

# UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE Sciences - Technologie – Santé

FACULTE des Sciences et Techniques

Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes

Thèse N°51- 2009

## THESE

Pour obtenir le grade de

### DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

Présentée et soutenue par

**Monique Tohoué TOGNONVI**

Le 26 Octobre 2009

---

## Physico-chimie de la gélification du silicate de sodium en milieu basique

---

Directeurs de Thèse : Jean-Pierre BONNET

Sylvie ROSSIGNOL

### Jury

**Rapporteurs :** **Maria ZAHARESCU** Directeur de Recherche, LOMS, IPC Bucharest  
**Francis CAMBIER** Directeur général, CRIBC-INISMa Belgium

### **Examineurs :**

**Dominique MASSIOT** Professeur, CEMHTI-CNRS UPR3079 Orléans  
**Agnès SMITH** Professeur, GEMH, ENSCI Limoges  
**Jean-Pierre BONNET** Professeur, GEMH, ENSCI Limoges  
**Sylvie ROSSIGNOL** Professeur, GEMH, ENSCI Limoges

**Invité :** **André LECOMTE** Ingénieur de Recherche, SPCTS, ENSCI Limoges

**JE DÉDIE CETTE THÈSE**

**A la mémoire de :**

Mon bien aimé D. Komelan Saturnin

**A toute ma famille**

**A mon époux Socadjo Thomas**

**A mon Père Spirituel le Révérend Pasteur Agossou Denis**

**Et à ma famille chrétienne**

*Je trouve mes délices dans la parole du Seigneur Jésus-Christ*

# Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Groupe d'Etudes des Matériaux Hétérogènes (GEMH), E.A. 3278, de l'École Nationale Supérieure de Céramique Industrielle (ENSCI) de Limoges.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à Monsieur Jean-Pierre BONNET, Professeur des Universités à l'ENSCI. Il n'a ménagé ni son temps, ni ses conseils avisés pour permettre le déroulement et l'aboutissement de ce travail. Son humanité doublée de son sens élevé de l'organisation et de la rigueur m'ont été d'un bénéfice inestimable. J'aurai beaucoup appris à ses côtés.

Je remercie Madame Sylvie Rossignol, Professeur des Universités à l'ENSCI pour sa disponibilité dans le suivi des travaux de cette thèse.

Je prie Monsieur Hervé VESTEGHEM, Maître de Conférences à l'ENSCI, de trouver ici l'expression de mes sincères remerciements pour son apport non négligeable pour la réalisation de ce travail.

Je remercie Madame Agnès SMITH, Professeur des Universités à l'ENSCI, pour la présidence du jury de cette thèse et pour ses encouragements.

Je prie Monsieur David Stanley SMITH, Professeur à l'ENSCI, de trouver ici l'expression de ma sincère gratitude pour ses conseils et encouragements.

Monsieur Dominique Massiot, Professeur des Université à Orléans (CRMHT-UPR3079 CNRS), n'a pas ménagé ses efforts pour caractériser la structure des échantillons que je lui ai envoyés en RMN, de manière extrêmement rigoureuse et appliquée. Qu'il trouve ici l'expression de ma sincère gratitude.

Je suis très reconnaissante envers Monsieur André Lecomte, Ingénieur de recherche au sein du Laboratoire SPCTS-UMR N° 6638 à Limoges pour son aide à la caractérisation des échantillons en diffusion centrale des rayons X et à l'interprétation des résultats.

Mes remerciements vont également à Madame Gabrielle KRA, Professeur à l'Université de Cocody – Abidjan pour ses conseils et son soutien.

J'associe à ces remerciements toutes les personnes qui, directement ou indirectement, ont contribué à la réalisation de ce travail, en particulier, l'ensemble du personnel de l'ENSCI, chercheurs, techniciens et personnels administratifs avec qui j'ai eu le plaisir de travailler.

Je tiens à remercier particulièrement Pamela BATHIAS, au secrétariat du G.E.M.H, pour son dévouement et sa disponibilité au travail.

Je dis merci à tous mes camarades doctorants pour la bonne ambiance qu'ils ont su entretenir au cours de ces années passées ensemble.

J'adresse des remerciements particuliers à toute ma famille pour son intarissable soutien et sa compréhension jamais prise en défaut.

Enfin merci à mon époux Thomas SOCADJO pour sa patience, sa compréhension et son soutien moral et affectif indispensables pour conclure ce travail.

## RÉSUMÉ

La consolidation des matériaux cimentaires et géopolymériques implique la formation d'un gel à base de silicate dont le mécanisme de formation est difficile à identifier du fait que celle-ci intervient in situ dans un milieu complexe et évolutif dont il ne constitue qu'une phase minoritaire. L'étude portant sur le comportement des solutions de silicate de sodium en milieu basique est donc essentielle pour comprendre et/ou maîtriser la composition de la phase liquide de tels systèmes. Des études combinées d'analyse chimique (ICP-AES), de RMN et de DCRX de la solution mère ( $[\text{Si}] = 7 \text{ mol/l}$ ,  $\text{pH} = 11,56$ ,  $\text{Si/Na} = 1,71$ ) ont permis d'identifier la présence majoritaire d'espèces complexes neutre de type  $\text{Si}_7\text{O}_{18}\text{H}_4\text{Na}_4$ , susceptibles de se dissocier, de s'agréger et/ou de se condenser par dilution à l'eau et/ou à l'acide chlorhydrique.

La dilution à l'acide conduit, dans une gamme de pH et de concentration en silicium relativement faible, à l'obtention de différents gels :

- des gels transparents réversibles constitués d'agrégats de particules qui seraient de type  $\text{Si}_7\text{O}_{18}\text{H}_4\text{Na}_4$  et qui n'évolueraient pas au cours du temps ;
- des gels blancs solubles, qui conduisent progressivement à la formation d'un solide soluble constitué de colloïdes de composition de type  $\text{NaSi}_{1,87}\text{O}_{4,24}$  ;
- des gels "irréversibles" qui ont une synérèse conduisant à la formation d'un solide fortement consolidé constitué d'une phase soluble riche en sodium qui serait de même nature que les gels blancs ( $\text{NaSi}_{1,87}\text{O}_{4,24}$ ) et d'une phase insoluble de type silice et de composition  $\text{NaSi}_{12,66}\text{O}_{25,82}$ .

La gélification résulterait de la formation de petites particules susceptibles de grossir en nombre et en taille et de se regrouper pour remplir l'espace disponible. Quant au processus de mûrissement, il serait le résultat d'un phénomène de dissolution/reprécipitation.

**MOTS CLÉS :** solution de silicate de sodium, gélification en milieu basique, synérèse, mûrissement, dissolution/reprécipitation.

## ABSTRACT

Consolidation of cementitious and geopolymer materials involves the formation of silicate gel. This mechanism is hard to identify because it occurs in-situ in a complex and evolving system. The silicate gel represents only a minor phase. The study of the behaviour of sodium silicate solutions in an alkaline medium is therefore necessary to understand and/or master the composition of liquid phase of such systems. Combined studies of chemical analysis (ICP-AES), NMR spectroscopy and SAXS analysis of a concentrated solution ([Si]=7 mol/l, pH=11.56, Si/Na=1.71) were used to identify the neutral complex  $\text{Si}_7\text{O}_{18}\text{H}_4\text{Na}_4$  as the major species. It is likely to dissociate, aggregate and/or condense on dilution with water and/or hydrochloric acid.

Dilution with acid, leads in a range of relatively low pH and silicon concentration to the formation of various gels:

- reversible transparent gels made up of aggregates of  $\text{Si}_7\text{O}_{18}\text{H}_4\text{Na}_4$  particles and which do not change with time;
- soluble white gels that lead to gradual formation of a soluble solid consisting of the colloid composition of  $\text{NaSi}_{1.87}\text{O}_{4.24}$ ;
- “irreversible” gels which provide a syneresis phenomenon leading to formation of a strongly consolidated solid made up of soluble phase rich in sodium similar to white gels ( $\text{NaSi}_{1.87}\text{O}_{4.24}$ ) and an insoluble silica-type phase with a composition of  $\text{NaSi}_{12.66}\text{O}_{25.82}$ .

Gelation results from the formation of small particles, which grow in number and size and then join together to fill the available space. Ripening takes place through a dissolution/reprecipitation mechanism.

KEY WORDS: Sodium silicate solution, gelation in alkaline medium, syneresis, ripening, dissolution/reprecipitation.

# SOMMAIRE GÉNÉRAL

# SOMMAIRE GENERAL

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>1</b>
<b>I ETAT DE L'ART .....</b>	<b>6</b>
<b>I.1 Introduction .....</b>	<b>6</b>
<b>I.2 Les liants minéraux .....</b>	<b>6</b>
I.2.1 Les liants hydrauliques .....	7
I.2.1.1 Les ciments .....	7
I.2.1.1.1 Le ciment Portland.....	7
I.2.1.1.2 Le ciment alumineux .....	8
I.2.1.2 La chaux hydraulique .....	8
I.2.2 Les géopolymères .....	9
<b>I.3 La chimie de la silice .....</b>	<b>10</b>
I.3.1 Solubilité de la silice en milieu basique .....	10
I.3.2 Les solutions de silicate de sodium .....	11
I.3.2.1 Synthèse .....	11
I.3.2.2 Les équilibres chimiques .....	12
I.3.2.3 Structure des polymères.....	13
I.3.2.4 Les constantes d'équilibre .....	15
<b>I.4 Synthèse de gels de silice à partir de solutions de silicate alcalin .....</b>	<b>17</b>
I.4.1 Généralités .....	17
I.4.2 Formation de gels de silice par échange d'ions dans une solution de silicate alcalin .....	18
I.4.2.1 Définition d'un échangeur d'ions .....	18
I.4.2.2 Formation du gel.....	18
I.4.3 Acidification de solutions de silicate alcalin .....	19
I.4.3.1 Formation du gel.....	19
I.4.3.2 Influence du pH .....	19
I.4.3.3 Caractérisation structurale des gels .....	20
I.4.3.3.1 Caractérisation des gels de silice par RMN.....	20
I.4.3.3.2 Caractérisation des gels de silice par Diffusion centrale des rayons X.....	22
I.4.3.4 Mécanismes réactionnels .....	23
I.4.4 Mûrissement .....	23
I.4.4.1 Principe .....	23



I.4.4.2 Paramètres réactionnels .....	26
I.4.4.2.1 Influence du pH .....	26
I.4.4.2.2 Influence de la température .....	26
I.4.5 Séchage.....	26
<b>I.5 Problématique et objectif du travail.....</b>	<b>26</b>
<b>I.6 Références bibliographiques.....</b>	<b>27</b>
<b>II MATERIAUX, TECHNIQUES DE CARACTERISATION ET PROTOCOLES EXPERIMENTAUX.....</b>	<b>34</b>
<b>II.1 Les matières premières.....</b>	<b>34</b>
II.1.1 Les solutions utilisées.....	34
II.1.2 Le matériau granulaire utilisé.....	34
<b>II.2 Préparation des produits à base de silicate de sodium .....</b>	<b>35</b>
II.2.1 Les gels.....	35
II.2.1.1 Préparation : Protocole expérimental .....	35
II.2.1.2 Temps de gélification .....	35
II.2.2 Les matériaux consolidés : protocole de préparation .....	36
<b>II.3 Récupération et séchage des solides .....</b>	<b>37</b>
<b>II.4 Analyses chimiques .....</b>	<b>37</b>
II.4.1 Séparation du solide et du liquide .....	37
II.4.2 Analyse par ICP-AES.....	38
II.4.2.1 Principe.....	38
II.4.2.2 Mise en solution des solides.....	38
II.4.2.3 Conditionnement des liquides .....	39
II.4.3 Dosage du chlore par potentiométrie .....	39
<b>II.5 Caractérisation structurale.....</b>	<b>40</b>
II.5.1 Diffraction des rayons X (DRX) .....	40
II.5.2 Diffusion centrale des rayons X (DCRX) .....	41
II.5.2.1 Introduction .....	41
II.5.2.2 Conditions expérimentales .....	41
II.5.3 Résonance magnétique nucléaire (RMN) .....	42
II.5.3.1 Principe.....	43
II.5.3.2 Conditions expérimentales .....	44
<b>II.6 Caractérisation microstructurale.....</b>	<b>45</b>

II.6.1	Mesure de la surface spécifique (BET).....	45
II.6.2	Mesure de la masse volumique .....	45
II.6.3	Analyse thermogravimétrique .....	45
II.6.4	Microscopie électronique à balayage .....	46
<b>II.7</b>	<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>47</b>
<b>III</b>	<b>TRANSFORMATION D ES SOLUTIONS DE SILICATE DE SODIUM EN MILIEU BASIQUE : RESULTATS EXPERIMENT AUX .....</b>	<b>50</b>
<b>III.1</b>	<b>Description qualitative des phénomènes observés.....</b>	<b>50</b>
<b>III.2</b>	<b>Influence des différents paramètres sur le temps de gélification .....</b>	<b>52</b>
III.2.1	Influence du pH sur le temps de gélification (tg) .....	52
III.2.1.1	Résultats généraux .....	52
III.2.1.2	Cas où la concentration en silicium est constante.....	52
III.2.2	Influence de la concentration en silicium sur le temps de gélification (tg).....	53
III.2.2.1	Résultats généraux .....	53
III.2.2.2	Cas où le pH est maintenu constant .....	54
III.2.3	Effet des ions Cl <sup>-</sup> sur le temps de gélification.....	55
III.2.3.1	Introduction.....	55
III.2.3.2	Influence de la concentration en Cl <sup>-</sup> sur le temps de gélification .....	56
III.2.3.3	Influence de la charge moyenne par silicium sur le temps de gélification.....	57
III.2.4	Conclusion sur le temps de gélification .....	58
<b>III.3</b>	<b>Evolution des gels pendant le mûrissement .....</b>	<b>59</b>
III.3.1	Gels transparents réversibles (type B) .....	59
III.3.2	Gels blancs réversibles (type C) .....	60
III.3.2.1	Caractéristique générale de l'évolution observée .....	60
III.3.2.2	Variation du volume apparent du solide en fonction du temps .....	60
III.3.2.3	Evolution de la microstructure pendant le mûrissement.....	63
III.3.2.4	Evolution de la composition chimique du surnageant pendant le mûrissement .....	64
III.3.2.5	Estimation de la composition du solide formé pendant le mûrissement.....	67
III.3.2.5.1	Méthodologie .....	67
III.3.2.5.2	Composition du squelette solide formé.....	70
III.3.2.6	Discussion : chronologie des phénomènes .....	73
III.3.3	Gels "irréversibles" (type D).....	75

III.3.3.1 Description générale du comportement des gels "irréversibles" .....	75
III.3.3.2 Variation du volume apparent du solide en fonction du temps .....	76
III.3.3.3 Evolution de la composition chimique du surnageant pendant le mûrissement des gels de type D .....	79
III.3.3.4 Estimation de la quantité et de la composition du solide formé pendant le mûrissement des gels de type D.....	83
III.3.3.5 Evolution de la microstructure des gels de type D.....	84
III.3.3.6 Caractéristiques du solide obtenu en fin de synérèse.....	85
III.3.3.6.1 Comportement au lavage.....	85
III.3.3.6.2 Nature et composition du solide après lavage.....	86
III.3.4 Conclusion.....	90
<b>III.4 Références bibliographiques.....</b>	<b>92</b>
<b>IV IDENTIFICATION DES ESPECES IMPLIQUEES DANS LA FORMATION DES GELS .....</b>	<b>94</b>
<b>IV.1 Rappel des résultats.....</b>	<b>94</b>
<b>IV.2 Nature des espèces présentes dans la solution mère .....</b>	<b>95</b>
IV.2.1 Caractérisation de la solution mère de silicate de sodium par RMN du <sup>29</sup> Si.....	95
IV.2.1.1 Détermination du pourcentage des espèces Q <sup>n</sup> par RMN du <sup>29</sup> Si.....	95
IV.2.1.2 Corrélations entre les espèces Q <sup>n</sup> .....	96
IV.2.2 Caractérisation des solutions de silicate de sodium par diffusion centrale des rayons X.....	97
IV.2.2.1 Les solutions de silicate de sodium étudiées .....	97
IV.2.2.2 Caractérisation par DCRX des effets induits par la dilution de la solution mère de silicate de sodium.....	97
IV.2.3 Les espèces majoritaires présentes dans les solutions de silicate de sodium .....	105
IV.2.3.1 Cas de la solution mère.....	105
IV.2.3.2 Cas des solutions diluées .....	107
<b>IV.3 Influence de l'ajout d'acide chlorhydrique sur la nature des espèces présentes en solution.....</b>	<b>108</b>
IV.3.1 Formation des gels de type B.....	108
IV.3.1.1 Caractérisation d'un gel de type B par diffusion centrale des rayons X .....	108
IV.3.1.2 Identification des espèces majoritaires présentes dans les gels B .....	111
IV.3.2 Formation des gels de type C et D.....	111

IV.3.2.1 Résumé des conclusions des analyses chimiques.....	111
IV.3.2.2 Caractérisation par DCRX du liquide coexistant avec les gels de type C....	112
IV.3.2.3 Caractérisation par DCRX de la transition solution/gel D .....	114
IV.3.2.4 Analyse par DCRX du surnageant d'un gel de type D en fin de synérèse ...	117
IV.3.2.5 Discussion : nature des espèces présentes dans les solutions impliquées dans la formation et l'évolution des gels de types C et D.....	118
IV.3.2.6 Discussion : origine de la formation des solides .....	119
<b>IV.4 Conclusion .....</b>	<b>120</b>
<b>IV.5 Références bibliographiques.....</b>	<b>121</b>
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE .....</b>	<b>123</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>126</b>

# INTRODUCTION

# Introduction

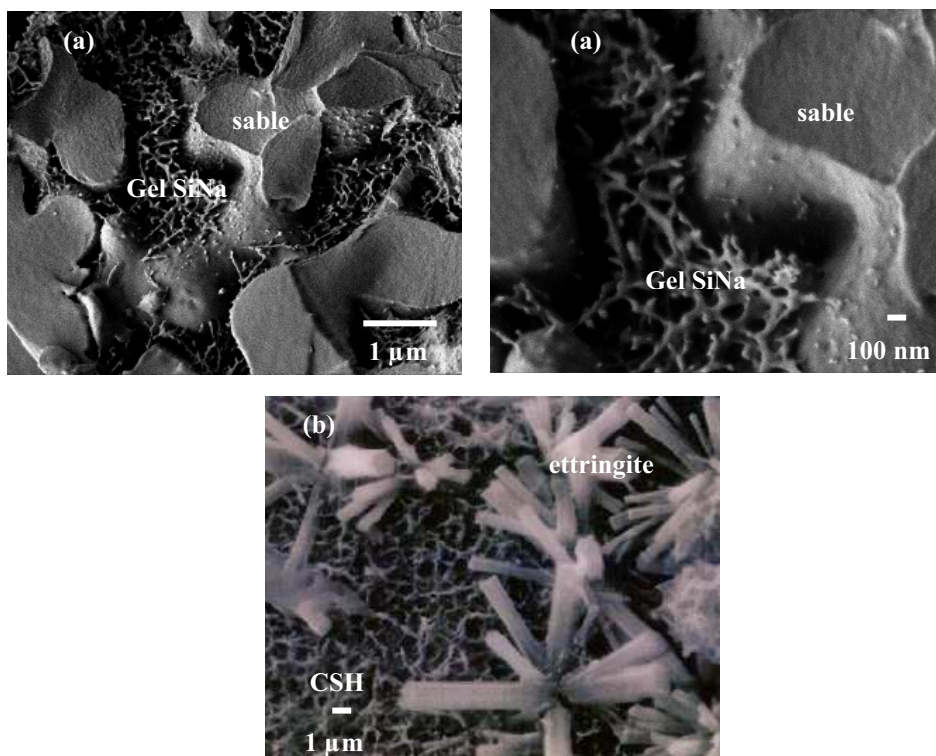
Ce travail a été réalisé dans le cadre d'un programme consacré à la compréhension du rôle joué par les gels formés in situ pendant la consolidation des matériaux cimentaires et des géopolymères. Ces matériaux contiennent plus ou moins d'espèces silicatées qui, suite à diverses interactions, conduisent en milieu basique à la formation de ces gels.

Les bétons sont des matériaux composites obtenus à partir d'un mélange intime de liant minéral, de granulats et d'eau. Le liant le plus couramment utilisé est le ciment. C'est un liant hydraulique (la consolidation a aussi lieu dans l'eau) se présentant sous la forme d'une poudre minérale constituée, dans le cas du ciment portland, de cinq phases : le silicate tricalcique ( $3\text{CaO},\text{SiO}_2$ ), le silicate bicalcique ( $2\text{CaO},\text{SiO}_2$ ), l'aluminate tricalcique ( $3\text{CaO},\text{Al}_2\text{O}_3$ ), le ferro-aluminate tétracalcique ( $4\text{CaO},\text{Al}_2\text{O}_3,\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) et le sulfate de calcium. La présence d'eau dans le système provoque dans un premier temps la dissolution partielle de ces différentes phases puis la "précipitation" d'hydrates qui vont conférer au béton des propriétés mécaniques. Ces hydrates riches en silicium forment un gel qui conférerait au ciment son pouvoir adhérent. Leur structuration serait à l'origine des propriétés de la pâte de ciment durcie. Le gel est composé de particules solides de composition  $(\text{CaO})_x(\text{SiO}_2)(\text{H}_2\text{O})_y$  où les valeurs de  $x$  et  $y$  dépendent de la teneur en calcium et en silicate dans la phase aqueuse [1]. L'attaque par des solutions basiques riches en chaux de produits siliceux (silice amorphe) ou silico-alumineux (métakaolin) conduit aussi à la formation de ces gels CSH. Cette réaction dite pouzzolanique est aujourd'hui largement utilisée comme substitut à l'utilisation du clinker de Portland.

Au cours de ces dernières années, de nouveaux liants minéraux, notamment les géopolymères, suscitent un certain engouement [2][3]. Ces matériaux résultent de l'attaque de produits siliceux ou silicoalumineux pulvérulents (métakaolin, cendre volante,...) par des solutions alcalines fortement basiques ( $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,...) à des températures proches de l'ambiante. La consolidation de ces matériaux résulterait soit de la formation d'un gel de type zéolithique homogène, soit de l'existence d'un hydrogel siliceux ou d'aluminosilicate jouant le rôle de liant [4].

Ces liants ont en commun la formation d'un gel à base de silicate dont le mécanisme de formation est difficile à identifier du fait que celle-ci intervient in situ dans un milieu complexe et évolutif dont il ne constitue qu'une phase minoritaire. Pour contourner la

difficulté que constitue l'impossibilité de maîtriser la composition de la phase liquide dans de tels systèmes, une étude portant sur la relation entre la composition du liquide et la nature des gels formés a été réalisée sur des solutions de silicate alcalin en milieu basique. La forte similitude entre les microstructures des phases liantes présentes au sein d'empilement granulaire consolidé par des gels obtenus à partir de solution de silicate de sodium et celles des hydrates de type CSH présents dans les bétons à base de ciment portland (**Figure 1**), suggère que les mécanismes qui régissent la consolidation par les gels issus du silicate de sodium sont de même nature que ceux responsables du développement des propriétés mécaniques des produits cimentaires.



**Figure 1 :** (a) Image en électrons secondaires de la surface fracturée d'un empilement granulaire de sable de quartz consolidé à partir d'une solution de silicate de sodium de pH = 10,85 et de concentration en silicium égale à 4,14 mol/l après 7 jours de mûrissement en système fermé (tension d'accélération 1 kV, platine cryogénique), (b) Image MEB d'un ciment portland montrant les hydrates CSH et l'ettringite.

L'objectif du travail décrit dans ce mémoire est donc de comprendre le comportement des solutions de silicate de sodium en milieu basique afin d'identifier les mécanismes responsables de la formation d'un gel et de sa consolidation et de fabriquer des matériaux, constitués d'empilement granulaire consolidé à partir de ces solutions et ayant des propriétés semblables à celles des ciments communs.

Ce mémoire s'articule autour de quatre chapitres :

- le premier est consacré à l'étude bibliographique. Il présente une brève description de la composition des liants minéraux (liants aériens et hydrauliques) et des géopolymères. Un résumé de l'état des connaissances relatives à l'évolution du comportement des solutions siliceuses en fonction du pH, de la concentration en silicium et de la nature des cations alcalins est aussi présenté. La dernière partie est plus spécifiquement consacrée aux gels de silice formés à partir de solutions de silicate alcalin.
- le deuxième chapitre présente les matières premières, les protocoles expérimentaux utilisés pour l'élaboration des différents produits et la description des méthodes employées pour les caractériser.
- le troisième chapitre porte sur l'étude de la transformation des solutions de silicate de sodium et notamment sur leur gélification par dilution et acidification. Il rassemble aussi les résultats expérimentaux relatifs au comportement des différents produits ainsi obtenus pendant le mûrissement.
- le dernier chapitre traite des mécanismes réactionnels responsables des phénomènes observés dans les solutions de silicate de sodium plus ou moins diluées et de pH supérieur ou égal à 10.

[1] **H. Viallis-Terrisse**, "Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles". Thèse de Doctorat, e l'université de Bourgogne, 2000.

[2] **J. Davidovits, M. Davidovics**, Patent n° EP 0 815 064 B1, vol. 1, 1996.

[3] **J.W. Phair, J.S.J. Van Deventer**, "Characterisation of fly ash-based Geopolymers activated with sodium aluminate". Ind. Eng. Chem. Res. 2002, vol. 41, p. 4242– 4251.

[4] **J.W. Phair, J.S.J. Van Deventer, J.D. Smith**, "Mechanism of polysialation in the incorporation of zirconia into fly ash based geopolymers". Ind. Eng. Chem. Res., 2000, vol. 39, p. 2925–2934.



