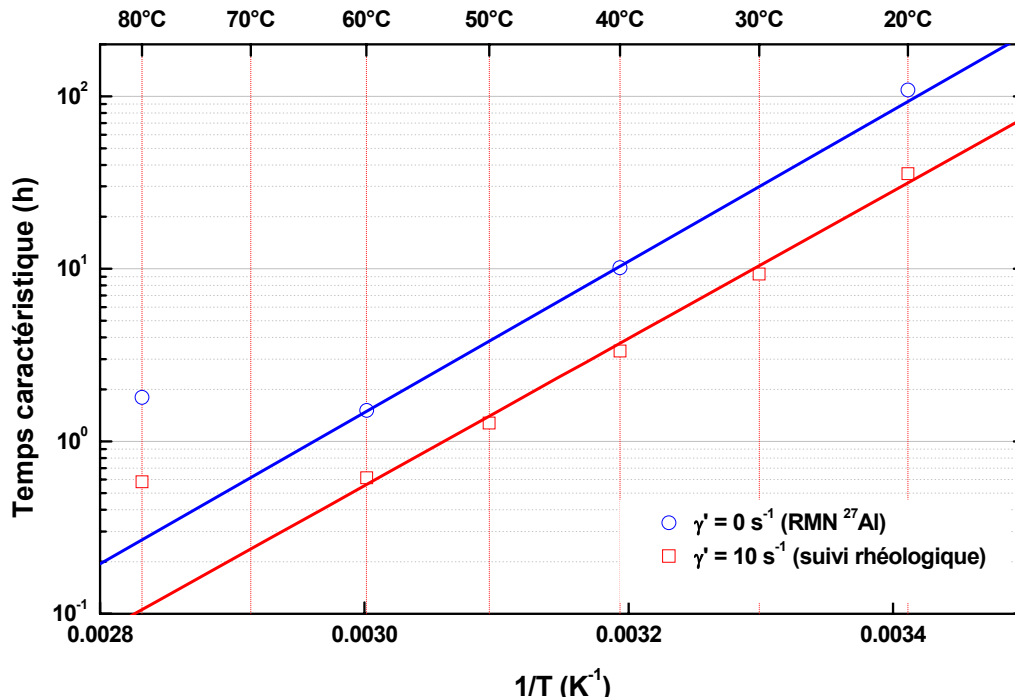


Figure 5.23 : Influence de la température sur le temps caractéristique de la dissolution du métakaolin (bleu –  $\dot{\gamma} = 0 \text{ s}^{-1}$ ) et sur le temps de prise de géopolymère sous cisaillement (rouge –  $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ ) pour des pâtes de formulation  $\text{Si}/\text{Al} = 2$  ;  $\text{Na}/\text{Al} = 1$  ;  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 15$

L'observation de la figure 5.23 montre que le temps caractéristique de la dissolution suit comme le temps de prise une loi d'Arrhenius, sauf pour  $T = 80^\circ\text{C}$  :

$$\text{Équation 5.10 : } t_D = A_D e^{\frac{E_{aD}}{RT}}$$

Avec comme énergie d'activation  $E_{aD} = 84 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Les temps caractéristiques issus d'une prise sans cisaillement et sous cisaillement  $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$  ne sont pas similaires. Ces différences ne proviennent pas des techniques de détermination de ces temps. En effet, le croisement des données de dissolution du métakaolin par RMN  $^{27}\text{Al}$ , et de précipitation du géopolymère par USWR a déjà montré que la dissolution du métakaolin, et la précipitation du géopolymère ont le même temps caractéristique. Ensuite, le croisement des données de précipitation du géopolymère sans cisaillement (USWR) et sous cisaillement (étude rhéologique) a déjà mis en évidence ces différences.

Par contre, la confrontation de l'énergie d'activation  $E_{aD} (= 84 \text{ kJ.mol}^{-1})$  du temps caractéristique sans cisaillement avec l'énergie d'activation  $E_a (= 82 \text{ kJ.mol}^{-1})$  du temps caractéristique sous cisaillement  $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$  montre que le processus chimique reste le même.