**CHAPITRE I :**

**ETAT DE L'ART**

<b>I ETAT DE L'ART .....</b>	<b>6</b>
<b>I.1 Introduction.....</b>	<b>6</b>
<b>I.2 Les liants minéraux.....</b>	<b>6</b>
I.2.1 Les liants hydrauliques .....	7
I.2.1.1 Les ciments .....	7
I.2.1.1.1 Le ciment Portland.....	7
I.2.1.1.2 Le ciment alumineux.....	8
I.2.1.2 La chaux hydraulique.....	8
I.2.2 Les géopolymères .....	9
<b>I.3 La chimie de la silice.....</b>	<b>10</b>
I.3.1 Solubilité de la silice en milieu basique.....	10
I.3.2 Les solutions de silicate de sodium.....	11
I.3.2.1 Synthèse .....	11
I.3.2.2 Les équilibres chimiques.....	12
I.3.2.3 Structure des polymères .....	13
I.3.2.4 Les constantes d'équilibre.....	15
<b>I.4 Synthèse de gels de silice à partir de solutions de silicate alcalin.....</b>	<b>17</b>
I.4.1 Généralités .....	17
I.4.2 Formation de gels de silice par échange d'ions dans une solution de silicate alcalin .....	18
I.4.2.1 Définition d'un échangeur d'ions .....	18
I.4.2.2 Formation du gel .....	18
I.4.3 Acidification de solutions de silicate alcalin .....	19
I.4.3.1 Formation du gel .....	19
I.4.3.2 Influence du pH.....	19
I.4.3.3 Caractérisation structurale des gels.....	20
I.4.3.3.1 Caractérisation des gels de silice par RMN .....	20
I.4.3.3.2 Caractérisation des gels de silice par Diffusion centrale des rayons X .....	22
I.4.3.4 Mécanismes réactionnels .....	23
I.4.4 Mûrissement.....	23
I.4.4.1 Principe .....	23
I.4.4.2 Paramètres réactionnels .....	26
I.4.4.2.1 Influence du pH.....	26

I.4.4.2.2 Influence de la température.....	26
I.4.5 Séchage .....	26
<b>I.5 Problématique et objectif du travail .....</b>	<b>26</b>
<b>I.6 Références bibliographiques.....</b>	<b>27</b>

# I Etat de l'art

## I.1 Introduction

La consolidation des ciments et des géopolymères implique la formation, au moins de façon transitoire, de gels de silicates de calcium hydratés [1] et/ou de silicates ou d'alumino-silicates alcalins [2][3]. Ces gels se forment in situ lors de la prise du matériau en milieu basique. De nombreuses études ont été menées pour comprendre les mécanismes qui régissent leur développement. Celles relatives aux interactions entre les solutions alcalines et les produits amorphes riches en silice ont montré à quel point le temps de consolidation et le caractère hydraulique des produits formés étaient dépendants des conditions expérimentales [4][5][6][7][8].

La première partie de ce chapitre est consacrée à une brève description de la composition des liants minéraux (liants aériens et hydrauliques) et des géopolymères. La deuxième a pour objectif de faire le point sur l'état des connaissances relatives à l'évolution du comportement des solutions siliceuses en fonction du pH, de la concentration en silicium et de la nature des cations alcalins. La dernière partie est plus spécifiquement consacrée aux gels de silice formés à partir de solutions de silicate alcalin.

## I.2 Les liants minéraux

Les liants minéraux sont des matériaux qui, finement broyés et mélangés à l'eau, donnent une pâte collante qui durcit graduellement en absence de séchage pour devenir une sorte de pierre artificielle [9]. Le fait que certains mélanges eau/liants présentent une prise seulement au contact de l'air et que d'autres se consolident encore après immersion dans l'eau [10] induit leur classement en deux catégories :

- i) Les liants aériens qui, mélangés à l'eau, ne durcissent et ne peuvent conserver leurs propriétés mécaniques qu'au contact de l'air. C'est, par exemple, le cas de la chaux éteinte et du plâtre (**annexe 1**) ;
- ii) Les liants hydrauliques qui, mélangés à l'eau, durcissent et conservent leurs propriétés mécaniques, aussi bien dans l'air que dans l'eau. C'est le cas de la chaux hydraulique et des ciments Portland et alumineux.

Les géopolymères sont décrits comme des liants minéraux ou hydrauliques selon les auteurs, sans que les conditions qui privilégieraient l'un ou l'autre comportement soient clairement établies.

## I.2.1 Les liants hydrauliques

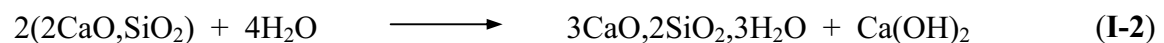
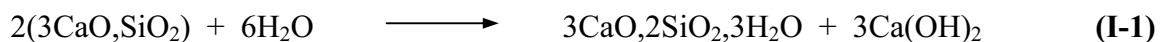
Il existe deux grandes familles de liants hydrauliques, les ciments et la chaux hydraulique.

### I.2.1.1 Les ciments

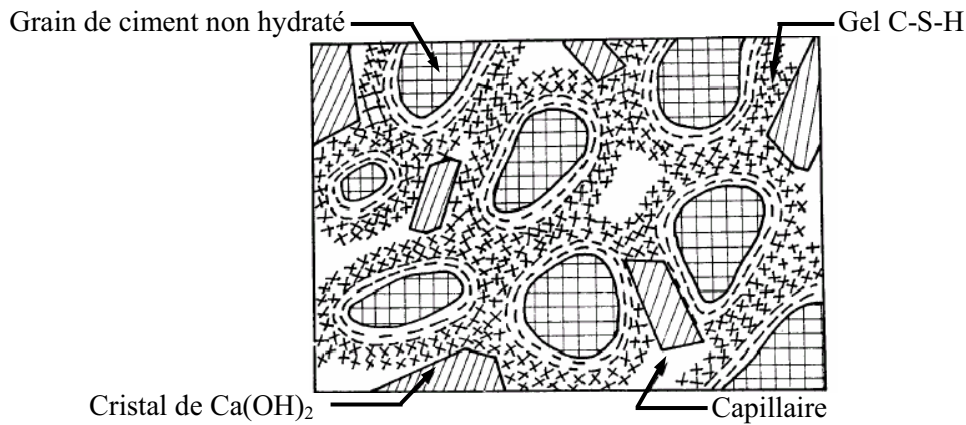
Un ciment est une poudre minérale qui, gâchée avec de l'eau, forme une pâte. Celle-ci fait prise et durcit par suite de réactions et de processus d'hydratation ; immergée dans l'eau, elle conserve sa résistance et sa stabilité [11].

#### I.2.1.1.1 Le ciment Portland

Le ciment Portland est une poudre complexe obtenue par broyage d'un produit partiellement fondu appelé clinker. Il est à base de silicate dicalcique  $2\text{CaO},\text{SiO}_2$  ( $\text{C}_2\text{S}$ ) et tricalcique  $3\text{CaO},\text{SiO}_2$  ( $\text{C}_3\text{S}$ ). L'hydratation de ces silicates de calcium  $\text{C}_2\text{S}$  et  $\text{C}_3\text{S}$  conduit à la formation de silicates calciques hydratés (CSH) et de chaux éteinte (CH) encore appelée portlandite. Les particules de CSH forment avec l'eau un gel particulière à l'origine de la prise hydraulique. Ce sont les interactions de ces particules de silicates calciques hydratés entre elles et avec les autres constituants de la pâte qui sont responsables de la consolidation. Les CSH sont des composés non stœchiométriques où le rapport C/S varie entre 1,5 et 1,8. Les réactions bilans (I-1) et (I-2) résument ces réactions d'hydratation :



La microstructure d'une pâte de ciment après prise est schématisée sur la **Figure I-1**



**Figure I-1** : Représentation schématique d'une pâte de ciment après hydratation [12].

### I.2.1.1.2 Le ciment alumineux

Les ciments alumineux développés au début du 20<sup>ième</sup> siècle par Bied [13], se composent essentiellement d'alumine  $Al_2O_3$  (A) et de chaux  $CaO$  (C). Les phases principales présentes dans ces ciments sont l'aluminate monocalcique  $CaO, Al_2O_3$  (CA), le dialuminate de calcium  $CaO, 2Al_2O_3$  ( $CA_2$ ), l'alumine  $Al_2O_3$  (A) et la mayenite  $12CaO, 7Al_2O_3$  ( $C_{12}A_7$ ).

L'hydratation des carbonates de calcium conduit à la formation des hydrates de types  $CaO, Al_2O_3, 10H_2O$  ( $CAH_{10}$ ),  $2CaO, Al_2O_3, 8H_2O$  ( $C_2AH_8$ ), et des hydroxydes  $Al(OH)_3$  ( $Al_2O_3, 3H_2O : AH_3$ ) et  $Ca_3Al_2(OH)_{12}$  ( $3CaO, Al_2O_3, 6H_2O : C_3AH_6$ ). La nature de l'hydratation dépend fortement de la température comme le montrent les équations bilan (I-3), (I-4) et (I-5) :



Les propriétés des gels que forment, avec l'eau, les particules issues de l'hydratation sont donc elles aussi très dépendantes de la température.

### I.2.1.2 La chaux hydraulique

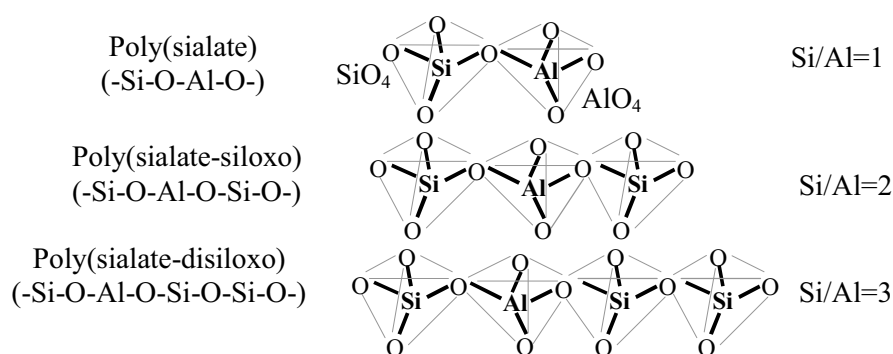
La chaux hydraulique est un produit obtenu par cuisson d'un mélange riche en calcaire contenant une quantité significative de silicoalumineux. Ce produit développé au milieu du 18<sup>ième</sup> siècle en Angleterre est le plus ancien liant hydraulique produit industriellement. Sa prise associe la formation d'un gel de CSH et la carbonatation de la chaux éteinte.

## I.2.2 Les géopolymères

De nouveaux liants à base de silicates ou d'aluminosilicates alcalins sont développés depuis quelques années sous le nom de géopolymères [14]. Ces matériaux sont obtenus à partir de silicates alcalins et/ou par réaction de produits siliceux ou silicoalumineux pulvérulents (métakaolin, cendre volante,...) en milieu alcalin (KOH, NaOH,...) à une température inférieure à 100°C [14].

Ils sont formulés : 
$$M_n^+ \left\{ (SiO_2)_z, AlO_2 \right\}_n, wH_2O$$
 où z et  $M^+$  représentent, respectivement, le rapport molaire Si/Al et un cation monovalent et où n est assimilé à un degré de polymérisation.

Leur structure amorphe est une succession de tétraèdres  $SiO_4$  et  $AlO_4$  (**Figure I-2**) [15] pouvant être apparentée à celle observée dans certaines zéolites [16]. La position de l'aluminium en sites habituellement occupés par le silicium, provoque un déficit de charge compensé par les ions  $M^+$  ( $Na^+$  ou  $K^+$ ) dont la présence est essentielle au maintien de la neutralité de la matrice. La **Figure I-2** présente quelques séquences d'occupation des sites tétraédriques et la nomenclature basée sur le rapport molaire Si/Al correspondant. Cette valeur du rapport Si/Al influence à la fois la structure des géopolymères et leurs propriétés physico-chimiques. Selon les auteurs, la consolidation résulterait soit de la formation d'un gel géopolymérique homogène soit de l'existence d'un hydrogel jouant le rôle de liant [3].



**Figure I-2** : Classe des différents géopolymères en fonction du rapport molaire Si/Al.

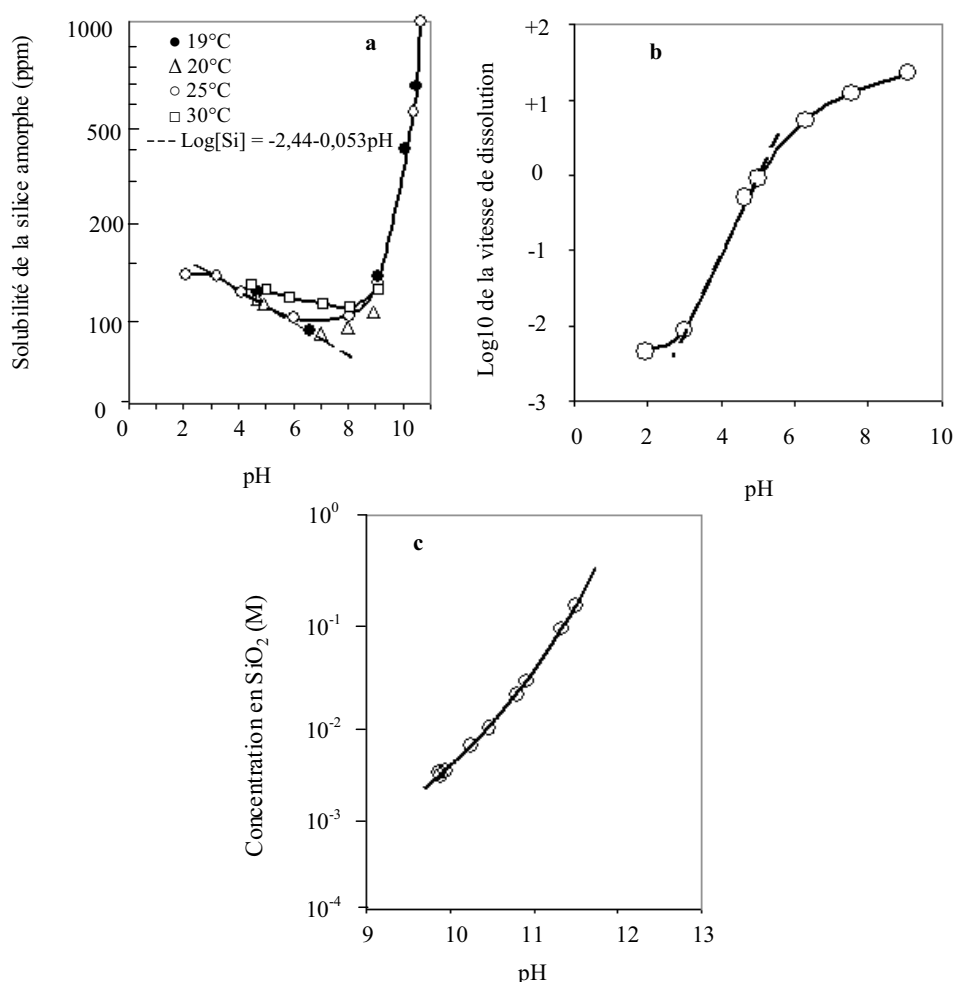
*La consolidation des liants hydrauliques et des géopolymères font donc intervenir, au moins de façon transitoire, la formation d'un gel riche en silice.*

## I.3 La chimie de la silice

La connaissance de la chimie de la silice en milieu basique et en présence de cations alcalins, notamment du rôle du pH, de la température et de la concentration des espèces, est nécessaire à la compréhension des mécanismes régissant l'évolution des gels à base de silice au cours du temps.

### I.3.1 Solubilité de la silice en milieu basique

La solubilité de la silice amorphe est faible en solution neutre mais augmente avec la concentration en ions alcalins et le pH [17] (**Figure I-3a** et **Figure I-3b**). Cette solubilité significative au-dessus du pH = 10 a été étudiée en détail par Dent Glasser et Tataoka [6] (**Figure I-3c**).



**Figure I-3 :** Solubilité de la silice amorphe en fonction du pH, (a) et (b)  $2 < \text{pH} < 10$  [17] et (c)  $9 < \text{pH} < 12$  [6].

Le produit de solubilité ( $K_s = [\text{H}_4\text{SiOH}_4]$ ) est donné par l'équilibre de dissolution de la silice dans l'eau (équation (I-6)). Sa valeur dépend de la nature de la silice utilisée (quartz,



opale, gel de silice) [17][18]. Elle est égale à  $10^{-3}$  ( $pK_s = 2,98$ ) dans le cas du gel de silice [19].

D'après Iler [17], le logarithme de la vitesse de dissolution de la silice amorphe augmenterait avec le pH et deux processus différents contrôleraient cette dissolution :

- i) Pour  $pH < 11$ , la dissolution de la silice se produit selon l'équation (I-6)



- ii) Pour  $pH > 11$ , l'ion  $\text{OH}^-$  initie l'attaque de la silice de la même façon, puis l'acide silicique tend à se dissocier selon les réactions (I-7) et (I-8). Plus le pH est élevé plus cette dissociation devient importante entraînant une augmentation de la dissolution de la silice par déplacement des équilibres (I-7) et (I-8) :

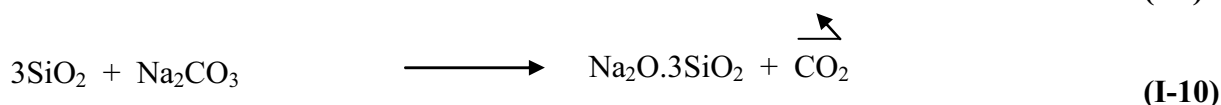
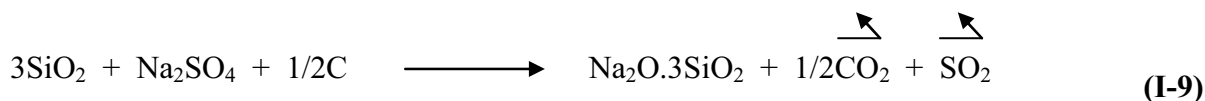


Des études [20] concernant la dissolution de l'opale dans une solution de soude ont montré que les concentrations en silice dissoute sont beaucoup plus élevées que celles prévues par les équilibres ci-dessus. La solubilité de la silice ne serait donc pas seulement contrôlée par le pH mais aussi par la nature et la concentration de certains cations. Par conséquent, le comportement des solutions de silicate de sodium en milieu basique peut permettre d'apprécier l'effet des ions alcalins sur les espèces siliceuses dissoutes.

## I.3.2 Les solutions de silicate de sodium

### I.3.2.1 Synthèse

Les solutions de silicate de sodium peuvent être obtenues par dissolution en milieu basique de silicates de sodium cristallins fabriqués à haute température à partir de carbonate ou de sulfate de sodium et de silice selon les équations (I-9) et (I-10).



Ils peuvent être aussi préparés par attaque à chaud de produits siliceux par de la soude concentrée.

### I.3.2.2 Les équilibres chimiques

Les solutions de silicate de sodium sont constituées d'ions silicates en équilibre avec des ions OH<sup>-</sup>. La détermination du degré de polymérisation des ions silicates a donné lieu à de nombreux travaux [21][17]. Une classification basée sur le rapport molaire  $R_m = \text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  a été proposée (**Tableau I-1**).

**Tableau I-1** : Influence du rapport molaire  $R_m$  sur la nature des espèces siliceuses solubles au sein d'une solution [17][21].

<b>R<sub>m</sub></b>	<b>Espèces en présence</b>
< 2	HSiO <sub>3</sub> <sup>-</sup> et SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
> 2	Polymères silicatés < 5 nm

Les équilibres considérés pour rendre compte de l'existence de ces différentes espèces sont les mêmes que ceux utilisés pour décrire la solubilisation de la silice [17] :

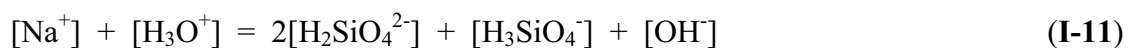


Le premier équilibre traduit la solubilité des colloïdes (SiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub> dans l'eau. Les deux autres sont relatifs à l'ionisation de l'acide silicique en milieu basique. Cet acide silicique est un acide très faible comme en témoignent les constantes d'acidité  $K_a$  à 25°C mesurées par Roller et Ervin [22] et par Charlot et Greenberg [23][24](**Tableau I-2**).

**Tableau I-2** : Les constantes d'acidité de l'acide silicique à 25°C.

	Roller et Ervin	Charlot et Greenberg
$\frac{[\text{HSiO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{Si}(\text{OH})_4]}$	$10^{-9,8}$	$10^{-9,6}$
$\frac{[\text{SiO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HSiO}_3^-]}$	$10^{-12,2}$	$10^{-12,7}$

L'influence de  $R_m$  sur ces équilibres peut s'expliquer par le rôle des ions Na<sup>+</sup> qui affecte l'équilibre des charges positives et négatives (relation **(I-11)**) :

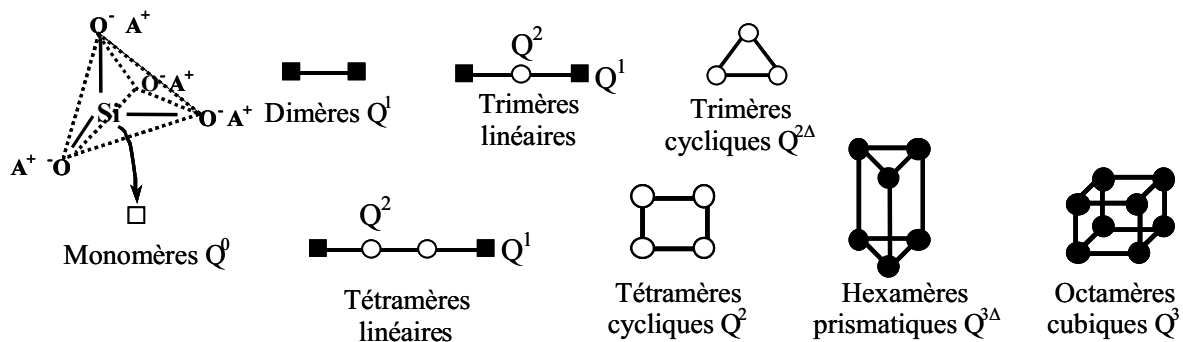


Le maintien de l'équilibre des charges et la dissolution complète résultent alors de la formation de polymères neutres ou chargés impliquant plusieurs atomes de silicium.

### I.3.2.3 Structure des polymères

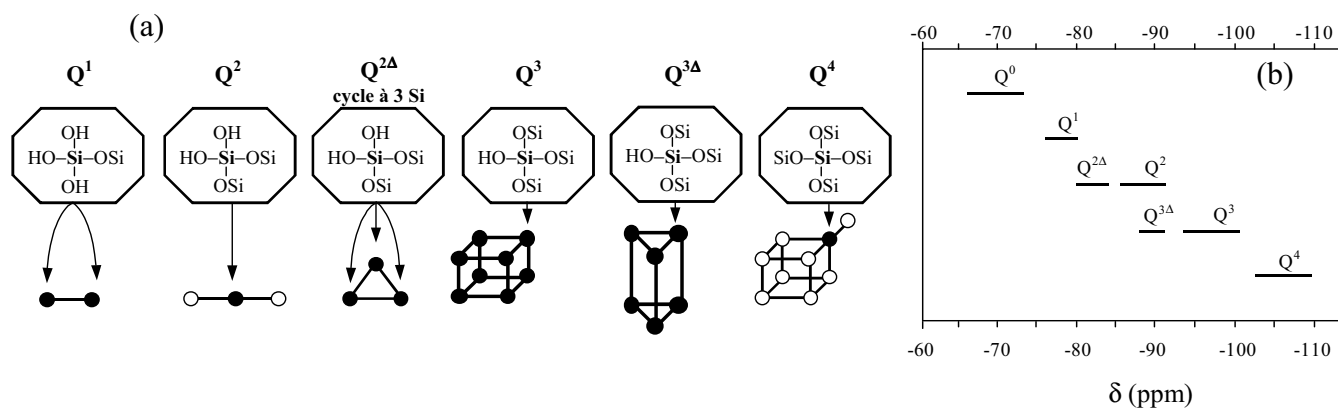
Les propriétés physico-chimiques des solutions alcalines de silicate ne peuvent être expliquées qu'à partir d'études structurales afin d'identifier les espèces monomériques et polymériques [25][26][27].

Les techniques modernes de RMN haute résolution ont permis la caractérisation in situ des espèces (**Figure I-4**) présentes en solutions concentrées [28][29][30][31][32][33]. Le déplacement chimique du noyau silicium dépend essentiellement de sa connectivité. Elle est décrite avec la notation usuelle  $Q^n$  [27] où Q représente le noyau de silicium connecté à n atomes d'oxygène pontants et (4-n) atomes d'oxygène non pontants dans un environnement tétraédrique. L'exposant n indique le degré de connectivité qui peut être égal à 0, 1, 2, 3 ou 4.



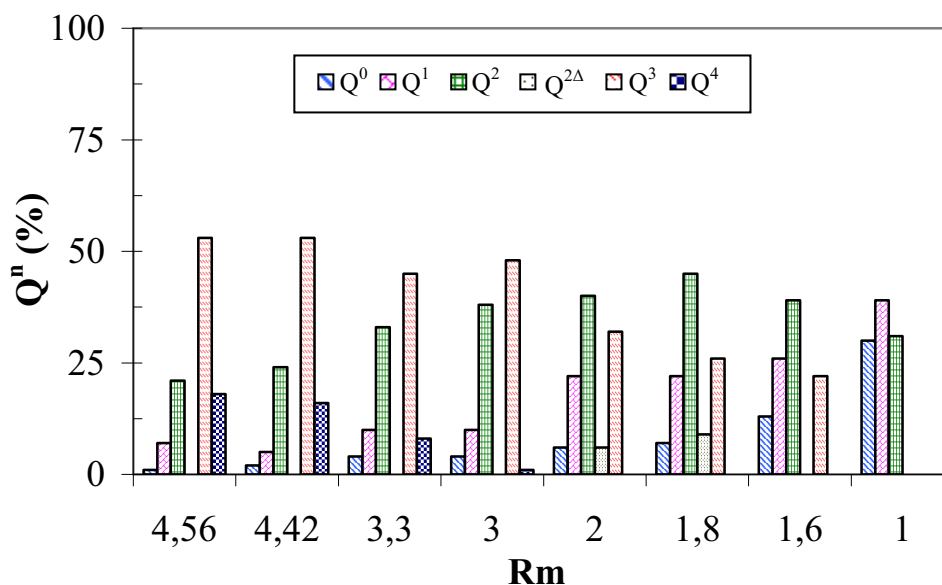
**Figure I-4** : Représentation schématique de quelques structures de silicates en milieu aqueux identifiées par RMN. Les tétraèdres  $SiO_4$ , représentés par les différents symboles  $\blacksquare$ ,  $\circ$  et  $\bullet$ , partagent 1 ( $\blacksquare$ ), 2 ( $\circ$ ) ou 3 ( $\bullet$ ) sommets. A = H, Na ou K [28]. L'exposant  $\Delta$  signifie un cycle à trois siliciums.

L'étendue des déplacements chimiques correspondant à ces différents environnements est présentée sur la **Figure I-5**.



**Figure I-5 :** (a) Représentation de la notation  $Q^n$  utilisée en spectroscopie RMN du silicium-29 afin de rendre compte de la connectivité du noyau silicium observé. (b) Déplacements chimiques du silicium-29 présent au sein des différentes unités structurales  $Q^n$  dans des solutions silico-alcalines [34].

La **Figure I-6** présente sous forme d'histogramme les proportions des différents types de connectivités du silicium détectés par RMN du silicium-29 au sein de solutions de silicate de sodium de pH compris entre 11 et 14 et de rapports molaires  $R_m = \text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  compris entre 1 et 4,56 [35][36].

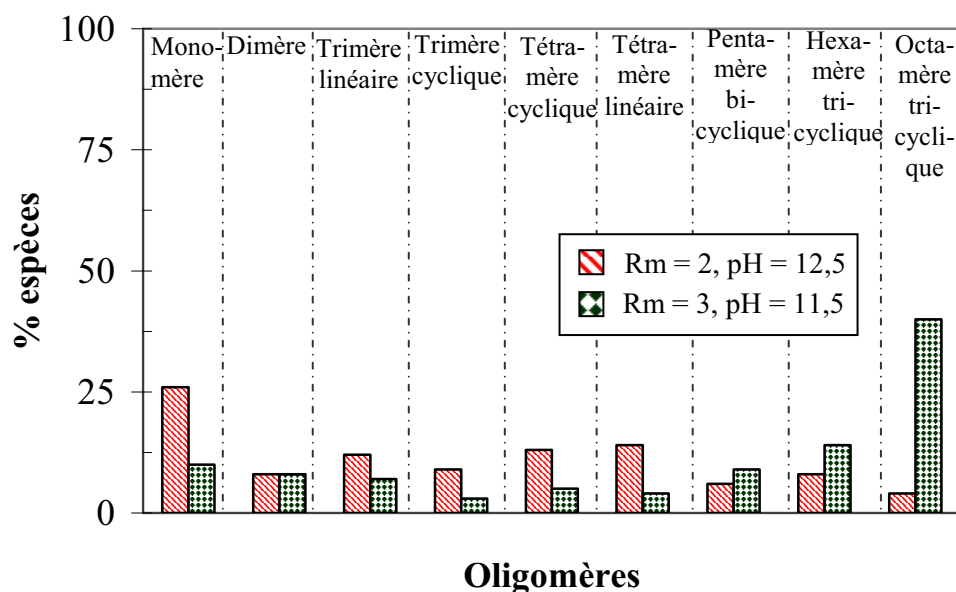


**Figure I-6 :** Répartition des espèces chimiques  $Q^n$  détectées dans des solutions de silicate de sodium pour différents  $R_m$  [35][36].

Dans les conditions de ces études, les espèces prédominantes sont les dimères  $Q^1$  pour des rapports  $R_m < 1,6$ , les espèces  $Q^2$ , lorsque  $1,6 < R_m < 3$  et  $Q^3$  quand  $R_m > 3$ . Par ailleurs,

il a été aussi observé que le tétramère cyclique  $Q^2$  ( $Si_4O_8(OH)_4^{4-}$ ) est l'espèce la plus abondante dans la zone de pH de 11 à 12 [37][38][39].

D'autres études (**Figure I-7**) ont conclu à la prédominance des monomères pour  $R_m = 2$  et  $pH = 12,5$ , des octamères cycliques pour  $R_m = 3$  et  $pH = 11,5$  [19], ou à la prédominance de  $Q^3$  avec un nombre de Si = 6-8 pour  $R_m > 1,5$  et d'espèces en forme de cage tridimensionnelle  $Q^4$  avec  $-0,5$  comme charge moyenne par silicium pour  $R_m \geq 3,5$  [40].



**Figure I-7** : Répartition des atomes de silicium au sein des espèces silicatées prédominantes dans des solutions de silicate de sodium ( $[Si] = 1,5$  mol/l) de  $R_m = 2$  et 3 [19].

En fait, les différentes études décrites dans la littérature révèlent des contradictions apparentes dont l'origine est probablement due à une prise en compte insuffisante de l'influence combinée du pH, de  $R_m$  et des concentrations sur la nature des espèces présentes dans les solutions.

#### I.3.2.4 Les constantes d'équilibre

La distribution du silicium entre les différentes espèces silicatées constituant les solutions alcalines de silicate est régie par des constantes d'équilibre. Elle dépend aussi du pH, de la précipitation et/ou du gel de silice [41][42]. La détermination de ces constantes d'équilibre a fait l'objet de nombreuses études. Certains auteurs n'ont pris en compte que les concentrations des différentes espèces [40], d'autres ont corrigé ces valeurs en prenant en

compte les coefficients d'activité [19][41][43]. Les principaux résultats sont regroupés dans le **Tableau I-3**.

**Tableau I-3** : Constantes d'équilibre.

Espèces en solution	$\log_{10}K$	Références
	-9,82	[41]
$H_4SiO_4 \rightleftharpoons H_3SiO_4^- + H^+$	-9,84	[40]
	-9,86	[43]
	-8,50	[41]
$2H_4SiO_4 \rightleftharpoons Si_2O_2(OH)_5^- + H^+ + H_2O$	-8,10	[43]
	-5,00	[40]
	-7,1	[19]
	-23,27	[41][40]
$H_4SiO_4 \rightleftharpoons H_2SiO_4^{2-} + 2H^+$	-22,96	[43]
	-24,00	[19]
	-19,40	[41]
$2H_4SiO_4 \rightleftharpoons Si_2O_3(OH)_4^{2-} + 2H^+ + H_2O$	-19,00	[43]
	-18,00	[40]
	-19,80	[19]
	-15,60	[41]
$4H_4SiO_4 \rightleftharpoons Si_4O_6(OH)_6^{2-} + 2H^+ + 4H_2O$	-13,44	[43]
	-29,40	[41]
$3H_4SiO_4 \rightleftharpoons Si_3O_5(OH)_5^{3-} + 3H^+ + 2H_2O$	-27,50	[43]
	-29,30	[41]
$3H_4SiO_4 \rightleftharpoons Si_3O_6(OH)_3^{3-} + 3H^+ + 3H_2O$		
	(cyclo) -39,20	[41]
$4H_4SiO_4 \rightleftharpoons Si_4O_8(OH)_4^{4-} + 4H^+ + 4H_2O$	(sub) -39,10	[41]
	-36,30	[43]
$4H_4SiO_4 \rightleftharpoons Si_4O_7(OH)_6^{4-} + 4H^+ + 3H_2O$	-39,10	[41]
$6H_4SiO_4 \rightleftharpoons Si_6O_{15}^{6-} + 6H^+ + 9H_2O$	-61,80	[41]

*Les constantes d'équilibre, couplées aux résultats d'analyse RMN peuvent permettre d'identifier les différentes espèces silicatées en solution.*

## **I.4 Synthèse de gels de silice à partir de solutions de silicate alcalin**

### **I.4.1 Généralités**

La plupart des méthodes de synthèse de gels de silice reportées dans la littérature, font intervenir l'hydrolyse et la polycondensation d'alcoxydes de silicium en milieu alcool [44][45]. Des gels de silice sont aussi élaborés en milieu aqueux par gélification de suspensions de silice colloïdale connues sous le nom commercial de ludox [46][47], de sols formés lors de la substitution de cations  $\text{Na}^+$  par des protons  $\text{H}^+$  présents dans une solution de silicate de sodium [48][49] ou d'une solution de silicate de sodium acidifiée [36].

Le sol, une fois synthétisé, peut donner un gel ou un précipité selon le pH, la concentration en silicium, le temps et la température.

#### i) Le sol

Un sol se définit comme une dispersion stable de particules colloïdales solides au sein d'un liquide [50]. Afin que ces particules solides, généralement plus denses que le liquide, restent dispersées, il est nécessaire que leur taille soit suffisamment petite pour que les forces répulsives l'emportent sur l'effet de la gravité. Pour être considérées comme réellement solides, ces particules doivent comporter un nombre suffisant d'atomes. Lorsque leur taille est trop petite, il faudrait plutôt parler de molécules en solution.

#### ii) Le gel

Un gel est obtenu à partir d'un sol lorsque les particules solides interagissent entre elles et/ou avec le solvant pour former une seule entité tridimensionnelle. La transition sol-gel correspond au passage de l'état liquide (le sol) à un état infiniment visqueux (le gel). Le gel ainsi formé se présente sous la forme d'un réseau solide poreux en équilibre avec le liquide contenu dans ses pores. Si le réseau est constitué de particules colloïdales, le gel est dit colloïdal. Si le réseau solide est constitué d'unités chimiques sub-colloïdales (des macromolécules), le gel est dit polymérique. Dans ce cas, il ne s'agit pas au départ d'un sol mais de molécules en solution.

iii) Le précipité

Dans certaines conditions, le sol forme des agglomérats séparés dont la masse est suffisamment importante pour qu'ils ne puissent plus être maintenus en suspension, c'est un précipité.

La formation de gels de silice à partir de solutions de silicate alcalin, en milieu acide ou faiblement basique ( $1 < \text{pH} < 10$ ) et en système dilué a fait l'objet de nombreux travaux [49][51][52][53].

## **I.4.2 Formation de gels de silice par échange d'ions dans une solution de silicate alcalin**

### **I.4.2.1 Définition d'un échangeur d'ions**

Un échangeur d'ions est un réseau poreux (résine) portant en surface et à l'intérieur de ces pores un excès de charges électriques compensé par un nombre convenable d'ions de charge opposée, ces derniers pouvant se déplacer et s'échanger avec les ions de la solution. Les interactions entre la résine et les ions mobiles sont de nature électrostatique. L'affinité de la résine vis-à-vis des différents ions définit sa sélectivité. Cette dernière dépend, d'une part, de la nature de la résine et du groupement fonctionnel présent en surface et, d'autre part, de l'ion entrant en réaction. Cette technique permet la substitution des cations ( $\text{Na}^+$ ) par des protons ( $\text{H}^+$ ) dans une solution de silicate de sodium.

### **I.4.2.2 Formation du gel**

Le sol de silice peut être obtenu par la technique d'échange de cations en faisant passer une solution de silicate de sodium dans une colonne de résine échangeuse d'ions (Wofatit KPS ou Amberlite). Les études décrites dans la littérature concernent la formation de ces gels soit en milieu acide ( $3,5 < \text{pH} < 5$ ) [49], soit en milieu acide et/ou faiblement basique ( $4 < \text{pH} < 9$ ) et à des températures comprises entre 5 et 55°C [51][53]. En milieu acide, une diminution du temps de gélification est généralement observée lorsque la concentration en silicium, le pH et la température augmentent [49], le minimum correspondant au  $\text{pH} = 6$  [51][53]. En milieu faiblement basique (c'est-à-dire  $7 < \text{pH} < 9$ ), le temps de gélification diminue encore lorsque la température et la concentration en silicium augmentent, en revanche, il augmente avec le pH [51]. Ceci serait dû à l'augmentation de la charge négative de surface induite par l'accroissement de la concentration en  $\text{OH}^-$ .



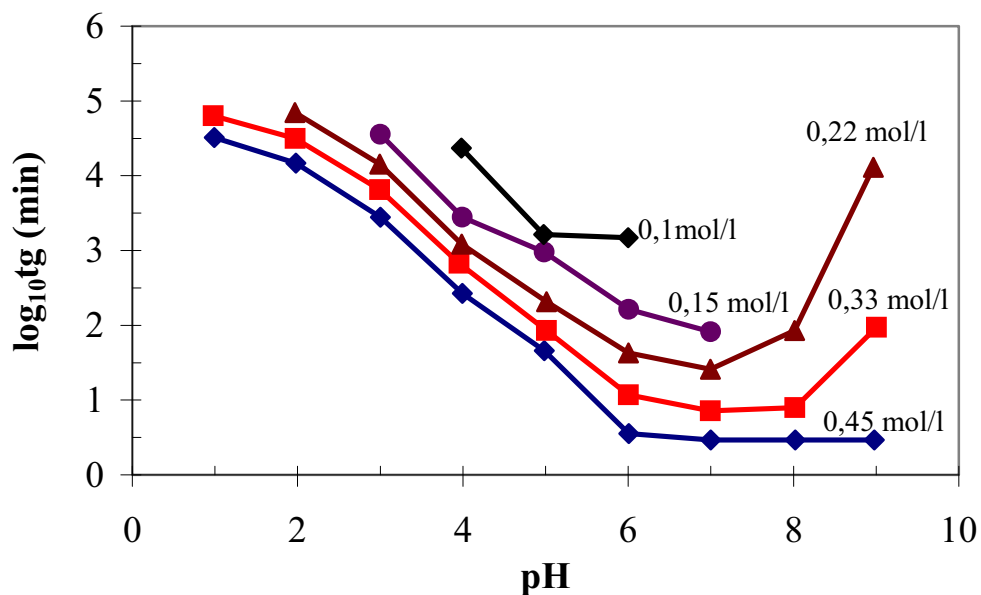
### I.4.3 Acidification de solutions de silicate alcalin

#### I.4.3.1 Formation du gel

De nombreux travaux ont porté sur la formation de gels de silice à partir de sols obtenus par acidification de solutions de silicate alcalin [25][36][54][55][56]. Dans la plupart des cas, ces gels de silice sont préparés en versant la solution de silicate alcalin dans une solution d'acide chlorhydrique ou simultanément la solution de silicate alcalin et l'acide chlorhydrique dans de l'eau distillée sous forte agitation. Les différents paramètres étudiés sont la concentration en silicium, le pH ( $1 < \text{pH} < 10$ ) et la température.

#### I.4.3.2 Influence du pH

L'influence de la température, de la concentration en silicium et du pH sur le temps de gélification a été étudiée par Munoz-Aguado [36], les résultats obtenus sont reportés sur la Figure I-8.



**Figure I-8 :** Variation du temps de gélification (tg) en fonction du pH pour les concentrations en silicium, indiquées pour chaque courbe.

- i) Milieu acide ( $1 < \text{pH} \leq 6$ )

En milieu acide, le temps de gélification (tg) diminue lorsque la concentration en silicium dans la solution, le pH et la température augmentent [36]. Ces observations ont été confirmées par Wijnen [55] dans des conditions expérimentales similaires. Les gels formés

aux  $\text{pH} \leq 7$  sont irréversibles dans la mesure où ils ne sont pas détruits par addition d'eau. Les particules sont alors liées entre elles par des liaisons fortes [36].

ii) Milieu neutre ( $\text{pH} \approx 7$ )

Pour des valeurs de pH proches de 7, le temps de gélification est minimum, c'est donc la condition de pH pour laquelle la gélification est la plus rapide [36]. Selon Wijnen [55], lorsque le pH est compris entre 6 et 8, la formation des gels serait trop rapide pour permettre une mesure précise de ce pH.

iii) Milieu basique ( $7 < \text{pH} < 10$ )

En milieu faiblement basique, le temps de gélification diminue lorsque la concentration en silicium dans la solution augmente. Il augmente lorsque le pH augmente et ne dépend quasiment pas de la température. Les gels, alors obtenus, sont réversibles car détruits par addition d'eau. Les liaisons entre particules seraient de nature électrostatique [36].

*Le comportement de ces solutions de silicate de sodium est donc assez bien connu lorsque le pH est inférieur à 10. En revanche, peu d'informations sont disponibles sur leur comportement en milieu très basique proche de leur pH naturel ( $> 11$ ), conditions où elles sont utilisées comme réactifs complémentaires lors de la prise des géopolymères ou de certains liants.*

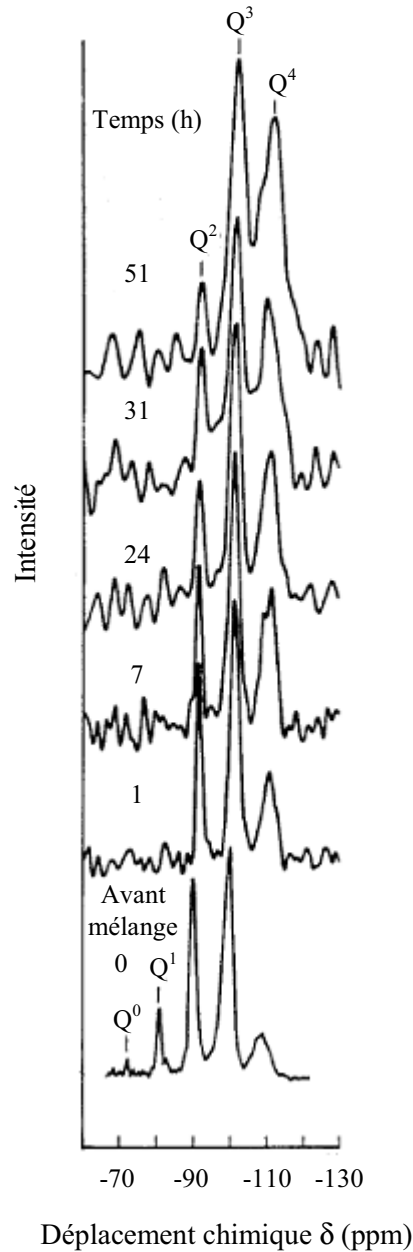
### I.4.3.3 Caractérisation structurale des gels

Les gels de silice formés à partir de solutions de silicate de sodium ont aussi fait l'objet de caractérisations structurales et microstructurales par RMN [36][55] et par diffusion centrale des rayons X (DCRX) [55].

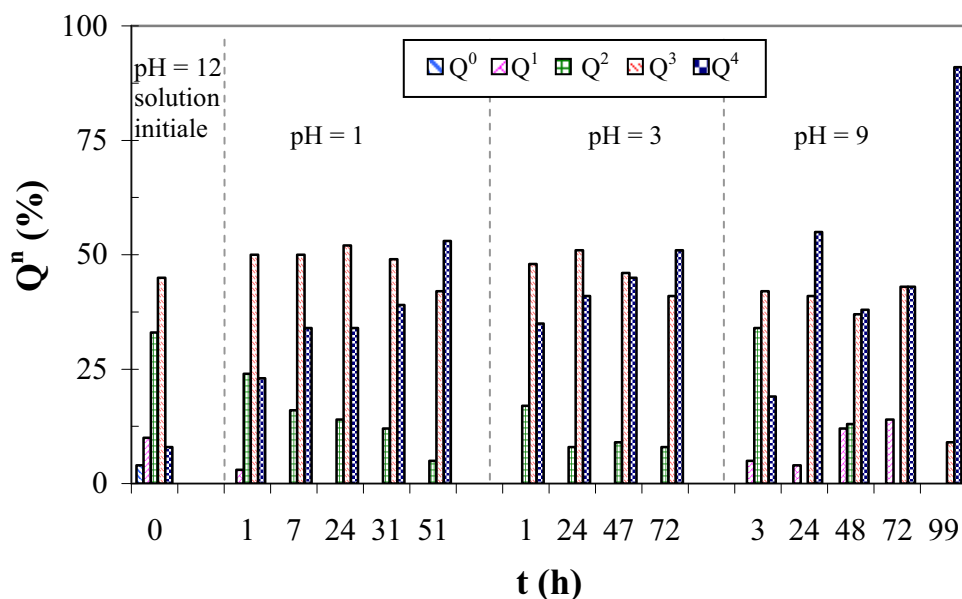
#### I.4.3.3.1 Caractérisation des gels de silice par RMN

Les réactions de polycondensation ont été suivies par RMN du silicium-29 dans une solution initiale de silicate de sodium jusqu'à sa gélification [36]. Les diagrammes, reportés sur la **Figure I-9**, concernent les transformations structurales intervenant au cours de la transition sol-gel d'un mélange initial de concentration en silicium égale à 0,9 mol/l et de  $\text{pH} = 1$ . La courbe relative au temps  $t = 0$  h est caractéristique de la solution initiale de silicate de sodium ( $[\text{Si}] = 6$  mol/l,  $\text{pH} = 12$ ), celle correspondant à  $t = 51$ h est représentative du gel (temps de gélification = 51h). La distribution du silicium au sein des différentes espèces  $\text{Q}^n$  a

aussi été déterminée pour des mélanges correspondant à  $[\text{Si}] = 0,9 \text{ mol/l}$  et  $\text{pH} = 1$ ,  $[\text{Si}] = 0,7 \text{ mol/l}$  et  $\text{pH} = 3$  et  $[\text{Si}] = 0,3 \text{ mol/l}$  et  $\text{pH} = 9$ . Les résultats de cette étude sont regroupés dans la **Figure I-10**.



**Figure I-9** : Suivi par RMN du  $^{29}\text{Si}$  de la polycondensation au sein d'une solution de silicate de sodium pendant sa gélification ( $\text{pH} = 1$  et  $[\text{Si}] = 0,9 \text{ mol/l}$ ) [36]. Les temps indiqués sont les durées de mûrissement après mélange.

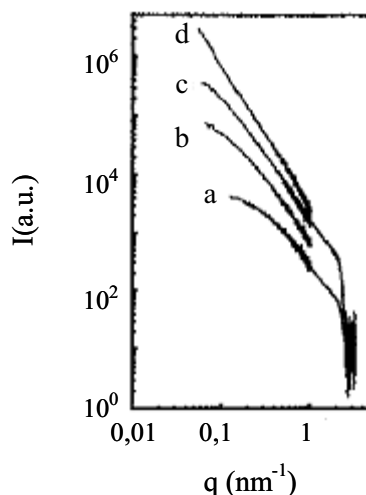


**Figure I-10** : Evolution au cours du temps du pourcentage des atomes de silicium dans les différentes espèces  $Q^n$  pour des solutions de silicate de sodium de pH = 1, 3 et 9 correspondant respectivement à des concentrations  $[Si] = 0,9, 0,7$  et  $0,3$  mol/l [36].

Dès les premières heures après le mélange, quelle que soit la valeur du pH, les espèces de types  $Q^0$ ,  $Q^1$  et  $Q^2$  tendent à disparaître au profit des  $Q^4$ . Les réactions de condensation commencent donc immédiatement après le mélange des différents réactifs. L'évolution observée ensuite diffère selon que le milieu soit acide ou basique. A pH = 1 et 3, le nombre de  $Q^4$  croît au détriment de  $Q^2$ . A pH = 9, l'évolution est plus complexe et il semble possible de distinguer deux étapes : une première où les  $Q^4$  se développent principalement au détriment des  $Q^2$  puis une seconde où ce sont les  $Q^3$  qui sont consommés. Après 99 h de mûrissement, les  $Q^4$  représentent 91% du silicium présent dans ce gel.

#### I.4.3.3.2 Caractérisation des gels de silice par Diffusion centrale des rayons X

L'évolution microstructurale, après acidification d'une solution de silicate de potassium ( $K_2O.3SiO_2$ , pH = 3,9), a été suivie à 24°C par diffusion centrale des rayons X. Les diagrammes collectés après 10, 40, 60 min et deux jours de mûrissement sont reportés sur la **Figure I-11** [55]. L'augmentation de l'intensité diffusée observée pendant la gélification traduit la croissance des particules de silice.



**Figure I-11** : Diagrammes de diffusion centrale des rayons X enregistrés : a) 10 min, b) 40 min, c) 60 min et d) 2 jours après acidification d'une solution de silicate de potassium ( $K_2O \cdot 3SiO_2$ ) ; (pH = 3,9, T = 24°C, 1 min de temps d'acquisition) [55].

#### I.4.3.4 Mécanismes réactionnels

L'acidification de solutions alcalines de silicate entraîne des réactions de polycondensation entre les différents oligomères conduisant à la formation de particules (sub)colloïdales [56]. Aux pH supérieurs à celui du point isoélectrique de la silice (IEP = 2) [17], les particules de silice seraient chargées négativement du fait de l'ionisation des groupements silanols de surface ; la stabilisation attendue des sols du fait de l'accroissement de la charge de surface serait annihilée aux pH > 7 par la présence des cations alcalins qui formeraient des ponts entre les particules chargées [57]. En fait, il semble que des agrégats ou des sédiments denses puissent se former en fonction des conditions de préparation [17][58].

### I.4.4 Mûrissement

#### I.4.4.1 Principe

Le gel formé au moment de la transition sol-gel, contient encore une fraction non négligeable de groupements réactifs [59]. Il peut donc continuer à évoluer, notamment, par des réactions de condensation entre groupements voisins. La formation de ces nouveaux ponts siloxanes augmente le degré de réticulation du gel, comme le montre l'augmentation des proportions d'espèces  $Q^4$  observée tant au cours de la phase de gélification (**Figure I-10**) que pendant le mûrissement (**Tableau I-4**) [36][55][60]. Cette réticulation post-gélification

s'accompagne d'une synérèse qui se manifeste par la contraction du réseau solide et l'expulsion du liquide interstitiel.

**Tableau I-4** : Influence du temps de mûrissement sur la distribution du silicium dans les groupements silanols ( $Q^2+Q^3$ ) et siloxanes ( $Q^4$ ) dans un gel obtenu à partir d'une solution de silicate de potassium ( $K_2O.3SiO_2.108H_2O$ ) acidifiée à  $pH = 3,9$  [55].

	$Q^2+Q^3$	$Q^4$	$(Q^2+Q^3)/Q_4$
<b>t = tg, gel humide</b>	53,5	46,5	1,15
<b>t = 1 an, gel humide</b>	31,2	68,8	0,45
<b>t = tg, gel sec</b>	38,2	61,8	0,65
<b>t = 1 an, gel sec</b>	32,5	67,5	0,48

Au cours du mûrissement, la microstructure des gels peut aussi être significativement modifiée. Les phénomènes associés à la synérèse engendrent une contraction correspondant à une densification du réseau solide. L'augmentation de la connectivité est associée à un grossissement des particules denses. La distribution de la taille des pores, la surface spécifique ainsi que la perméabilité des gels sont ainsi modifiées ; un an de vieillissement faisant évoluer la surface spécifique du gel sec (**Tableau I-4**) de 582 à 386  $m^2/g$  [55]. Ceci a aussi pour effet de renforcer les propriétés mécaniques du gel [61].

L'interprétation de l'évolution macroscopique observée est renforcée par la prise en compte de la différence de solubilité de la silice existant entre deux surfaces de rayons de courbure différents. Ce phénomène, de même nature que ceux régissant le frittage en phase solide ou l'étape de dissolution/reprécipitation du frittage en phase liquide, est régi par la loi de Kelvin (**I-12**) :

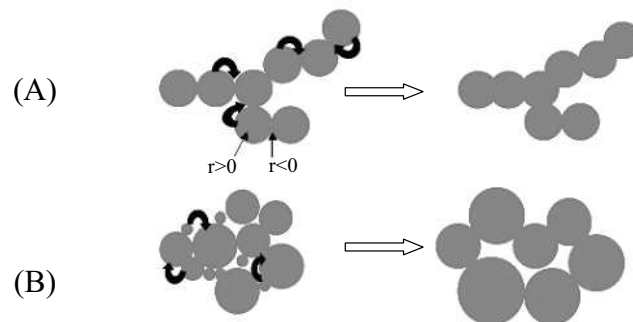
$$\mu_i^r = \mu_i^\infty + \sigma V_i \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (\text{I-12})$$

où  $\sigma$  est la tension interfaciale,  $V_i$  le volume molaire partiel de l'espèce  $i$  et  $\mu_i^r$  et  $\mu_i^\infty$  sont les potentiels chimiques de l'espèce  $i$ , respectivement, sous une interface courbe et sous une interface plane ;  $r_1$  et  $r_2$  sont les deux rayons de courbure principaux de l'interface courbe. Ils sont positifs pour une courbure convexe et négatifs pour une courbure concave. La solubilité de la silice dans un liquide sous une surface courbe est donc telle que :

$$\ln \gamma S^r = \ln \gamma S^\infty + \frac{\sigma V_i}{RT} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (\text{I-13})$$

avec  $\gamma$  coefficient d'activité de  $\text{SiO}_2$  dans le liquide (supposé constant pour une faible variation de solubilité).  $S^r$  et  $S^\infty$  sont les solubilités sous une surface courbe et plane, respectivement.  $R$  et  $T$  sont respectivement la constante des gaz parfaits et la température. Ceci entraîne donc la dissolution de la silice aux interfaces où le liquide présente une forte courbure concave ( $r < 0$ ) et sa reprécipitation là où la courbure est moins forte ou convexe. Ce mécanisme de dissolution/reprécipitation est connu sous le nom du « mûrissement d'Oswald » [62][63] et deux cas peuvent être envisagés [64] :

- i) la dissolution de la silice de la surface des particules (liquide côté concave  $r < 0$ ) et sa reprécipitation au niveau des jonctions interparticulaires (une surface du liquide convexe  $r > 0$ ). Ce phénomène correspond à une consolidation des grains (**Figure I-12A**),
- ii) la dissolution des particules de petites tailles et leur reprécipitation sur les plus grosses (rayon de courbure plus élevé). Ce phénomène de coalescence peut aussi s'accompagner d'une densification de l'empilement (**Figure I-12B**).