## 5.5. Conclusion

Nous disposons de deux méthodes d'analyse fiables de la cinétique de géopolymérisation. La première méthode, basée sur le suivi de la spéciation des aluminiums par RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  permet le suivi cinétique de la dissolution du métakaolin, première étape de la géopolymérisation. La seconde méthode basée, sur le suivi du module de cisaillement par réflexions d'ondes ultrasonores permet le suivi cinétique de la précipitation de la matrice géopolymère (transition fluide/solide), dernière étape du processus de géopolymérisation. Le suivi combiné de la dissolution du métakaolin, et de la précipitation de la matrice géopolymère pour une large gamme de formulation a démontré que la dissolution du métakaolin est l'étape cinétiquement déterminante de la géopolymérisation. De plus l'analyse des temps de prise en fonction de la température, pour les géopolymères pris sous et sans cisaillement, a montré que le malaxage accélère la prise, mais ne modifie pas le processus chimique.

La cinétique de géopolymérisation est très sensible à la formulation du géopolymère. Le rapport Si/Al ( $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ ) est très influent sur la viscosité du géopolymère, et sur la disponibilité des ions alcalins, et donc influence fortement la cinétique de la dissolution du métakaolin. Le rapport  $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O}$  accélère légèrement la dissolution du métakaolin, mais adoucit la percolation mécanique. Enfin le rapport (Si+Al)/Na va impacter fortement le taux d'avancement de la géopolymérisation.

Pour entrevoir une utilisation des géopolymères comme matériaux de cimentation des puits pétroliers, un contrôle de la cinétique de prise est primordial. Cette étude montre que ce contrôle de la prise passe par la connaissance de la dissolution de la source d'aluminate. Une étude de la réactivité de sources d'aluminate diverses, par leur taille de particules, et leur composition chimique permettrait d'atteindre un contrôle de la prise des géopolymères dans les conditions de puits (température et pression élevées).

# CONCLUSIONS GENERALES

---

Le sujet de cette thèse, tel qu'il était posé initialement, concernait l'évaluation des propriétés des géopolymères pour la construction des puits de pétrole. Dans le cadre du développement du stockage géologique du CO<sub>2</sub>, envisager pour limiter l'incidence des émissions anthropiques de gaz à effets de serre sur le changement climatique, il est nécessaire de posséder des matériaux de cimentation ne s'altérant pas en milieu agressif. Les géopolymères étant des liants, présentant des caractéristiques de résistance aux milieux acides supérieures à celles des ciments classiques, ils sont apparus comme une alternative sérieuse aux ciments. Néanmoins, le manque de développement et de connaissances sur les géopolymères, essentiellement dû à une découverte récente et à un faible intérêt de l'industrie cimentaire, ont rendu la tâche ambitieuse. Par contre, ces lacunes ont laissé une grande liberté d'action pour cette étude.

L'objectif d'application des géopolymères, comme ciment pétrolier, est resté présent dans la démarche scientifique poursuivie dans cette thèse. Ainsi, parmi l'ensemble des critères auxquels devront répondre les géopolymères, ceux concernant les caractéristiques d'écoulement, et de développement des propriétés mécaniques ont été particulièrement étudiés. Afin de cerner les phénomènes complexes influençant les propriétés viscoélastiques des géopolymères et l'évolution de leurs propriétés mécaniques, l'étude d'un système modèle est apparue nécessaire. Ce système modèle composé de matériaux purs a permis de comprendre l'influence des paramètres de composition, et de cure sur les propriétés d'écoulement et sur la cinétique de géopolymérisation.