**Figure I-12** : Représentation schématique des mécanismes de dissolution/reprécipitation intervenant pendant le mûrissement : (A) dissolution de la silice de la surface des particules et sa reprécipitation dans les régions interparticulaires et (B) dissolution des « petites » particules et leur reprécipitation sur les « grosses » [64].

Les phénomènes de dissolution/reprécipitation jouent donc un rôle important dans l'évolution de la microstructure des gels au cours de la phase de mûrissement : la taille moyenne des particules denses augmente, le réseau granulaire se consolide (agrégation par formation de ponts) et les petits pores s'éliminent (densification) [64]. Le décalage de la distribution de la taille des pores vers les grandes dimensions observé après séchage, induit une augmentation de la perméabilité et du réseau poreux, diminue la surface spécifique et renforce les propriétés mécaniques [64].

#### **I.4.4.2 Paramètres réactionnels**

Les phénomènes intervenant pendant le mûrissement sont sensibles à tous les paramètres influençant les réactions d'hydrolyse, de condensation et la dissolution des espèces siliceuses. Ils dépendent donc du pH, de la température, de la concentration des espèces ainsi que de la nature du solvant.

##### **I.4.4.2.1 Influence du pH**

La solubilité de la silice augmente avec le pH de la solution accélérant ainsi le phénomène de dissolution/reprécipitation [17]. Ceci a pour conséquences de conduire, après séchage, à une distribution de la taille de pores plus étroite et décalée vers les grandes tailles et à une surface spécifique du gel plus faible [61][65][66].

##### **I.4.4.2.2 Influence de la température**

La solubilité de la silice croissant également avec la température [17], l'influence d'une augmentation de celle-ci sur l'évolution microstructurale du gel pendant le mûrissement est du même type que ce qui a été décrit pour le pH : augmentation de la taille moyenne des pores [67], réduction de la surface spécifique et augmentation de la perméabilité des gels [68][69].

#### **I.4.5 Séchage**

Les xérogels sont obtenus par séchage de gels humides. Les techniques les plus fréquemment utilisées sont le séchage naturel à l'air ou en étuve.

Les gels obtenus par acidification (HCl) d'une solution de silicate de sodium doivent toujours être lavés avant ou après séchage afin d'éliminer les espèces solvatées sous forme de NaCl. Il est d'usage de les laver jusqu'à ce que l'eau de lavage ne réagisse plus avec une solution de nitrate d'argent (réaction entre  $\text{Ag}^+$  et  $\text{Cl}^-$ ) par dosage potentiométrique du chlore [36][54].

*Le mûrissement des gels peut être lié au phénomène de dissolution/reprécipitation.*

### **I.5 Problématique et objectif du travail**

La consolidation des liants hydrauliques et des géopolymères qui a lieu en milieu basique, fait intervenir, au moins de façon transitoire, la formation de gels riches en silice. La compréhension de ces gels et le rôle qu'ils jouent pendant la prise restent difficiles à établir au



sein de ces systèmes hétérogènes et fortement évolutifs. L'essentiel des études réalisées à ce jour sur la gélicification de ces solutions concerne leur comportement en milieu acide ou faiblement basique ( $\text{pH} < 10$ ), c'est-à-dire dans des conditions très éloignées de celles, très basiques rencontrées pendant la prise pouzzolanique des matériaux cimentaires ( $11 \leq \text{pH} \leq 12$ ) et la consolidation des géopolymères ( $13 \leq \text{pH} \leq 14$ ). L'évolution des solutions de silicate alcalin, assez similaire aux systèmes réactifs présents dans un géopolymère en cours de prise, peut permettre d'appréhender le rôle des gels dans la consolidation. Une étude du comportement des solutions de silicate alcalin en milieu fortement basique ( $> 10$ ) a donc été entreprise. Les paramètres pris en compte sont la température, le temps, le pH, et la concentration en silicium. L'influence de la charge moyenne portée par chaque groupement silicate en solution est aussi étudiée. Les résultats obtenus seront utilisés pour optimiser la consolidation de systèmes granulaires à l'aide de gels issus de solutions de silicate de sodium. Les propriétés des matériaux ainsi élaborés seront comparées à celles des ciments et des géopolymères.

## I.6 Références bibliographiques

- [1] **F. Benboudjema**, "Modélisation des déformations différées du béton sous sollicitations biaxiales. Application aux enceintes de confinement de bâtiments réacteurs des centrales". Thèse de doctorat, Université de Marne La Vallée, 2002.
- [2] **J.W. Phair, J.S.J. Van Deventer**, "Characterisation of fly ash-based Geopolymers activated with sodium aluminate". *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002, vol. 41, p. 4242–4251.
- [3] **J.W. Phair, J.S.J. Van Deventer, J.D. Smith**, "Mechanism of polysialation in the incorporation of zirconia into fly ash-based geopolymers". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000, vol. 39, p. 2925–2934.
- [4] **J. Bourry**, "Réaction alcali-granulat". Edition Laboratoire Central des ponts et chaussées, Paris, 1978.
- [5] **S. Diamond**, "On the physics and chemistry of A.S.R". *Proc. 5th Int. Conf. Alkali-Aggregate Reaction in Concrete ; S252/22*, 1981, p. 1–11.
- [6] **L.S. Dent Glasser, N. Kataoka**, "The Chemistry of A.A.R.". *Conf. On A.A.R. in Concrete, Cape Town, South-Africa, S252/23*, 1981.
- [7] **S. Chatterji**, "Study of A.S.R. Part 3, Mechanisms by which NaCl and  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  affect the reaction". *Cem. Concr. Res.*, vol. 16, 1986, p. 246-254.

- [8] **T.C. Powers**, "An interpretation of some published researchs on the alkali-aggregate reactivity. The chemical reaction and mechanism of expansion". J. Am. Concrete Inst., 1955, vol. 51, p. 497-514.
- [9] **G. Aliprandi**, "Matériaux réfractaires et céramiques techniques". Edition SEPTIMA, Paris, 1989, p. 489-519.
- [10] **P. Pichat**, "Les liants minéraux : propriétés, usages, évolution". La technique moderne, 2001, vol 93, N° 1-3, p. 23-31.
- [11] **N. Richard**, "Structure et propriétés des phases cimentières à base de mono-aluminate de calcium", Thèse de doctorat, Université de Paris VI, 1996.
- [12] **M. Pigeon**, "Composition et hydratation du ciment Portland". Séminaire progrès dans le domaine du béton, Québec, 1981, p. 36-72.
- [13] **J. Baron, J.P. Olivier**, "La durabilité des bétons". Collection de l'association technique de l'industrie des liants hydrauliques, Paris, 1992, p. 431-453.
- [14] **J. Davidovits, M. Davidovics**, Patent n° EP 0 815 064 B1, vol. 1, 1996.
- [15] **J. Davidovits**, "Properties of Geopolymer cements". Proc. 1st Int. Conf. Alkaline in Cements and Concretes, Ukraine, 1994, p. 131-149.
- [16] **J.G.S. Van Jaarsveld, J.S.J Van Deventer, L. Lorenzen**, "The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals : part 1 Theory and applications". Miner. Eng., 1999, vol. 10, p. 659-669.
- [17] **R.K. Iler**, "The chemistry of silica". John Wiley and Sons, New York, 1979.
- [18] **J. Eikenberg**, "On the problem of silica solubility at high pH". PSI-Bericht, Paul Scherrer Institut Villigen and Würenlingen, 1990.
- [19] **F. Gaboriaud**, "Etude du rôle de l'ion alcalin au cours de la gélification des solutions silico-alkalines déstabilisées par addition d'ions calcium". Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 1999.
- [20] **L.S. Struble**, "The influence of cement pore solution on A.S.R.". PhD. Thesis, Purdue University, 1987.
- [21] **R.V. Nauman, P. Debye**, "Light scattering investigations of carefully filtered silicate solutions". J. Phys. Colloid Chem., 1951, vol. 55, p. 1-9.
- [22] **P.S. Roller, E.J. Ervin**, "The system calcium oxide-silicate-water at 30°C. The association of silicate ion in dilute alkaline solution". J. Am. Chem. Soc., 1940, vol. 62, p. 461-471.
- [23] **G. Charlot**, "Les réactions chimiques en solution". Edition Masson, Paris, 1969.

- [24] **S.A. Greenberg**, "The nature of the silicate species in sodium silicate solutions". J. Am. Chem. Soc., 1958, vol. 80, p. 6508-6511.
- [25] **J.G. Vail**, "Soluble silicates : Their properties and uses". Reinhold, New York, 1952.
- [26] **G. Lagerström** "Equilibrium studies of polyanions. III. Silicate ions in NaClO<sub>4</sub> medium". Acta Chem. Scand., 1959, vol.13, p. 22-736.
- [27] **G. Engelhardt, D. Zeigan, H. Jancke, D. Hoebbel, W. Wieker**, "<sup>29</sup>Si NMR Spectroscopy of silicate solutions. II. On the dependence of structure of silicate anions in water solutions from the Na/Si ratio". Z. Anorg. Allg. Chem., 1975, vol.418, p. 17-28.
- [28] **C.T.G. Knight**, "A two-dimensional silicon-29 nuclear magnetic resonance spectroscopic study of the structure of the silicate anions present in an aqueous potassium silicate solution". J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1988, p. 1457-1460.
- [29] **R.K. Harris, C.T.G. Knight, W.E. Hull**, "Nature of species present in an aqueous solution of potassium silicate". J. Am. Chem. Soc., 1981, vol. 103, p. 1577-1578.
- [30] **R.K. Harris, C.T.G. Knight, W.E. Hull**, "NMR studies of the chemical structure of silicates in solution". J. Am. Chem. Soc. Symp. Ser., 1982, vol. 194, p. 79-94.
- [31] **R.K. Harris, C.T.G. Knight**, "Silicon-29 Nuclear magnetic resonance studies of aqueous silicate solutions". J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1983, vol. 79, N°10, p. 1525-1561.
- [32] **R.K. Harris, M.J. O'Connor, E. H. Curzon, O.W. Howarth**, "Two-dimensional silicon-29 NMR studies of aqueous silicate solutions". J. Magn. Reson., 1984, vol. 57, p. 115-122.
- [33] **C.T.G. Knight, R.J. Kirkpatrick, E. Oldfield**, "Silicon-29 multiple quantum filtered NMR spectroscopic evidence for the presence of only six single site silicate anions in a concentrated potassium silicate solution". Chem. Comm., 1989, p. 919-921.
- [34] **G. Engelhardt, D. Michel**, "High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites". John Wiley and Sons, New York, 1987.
- [35] **R. Couty, L. Fernandez**, "Etude du passage de l'état colloïdal à l'état ionique de solutions de silicates sodiques par spectrométries RMN <sup>29</sup>Si et infrarouge". J. Chim. Phys., 1998, vol. 95, p. 384-387.
- [36] **M.J. Munoz-Aguado, M. Gregorkiewitz**, "Sol-gel synthesis of microporous amorphous silica from purely inorganic precursors". J. colloid and Interface Sci., 1997, vol. 185, p. 459-465.

- [37] **J.P. Jolivet, M. Henry, J. Livage**, "De la solution à l'oxyde : condensation des cations en solution aqueuse, chimie de surface des oxydes". *Savoirs Actuels*, InterEdition et CNRS Editions, Paris, 1994.
- [38] **C.F. Baes, R.E. Mesmer**, "The hydrolysis of cations". Wiley, New York, 1976.
- [39] **R. Gout, G.S. Pokrovski, J. Schott, A. Zwick**, "Raman spectroscopic study of aluminium silicate complexes at 20°C in basic solutions". *J. Solution Chem.*, 2000, vol. 29, N° 12, p. 1173-1186.
- [40] **I. L. Svensson, S. Sjöberg, L. O. Öhman**, "Polysilicate equilibria in concentrated sodium silicate solutions". *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1986, vol. 82, p.3635-3646.
- [41] **A.R. Felmy, H. Cho, J.R. Rustard, M.J. Mason**, "An Aqueous Thermodynamic Model for Polymerized Silica Species to High Ionic Strength". *J. Solution Chem.*, 2001, vol. 30, N° 6, p. 509-525.
- [42] **J.L. Provis, P. Duxon, G.C. Lukey, F. Separovic, W.M. Kriven, J.S.J. Van Deventer**, "Modeling speciation in highly concentrated alkaline silicate solution". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, vol. 44, p. 8899-8908.
- [43] **M. Dietzel and E. Usdowski**, "Depolymerization of soluble silicate in dilute aqueous solutions". *Colloid Polym. Sci.*, 1995, vol. 273, p. 590-597.
- [44] **C.J. Brinker, G.W. Scherer**, "Sol-Gel-Science". Academic Press, Boston, 1990.
- [45] **M. Zaharescu**, "In *Proceedings at The 21 Session of Scientific Communications*". Oct. 25-27, Călimănești - Căciulata, 1995.
- [46] **C. Song-Yuan**, "Network formation in polymerising and aggregating silica sol-gel systems". Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1992.
- [47] **M. Răileanu**, "The use of sol-gel method for biomaterials formation". *Revue Roumaine de Chimie*, 2006, vol. 51, N° 10, p. 941-962.
- [48] **T. Gerber, B. Himmel, C. Hübert**, "WAXS and SAXS investigation of structure formation of gels from sodium water glass". *J. Non-Cryst. Solids.*, 1994, vol. 175, p. 160-168.
- [49] **C.J. Lee, G.S. Kim, S.H. Hyun**, "Synthesis of silica aerogels from waterglass via new modified ambient drying". *J. Mater. Sci.*, 2002, vol. 37, p. 2237-2241.
- [50] **B.T. Griffiths, A.R. Jacques, D. Pawson**, "Soluble silicates and their derivatives". *The Modern Inorganic Chemicals Industry*, Chemical Society, London, 1977, p. 320-352.
- [51] **D. Pramer**, "The influence of physical and chemical factors on the preparation of silica gel media". *Appl. Microbiol.*, 1957, vol. 5, N° 6, p. 392-395.

- [52] **H. Krogh**, "Examination of synthetic alkali silica gels". Symposium on A.A.R., Reykjavik, Iceland, 1975, p. 131-163.
- [53] **B. Knoblich, T. Gerber**, "Aggregation in SiO<sub>2</sub> sol from sodium silicate solutions". J. Non-Cryst. Solids., 2001, vol. 283, p. 109-113.
- [54] **J. McGavack, W.A. Patrick**. "The adsorption of sulfur dioxide by the gel of silicic acid". J. Am. Chem. Soc., 1920, vol. 42, p. 946-978.
- [55] **B.P.W.J.G. Wijnen, T.P.M. Beelen, K.P.J. Rummens, H.C.P.L. Saeijs, R.A. Van Santen**, "Silica gel from water glass : a SAXS study of the formation and ageing of fractal aggregates". J. Appl. Cryst., 1991, vol. 24, p. 759-764.
- [56] **W.H. Dokter, H.F. Van Garderen, T.P.M. Beelen, J.W. de Haan, L.J.M. Van de Ven, R.A. Van de Santen**, "Gel transformations in silica : a combined NMR and SAXS study". Colloids and Surface A : physicochemical and Engineering Aspects, 1993, vol. 72, p. 165-171.
- [57] **E.J.W. Verwey, J.T.G. Overbeek**, "Theory of stability of lyophobic colloids". Elsevier, Amsterdam, 1948.
- [58] **M. Kallala, R. Jullien, B. Cabane**, "Crossover from gelation to precipitation". J. Phys. II, 1992, vol. 2, p. 7-25.
- [59] **J. Zarzycki**, "Science of Ceramic chemical processing". Eds. L.L. Hench and D. R. Ulrich, Wiley Interscience, New York, 1986.
- [60] **A.J. Vega, G.W. Scherer**, "Study of structural evolution of silica gel using <sup>1</sup>H and <sup>29</sup>Si NMR". J. Non-Cryst. Solids, 1989, vol. 111, p. 153-166.
- [61] **P.J. Davis, C.J. Brinker, D.M. Smith**, "Pore structure evolution in silica gel during aging/drying I. Temporal and thermal aging". J. Non-Cryst. Solids, 1992, vol. 42, p. 189-196.
- [62] **J.J. Pietron, D.R. Rolison**, "Improving the efficiency of titania aerogel-based photovoltaic electrodes by electrochemically grafting isopropyl moieties on the titania surface". J. Non-Cryst. Solids, 2004, vol. 350, p. 107-112.
- [63] **A. Rigacci**, "Elaboration d'aérogels de silice monolithiques et étude des relations entre leur structure et leur conductivité thermique équivalente". Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, 1998.
- [64] **Y. Masmoudi**, "Etude du séchage au CO<sub>2</sub> supercritique pour l'élaboration de matériaux nanostructurés : Application aux aérogels de silice monolithiques". Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2006.

- [65] **P.J. Davis, R. Desphande, D.M. Smith, C.J. Brinker, R.A. Assink**, "Pore structure evolution in silica gel during aging/drying. IV. Varying pore fluid pH". *J. Non-Cryst. Solids*, 1994, vol. 167, p. 295-306.
- [66] **T. Muzino, H. Nagata, S. Manabe**, "Attempts to avoid cracks during drying". *J. Non-Cryst. Solids*, 1988, vol. 100, p. 236-240.
- [67] **M. Yamane, S. Okano**, "Low temperature synthesis of a monolithic silica glass". *Yogyo Kyokaishi*, 1979, vol. 87, p. 56-60.
- [68] **G. Reichenauer**, "Thermal aging of silica gels in water". *J. Non-Cryst. Solids*, 2004, vol. 350, p. 189-195.
- [69] **S. Hæreid, J.M. Anderson, M.-A. Einarsrud, D.W. Hua, D.M. Smith**, "Thermal and temporal aging of TMOS-based aerogel precursors in water". *J. Non-Cryst. Solids*, 1995, vol. 185, p. 221-226.

**CHAPITRE II :**

**MATÉRIAUX, TECHNIQUES**

**DE CARACTÉRISATION ET**

**PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX**

<b>II MATERIAUX, TECHNIQUES DE CARACTERISATION ET PROTOCOLES EXPERIMENTAUX .....</b>	<b>34</b>
<b>II.1 Les matières premières .....</b>	<b>34</b>
II.1.1 Les solutions utilisées .....	34
II.1.2 Le matériau granulaire utilisé .....	34
<b>II.2 Préparation des produits à base de silicate de sodium .....</b>	<b>35</b>
II.2.1 Les gels .....	35
II.2.1.1 Préparation : Protocole expérimental .....	35
II.2.1.2 Temps de gélification .....	35
II.2.2 Les matériaux consolidés : protocole de préparation .....	36
<b>II.3 Récupération et séchage des solides.....</b>	<b>37</b>
<b>II.4 Analyses chimiques .....</b>	<b>37</b>
II.4.1 Séparation du solide et du liquide.....	37
II.4.2 Analyse par ICP-AES .....	38
II.4.2.1 Principe .....	38
II.4.2.2 Mise en solution des solides .....	38
II.4.2.3 Conditionnement des liquides .....	39
II.4.3 Dosage du chlore par potentiométrie.....	39
<b>II.5 Caractérisation structurale .....</b>	<b>40</b>
II.5.1 Diffraction des rayons X (DRX) .....	40
II.5.2 Diffusion centrale des rayons X (DCRX).....	41
II.5.2.1 Introduction .....	41
II.5.2.2 Conditions expérimentales .....	41
II.5.3 Résonance magnétique nucléaire (RMN).....	42
II.5.3.1 Principe .....	43
II.5.3.2 Conditions expérimentales .....	44
<b>II.6 Caractérisation microstructurale .....</b>	<b>45</b>
II.6.1 Mesure de la surface spécifique (BET) .....	45
II.6.2 Mesure de la masse volumique.....	45
II.6.3 Analyse thermogravimétrique .....	45
II.6.4 Microscopie électronique à balayage .....	46
<b>II.7 Références bibliographiques .....</b>	<b>47</b>



## II Matériaux, techniques de caractérisation et protocoles expérimentaux

Ce chapitre décrit les matières premières et les protocoles expérimentaux utilisés pour l'élaboration des différents produits ainsi que l'ensemble des techniques de caractérisation physico-chimique, structurale et microstructurale mis en oeuvre.

### II.1 Les matières premières

#### II.1.1 Les solutions utilisées

- i) La solution de silicate de sodium

La solution de silicate de sodium utilisée est un produit commercial fourni par VWR Prolabo. Sa composition chimique déterminée par spectrométrie d'émission (AES-ICP) est  $3,4\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 21\text{H}_2\text{O}$  soit 7 mol/l de Si et 4,1 mol/l de Na.

- ii) L'acide chlorhydrique (HCl)

Les solutions d'acide chlorhydrique de différentes concentrations, 0,5, 1 et 2 mol/l, ont été préparées par dilution d'une solution commerciale (Normapur Prolabo) à 37 % en masse de HCl avec de l'eau osmosée.

#### II.1.2 Le matériau granulaire utilisé

Du sable de quartz de Fontainebleau de chez SIFRACO a été utilisé pour la réalisation d'échantillons consolidés. Ses caractéristiques sont regroupées dans le **Tableau II-1**.

**Tableau II-1** : Caractéristiques du sable de quartz utilisé.

Nom commercial	Formule chimique	Pureté (% massique)	Densité	D <sub>50</sub> (µm)	Fournisseur
Sable de Fontainebleau	SiO <sub>2</sub>	99,6	2,65	90	SIFRACO

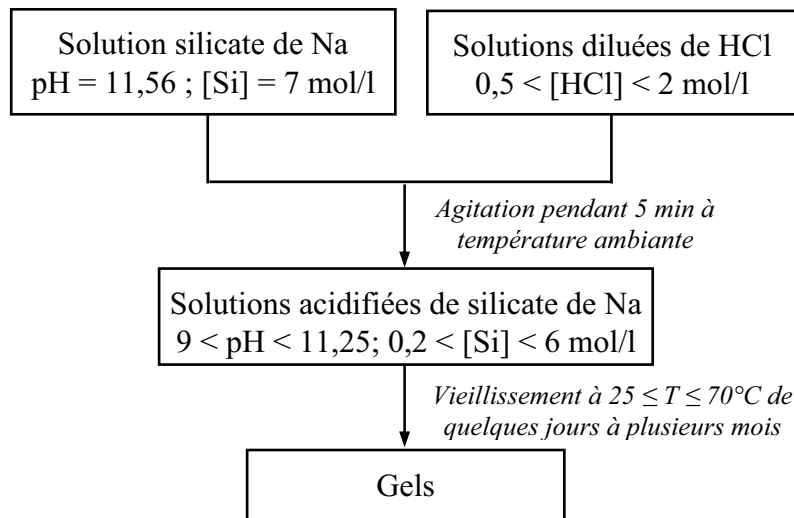
## II.2 Préparation des produits à base de silicate de sodium

### II.2.1 Les gels

#### II.2.1.1 Préparation : Protocole expérimental

Les gels sont obtenus par acidification d'une solution de silicate de sodium ( $\text{pH} = 11,56$ ;  $[\text{Si}] = 7 \text{ mol/l}$ ) avec différentes solutions d'acide chlorhydrique ( $0,5 < [\text{HCl}] < 2 \text{ mol/l}$ ). Le mélange se fait par ajout progressif de l'acide dans la solution de silicate de sodium sous agitation à température ambiante. Les différentes solutions acidifiées de silicate de sodium ont des concentrations en silicium comprises entre 0,2 et 6 mol/l ainsi que des pH compris entre 9 et 11,25.

La **Figure II-1** indique le protocole de synthèse des gels. Le pH est mesuré en continu à l'aide d'un pH-mètre PHM240 METER LAB (radiometer) fonctionnant avec une électrode en verre de type "red rod" et une sonde de température de type "T201". Le flacon en polyéthylène contenant la solution est ensuite fermé et maintenu à une température comprise entre 25 et 70°C jusqu'à l'obtention du produit final. La température est maintenue constante pendant le mûrissement par un bain thermostathé pour  $T = 25, 27, 30$  ou 40°C et dans une étuve pour  $T = 40, 50, 60$  ou 70°C.

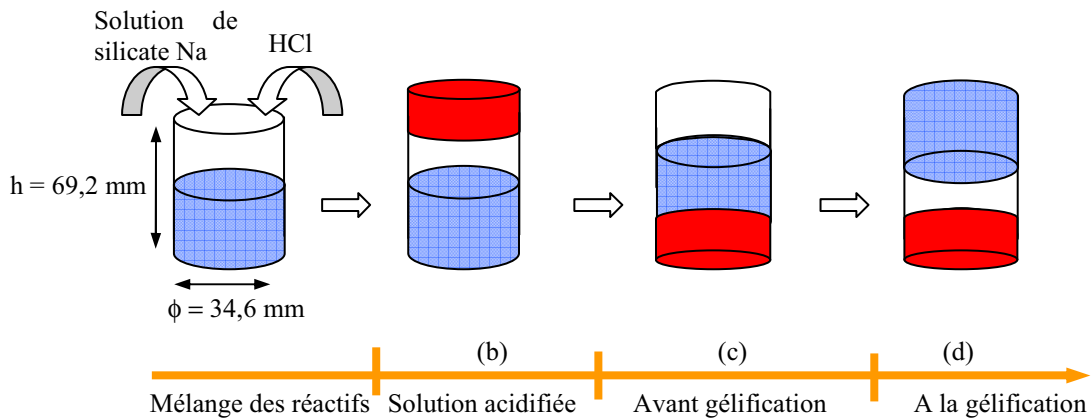


**Figure II-1** : Protocole de préparation des gels (rapport atomique Si/Na = 1,71).

#### II.2.1.2 Temps de gélification

Le temps de gélification correspond au moment où un agrégat infini se forme dans le système, situation qui correspond à l'existence d'un chemin continu à travers cet agrégat

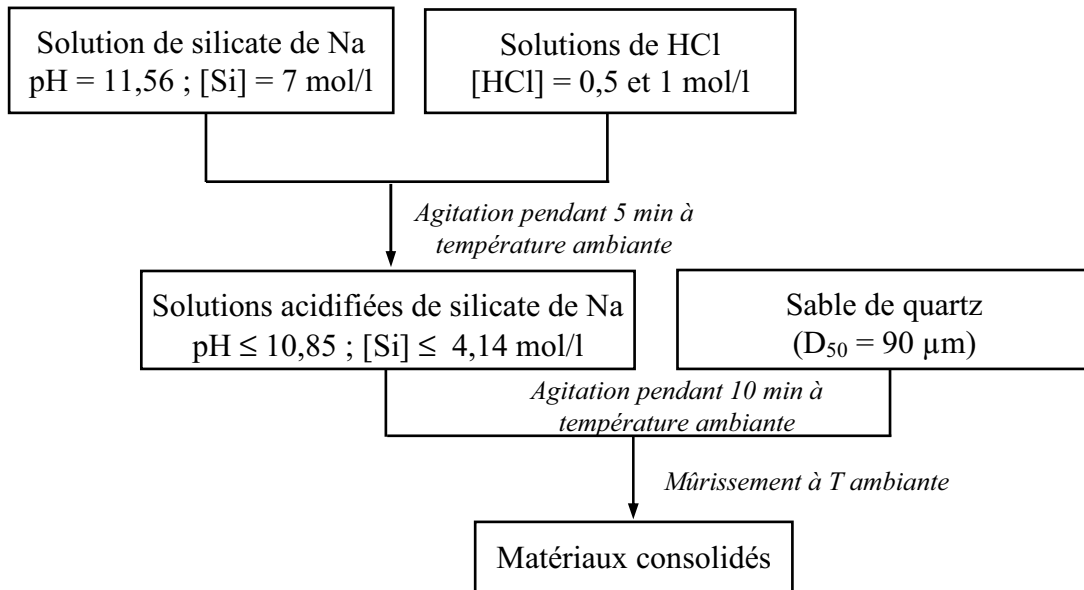
reliant un bord du récipient à l'autre [1]. Il peut être défini simplement comme étant le temps à partir duquel le ménisque reste immobile après retournement du tube [2]. Cette opération applique une contrainte au matériau qui peut différer d'une expérience à l'autre. Pour éviter cet inconvénient, les spécialistes de la rhéologie proposent de définir le temps de gélification comme étant celui pour lequel les modules visqueux et élastiques sont parallèles lors d'un balayage en fréquence. Au cours de cette étude, c'est la méthode de retournement, facile à mettre en œuvre et reproductible à 5% près [3] qui a été utilisée. Afin de s'affranchir des problèmes liés à des facteurs d'échelle, la détermination du temps de gélification a toujours été effectuée en utilisant toujours des tubes en polyéthylène de forme cylindrique de 69,2 mm de hauteur et 34,6 mm de diamètre.