L'étude s'est tout d'abord portée sur les solutions utilisées pour le « gâchage » des géopolymères : les solutions de silicates alcalines, ces solutions étant, avec le métakaolin, l'ingrédient principal de nos géopolymères. Une étude complète de ces solutions est apparue nécessaire. La faible fraction volumique d'eau qui induit une forte fraction volumique de solide (proche de l'empilement maximal) ; mais aussi la viscosité des solutions de silicate, liée à la concentration et à la taille des oligomères

de silicate, contribuent à rendre les formulations de géopolymères très visqueuses. Pour tenter de cerner les phénomènes à l'origine des viscosités élevées des solutions, une large gamme de solutions de silicate a été étudiée par diverses techniques : rhéologie, RMN du  $^{29}\text{Si}$ , diffusion dynamique de la lumière, et diffusion des rayons X aux petits angles. Nous sommes arrivés à la conclusion que la stabilité des solutions de silicate de sodium provenait des fortes interactions par paires d'ions entre les cations alcalins, et les oligomères de silicates présents en solution. Ces interactions stabilisent les solutions en empêchant la condensation des oligomères de silicates. Ces paires d'ions contribuent aussi à une augmentation de la viscosité des solutions, en s'hydratant, et donc en augmentant leur fraction volumique effective. Devant les difficultés de quantification de ces phénomènes, nous nous sommes limités à la création d'un modèle empirique de viscosité, en fonction des paramètres de composition, et non pas en fonction des caractéristiques physiques comme les fractions volumiques. Un moyen de quantifier ces phénomènes d'appariement serait par une étude de spectroscopie diélectrique des solutions de silicates, une telle étude permettrait d'établir un taux d'appariement en fonction des paramètres de composition. La compréhension des phénomènes de stabilisation des oligomères de silicates, nous a donné des voies d'interprétations pour les phénomènes de précipitation des géopolymères développés par la suite.

Dans le chapitre suivant, nous nous sommes intéressés à la rhéologie des géopolymères, qui peuvent être considérés comme des suspensions viscoélastiques de métakaolin dans une solution de silicates. Dans un premier temps, le comportement rhéologique des suspensions de métakaolin dans les solutions de silicates a été étudié. Puis dans un second temps, le chapitre s'est porté sur l'évolution des propriétés viscoélastiques des géopolymères frais aux premiers instants de la géopolymérisation. Cette étude des propriétés rhéologiques des géopolymères frais, nous a permis d'entrevoir des voies de compréhension à certaines caractéristiques. Ainsi, il a été observé que le passé mécanique des pâtes de géopolymère frais a un impact non négligeable sur les caractéristiques rhéologiques, rendant difficile la confrontation de résultats issus de diverses études. De plus les formulations étudiées se sont révélées trop visqueuses pour être utilisées comme matériaux de cimentation des puits. Néanmoins, une relation empirique reliant la viscosité des suspensions à la viscosité des solutions de gâchage, et à la

fraction volumique de métakaolin a été proposée. La seconde partie du chapitre portant sur l'évolution de cette viscosité au cours de la géopolymérisation, nous a permis d'émettre des conclusions sur la structuration des géopolymères. En effet, la viscosité de ces suspensions augmente au cours du temps ; ce développement de la matrice de géopolymère au cours de la réaction entraîne une augmentation de la fraction volumique effective de solide dans la suspension. Plusieurs facteurs vont influencer la cinétique d'évolution de la viscosité. Tout d'abord, une augmentation des rapports de formulation Si/Al et H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O va ralentir la cinétique. Ensuite, la température de prise va impacter de manière significative la cinétique. En effet, cette étude montre que la cinétique de la géopolymérisation semble être décrite par une loi d'Arrhenius. Mais il est aussi apparu que la température de prise joue un rôle déterminant dans la structuration du géopolymère. Cet aspect est survenu grâce à l'analyse combinée du profil de l'évolution de la viscosité des géopolymères frais, et de la porosité des géopolymères pris. Ce chapitre a laissé entrevoir différents aspects influençant la cinétique de la géopolymérisation. Néanmoins, le processus de géopolymérisation n'est toujours pas été éclairci à cette étape.