**Figure II-2** : Détermination du temps de gélification par retournement de tube : (a) mélange des réactifs, (b-c) solution acidifiée liquide, (d) gel.

### II.2.2 Les matériaux consolidés : protocole de préparation

Des matériaux granulaires ont été consolidés à partir de solutions de silicate de sodium acidifiées et de sable de quartz. Le protocole et les compositions des solutions utilisées sont indiqués dans la **Figure II-3**. Après mise en forme, le mélange est maintenu, en système fermé, à température ambiante. Le paramètre d'évolution considéré dans cette partie de l'étude est le temps de mûrissement.



**Figure II-3** : Protocole de préparation des matériaux consolidés.

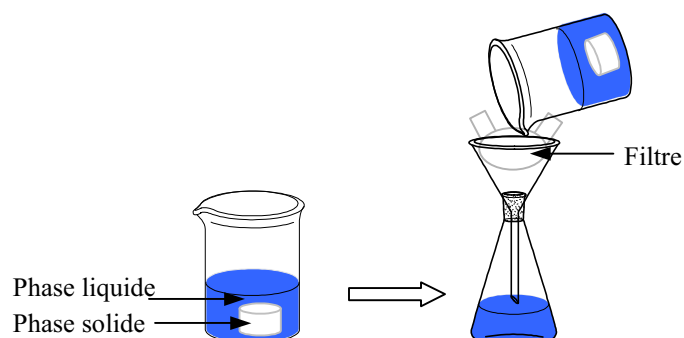
## II.3 Récupération et séchage des solides

Certains gels consolidés obtenus à partir des solutions de silicate de sodium ont été extraits en vue d'analyse. Les solides sont lavés avec de l'eau osmosée jusqu'à ce que le lixiviat soit exempt de chlore. Le chlore présent dans ces eaux de lavage est dosé potentiométriquement par une solution de nitrate d'argent (voir paragraphe II.4.3). Les produits extraits lavés ou non lavés sont ensuite séchés soit à température ambiante (25°C), soit dans une étuve à des températures comprises entre 40 et 70°C pendant 48 h. Le produit sec résultant (ou xérogel) est ensuite broyé à l'aide d'un mortier en agate.

## II.4 Analyses chimiques

### II.4.1 Séparation du solide et du liquide

Une séparation de phases peut être observée pendant le mûrissement des gels, certains présentent une synérèse (contraction isotrope du solide), d'autres une contraction unidirectionnelle. Pour récupérer le solide, le liquide est alors transvasé dans un récipient en polyéthylène au travers d'un papier filtre de type Whatman cat No 1441 110 ( $\phi = 110$  mm, 41  $\mu\text{m}$ ) (**Figure II-4**).



**Figure II-4** : Protocole de séparation des phases solide et liquide.

## II.4.2 Analyse par ICP-AES

### II.4.2.1 Principe

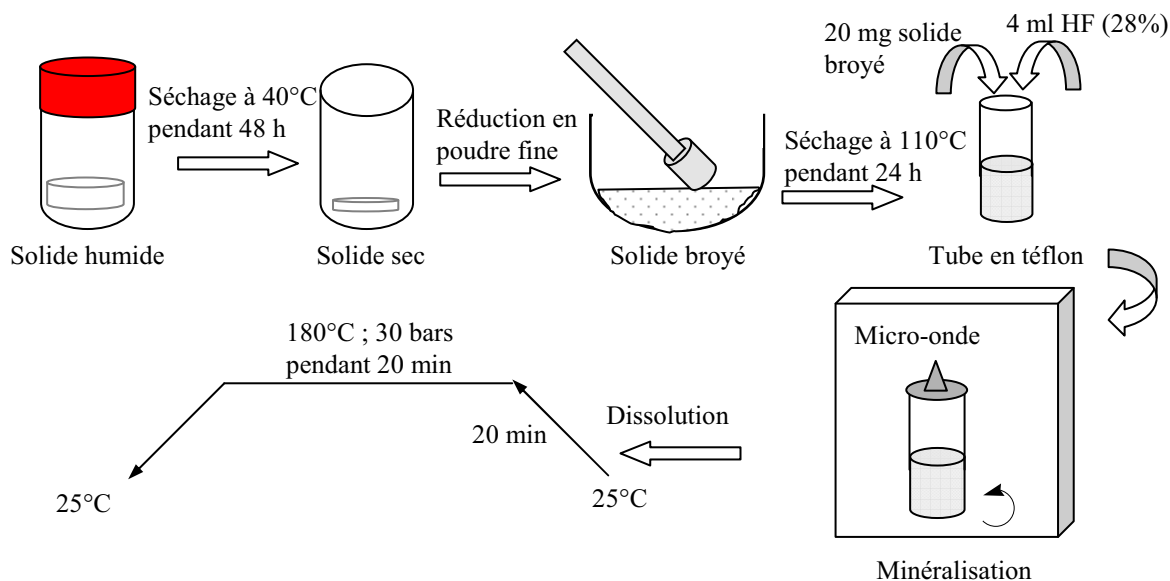
Toutes les analyses chimiques élémentaires ont été réalisées par spectrométrie d'émission atomique à l'aide d'un dispositif ICP-AES (Induced coupled plasma). Cette technique utilise une source plasma d'argon partiellement ionisé à très haute température (4500 à 6000 K) comme moyen d'excitation. L'appareil utilisé, de référence Iris, est commercialisé par la société Thermo Jorrell (Cheshire, Angleterre). Les éléments à doser peuvent être introduits à partir de solutions ou de suspensions de particules fines ( $< 1\mu\text{m}$ ).

L'intensité,  $I$ , de chaque raie varie avec la concentration,  $C$ , de l'élément dans le plasma. Si, aux faibles concentrations,  $I = f(C)$  est une droite, il n'en va plus de même aux fortes concentrations où des écarts, dus à la réabsorption de la radiation émise par les atomes dispersés dans le plasma, sont observés. Les mesures sont donc effectuées avec des solutions diluées pour lesquelles la concentration en espèces à doser est inférieure à  $1\text{ g.l}^{-1}$  (soit 1000 ppm).

### II.4.2.2 Mise en solution des solides

L'analyse chimique des solides requière au préalable leur mise en solution. Elle est réalisée à l'aide d'un dispositif micro-onde de type CEM MARS 5. 20 mg du solide finement broyé et préalablement séché à  $110^\circ\text{C}$  pendant 24 h sont mis dans un tube en téflon contenant 4 ml d'acide fluorhydrique à 28% en masse. Les tubes soigneusement fermés sont disposés sur un plateau tournant à l'intérieur du micro-onde. La dissolution s'effectue au cours d'une montée (20 min) en température ( $T_{\text{max}} = 180^\circ\text{C}$ ) et en pression (pression atteinte = 30 bars),

suivie d'un palier de 20 min. Le refroidissement jusqu'à la température ambiante se fait naturellement. Ce protocole de mise en solution des solides est décrit dans la **Figure II-5**.



**Figure II-5** : Protocole de mise en solution des solides.

La mise en solution des solides est une étape cruciale quant à l'obtention d'analyses et de résultats fiables et reproductibles. Tout doit donc être fait pour éviter les contaminations, la dissolution incomplète ou la perte de matière. Les éléments dosés sont le silicium et le sodium qui ont respectivement une énergie d'excitation de 2881 et 5889 eV.

#### II.4.2.3 Conditionnement des liquides

Après séparation, la phase liquide présente pendant la contraction du solide est diluée environ 2500 fois afin d'obtenir des solutions de concentrations en silicium et en sodium comprises dans le domaine étalonné (0 à 50 ppm).

L'incertitude sur la mesure par ICP-AES est estimée à 5%.

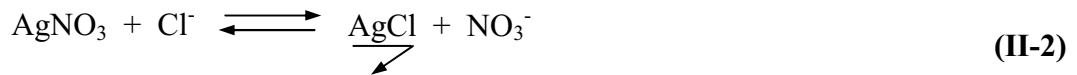
#### II.4.3 Dosage du chlore par potentiométrie

Le dosage potentiométrique du chlore ( $\text{Cl}^-$ ) présent dans le liquide ou dans le solide mis en solution est réalisé à partir d'une solution de nitrate d'argent à l'aide d'une électrode d'argent combinée. Le potentiomètre utilisé pour ce dosage est de type Ion 450 (ion analyser, radiometer). L'ensemble électrode d'argent/solution constitue ainsi une demi-pile dont le potentiel est défini par l'équation de Nernst appliquée au couple  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  (équation **(II-1)**) :

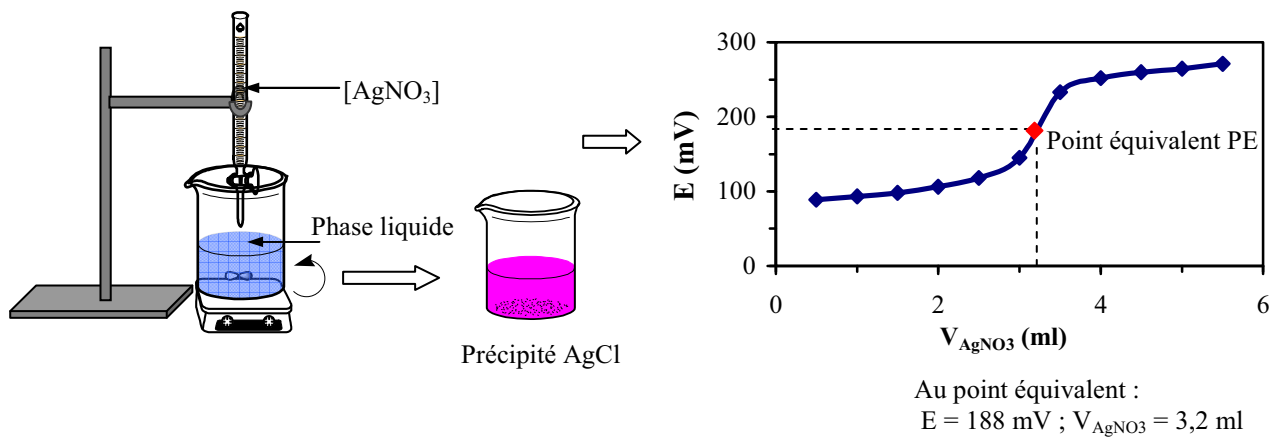
$$E = E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,06\text{Log}[\text{Ag}^+] \quad (\text{II-1})$$

Avec  $E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,8 \text{ V}$

La mesure du potentiel permet de titrer l'ion  $\text{Cl}^-$  par addition d'une solution de nitrate d'argent. Le tracé de la courbe  $E = f(V_{\text{AgNO}_3})$  permet de déterminer le point équivalent du dosage (**Figure II-6**). Au point équivalent, il y a égalité entre les nombres de mole de nitrate d'argent et de chlore selon la réaction chimique (**II-2**) :



Les solutions à doser sont diluées 4 fois afin que leur concentration en chlore soit proche de celle du nitrate d'argent utilisé qui est de 0,1 mol/l.



**Figure II-6** : Dosage potentiométrique du chlore.

## II.5 Caractérisation structurale

### II.5.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre dédié à la caractérisation d'échantillons plans polycristallins. Sa configuration est de type Debye-Scherrer. Il est équipé d'un détecteur courbe à localisation (INEL CPS 120° Curved Position Sensitive Detector) au centre duquel est placé l'échantillon. Cette géométrie permet la réalisation de diffractogrammes sous une incidence fixe. Le rayonnement monochromatique convergent utilisé a pour longueur d'onde  $\lambda = 0,1540598 \text{ nm}$  ( $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ).

Les échantillons, sous forme de poudres pulvérulents, sont déposés sur le porte-échantillon rotatif de façon à présenter une surface la plus plane possible. Le temps de pose pour chaque échantillon est de 20 min et le domaine angulaire mesuré s'étend de 10 à 90°.

## II.5.2 Diffusion centrale des rayons X (DCRX)

### II.5.2.1 Introduction

La diffusion centrale des rayons X, initialement formalisée par Guinier en 1937 [4], est une technique de caractérisation sensible aux hétérogénéités de densité électronique de dimension colloïdale (1-100 nm) présentes au sein d'un échantillon, qu'il soit solide ou liquide, cristallisé ou amorphe. Cette technique permet d'obtenir des informations sur la microstructure de nombreux systèmes tels que les polymères, les colloïdes, les suspensions colloïdales, les alliages solides, les verres ou les systèmes biologiques. Compte tenu de la taille des hétérogénéités et du milieu liquide dans lequel elles se développent, cette technique est bien adaptée pour la caractérisation à une échelle nanométrique de solutions de silicate de sodium diluées à l'aide d'eau osmosée ou d'acide chlorhydrique. Plus particulièrement, elle permet d'obtenir des renseignements sur les mécanismes de croissance des structures macromoléculaires ou sur l'agrégation de colloïdes qui conduisent à la gélification et sur la microstructure des gels résultants. Les bases théoriques et l'interprétation des diagrammes de diffusion centrale des rayons X sont développées plus en détails dans l'**annexe 3**.

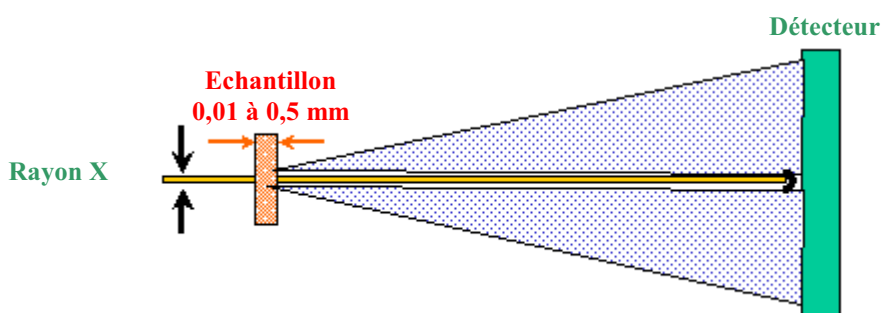
### II.5.2.2 Conditions expérimentales

L'appareillage utilisé a été réalisé au laboratoire "Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surface" de Limoges par A. Lecomte et A. Dager [5]. La source de rayons X est un générateur à anode tournante en cuivre de 18 kW fonctionnant à 45 kV-200 mA avec une taille de faisceau de 0,5x1 mm<sup>2</sup>. La longueur d'onde,  $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1}$ , du faisceau incident, est sélectionnée par un monochromateur de type "Bartels" à quatre réflexions sur des monocristaux de germanium taillés en U. Ces réflexions sur les plans Ge (220) permettent d'obtenir un faisceau de très faible divergence équatoriale,  $6.10^{-5}$  radian, et une dispersion spectrale,  $\Delta\lambda/\lambda=1,4.10^{-4}$ .

L'utilisation des plans Ge (440) améliore ces performances d'un facteur 2 mais entraîne une réduction de l'intensité du faisceau incident d'un facteur 30. L'excellente qualité



du faisceau est donc obtenue au détriment de son intensité. L'utilisation d'un générateur à anode tournante permet de compenser en partie cet inconvénient. L'intensité diffusée,  $I(q)$ , est enregistrée en fonction du vecteur d'onde  $q$ , de module  $q = \frac{4\pi\sin\theta}{\lambda}$  avec  $\lambda$  la longueur d'onde et  $2\theta$  l'angle de diffusion (**Figure II-7**). Le détecteur est un détecteur linéaire à localisation qui permet d'enregistrer simultanément l'ensemble du diagramme de diffusion et de s'affranchir de toute variation d'intensité du faisceau incident. La distance entre l'échantillon et le détecteur est de 0,5 m pour couvrir un domaine des valeurs du vecteur de diffusion  $q$ , de 0,08 à 4  $\text{nm}^{-1}$ . Une enceinte sous vide placée sur tout le trajet du faisceau permet d'éviter toute diffusion ou absorption par l'air.



**Figure II-7** : Schéma de principe du montage de diffusion centrale des rayons X.

Les échantillons (liquide ou gel) sont placés dans une cellule hermétique dont la transparence aux rayons X est assurée par des fenêtres en "kapton". Son étanchéité est assurée par un joint-entretoise. Compte tenu de la cinétique d'évolution des solutions étudiées, le temps de pose a été fixé à 2 h pour le suivi de la gélification et à 12 ou 24 h pour la caractérisation des liquides surnageants ou des solides. Les mesures ont été effectuées en prélevant à chaque fois une partie de l'échantillon à analyser.

L'intensité collectée est ensuite corrigée des éventuelles diffusions parasites et normée par rapport à l'absorption de l'échantillon selon une procédure standard [6].

### II.5.3 Résonance magnétique nucléaire (RMN)

La RMN permet de caractériser les molécules ou les espèces chimiques possédant un ou plusieurs noyaux magnétiques porteurs de spins nucléaires non nuls (rapport gyromagnétique non nul). L'analyse des spectres de RMN renseigne sur l'environnement électronique de ses noyaux observés (sphère de coordinence). Cette technique a déjà été

largement utilisée pour l'étude de l'environnement de l'atome de silicium notamment dans les solutions de silicate alcalin [7][8]. Les caractérisations par RMN du silicium-29, réalisées au cours de cette étude visent à obtenir des informations sur la connectivité des tétraèdres SiO<sub>4</sub> contenus dans les espèces silicatées présentes au sein de certains mélanges réactifs. Les caractéristiques intrinsèques du noyau du silicium-29 sont regroupées dans le **Tableau II-2** ; c'est un noyau d'assez faible sensibilité, en particulier du fait de sa faible abondance isotopique.

**Tableau II-2** : Caractéristiques du noyau <sup>29</sup>Si [9].

Noyau	Spin	Moment quadri-polaire Q (10 <sup>-28</sup> m <sup>2</sup> )	Abondance naturelle N(%)	Sensibilité (comparée au <sup>1</sup> H)	Rapport gyro-magnétique	Fréquence de résonance (MHz)	
						4,7 T	9,4 T
<sup>29</sup> Si	1/2	0	4,7	3,6910 <sup>-4</sup>	-5,3141	39,8	79,5

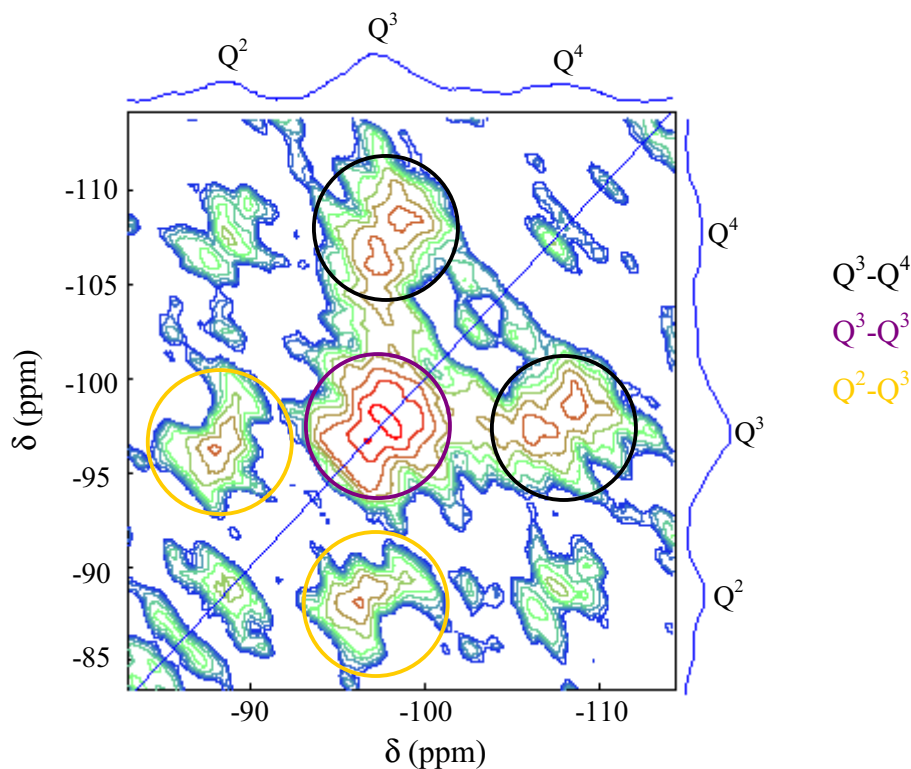
### II.5.3.1 Principe

Le principe de la RMN repose sur l'application d'un champ magnétique constant qui provoque une levée de dégénérescence des niveaux énergétiques des noyaux, appelée effet Zeeman nucléaire. La différence de population des états (population de Boltzman) donne lieu à une aimantation macroscopique qui peut être manipulée par des impulsions radio fréquences résonantes à la fréquence de Larmor (résonance). Les pics observés sur le spectre RMN correspondent aux différentes espèces présentes dans l'échantillon. La RMN à pulsée à transformée de Fourier permet d'acquérir l'ensemble du spectre de <sup>29</sup>Si. L'appareil acquiert un interférogramme appelé signal de précession libre (FID : "Free Induction Decay") correspondant aux différentes fréquences de précession. Par application d'une transformée de Fourier, ce signal détecté en fonction du temps est converti en spectre exprimé en fonction de la fréquence. Comme les fréquences de résonance dépendent du champ magnétique appliqué, chaque contribution est caractérisée par un déplacement chimique ( $\delta$ ) défini comme étant la différence entre une fréquence de résonance mesurée du noyau et la fréquence de référence, normalisée par cette dernière **(II-2)** :

$$\delta = \frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} \times 10^6 \text{ ppm} \quad \text{(II-3)}$$

avec  $\nu_0$  la fréquence de Larmor assimilée à la fréquence de référence et  $\nu$  la fréquence mesurée.

La RMN 2D permet de mettre en évidence des corrélations plus complexes existant entre les spins. La **Figure II-8** montre un exemple de spectre 2D de la RMN du silicium-29 enregistré pour une solution de silicate de sodium (cf. chapitre IV pour le commentaire de cette **figure II-9**).



**Figure II-8** : Spectre 2D de la RMN du silicium-29 enregistré pour une solution de silicate de sodium.

### II.5.3.2 Conditions expérimentales

Les spectres RMN du liquide du  $^{29}\text{Si}$  ont été acquis sur un spectromètre Bruker Avance liquide avec un champ magnétique de 4,7 T (200 MHz Proton) et avec une sonde MAS ("Magic Angle Spinning") tournant à 10 kHz. Les conditions d'acquisition sont reportées dans le **Tableau II-3**. Les spectres ont été acquis avec une impulsion  $\pi/2$  et un temps de recyclage long pour obtenir le meilleur rapport signal/bruit dans le minimum de temps tout en restant quantitatif.

**Tableau II-3** : Conditions d'acquisition des spectres RMN du  $^{29}\text{Si}$ .

Fréquence de Larmor (MHz)	Durée d'impulsion ( $\mu\text{s}$ )	Temps de répétition (s)	Nombre de scans	Largeur spectrale (Hz)	Temps d'acquisition (h)
39,76	3	10	16384	15600	46

## II.6 Caractérisation microstructurale

### II.6.1 Mesure de la surface spécifique (BET)

La surface spécifique ou aire massique d'une poudre est l'aire correspondant à la totalité des interfaces solide/gaz exprimée par unité de masse du solide. Sa détermination expérimentale repose sur le principe d'adsorption d'azote à basse température.

A partir de la quantité d'adsorbât, de la dimension des molécules adsorbées et de leurs possibilités d'arrangement, la surface du solide responsable de l'adsorption est évaluée en utilisant le modèle de calcul dit de BET (Brunauer, Emmett et Teller). La méthode BET nécessite un pré-traitement des échantillons (dégazage et déshydratation entre 150°C et 300°C) afin d'évacuer toutes les molécules préalablement adsorbées par le solide. L'appareil utilisé est de type Micromeritics Flow Sorb II 2300. Les solides séchés ont été dégazés à 300°C pendant trois heures avant analyse.

### II.6.2 Mesure de la masse volumique

La détermination de la masse volumique des solides préalablement réduits en poudres a été faite à l'aide d'un pycnomètre à hélium automatique de type Micromeritics Accupyc 1330 (Norcross USA). Cette technique est utilisée aussi bien pour les poudres que pour les échantillons massifs. Son principe est basé sur la mesure de la pression  $P_1$  régnant dans une chambre calibrée et de la pression  $P_2$  dans la cellule contenant l'échantillon. Elle repose sur la loi de Mariotte (équation (II-3)) :

$$V_{ech} = V_{cell} \frac{V_{exp}}{\frac{P_1}{P_2} - 1} \quad \text{(II-4)}$$

Le volume de la cellule,  $V_{cell}$ , et le volume d'expansion,  $V_{exp}$ , sont des constantes données par le constructeur. La combinaison du volume de l'échantillon,  $V_{ech}$ , ainsi déterminé avec sa masse permet de déterminer sa masse volumique.

### II.6.3 Analyse thermogravimétrique

Les pertes de masse des différents gels ont été mesurées sous air, entre la température ambiante et 500°C, à l'aide d'un appareil de type LINSEIS (L81). 115 mg de matière,

préalablement séchée à l'air ambiant pendant 72 heures, ont été placés dans un creuset d'alumine et traités thermiquement à 10°C/min, sous balayage d'air. La contribution de la poussée d'Archimède a été corrigée par référence à une calibration effectuée sans échantillon dans les mêmes conditions expérimentales.