Aussi le dernier chapitre de la thèse, nous avons tenté par un double suivi chimique et mécanique de comprendre le processus de géopolymérisation. En effet, deux techniques, la RMN du <sup>27</sup>Al et une mesure mécanique par ultrasons, ont permis de suivre de manière quantitative la cinétique de géopolymérisation. Le mécanisme réactionnel, qui conduit le géopolymère depuis une suspension viscoélastique jusqu'à un matériau solide, est divisé en trois étapes : une étape de *dissolution/hydrolyse*, une étape de *restructuration* et une dernière étape de *polycondensation*. Le double suivi cinétique a constitué un suivi ciblé sur la première et la dernière étape de la géopolymérisation. Ainsi, l'étude paramétrique des cinétiques et la corrélation des deux études ont permis d'évaluer le rôle de chacune des étapes sur la cinétique de géopolymérisation. Le suivi combiné de la dissolution du métakaolin, et de la précipitation de la matrice géopolymère pour une large gamme de formulation a démontré que la dissolution du métakaolin est l'étape cinétiquement déterminante de la géopolymérisation. Plusieurs facteurs influençant cette dissolution ont été identifiés la viscosité de la suspension, le développement de la matrice géopolymère et la liberté des ions sodiums. De plus, l'analyse des temps caractéristiques de la géopolymérisation, pour les géopolymères pris sous et sans

cisaillement, a montré que le malaxage accélère la prise, mais ne modifie pas le processus chimique.

Pour entrevoir une utilisation des géopolymères comme matériaux de cimentation des puits pétroliers, plusieurs phénomènes doivent encore être élucidés et maîtrisés. Cette thèse s'est limitée à l'étude de géopolymères à base de sodium, dans le chapitre consacré à l'étude des solutions alcaline, le comportement rhéologique des solutions de silicate de potassium se distingue des solutions de silicate de sodium par des viscosités bien plus faible à certaines concentrations. Les géopolymères à base de potassium semblent pouvoir réduire les difficultés d'usage liés aux viscosités élevés des géopolymères frais. Un contrôle de la cinétique de prise est primordial. Cette étude montre que ce contrôle de la prise passe par la connaissance du mode de dissolution de la source d'aluminate. Une étude de la réactivité de sources d'aluminate diverses, par leur taille de particules, et leur composition chimique permettrait d'atteindre un contrôle de la prise des géopolymères dans les conditions de puits (température et pression élevées). De plus, un contrôle de la porosité, c'est-à-dire de la taille des pores et de leur connectivité s'avère nécessaire avant une application. Pour cela une étude par conductimétrie combinée à une étude de porosimétrie permettrait un suivi cinétique et quantifié de la structuration. Enfin, une fois les conditions de mise en place, de durcissement et de résistances mécaniques remplies, il sera nécessaire d'étudier la perméabilité, et l'altération physique (test mécanique à la rupture) et chimique (RMN) aux milieux agressifs (CO<sub>2</sub> supercritique, H<sub>2</sub>S...) et autres conditions rencontrées dans un puits (haute température, pression élevée, saumures).

# REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

1. Ait-Kadi,A., Marchal,P., Choplin,L., Chrissemant,A.S. & Bousmina,M. Quantitative analysis of mixer-type rheometers using the Couette analogy. *Canadian Journal of Chemical Engineering* **80**, 1166-1174 (2002).
2. Akkaya,Y., Voigt,T., Subramaniam,K.V. & Shah,S.P. Nondestructive measurement of concrete strength gain by an ultrasonic wave reflection method. *Materials and Structures* **36**, 507-514 (2003).
3. Alonso,S. & Palomo,A. Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio. *Materials Letters* **47**, 55-62 (2001).
4. Alonso,S. & Palomo,A. Calorimetric study of alkaline activation of calcium hydroxide-metakaolin solid mixtures. *CCR* **31**, 25-30 (2001).
5. Bacon,L.R. & Wills,J.H. pH-composition relations in the system Na<sub>2</sub>O---SiO<sub>2</sub>--H<sub>2</sub>O at 20° C. *Journal of the Franklin Institute* **258**, 347-369 (1954).
6. Bakharev,T. Resistance of geopolymer materials to acid attack. *CCR* **35**, 658-670 (2005).
7. Barbosa,V.F.F. & MacKenzie,K.J.D. Synthesis and thermal behaviour of potassium sialate geopolymers. *Materials Letters* **57**, 1477-1482 (2003).
8. Barbosa,V.F.F., MacKenzie,K.J.D. & Thaumaturgo,C. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica : sodium polysialate polymers. *International Journal of Inorganic Materials* **2**, 309-317 (2000).
9. Barlet-Gouedard,V., Zusatz-Ayache,B. & Porcherie,O. Geopolymer composition and application for carbon dioxide storage. 11/462,731(US 2008/0028995 A1). 7-2-2008. 7-8-2006.
10. Bennaceur K. CO<sub>2</sub> capture and storage - a solution within. *Oilfield Review* **16**, 44-61 (2004).
11. Boschel,D., Janich,M. & Roggendorf,H. Size distribution of colloidal silica in sodium silicate solutions investigated by dynamic light scattering and viscosity measurements. *Journal of Colloid and Interface Science* **267**, 360-368 (2003).

12. Boumiz,A., Vernet,C. & Tenoudji,F.C. Mechanical properties of cement pastes and mortars at early ages : Evolution with time and degree of hydration. *Advanced Cement Based Materials* **3**, 94-106 (1996).
13. Cailly,B. *et al.* Geological storage of CO<sub>2</sub>: A state-of-the-art of injection processes and technologies. *Oil and Gas Science and Technology-Revue de l'Institut Français du Pétrole* **60**, 517-525 (2005).
14. Chizallet,C. & Raybaud,P. Caractérisation de la structure et de l'acidité d'aluminosilicates amorphes : Etude bibliographique. Rapport interne IFP Energies nouvelles. 2008.
15. Criado,M., Palomo,A., Fernandez-Jimenez,A. & Banfill,P.F.G. Alkali activated fly ash: effect of admixtures on paste rheology. *Rheologica Acta* **48**, 447-455 (2009).
16. Davidovits,J. Geopolymers : Inorganic polymeric new materials. *Journal of Thermal Analysis* **37**, 1633-1656 (1991).
17. Davidovits,J. Geopolymer chemistry and applications. (2008).
18. Davidovits,J. & Cordi,S.A. Synthesis of New High-Temperature Geo-Polymers for Reinforced Plastics/Composites. *Annu. Pac. Tech. Conf. Tech. Disp* **4**, 151-154 (1979).
19. Dejong,B.H.W.S., Schramm,C.M. & Parziale,V.E. Polymerization of Silicate and Aluminate Tetrahedra in Glasses, Melts, and Aqueous-Solutions .4. Aluminum Coordination in Glasses and Aqueous-Solutions and Comments on the Aluminum Avoidance Principle. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **47**, 1223-1236 (1983).
20. Duxson,P., Lukey,G.C. & van Deventer,J.S.J. Physical evolution of Na-geopolymer derived from metakaolin up to 1000 degrees C. *Journal of Materials Science* **42**, 3044-3054 (2007).
21. Duxson,P., Mallicoat,S.W., Lukey,G.C., Kriven,W.M. & van Deventer,J.S.J. The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* **292**, 8-20 (2007).
22. Duxson,P. The structure and thermal evolution of metakaolin geopolymers. 2006. Department of Chemical and Biomolecular Engineering - The University of Melbourne.