#### **II.6.4 Microscopie électronique à balayage**

Les produits humides de type gels avaient préalablement subi un traitement cryogénique permettant leur observation par microscopie électronique à balayage sur une platine refroidie. Son principe est basé sur la détection des électrons secondaires et retro-diffusés émis par l'échantillon soumis à un faisceau électronique permettant de reconstituer l'image de l'objet.

La stabilisation des échantillons par cryogénie est principalement utilisée dans les domaines de la biologie, de la médecine, de l'alimentation, de l'analyse de suspensions ou de matériaux hydratés [10]. Elle permet, à l'aide d'une platine cryogénique, d'observer par microscopie électronique des échantillons contenant de l'eau libre ou faiblement liée. Afin de minimiser les changements de volume associés à la solidification de l'eau, la cryogénie est réalisée dans des conditions conduisant à la formation de glace vitreuse. Son principe consiste à soumettre l'échantillon à une congélation ultra rapide dans de l'azote liquide sous forte pression (environ 2000 bars) à l'aide d'un congélateur à haute pression de type Leica EM PACT. Le microscope électronique à balayage utilisé est de type JEOL-JSM 7400F.

L'échantillon à analyser est prélevé à l'aide d'une pipette en verre et déposé dans le creux d'une grille en cuivre recouverte d'or ( $\phi = 1,2$  mm) muni d'un trou ( $\phi = 200$   $\mu\text{m}$ ) dans lequel l'échantillon hydraté forme une couche mince propice à une congélation rapide et à la formation de glace vitreuse. L'échantillon congelé est ensuite transporté dans une chambre froide de type Gatan liée au microscope, où il est d'abord fracturé (cryofracture), puis réchauffé de  $-150$  à  $-95^\circ\text{C}$  afin d'éliminer par sublimation la glace superficielle. Après cette étape de sublimation, l'échantillon est refroidi en 5 min à  $-150^\circ\text{C}$ . Après une métallisation à l'or pendant 40 s, il est introduit sur la platine cryogénique dans le microscope électronique à balayage.

Le microscope électronique à balayage a été utilisé sous une tension d'accélération de travail comprise entre 1 et 6 kV, dans des conditions qui permettent d'atteindre des grossissements de 200000 pour des images réalisées en électrons secondaires.

## II.7 Références bibliographiques

- [1] **P. Agren, J.B. Rosenholm**, "Phase behavior and structural changes in tetraethylorthosilicate-derived gels in the presence of polyethylene glycol, studied by rheological techniques and visual observations". *J. Colloid and Interface Sci.*, 1998, vol. 204, N° 1, p. 45-52.
- [2] **R.K. Iler**, "The Chemistry of Silica". John Wiley and Sons, New York, 1979.
- [3] **F. Gaboriaud**, "Etude du rôle de l'ion alcalin au cours de la gélification des solutions silico-alcalines déstabilisées par addition d'ions calcium". Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 1999.
- [4] **A. Guinier**, "La diffusion des rayons X sous les très faibles angles appliquée à l'étude de fines particules et de suspensions colloïdales". *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, 1938, vol. 206, p. 1374-1376.
- [5] **A. Darger, A. Lecomte, H. Vesteghem, R. Guinebrière, D. Fargeot**, "Small-angle X-ray scattering study of cordierite sol-gel synthesis". *J. Appl. Cryst.*, 1991, vol. 24, p. 765-770.
- [6] **O. Glatter, O. Kratky**, "Small angle X-ray scattering". Academic Press Inc., New York, 1982.
- [7] **J. G. Vail**, "Soluble silicates: Their properties and uses". Reinhold, New York, 1952.
- [8] **G. Lagerström**, "Equilibrium studies of polyanions. III. Silicate ions in NaClO<sub>4</sub> medium". *Acta Chem. Scand.*, 1959, vol. 13, p. 722-736.
- [9] **R.K. Harris, B.E. Mann**, "Introduction in NMR and the periodic table". Editions Academic Press of London, New York, San Francisco, 1978.
- [10] **H. Pollmann, J. Goske, G. Pankau**, "Application of cryo-transfert scanning electron microscopy for investigation of cement hydration and cementitious systems". *Proceedings of the Int. Conf. on cement microscopy*, 2000, vol. 22, p. 310-331.

**CHAPITRE III :**

**TRANSFORMATION DES SOLUTIONS**

**DE SILICATE DE SODIUM EN MILIEU**

**BASIQUE : RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX**

<b>III TRANSFORMATION DES SOLUTIONS DE SILICATE DE SODIUM EN MILIEU BASIQUE : RESULTATS EXPERIMENTAUX.....</b>	<b>50</b>
<b>III.1 Description qualitative des phénomènes observés.....</b>	<b>50</b>
<b>III.2 Influence des différents paramètres sur le temps de gélification.....</b>	<b>52</b>
III.2.1 Influence du pH sur le temps de gélification (tg).....	52
III.2.1.1 Résultats généraux.....	52
III.2.1.2 Cas où la concentration en silicium est constante.....	52
III.2.2 Influence de la concentration en silicium sur le temps de gélification (tg).....	53
III.2.2.1 Résultats généraux.....	53
III.2.2.2 Cas où le pH est maintenu constant.....	54
III.2.3 Effet des ions Cl <sup>-</sup> sur le temps de gélification.....	55
III.2.3.1 Introduction.....	55
III.2.3.2 Influence de la concentration en Cl <sup>-</sup> sur le temps de gélification.....	56
III.2.3.3 Influence de la charge moyenne par silicium sur le temps de gélification.....	57
III.2.4 Conclusion sur le temps de gélification.....	58
<b>III.3 Evolution des gels pendant le mûrissement.....</b>	<b>59</b>
III.3.1 Gels transparents réversibles (type B).....	59
III.3.2 Gels blancs réversibles (type C).....	60
III.3.2.1 Caractéristique générale de l'évolution observée.....	60
III.3.2.2 Variation du volume apparent du solide en fonction du temps.....	60
III.3.2.3 Evolution de la microstructure pendant le mûrissement.....	63
III.3.2.4 Evolution de la composition chimique du surnageant pendant le mûrissement.....	64
III.3.2.5 Estimation de la composition du solide formé pendant le mûrissement.....	67
III.3.2.5.1 Méthodologie.....	67
III.3.2.5.2 Composition du squelette solide formé.....	70
III.3.2.6 Discussion : chronologie des phénomènes.....	73
III.3.3 Gels "irréversibles" (type D).....	75
III.3.3.1 Description générale du comportement des gels "irréversibles".....	75
III.3.3.2 Variation du volume apparent du solide en fonction du temps.....	76
III.3.3.3 Evolution de la composition chimique du surnageant pendant le mûrissement des gels de type D.....	79



III.3.3.4 Estimation de la quantité et de la composition du solide formé pendant le mûrissement des gels de type D .....	83
III.3.3.5 Evolution de la microstructure des gels de type D.....	84
III.3.3.6 Caractéristiques du solide obtenu en fin de synérèse.....	85
III.3.3.6.1 Comportement au lavage.....	85
III.3.3.6.2 Nature et composition du solide après lavage.....	86
III.3.4 Conclusion.....	90
<b>III.4 Références bibliographiques.....</b>	<b>92</b>

## III Transformation des solutions de silicate de sodium en milieu basique : résultats expérimentaux

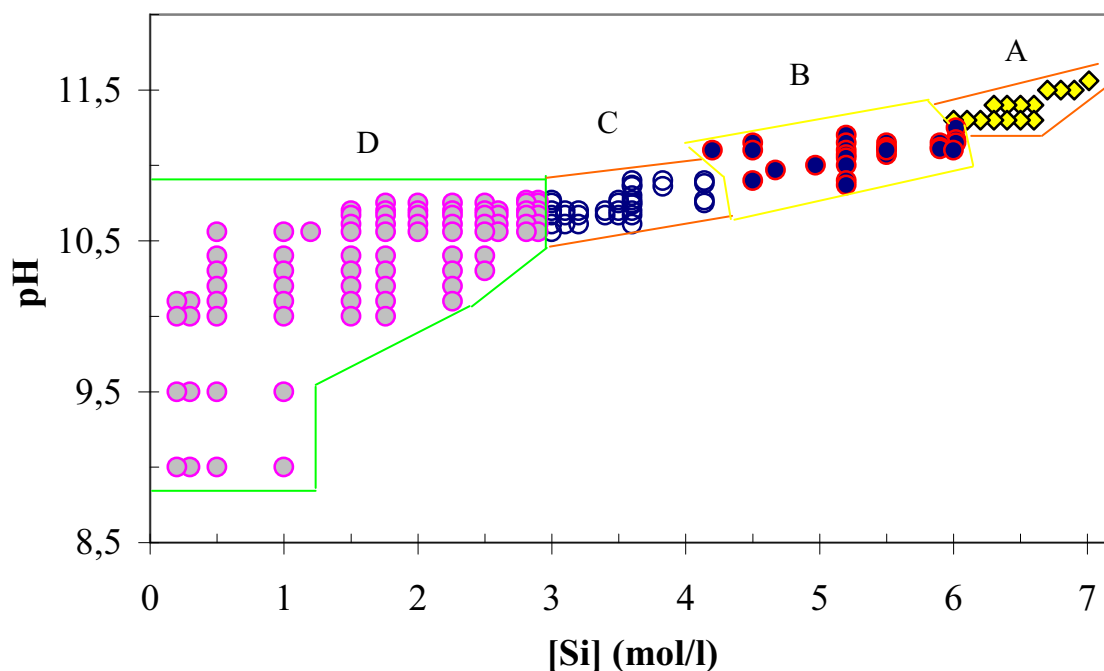
Ce chapitre présente les conditions d'obtention des différents produits et la description qualitative des phénomènes observés. Il décrit l'influence de paramètres tels que la température, le pH, la concentration en silicium et la charge moyenne par espèces silicatées sur la formation des différents produits, sur leur évolution dans le temps ainsi que sur leurs transformations physico-chimiques.

### III.1 Description qualitative des phénomènes observés

Afin d'étudier le comportement des solutions de silicate de sodium en milieu basique, une solution commerciale de silicate de sodium de  $\text{pH} = 11,56$ , de concentration en silicium  $[\text{Si}] = 7 \text{ mol/l}$  et de concentration en sodium  $[\text{Na}] = 4,1 \text{ mol/l}$  a été utilisée. L'étude consiste en une lente diminution du pH de la solution initiale par ajout progressif, sous forte agitation, d'une solution diluée d'acide chlorhydrique (2, 1 ou 0,5 mol/l). Les différentes expériences réalisées permettent de définir un domaine pH-concentration en silicium où chacune des quatre situations A, B, C et D définies ci-dessous est observée (**Figure III-1**).

- i) Dans le domaine A (forte concentration en silicium et forte valeur de pH), les solutions restent limpides et n'évoluent pas au cours du temps.
- ii) Dans le domaine B ( $4,14 < [\text{Si}] \leq 6 \text{ mol/l}$  et  $10,90 \leq \text{pH} \leq 11,25$ ), une gélification est observée. Le gel est transparent et stable dans le temps au repos. En revanche, il est détruit par chauffage, par agitation mécanique et par dilution dans l'eau. Ces gels transparents réversibles seront désignés gels de type B.
- iii) Dans le domaine C ( $2,9 < [\text{Si}] \leq 4,14 \text{ mol/l}$  et  $10,56 \leq \text{pH} \leq 10,90$ ), un gel de couleur blanche est d'abord obtenu. Il peut être détruit par chauffage et par dilution dans l'eau mais pas par agitation mécanique. Au cours de son mûrissement, ce gel se transforme en un produit qui décante lentement pour former un ensemble solide constitué de grains blancs faiblement liés. Ces gels blancs réversibles qui évoluent vers la formation d'un solide seront désignés gels de type C.

- iv) Dans le domaine D ( $0,2 \leq [\text{Si}] \leq 2,9$  mol/l et  $9 \leq \text{pH} \leq 10,75$ ), un gel est également obtenu. Il présente une synérèse qui conduit à un solide consolidé. Ces produits ne sont pas affectés par une dilution dans l'eau, par une agitation mécanique ou par une élévation de la température. Ces gels "irréversibles" seront désignés gels de type D.



**Figure III-1** : Domaine pH-[Si] où chacune des situations A, B, C ou D a été observée à température ambiante.

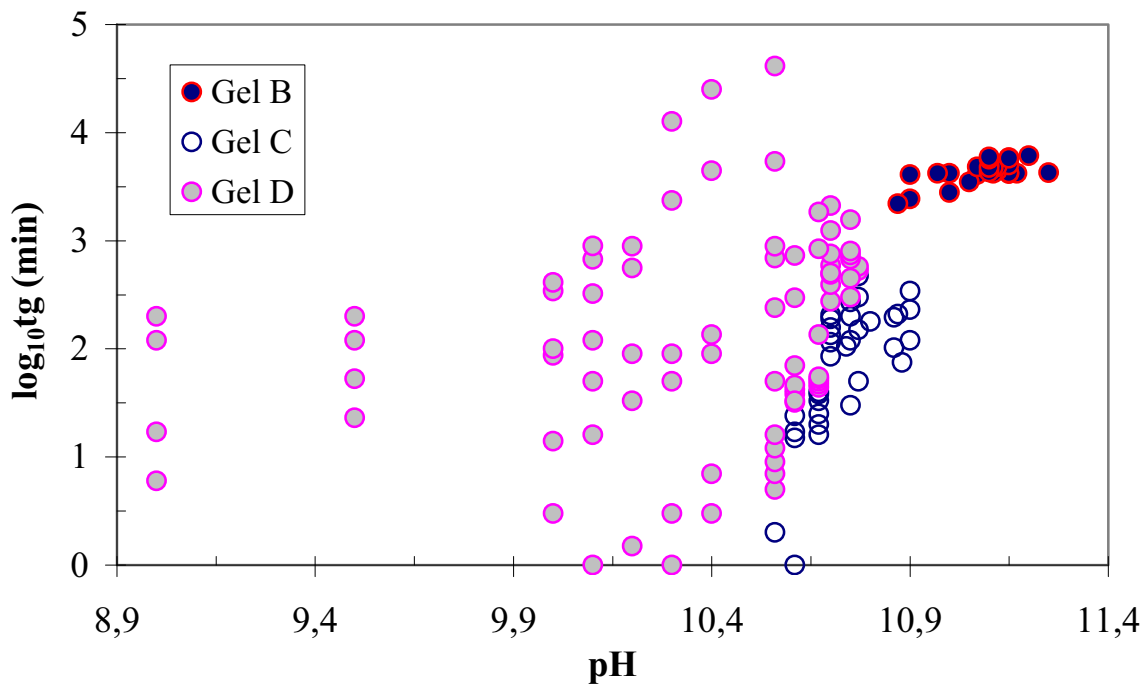
*La diminution du pH d'une solution de silicate de sodium de concentration initiale en silicium égale à 7 mol/l et de pH 11,56, par ajout progressif d'acide chlorhydrique, conduit à quatre situations a priori distinctes : une solution limpide, un gel transparent réversible (type B), un gel blanc réversible (type C) et un gel "irréversible" (type D). A chacune d'entre elles peut être associé un domaine pH-concentration en silicium. Trois d'entre elles se caractérisent par l'intervention d'une étape de gélification.*

## III.2 Influence des différents paramètres sur le temps de gélification

### III.2.1 Influence du pH sur le temps de gélification (tg)

#### III.2.1.1 Résultats généraux

La **Figure III-2** montre l'influence du pH sur le temps de gélification (tg) des différents produits étudiés. Ces résultats montrent qu'aucune corrélation ne peut être établie entre le pH seul et le temps de gélification. Il apparaît aussi que les gels de type B se distinguent des produits C et D par un temps de gélification long et relativement indépendant des conditions de pH. En revanche, rien ne permet de distinguer les gels de type D observés aux pH les plus faibles des gels de type C qui se forment dans la gamme de pH intermédiaires.



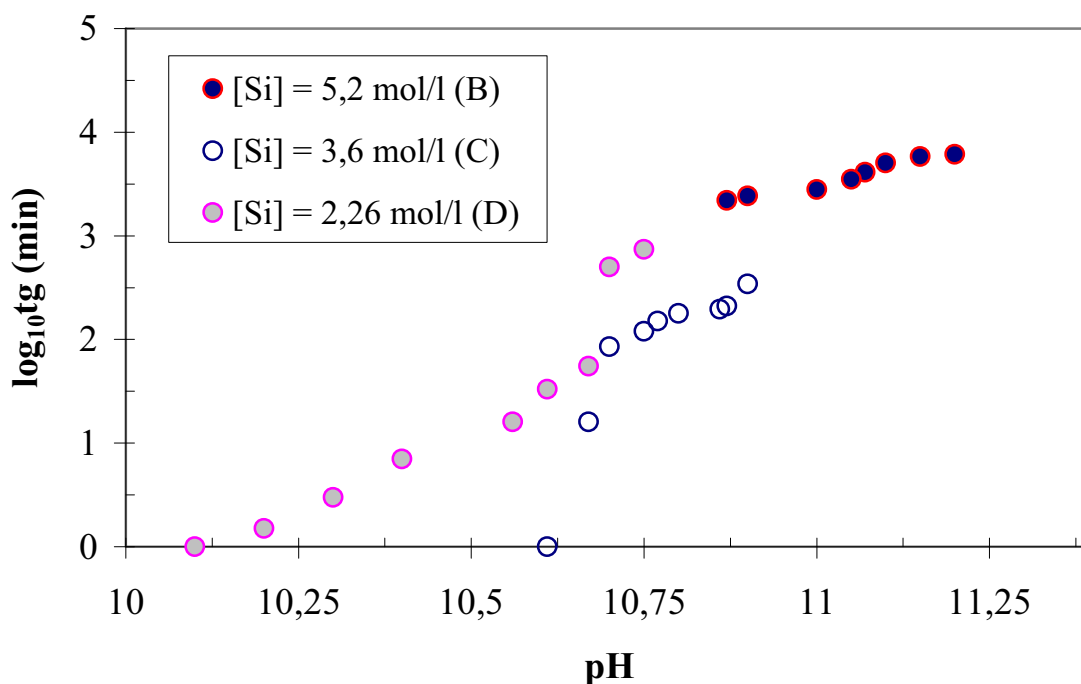
**Figure III-2** : Temps de gélification en fonction du pH des différents produits étudiés.

#### III.2.1.2 Cas où la concentration en silicium est constante

Afin de déconnecter l'effet du pH de celui de la concentration en silicium, les temps de gélification mesurés pour des concentrations en silicium de 2,26, 3,6 ou 5,2 mol/l ont été reportés sur la **Figure III-3**. Chacune de ces concentrations permet d'observer l'influence du pH sur un type de gel particulier : gel transparent réversible (B) pour  $[\text{Si}] = 5,2$  mol/l, gel

blanc réversible (C) pour  $[\text{Si}] = 3,6 \text{ mol/l}$  et gel "irréversible" pour  $[\text{Si}] = 2,26 \text{ mol/l}$ . Dans chacun des trois cas, le temps de gélification augmente avec le pH.

Il est remarquable de constater que le pH de 10,70 semble correspondre à un changement dans l'évolution du temps de gélification en fonction du pH aussi bien pour le gel de type C que pour celui de type D.



**Figure III-3** : Influence du pH sur le temps de gélification pour trois différentes concentrations en silicium.

### III.2.2 Influence de la concentration en silicium sur le temps de gélification (tg)

#### III.2.2.1 Résultats généraux

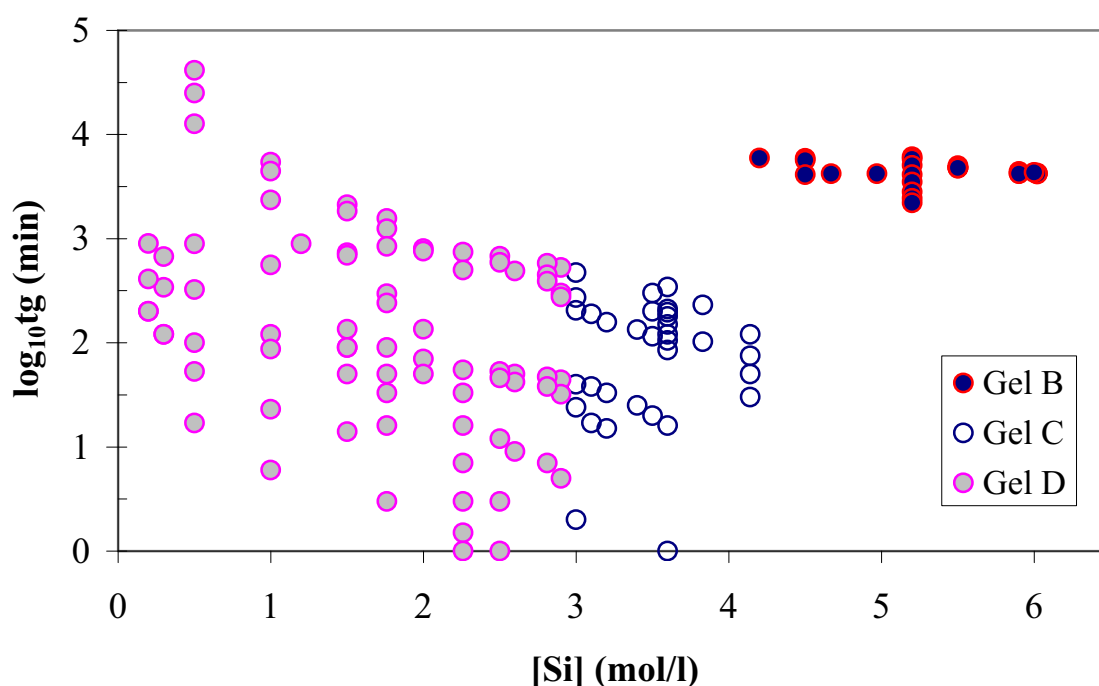
Les temps de gélification de chacune des compositions étudiées sont reportés sur la **Figure III-4** en fonction de la concentration en silicium dans la solution avant gélification. Il apparaît que chaque type de gel correspond à un domaine de concentration en silicium bien définie dans nos conditions expérimentales :

- a) gels de type B (gels transparents) pour  $4,2 \leq [\text{Si}] \leq 6 \text{ mol/l}$
- b) gels de type C (gels blancs) pour  $3 \leq [\text{Si}] \leq 4,14 \text{ mol/l}$

c) gels de types D (gels "irréversibles") pour  $0,2 \leq [\text{Si}] \leq 2,9 \text{ mol/l}$ .

La nature du gel serait donc plus dépendante de la concentration en silicium que du pH. En revanche, la dispersion des points observée pour un type de gel donné ne permet pas d'établir une corrélation simple entre tg et [Si].

Le temps de gélification des gels de type B est peu dépendant de la concentration en silicium et toujours long, c'est-à-dire supérieur à 100 h (4 j). Les temps de gélification très voisins observés pour les gels C et D correspondant à des concentrations en silicium situées de part et d'autre de la frontière de prédominance de chaque type ( $2,9 < [\text{Si}] < 3 \text{ mol/l}$ ), suggèrent une origine commune du mécanisme de gélification pour ces deux types de gels.



**Figure III-4 :** Temps de gélification en fonction de la concentration en silicium des différents produits étudiés.

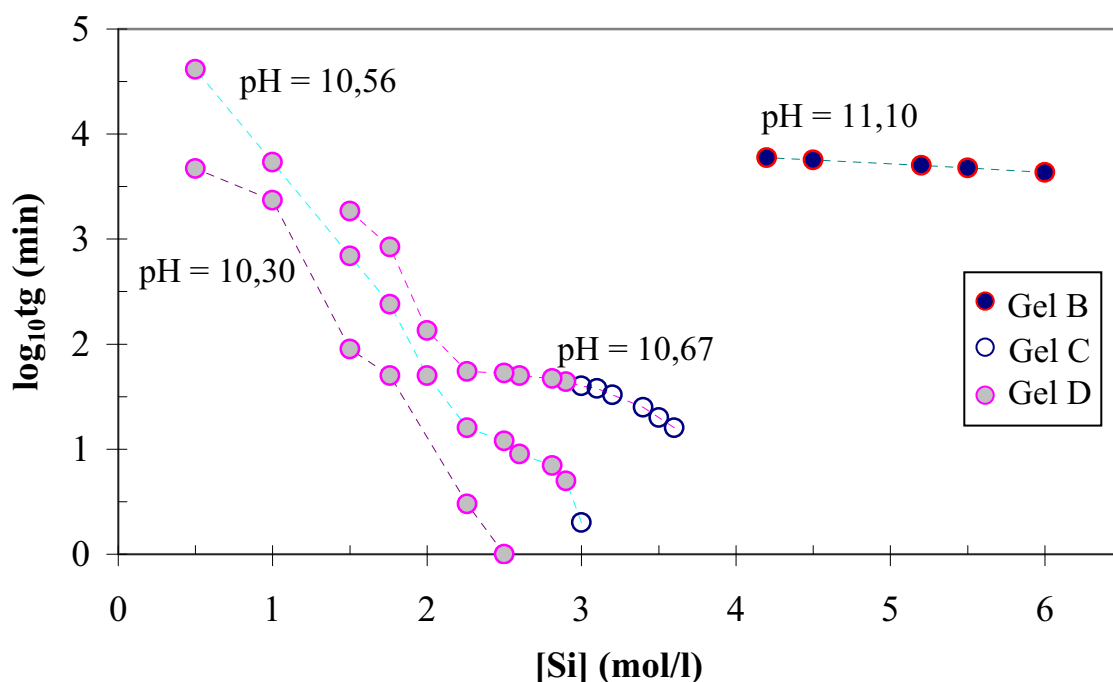
### III.2.2.2 Cas où le pH est maintenu constant

L'influence de la concentration en silicium sur le temps de gélification, observé à pH constant, est reportée sur la **Figure III-5**, pour les pH = 11,10 (gel B), pH = 10,67 (gel C et D), pH = 10,56 (gel C et D) et pH = 10,30 (gel D).

La faible influence de la concentration en silicium sur le temps de gélification observée lorsque le pH est maintenu à 11,10, confirme le comportement singulier des gels de

type B. Pour les trois courbes où les gels qui se forment sont de types C et D, le temps de gélification diminue lorsque la concentration en silicium augmente. La transition entre gels C et D observée à pH 10,67, suite à la dilution de la solution (de  $[Si] = 3 \text{ mol/l}$  à  $[Si] = 2,9 \text{ mol/l}$ ) n'est pas associée à une évolution brutale de tg. Ce résultat est en accord avec l'hypothèse selon laquelle l'origine de ces deux gels serait la même.

Dans le domaine où les gels sont de type D, un accident dans l'évolution de tg en fonction de  $[Si]$  est observé au voisinage de  $[Si] = 2,26 \text{ mol/l}$  pour les valeurs les plus élevées de pH.