23. Engelhardt, G. *et al.* High resolution  $^{29}\text{Si}$  n.m.r of dealuminated and ultrastable Y-zéolites. *Zeolites* **2**, 59-62 (1982).
24. Engelhardt, G., Zeigan, D., Jancke, H., Hoebbel, D. & Wieker, W. Si-29 Nmr-Spectroscopy of Silicate Solutions .2. Dependence of Structure of Silicate Anions in Water Solutions from Na-Si Ratio. *Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie* **418**, 17-28 (1975).
25. Espinat, D. Application des techniques de diffusion de la lumière, des rayons X et des neutrons à l'étude des systèmes colloïdaux. (1992).
26. Faimon, J. Oscillatory silicon and aluminum aqueous concentrations during experimental aluminosilicate weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, 2901-2907 (1996).
27. Fernandez-Jimenez, A., Monzo, M., Vicent, M., Barba, A. & Palomo, A. Alkaline activation of metakaolin-fly ash mixtures: Obtain of Zeoceramics and Zeocements. *Microporous and Mesoporous Materials* **108**, 41-49 (2008).
28. Girault, H.H. Electrochimie physique et analytique. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (ed.), pp. 144-150 (2007).
29. Girault, H.H. Electrochimie physique et analytique. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (ed.), pp. 128-144 (2007).
30. Girault, H.H. Electrochimie physique et analytique. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (ed.), pp. 170-177 (2007).
31. Guinier, A. & Fournet, G. Small angle scattering of X-rays. (1955).
32. Harris, R.K., Bahlmann, E.K.F., Metcalfe, K. & Smith, E.G. Quantitative Si-29 Nmr Investigations of Highly Concentrated High-Ratio Sodium-Silicate Solutions. *Magnetic Resonance in Chemistry* **31**, 743-747 (1993).
33. Harris, R.K. & Knight, C.T.G. Si-29 Nuclear Magnetic-Resonance Studies of Aqueous Silicate Solutions .5. 1st-Order Patterns in Potassium Silicate Solutions Enriched with Si-29. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions II* **79**, 1525-1538 (1983).
34. Harris, R.K. & Knight, C.T.G. Si-29 Nuclear Magnetic-Resonance Studies of Aqueous Silicate Solutions .6. 2nd-Order Patterns in Potassium Silicate Solutions Enriched with Si-29. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions II* **79**, 1539-1561 (1983).
35. Iler, R.K. The Chemistry of Silica, Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry. Wiley (ed.), pp. 172-311 (1979).



36. Iler, R.K. The Chemistry of Silica, Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry. (1979).
37. Israelachvili, J.N. Intermolecular and surface forces. Academic Press (ed.), pp. 48-66 (1991).
38. Jacquemet, N., Pironon, J. & Caroli, E. A new experimental procedure for simulation of H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub> geological storage. *Oil and Gas Science and Technology-Revue de l'Institut Français du Pétrole* **60**, 193-206 (2005).
39. Kinrade, S.D. & Pole, D.L. Effect of Alkali-Metal Cations on the Chemistry of Aqueous Silicate Solutions. *Inorganic Chemistry* **31**, 4558-4563 (1992).
40. Kinrade, S.D. & Swaddle, T.W. Si-29 Nmr-Studies of Aqueous Silicate Solutions .1. Chemical-Shifts and Equilibria. *Inorganic Chemistry* **27**, 4253-4259 (1988).
41. Kinrade, S.D. & Swaddle, T.W. Si-29 Nmr-Studies of Aqueous Silicate Solutions .2. Transverse Si-29 Relaxation and the Kinetics and Mechanism of Silicate Polymerization. *Inorganic Chemistry* **27**, 4259-4264 (1988).
42. Klinowski, J. Nuclear Magnetic-Resonance Studies of Zeolites. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **16**, 237-309 (1984).
43. Krilov, Z., Loncaric, B., INA-Naftaplin, Miksa, Z. & Crosco. Investigation of a Long-Term Cement Deterioration Under a High-Temperature, Sour Gas Downhole Environment. *SPE International Symposium on Formation Damage Control* **58771**, (2000).
44. Larson, R.G. Oxford University Press (ed.), pp. 263-323 (1999).
45. Lécolier, E., Rivereau, A., Le Saout, G. & Audibert-Hayet, A. Durability of hardened portland cement paste used for oilwell cementing. *Oil and Gas Science and Technology-Revue de l'Institut Français du Pétrole* **62**, 335-345 (2007).
46. Lee, H.K., Lee, K.M., Kim, Y.H., Yim, H. & Bae, D.B. Ultrasonic in-situ monitoring of setting process of high-performance concrete. *CCR* **34**, 631-640 (2004).
47. Lee, S.K. & Stebbins, J.F. The degree of aluminum avoidance in aluminosilicate glasses. *American Mineralogist* **84**, 937-945 (1999).
48. Lootens, D. Ciments et suspensions concentrées modèles. Ecoulement, encombrement et floculation. 2005.
49. MacKenzie, K.J.D., Brown, I.W.M., Meinhold, R.H. & Bowden, M.E. Outstanding Problems in the Kaolinite-Mullite Reaction Sequence Investigated by Si-29

- and Al-27 Solid-State Nuclear Magnetic-Resonance .1. Metakaolinite. *Journal of the American Ceramic Society* **68**, 293-297 (1985).
50. Macosko, C.W. Rheology, Principles, Measurements and Applications. (1994).
  51. Marcus, Y. & Hefter, G. Ion pairing. *Chemical Reviews* **106**, 4585-4621 (2006).
  52. Metz, B. Rapport spécial du GIEC "Piégeage et Stockage du dioxyde de carbone". Davidson, O., de Coninck, H., Loos, M., and Meyer, L. 2005.
  53. Onoda, G.Y. & Liniger, E.G. Random Loose Packings of Uniform Spheres and the Dilatancy Onset. *Physical Review Letters* **64**, 2727-2730 (1990).
  54. Ozturk, T., Kroggel, O., Grubl, P. & Popovics, J.S. Improved ultrasonic wave reflection technique to monitor the setting of cement-based materials. *Ndt & e International* **39**, 258-263 (2006).
  55. Palacios, M., Banfill, P.F.G. & Puertas, F. Rheology and setting of alkali-activated slag pastes and mortars: Effect of organ admixture. *Aci Materials Journal* **105**, 140-148 (2008).
  56. Palomo, A., Banfill, R.F.G., Fernandez-Jimenez, A. & Swift, D.S. Properties of alkali-activated fly ashes determined from rheological measurements. *Advances in Cement Research* **17**, 143-151 (2005).
  57. Palomo, A., Grutzeck, M.W. & Blanco, M.T. Alkali-activated fly ashes a cement for the future. *CCR* **29**, 1323-1329 (1999).
  58. Phair, J.W. & van Deventer, J.S.J. Characterization of fly-ash-based geopolymeric binders activated with sodium aluminate. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **41**, 4242-4251 (2002).
  59. Pitzer, K.S. Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. *Journal of Physical Chemistry* **77**, 268-277 (1973).
  60. Provis, J.L. Modelling the formation of Geopolymers. 2006. Department of Chemical and Biomolecular Engineering - The University of Melbourne.
  61. Provis, J.L. *et al.* Modeling speciation in highly concentrated alkaline silicate solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **44**, 8899-8908 (2005).
  62. Provis, J.L., Lukey, G.C. & van Deventer, J.S.J. Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? A reexamination of existing results. *Chemistry of Materials* **17**, 3075-3085 (2005).
  63. Provis, J.L. & van Deventer, J.S.J. Direct measurement of the kinetics of geopolymerisation by in-situ energy dispersive X-ray diffractometry. *Journal of Materials Science* **42**, 2974-2981 (2007).