**Figure III-5** : Influence de  $[Si]$  sur le temps de gélification pour quatre différentes valeurs de pH.

### III.2.3 Effet des ions $Cl^-$ sur le temps de gélification

#### III.2.3.1 Introduction

La procédure utilisée lors de la synthèse des gels, consiste à ajouter une solution d'acide chlorhydrique, plus ou moins diluée, à la solution mère de silicate de sodium. L'enrichissement de la solution en atomes de chlore peut agir directement, en tant qu'ions  $Cl^-$ , sur le processus physico-chimique impliqué dans la gélification, ou indirectement, en

modifiant la charge moyenne portée par les espèces silicatées. En effet, dans le système étudié, l'électroneutralité de la solution conduit à la relation **(III-1)** :

$$n[\text{Si}^{n-}] + [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] = [\text{Na}^+] + [\text{H}^+] \quad \text{(III-1)}$$

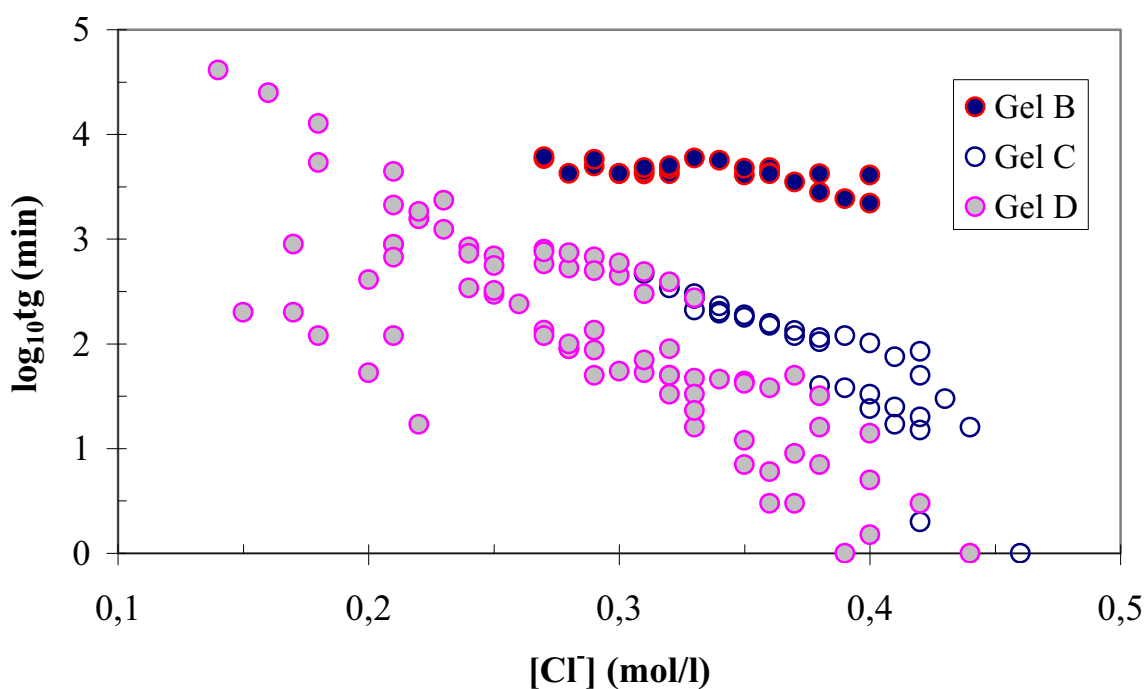
où  $n^-$  est la charge hypothétique qui serait associée à chaque groupement silicaté si tous ces groupements étaient identiques et ne contenaient qu'un silicium (charge négative moyenne par atome de silicium).

Dans nos systèmes concentrés, les concentrations en  $\text{OH}^-$  ( $< 10^{-2}$  mol/l) et en  $\text{H}^+$  ( $< 10^{-9}$  mol/l) sont négligeables devant  $[\text{Si}^{n-}]$ ,  $[\text{Na}^+]$  et  $[\text{Cl}^-]$ . Dès lors, l'électroneutralité s'écrit selon la réaction **(III-2)** :

$$n[\text{Si}^{n-}] = [\text{Na}^+] - [\text{Cl}^-] \quad \text{(III-2)}$$

### III.2.3.2 Influence de la concentration en $\text{Cl}^-$ sur le temps de gélification

Le temps de gélification observé pour chacun des systèmes étudiés est reporté sur la **Figure III-6** en fonction de la concentration en  $\text{Cl}^-$  dans la solution avant gélification. Cette figure ne permet pas d'associer un type de gel à un domaine de concentration en chlore. Pour  $0,30 \leq [\text{Cl}^-] \leq 0,40$  mol/l, les trois types de gels peuvent même être obtenus, ce qui suggère que les ions  $\text{Cl}^-$  ne participent pas directement au processus de gélification.



**Figure III-6** : Influence de  $[\text{Cl}^-]$  sur le temps de gélification des différents produits étudiés.

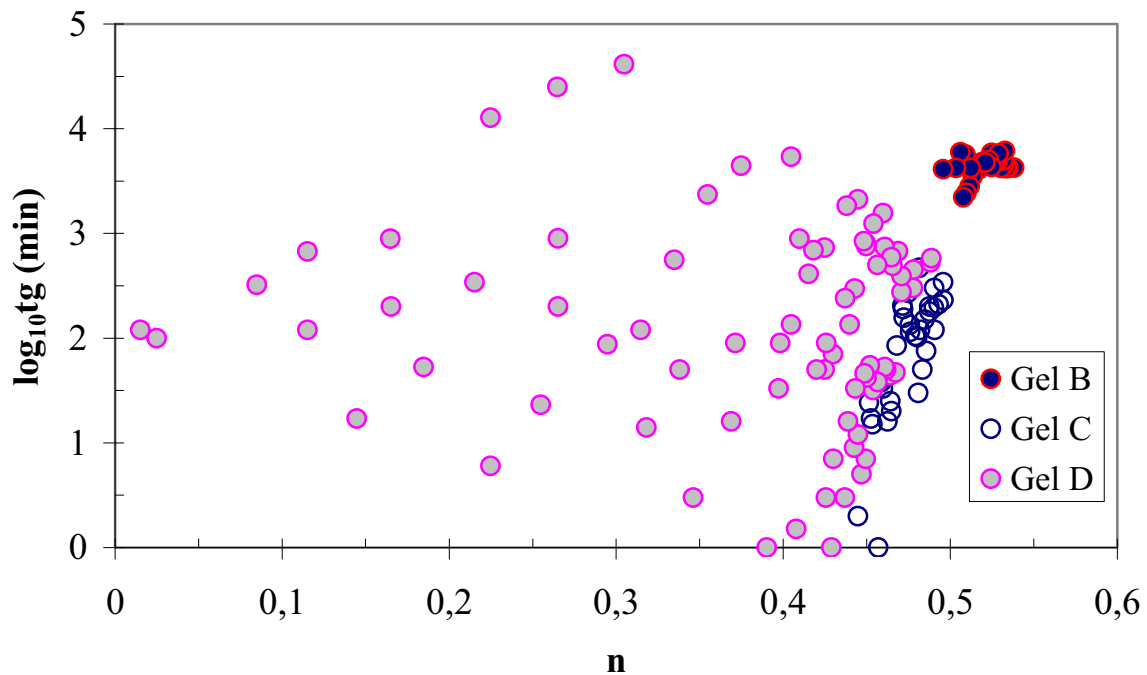


### III.2.3.3 Influence de la charge moyenne par silicium sur le temps de gélification

Toute addition d'ions  $\text{Cl}^-$  à la solution de silicate de sodium modifie le nombre moyen de charges portées par les espèces silicatées. La charge négative moyenne  $n$  portée par silicium peut être définie avant gélification par la relation (III-3) :

$$n = \frac{[\text{Na}^+] - [\text{Cl}^-]}{[\text{Si}]} \quad \text{(III-3)}$$

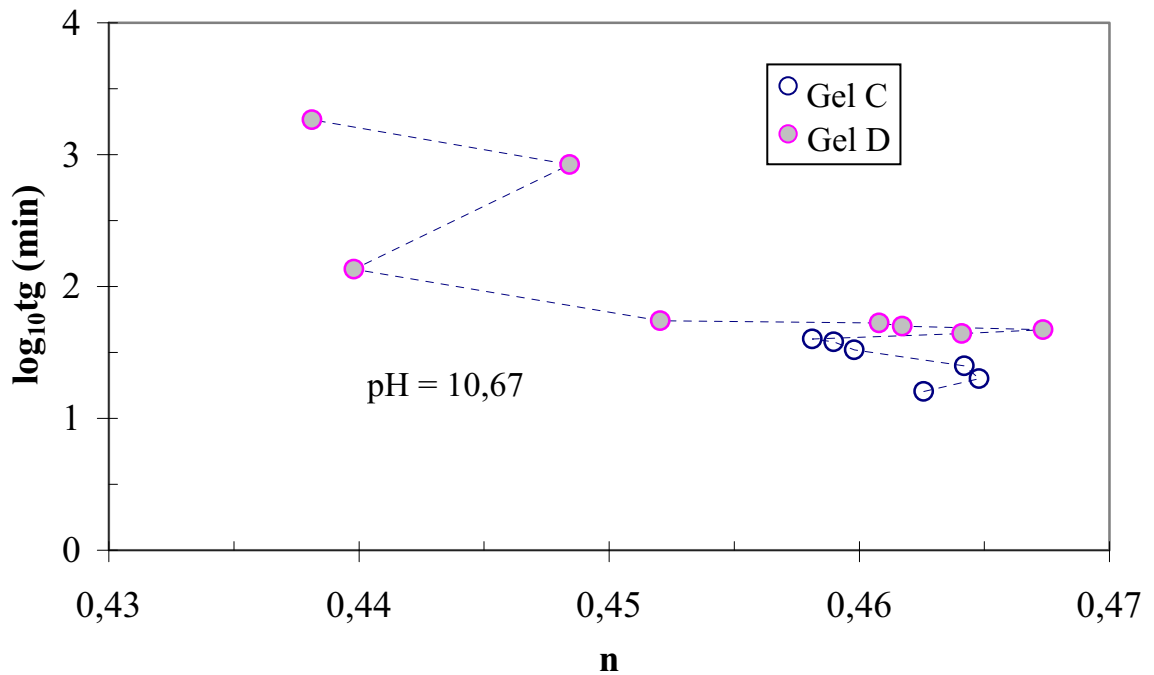
Toute évolution de la valeur de  $n$  peut affecter les nombreux équilibres intervenant entre les espèces silicatées et donc ceux impliqués dans la formation des gels. Les temps de gélification des différentes solutions étudiées sont reportés sur la **Figure III-7** en fonction de cette charge moyenne par silicium. Aucune corrélation évidente n'est observée entre  $n$  et  $t_g$ . Toutefois, il apparaît que le gel est de type B lorsque la charge négative moyenne est supérieure ou égale à 0,5, et de type D lorsqu'elle est inférieure à 0,44, entre ces deux valeurs, les gels de types C et D peuvent être observés.



**Figure III-7** : Temps de gélification des solutions étudiées en fonction de la charge moyenne par silicium dans la solution.

La **Figure III-8** présente le temps de gélification des différentes solutions de  $\text{pH} = 10,67$  en fonction de  $n$ . Pour ces valeurs de  $n$  correspondant au domaine où les gels D et

C peuvent être observés, aucune corrélation n'apparaît entre le type de gel et la charge moyenne par silicium dans la solution initiale.



**Figure III-8** : Temps de gélification des systèmes à pH constant (10,67) en fonction de la charge moyenne par silicium dans la solution initiale.

### III.2.4 Conclusion sur le temps de gélification

La nature des gels qui apparaissent après addition d'acide chlorhydrique à une solution concentrée de silicate de sodium, dépend principalement de la concentration en silicium de la solution :

- i) pour  $[\text{Si}] \geq 6,1$  mol/l, aucun gel ne se forme ;
- ii) pour  $4,2 \leq [\text{Si}] \leq 6$  mol/l, un gel transparent réversible (type B) se forme ;
- iii) pour  $3 \leq [\text{Si}] \leq 4,14$  mol/l, le gel est blanc et réversible (type C) ;
- iv) pour  $0,2 \leq [\text{Si}] \leq 2,9$  mol/l, la formation d'un gel "irréversible" est observée (type D).

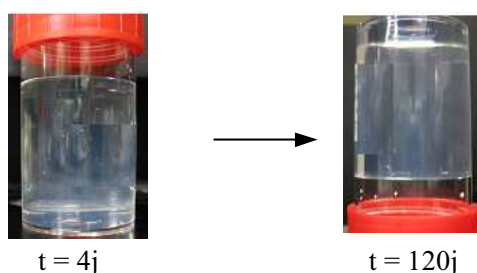
Les ions chlore ne semblent pas être directement impliqués dans la formation des gels.

L'étude des différents paramètres influençant le temps de gélification, suggère que des processus de même nature sont impliqués dans la formation des gels blancs réversibles (C) et "irréversibles" (D). La diminution du pH et l'augmentation de la concentration en silicium dans la solution sont deux paramètres qui contribuent à accélérer la formation de ces deux types de gels. En revanche, le mécanisme prépondérant responsable de la formation des gels B serait de nature différente. Ce gel B qui se forme toujours au bout d'un long temps ( $\geq 4$  j) apparaît dans des solutions où la charge négative moyenne par silicium dans la solution initiale est supérieure à 0,5.

### III.3 Evolution des gels pendant le mûrissement

#### III.3.1 Gels transparents réversibles (type B)

Les gels transparents réversibles (type B), qui apparaissent à température ambiante au bout de temps relativement long ( $\geq 4$  j), ne présentent ensuite aucune évolution détectable au cours du temps (**Figure III-9**).



**Figure III-9** : Photos d'un gel transparent réversible ( $[\text{Si}] = 5,2$  mol/l ; pH = 11,1), 4 jours et 120 jours après l'addition de la solution d'acide chlorhydrique à la solution de silicate de sodium ( $T = 25^\circ\text{C}$ ).

En revanche, ces gels sont très sensibles à la température :

- i)  $T > 25^\circ\text{C}$ , ils évoluent vers une solution limpide en environ 2 h,
- ii)  $T < 10^\circ\text{C}$ , ils évoluent vers un gel blanc stable dans le temps entre  $0$  et  $10^\circ\text{C}$  et très similaires aux gels de type C.

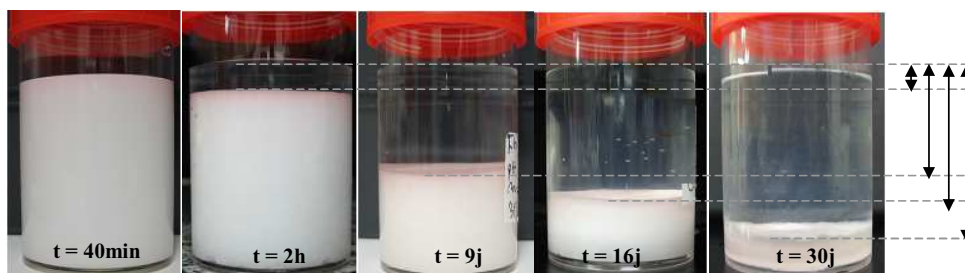
Ces gels transparents peuvent aussi être déstabilisés par agitation mécanique. Il suffit de secouer énergiquement le récipient pour détruire le gel, ce dernier retrouve son aspect de gel transparent après environ 30 min au repos. Cette caractéristique suggère qu'il peut s'agir

de gels physiques, dont les entités mères constitutives seraient liées entre elles par des liaisons de nature physique (Van der Waals, hydrogène, coulombienne ...).

### III.3.2 Gels blancs réversibles (type C)

#### III.3.2.1 Caractéristique générale de l'évolution observée

Le mûrissement des gels blancs réversibles conduit à la lente formation d'un produit blanc solide qui tend à décanter progressivement au cours du temps. Un surnageant transparent non gélifié est déjà détectable 30 min après la gélification. La **Figure III-10** présente l'évolution observée pendant le mûrissement d'un gel de type C obtenu à partir d'une solution de concentration en silicium égale à 3 mol/l et de pH 10,67. Cette évolution est tout à fait représentative de celle observée pour l'ensemble des solutions où un gel blanc réversible de type C apparaît. Le produit décanté récupéré après séparation du surnageant se présente sous la forme d'un solide blanc peu consolidé constitué de grains faiblement liés.

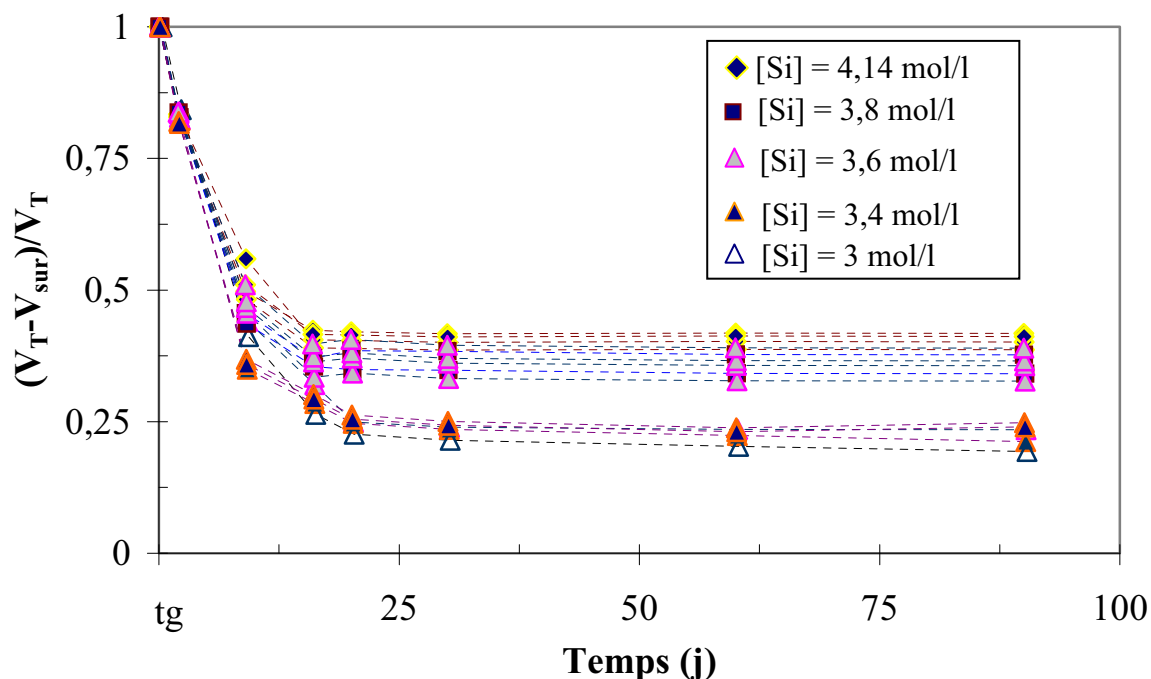


**Figure III-10** : Evolution pendant le mûrissement de l'aspect d'un système caractérisé par la formation d'un gel blanc réversible ( $[\text{Si}] = 3 \text{ mol/l}$  ;  $\text{pH} = 10,67$  ;  $t_g = 40 \text{ min}$ ). Le surnageant limpide n'est pas gélifié. Le produit blanc obtenu après 30 jours a l'aspect d'un solide peu consolidé.

#### III.3.2.2 Variation du volume apparent du solide en fonction du temps

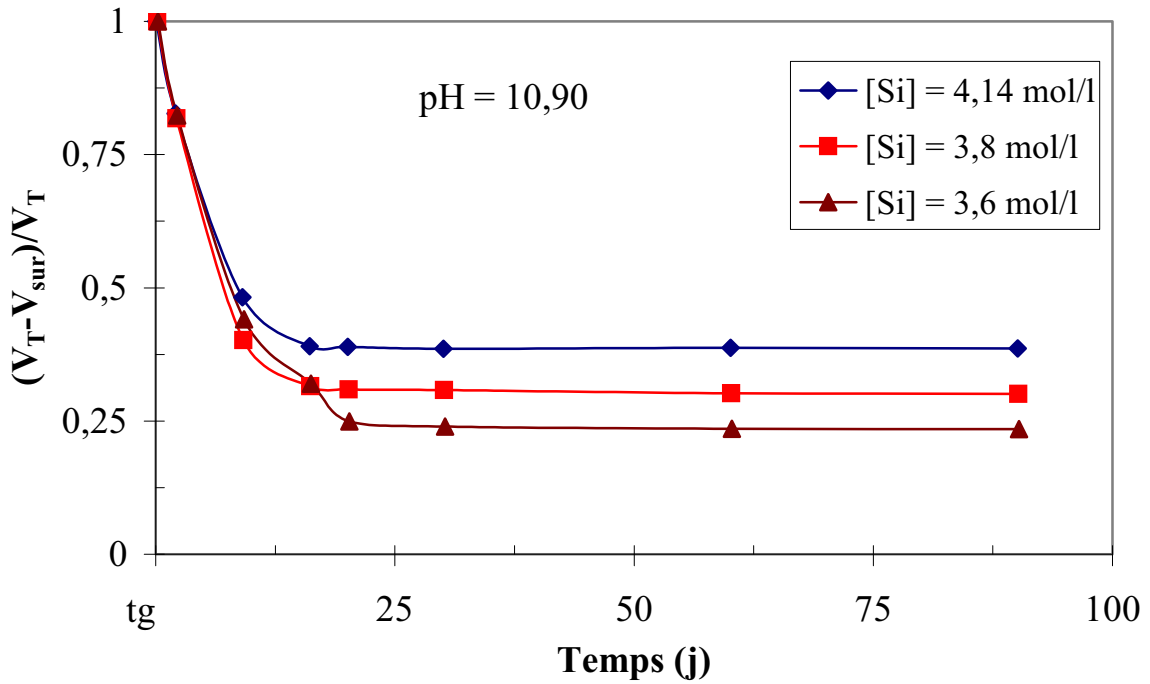
La séparation nette existant entre la phase solide et le surnageant permet de récupérer et de mesurer le volume apparent du solide à chaque instant du processus de mûrissement (**Figure III-11**). La séparation du liquide de la phase solide se fait selon le protocole décrit au paragraphe II.4.1 du chapitre II. Le volume du liquide surnageant ( $V_{\text{sur}}$ ) récupéré est par la suite mesuré à l'aide d'une éprouvette. Le volume apparent du solide constitué du squelette solide et du liquide interstitiel ( $V_T - V_{\text{sur}}$ ), est calculé en faisant la différence entre le volume totale ( $V_T$ ) et le volume du liquide surnageant ( $V_{\text{sur}}$ ). Les évolutions observées ont toutes la même allure. Elles se caractérisent par (i) une contraction rapide dans les 9 premiers jours et

par (ii) une valeur asymptotique atteinte au bout d'un temps d'autant plus court que la fraction volumique occupée en fin de processus par le solide est grande.



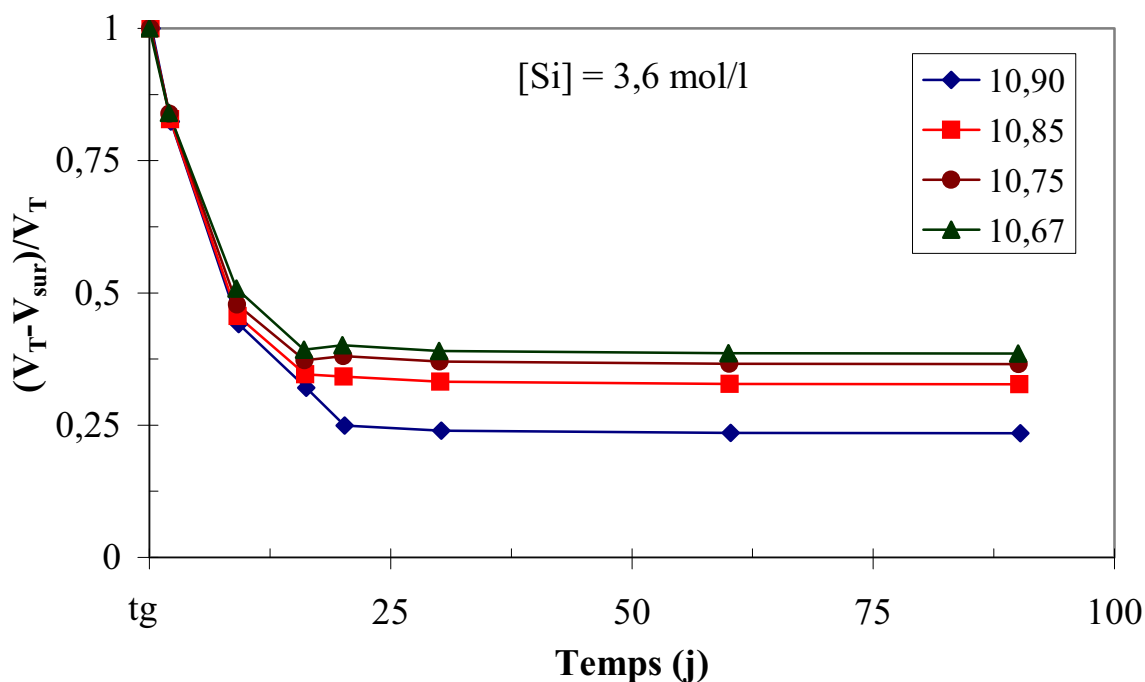
**Figure III-11** : Evolution de la fraction volumique  $((V_T - V_{sur})/V_T)$  occupée par le produit blanc pendant le mûrissement de différents gels de type C.

Afin de séparer l'influence du pH de celle de la concentration en silicium sur le mûrissement des gels de type C, l'évolution de la fraction volumique  $(V_T - V_{sur})/V_T$  en fonction du temps observée pour des gels de type C obtenus à partir de solutions de différentes concentrations en silicium et de même pH (10,90) est reportée sur la **Figure III-12**. La corrélation entre la fraction volumique en fin de processus et la quantité de silicium contenue dans la solution avant gélification est évidente. Plus la quantité de silicium disponible dans le système avant gélification est importante, plus  $(V_T - V_{sur})/V_T$  est élevée. Les valeurs finales observées, 23% pour  $[Si] = 3,6 \text{ mol/l}$  et 39% pour  $[Si] = 4,14 \text{ mol/l}$ , sont suffisamment importantes pour supposer qu'elles sont caractéristiques d'un volume relatif de solide formé, qui augmente avec la concentration en silicium dans le système avant gélification.



**Figure III-12** : Influence de la concentration en Si dans la solution initiale sur l'évolution de la fraction volumique  $((V_T - V_{sur})/V_T)$  occupée par le produit blanc pendant le mûrissement à pH constant (10,90).