64. Pusey, P.N. & Tough, R.J.A. Dynamic Light Scattering Applications of Photon Correlation Spectroscopy. Pecora, R. (ed.), pp. 85-179 (Plenum Press, 1985).
65. Ruiz-Santaquiteria, C., Fernandez-Jimenez, A. & Palomo, A. Reological Properties of Alkali Activated Cement for Oil Well Linings. R I L E M PUBLICATIONS, BAGNEUX (2009).
66. Sagoe-Crentsil, K. & Weng, L. Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part II. High Si/Al ratio systems. *Journal of Materials Science* **42**, 3007-3014 (2007).
67. Sanz, J., Madani, A., Serratos, J.M., Moya, J.S. & Aza, S. Al-27 and Si-29 Magic-Angle Spinning Nuclear Magnetic-Resonance Study of the Kaolinite Mullite Transformation. *Journal of the American Ceramic Society* **71**, C418-C421 (1988).
68. Scott, G.D. Packing of Spheres: Packing of Equal Spheres. *Nature* **188**, 908-909 (1960).
69. Scott, G.D. & Kilgour, D.M. The density of random close packing of spheres. *Journal of Physics D : Applied Physics* **2**, 863 (1969).
70. Silva, P.D., Sagoe-Crenstil, K. & Sirivivatnanon, V. Kinetics of geopolymerization: Role of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub>. *CCR* **37**, 512-518 (2007).
71. Sindhunata, van Deventer, J.S.J., Lukey, G.C. & Xu, H. Effect of curing temperature and silicate concentration on fly-ash-based geopolymerization. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **45**, 3559-3568 (2006).
72. Slichter, C.P. Principles of magnetic resonance. Springer (ed.), pp. 392-406 (1990).
73. Swaddle, T.W. Silicate complexes of aluminum(III) in aqueous systems. *Coordination Chemistry Reviews* **219**, 665-686 (2001).
74. Swaddle, T.W., Salerno, J. & Tregloan, P.A. Aqueous Aluminates, Silicates, and Aluminosilicates. *Chemical Society Reviews* **23**, 319-325 (1994).
75. Valic, M.I. Hydration of cementitious materials by pulse echo USWR - Method, apparatus and application examples. *CCR* **30**, 1633-1640 (2000).
76. van Jaarsveld, J.G.S. & van Deventer, J.S.J. Effect of the alkali metal activator on the properties of fly ash-based geopolymers. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **38**, 3932-3941 (1999).

77. van Jaarsveld, J.G.S. & van Deventer, J.S.J. Effect of the alkali metal activator on the properties of fly ash-based geopolymers. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **38**, 3932-3941 (1999).
78. van Jaarsveld, J.G.S. & van Deventer, J.S.J. The effect of metal contaminants on the formation and properties of waste-based geopolymers. *CCR* **29**, 1189-1200 (1999).
79. van Jaarsveld, J.G.S., van Deventer, J.S.J. & Lukey, G.C. The effect of composition and temperature on the properties of fly ash- and kaolinite-based geopolymers. *Chemical Engineering Journal* **89**, 63-73 (2002).
80. Voigt, T. & Shah, S.P. Properties of early-age portland cement mortar monitored with shear wave reflection method. *Aci Materials Journal* **101**, 473-482 (2004).
81. Weitz, D.A. Packing in the spheres. *Science* **303**, 968-969 (2004).
82. Weng, L. & Sagoe-Crentsil, K. Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part I - Low Si/Al ratio systems. *Journal of Materials Science* **42**, 2997-3006 (2007).
83. Xu, H. Geopolymerisation of aluminosilicate minerals. PhD Thesis, University of Melbourne, Australia . 2002.
84. Xu, H. & van Deventer, J.S.J. The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. *International Journal of Mineral Processing* **59**, 247-266 (2000).
85. Xu, H. & van Deventer, J.S.J. Microstructural characterisation of geopolymers synthesised from kaolinite/stilbite mixtures using XRD, MAS-NMR, SEM/EDX, TEM/EDX, and HREM. *CCR* **32**, 1705-1716 (2002).
86. Xu, H., van Deventer, J.S.J. & Lukey, G.C. Effect of alkali metals on the preferential geopolymerization of stilbite/kaolinite mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **40**, 3749-3756 (2001).