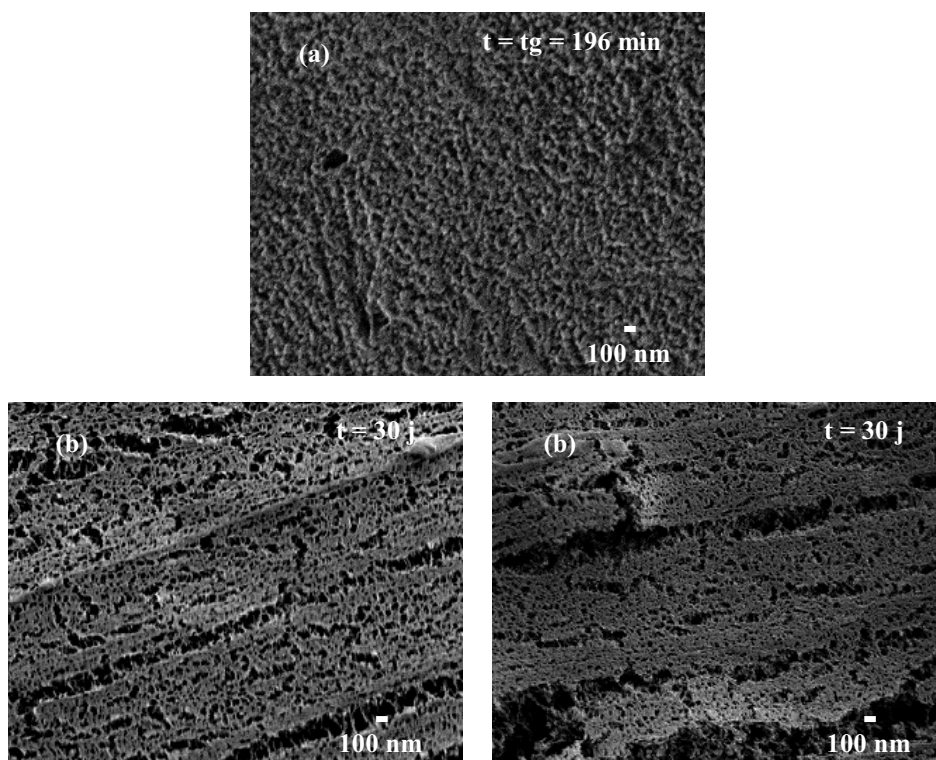
L'évolution en fonction du temps de mûrissement de la fraction volumique du solide obtenu à partir de solutions de concentration en silicium égale à 3,6 mol/l et de différents pH est reportée sur la **Figure III-13**. Plus le pH est faible, plus la fraction volumique occupée par le solide en fin de processus est grande.



**Figure III-13** : Influence du pH de la solution initiale sur l'évolution de la fraction volumique de suspension occupée par le produit blanc pendant le mûrissement de système de concentration en silicium initiale constante ( $[Si] = 3,6 \text{ mol/l}$ ).

### III.3.2.3 Evolution de la microstructure pendant le mûrissement

L'observation de l'évolution pendant le mûrissement de la microstructure des gels a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage muni d'une platine cryogénique. Les échantillons avaient été préalablement congelés dans les conditions décrites au paragraphe II.6.4 du chapitre II et les observations ont été réalisées après fracture de l'échantillon et sublimation de la glace vitreuse présente sur la surface observée. Des images en électrons secondaires représentatives des situations observées juste après la gélification et après la contraction de l'échantillon sont présentées sur la **Figure III-14**.



**Figure III-14** : Image en électrons secondaires de la surface fracturée des solides formés à partir d'une solution de concentration en silicium égale à 4,14 mol/l et de pH = 10,85. (a) : juste après formation du gel, (b) : 30 jours après gélification (tension d'accélération 3 kV, platine cryogénique).

L'image observée juste après gélification montre que le gel est constitué de particules homogènes. L'image obtenue après 30 jours de mûrissement montre que celui-ci conduit non seulement à une contraction de l'échantillon mais aussi au développement de macroporosités réparties de façon très anisotrope. En général, des lignes de macroporosités tendent à se développer dans le matériau pendant le mûrissement suggérant une perte de cohésion entre les zones ainsi isolées.

#### III.3.2.4 Evolution de la composition chimique du surnageant pendant le mûrissement

Cette étude a été réalisée en laissant mûrir les gels et/ou les solides blancs pendant des temps variables et en prélevant à chaque fois l'intégralité du surnageant formé pendant le mûrissement. L'analyse quantitative des éléments atomiques présents dans ce surnageant est ensuite réalisée par spectroscopie ICP-AES selon le protocole décrit au paragraphe II.4.2 du chapitre II. Le dosage des surnageants a été fait au moins quatre fois pour chaque solution. Ce



sont les moyennes des quatre valeurs qui sont prises en compte pour les calculs. Quelques uns de ces résultats sont reportés dans les **Tableaux III-1 et 1 (annexe 2)**.

L'examen de ces résultats montre que les concentrations en silicium et en sodium détectées dans le surnageant après deux jours de mûrissement sont très inférieures à celles présentes dans la solution avant gélification. Le produit blanc présent sous le surnageant contient donc à la fois du silicium et du sodium. Une augmentation significative des concentrations en silicium et en sodium dans le surnageant intervient entre le 2<sup>ième</sup> et le 9<sup>ième</sup> jour de mûrissement, période caractérisée par une très forte contraction du solide. Ce dernier phénomène serait associé à une redissolution d'espèces. La forte augmentation des concentrations en silicium et sodium dans le surnageant qu'elle entraîne ne modifie jamais le rapport atomique Si/Na dans le liquide : cette dissolution serait donc congruente. Au-delà de 9 jours de mûrissement, les concentrations en silicium et en sodium dans le surnageant se stabilisent. La contraction observée pour des temps supérieurs à 9 jours ne modifierait donc pas les équilibres chimiques impliquant les éléments Si, Na et H<sup>+</sup>. Par ailleurs, les concentrations finales en silicium et en sodium dans le surnageant sont d'autant plus élevées que le pH augmente. Ce résultat est en accord avec la diminution du volume du solide observé (**Figure III-13**) avec l'augmentation du pH.

**Tableau III-1** : Evolution au cours du mûrissement de la concentration en Si, Na et Cl dans le surnageant pour des systèmes de concentrations initiales en silicium et en sodium égales respectivement à 3,6 et 2,11 mol/l maintenus à différents pH.

		Temps de mûrissement (j)	0	2	9	16	20	30	60	90
<b>pH = 10,90</b> <b>tg = 342 min</b>	[Si] <sub>sur</sub> (mol/l)			2,15	2,48	2,48	2,46	2,47	2,48	2,49
	[Na] <sub>sur</sub> (mol/l)			1,31	1,51	1,51	1,50	1,50	1,51	1,52
	(Si/Na) <sub>sur</sub>			1,64	1,64	1,64	1,64	1,65	1,65	1,63
	[Cl] <sub>sur</sub> (mol/l)	0,31		0,32	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32
<b>pH = 10,85</b> <b>tg = 210 min</b>	[Si] <sub>sur</sub> (mol/l)			2,11	2,43	2,44	2,44	2,45	2,43	2,45
	[Na] <sub>sur</sub> (mol/l)			1,29	1,49	1,49	1,50	1,50	1,48	1,50
	(Si/Na) <sub>sur</sub>			1,63	1,63	1,64	1,63	1,63	1,64	1,63
	[Cl] <sub>sur</sub> (mol/l)	0,32		0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33
<b>pH = 10,77</b> <b>tg = 150 min</b>	[Si] <sub>sur</sub> (mol/l)			1,75	2,37	2,36	2,37	2,38	2,38	2,37
	[Na] <sub>sur</sub> (mol/l)			1,08	1,46	1,45	1,46	1,47	1,48	1,46
	(Si/Na) <sub>sur</sub>			1,62	1,62	1,63	1,62	1,62	1,61	1,62
	[Cl] <sub>sur</sub> (mol/l)	0,33		0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34
<b>pH = 10,75</b> <b>tg = 120 min</b>	[Si] <sub>sur</sub> (mol/l)			1,67	2,30	2,32	2,33	2,31	2,31	2,31
	[Na] <sub>sur</sub> (mol/l)			1,04	1,43	1,44	1,45	1,43	1,43	1,43
	(Si/Na) <sub>sur</sub>			1,61	1,61	1,61	1,61	1,62	1,62	1,62
	[Cl] <sub>sur</sub> (mol/l)	0,34		0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
<b>pH = 10,67</b> <b>tg = 16 min</b>	[Si] <sub>sur</sub> (mol/l)			1,47	2,10	2,09	2,11	2,10	2,08	2,12
	[Na] <sub>sur</sub> (mol/l)			0,93	1,33	1,32	1,33	1,34	1,33	1,35
	(Si/Na) <sub>sur</sub>			1,58	1,58	1,58	1,59	1,57	1,56	1,57
	[Cl] <sub>sur</sub> (mol/l)	0,42		0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43
<b>pH = 10,61</b> <b>tg = 1 min</b>	[Si] <sub>sur</sub> (mol/l)			1,23	1,87	1,87	1,88	1,87	1,87	1,88
	[Na] <sub>sur</sub> (mol/l)			0,79	1,21	1,20	1,21	1,19	1,2	1,21
	(Si/Na) <sub>sur</sub>			1,56	1,55	1,55	1,55	1,57	1,56	1,55
	[Cl] <sub>sur</sub> (mol/l)	0,43		0,44	0,44	0,44	0,44	0,44	0,44	0,44

NB : Les concentrations en chlore reportées dans les tableaux ont été mesurées par potentiométrie. Elles sont identiques à celles introduites dans la solution initiale à 1% près. Ce

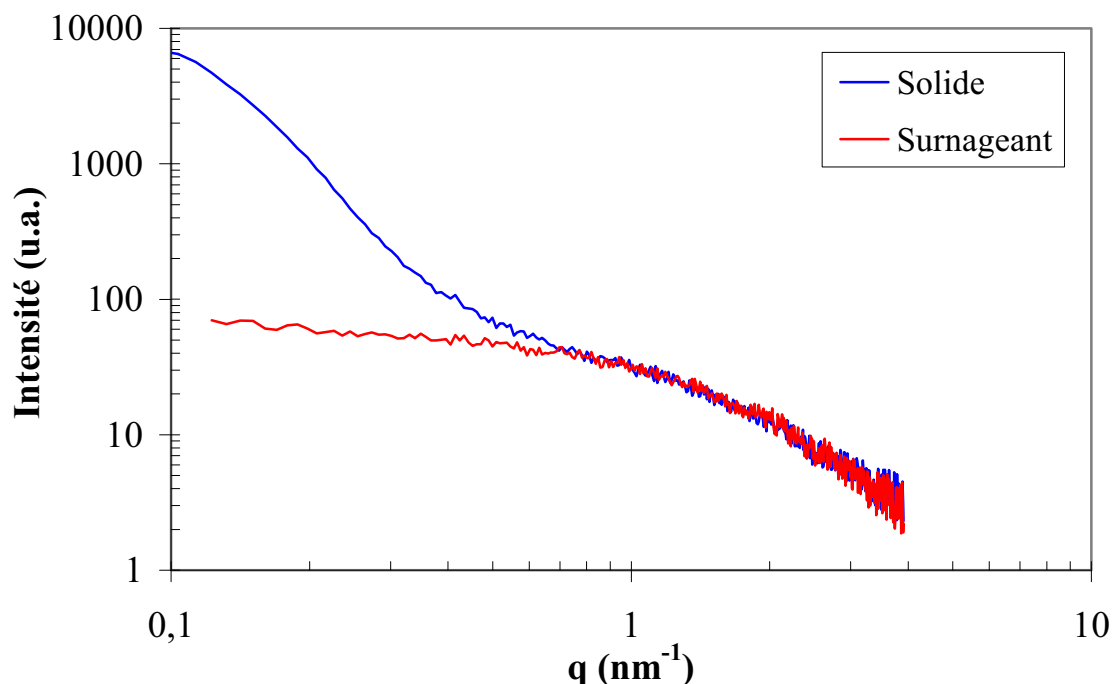
résultat confirme l'hypothèse selon laquelle le chlore ne serait pas directement impliqué dans le processus de gélification.

### **III.3.2.5 Estimation de la composition du solide formé pendant le mûrissement**

#### **III.3.2.5.1 Méthodologie**

Le solide blanc formé pendant le mûrissement des gels de type C étant soluble dans l'eau, il n'a pas été possible d'extraire le squelette solide de la suspension sans en affecter la composition et/ou la quantité. Une estimation de la quantité et de la composition du squelette solide formé a été réalisée à partir des résultats de l'analyse chimique du surnageant et d'un certain nombre d'hypothèses cohérentes avec les comportements observés. Ces hypothèses sont les suivantes :

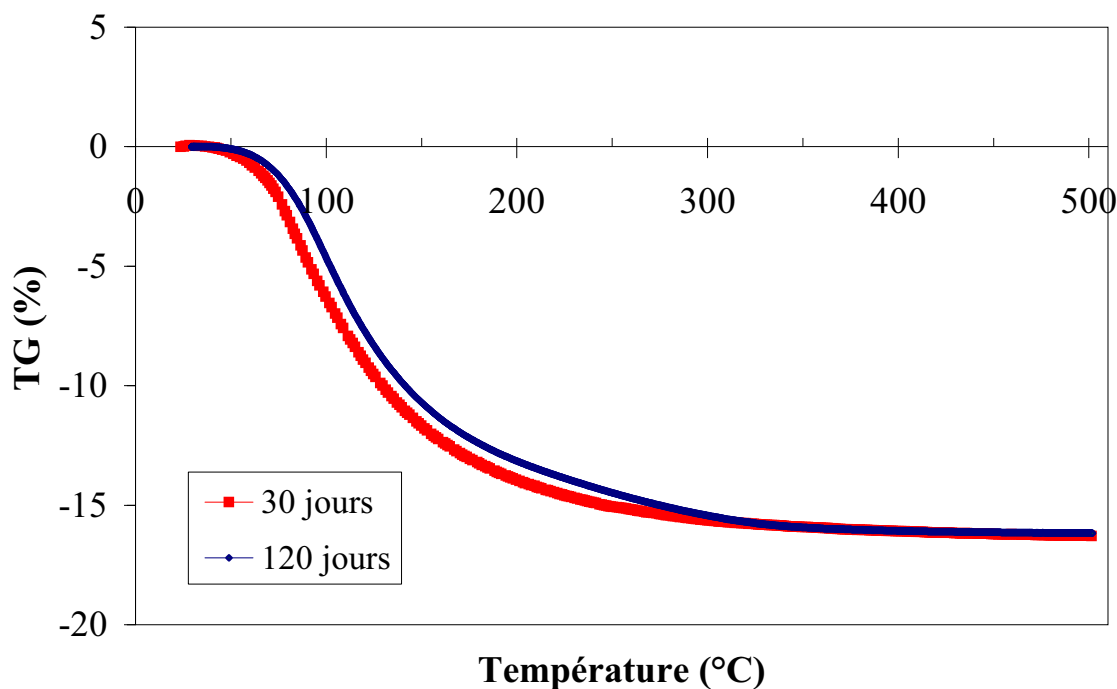
- i) le volume total des échantillons (squelette solide + liquide interstitiel + surnageant) n'évolue pas pendant la gélification et le mûrissement. Cette hypothèse se justifie par le fait qu'aucune variation notable de volume n'a été détectée au cours de l'ensemble des expériences réalisées ;
- ii) le liquide interstitiel, situé entre les particules solides, d'une part, a la même composition que le surnageant. Cette hypothèse est cohérente avec le fait que le rapport atomique Si/Na, calculé à partir des résultats d'analyse chimique du surnageant, est pour chaque système, insensible à la contraction du volume occupé par le solide. D'autre part, l'analyse par diffusion centrale des rayons X des parties squelette solide + liquide interstitiel et surnageant, après trois jours de mûrissement pour une composition initiale ( $[Si] = 1,76$  mol/l et  $pH = 10,75$ ) reportée sur la **Figure III-15** montre une parfaite superposition des deux courbes aux grands angles (cf. chapitre IV pour l'interprétation des courbes).



**Figure III-15** : Diagrammes de diffusion centrale des rayons X du surnageant et du mélange squelette solide + liquide interstitiel contenus dans un système de concentration initiale en silicium de 1,76 mol/l et de pH = 10,75 après trois jours de mûrissement.

- iii) La masse volumique du solide est égale à  $2,2 \text{ g/cm}^3$ . Les valeurs mesurées des solides séchés après extraction du surnageant sont voisines de cette valeur (comprises entre  $2,15$  et  $2,25 \text{ g/cm}^3$ ). Les solides correspondent à un mélange du squelette solide avec le verre de silicate de sodium formé après évaporation de la solution interstitielle contenue dans les pores.
- iv) Les calculs ont été effectués en supposant que la composition du squelette solide formé est du type  $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2$  ; c'est-à-dire que celui-ci ne contient ni molécule d'eau, ni chlore. Cette hypothèse est cohérente avec le fait que l'analyse thermogravimétrique effectuée sur un gel de composition initiale en silicium égale à  $2,26 \text{ mol/l}$  et de pH 10,56, après séchage à  $25^\circ\text{C}$  pendant 72 h, montre un départ d'eau non significatif au-dessus de  $100^\circ\text{C}$  (**Figure III-16**). Ce qui semble indiquer que le réseau solide, en fin de mûrissement, ne contiendrait pas d'eau. Par ailleurs, les calculs de conservation du nombre de  $\text{Cl}^-$  effectués a posteriori ont confirmé la cohérence de cette hypothèse dans la mesure où la concentration en  $\text{Cl}^-$  dans le surnageant multipliée par la différence entre le volume total ( $V_T$ ) et le volume de squelette solide ( $V_S$ )

conduit toujours à un nombre de Cl<sup>-</sup> égal à celui introduit (aux précisions des mesures de [Cl<sup>-</sup>] près comme indiqué dans le **Tableau III-2** dans le cas d'un système obtenu à partir d'une solution de silicate de sodium de concentration en silicium égale à 4,14 mol/l et de différentes valeurs de pH).



**Figure III-16** : Courbe d'analyse thermogravimétrique d'un gel de concentration initiale en silicium égale 2,26 mol/l et de pH 10,56 mûrit à 30 et 120 jours préalablement séché à 25°C pendant 72 h.

**Tableau III-2** : Nombre de Cl<sup>-</sup> mis dans la solution initiale et nombre de Cl<sup>-</sup> relargués dans le surnageant dans le cas d'un système obtenu à partir d'une solution de silicate de sodium de concentration en silicium égale à 4,14 mol/l et de pH variable, ( $V_T - V_S = V_L + V_{sur}$  = somme des volumes du liquide interstitiel ( $V_L$ ) et du surnageant ( $V_{sur}$ ) ;  $V_T = 41,65 \text{ cm}^3$ ).

		Nombre de Cl <sup>-</sup> mis dans la solution (mol)	Nombre de Cl <sup>-</sup> relargués (mol)							
			0	2	9	16	20	30	60	90
pH = 10,90	Temps de mûrissement (j)									
	[Cl <sup>-</sup> ]( $V_T - V_S$ ) (mol)	0,0158	0,0156	0,0158	0,0158	0,0158	0,0158	0,0158	0,0158	0,0158
	[Cl <sup>-</sup> ]( $V_T - V_S$ ) (mol)	0,0169	0,0166	0,0167	0,0167	0,0167	0,0167	0,0167	0,0167	0,0167
	[Cl <sup>-</sup> ]( $V_T - V_S$ ) (mol)	0,0173	0,0169	0,0171	0,0171	0,0171	0,0171	0,0171	0,0172	0,0171

### III.3.2.5.2 Composition du squelette solide formé

#### Composition du squelette solide formé

La détermination de la composition du squelette solide formé passe d'abord par le calcul de son volume. Les différents calculs et expressions pris en compte sont développés ci-dessous dans les équations (III-4) à (III-14) :

i) Conservation du volume

$$V_T = V_L + V_{sur} + V_S \Rightarrow V_S = V_T - (V_L + V_{sur}) \quad \text{(III-4)}$$

où  $V_T$ ,  $V_L$ ,  $V_{sur}$  et  $V_S$  sont respectivement le volume total, le volume du liquide interstitiel (contenu dans les pores du squelette solide), le volume du surnageant et le volume du squelette solide.

ii) Conservation de la quantité initiale de silicium

$$n_{Si_0} = n_{Si_L} + n_{Si_{sur}} + n_{Si_S} \quad \text{(III-5)}$$

où  $n_{Si_0}$ ,  $n_{Si_L}$ ,  $n_{Si_{sur}}$  et  $n_{Si_S}$  sont les nombres de mole de silicium respectivement introduits dans la solution initiale, présents dans le liquide interstitiel, dans le surnageant et dans le squelette solide.

Les nombres de moles de Si et Na introduits dans la solution avant gélification sont :

$$n_{Si_0} = [Si_0] \times V_T \quad \text{et} \quad n_{Na_0} = [Na_0] \times V_T \quad \text{(III-6)}$$

$[Si_0]$  et  $[Na_0]$  sont respectivement les concentrations en silicium et en sodium dans la solution avant gélification. Ces relations supposent que la gélification ne modifie pas le volume total du système.

$$n_{Si_L} + n_{Si_{sur}} = [V_T - V_S] \times [Si_{sur}] \quad \text{et} \quad (n_{Na_L} + n_{Na_{sur}}) = [V_T - V_S] \times [Na_{sur}] \quad \text{(III-7)}$$

où  $[Si_{sur}]$  et  $[Na_{sur}]$  sont respectivement les concentrations en silicium et en sodium mesurées dans le surnageant et supposées identiques dans le liquide interstitiel.

Le volume du squelette solide peut s'écrire selon la relation (III-8)

$$V_s = \frac{M_s}{\rho} = \frac{M_{SiO_2} \times n_{SiO_2} + M_{Na_2O} \times n_{Na_2O}}{2,2} \quad (\text{III-8})$$

où  $M_s$  est la masse du squelette solide,  $\rho$  sa masse volumique prise égale à 2,2 g/cm<sup>3</sup>,  $M_{SiO_2}$  et  $n_{SiO_2}$  la masse molaire (60 g/mol) et le nombre de mole d'oxyde de silicium,  $M_{Na_2O}$  et  $n_{Na_2O}$  la masse molaire (62 g/mol) et le nombre de mole d'oxyde de sodium.

$$n_{SiO_2} = n_{Si_s} = n_{Si_0} - (n_{Si_L} + n_{Si_{sur}}) \quad (\text{III-9})$$

$$n_{Na_2O} = \frac{1}{2} n_{Na_s} = n_{Na_0} - (n_{Na_L} + n_{Na_{sur}}) \quad (\text{III-10})$$

Comme

$$n_{Si_0} = [Si_0] \times V_T \quad \text{et} \quad n_{Na_0} = [Na_0] \times V_T \quad (\text{III-6})$$

et

$$(n_{Si_L} + n_{Si_{sur}}) = [V_T - V_s] \times [Si_{sur}] \quad \text{et} \quad (n_{Na_L} + n_{Na_{sur}}) = [V_T - V_s] \times [Na_{sur}] \quad (\text{III-7})$$

il vient

$$V_s = \frac{M_{SiO_2} \times [V_T \times ([Si_0] - [Si_{sur}]) + V_s \times [Si_{sur}]] + \frac{M_{Na_2O}}{2} \times [V_T \times ([Na_0] - [Na_{sur}]) + V_s \times [Na_{sur}]]}{2,2} \quad (\text{III-11})$$

$$V_s \left[ 2,2 - M_{SiO_2} [Si_{sur}] + \frac{M_{Na_2O}}{2} [Na_{sur}] \right] =$$

$$V_T \left[ M_{SiO_2} ([Si_0] - [Si_{sur}]) + \frac{M_{Na_2O}}{2} ([Na_0] - [Na_{sur}]) \right] \quad (\text{III-12})$$

$$V_s = \frac{V_T \times \frac{1}{2,2} \left[ M_{SiO_2} ([Si_0] - [Si_{Sur}]) + \frac{M_{Na_2O}}{2} ([Na_0] - [Na_{Sur}]) \right]}{1 - \frac{M_{SiO_2}}{2,2} [S_{Sur}] - \frac{M_{Na_2O}}{2 \times 2,2} [Na_{sur}]} \quad \text{(III-13)}$$

Avec  $M_{SiO_2} = 60$  g/mol et  $\frac{M_{Na_2O}}{2} = 31$  g/mol on a :

L'expression du volume du squelette solide devient alors :

$$V_s = \frac{V_T \left[ 27,27 ([Si_0] - [Si_{Sur}]) + 14,09 ([Na_0] - [Na_{Sur}]) \right] \times 10^{-3}}{1 - (27,27 [S_{Sur}] + 14,09 [Na_{sur}]) \times 10^{-3}} \quad \text{(III-14)}$$

Les valeurs de  $V_s$  obtenues à partir de l'équation III-9 sont reportées dans les **Tableaux III-3** et **2 (annexe 2)** pour dix solutions conduisant à des gels de type C. L'évolution du volume  $V_s$  est suivie au cours du mûrissement des gels. Le volume de squelette solide ainsi calculé ne varie que faiblement après 9 jours de mûrissement même si le volume apparent de solide dans la suspension n'a pas encore atteint sa contraction optimale. La comparaison de ces résultats avec ceux des **Figures III-12** et **III-13** (pages 62-63) confirme cette absence de corrélation simple entre le volume apparent occupé par le solide dans la suspension ( $V_T - V_{sur}$ ) et le volume du squelette solide ( $V_s$ ).

La connaissance de  $V_s$  permet d'accéder au rapport atomique Si/Na au sein du squelette solide. En effet, dans le squelette solide, on a les relations **(III-15)** et **(III-16)** :

$$n_{Si_s} = n_{Si_0} - (n_{Si_{sur}} + n_{Si_L}) = V_T [Si_0] - (V_T - V_s) \times [Si_{sur}] \quad \text{(III-15)}$$

et

$$n_{Na_s} = n_{Na_0} - (n_{Na_{sur}} + n_{Na_L}) = V_T [Na_0] - (V_T - V_s) \times [Na_{sur}] \quad \text{(III-16)}$$

La combinaison des relations **(III-15)** et **(III-16)** conduit à la relation **(III-17)** :

$$\left( \frac{Si}{Na} \right)_s = \frac{V_T [Si_0] - (V_T - V_s) \times [Si_{sur}]}{V_T [Na_0] - (V_T - V_s) \times [Na_{sur}]} \quad \text{(III-17)}$$

Les rapports atomiques Si/Na au sein des solides obtenus à partir de différentes solutions conduisant à la formation d'un gel de type C sont reportés dans les **Tableaux III-3** et **2 (annexe 2)**. Quelque soit la composition initiale, le rapport atomique  $(Si/Na)_s$  tend à



augmenter très légèrement au cours du mûrissement. Il est remarquable de noter que les valeurs correspondant à la fin du mûrissement sont toutes proches de 1,87 (valeurs comprises entre 1,86 et 1,90). La composition du solide serait donc  $(\text{Na}_2\text{O})_{0,5}(\text{SiO}_2)_{1,87}$  ou encore  $\text{NaSi}_{1,87}\text{O}_{4,24}$ .

**Tableau III-3** : Evolution du volume et de la composition du solide formé pendant le mûrissement de gels de type C obtenus à partir de différentes solutions.

		[Si] = 3,6 mol/l, [Na] = 2,11 mol/l, $V_T = 42,40 \text{ cm}^3$						
		2	9	16	20	30	60	90
pH = 10,90	Volume de solide $V_S (\text{cm}^3)$	2,33	1,81	1,81	1,85	1,83	1,82	1,79
	Rapport atomique $(\text{Si}/\text{Na})_S$	1,80	1,84	1,84	1,85	1,84	1,83	1,87
pH = 10,85	Volume de solide $V_S (\text{cm}^3)$	2,39	1,89	1,88	1,87	1,86	1,89	1,86
	Rapport atomique $(\text{Si}/\text{Na})_S$	1,81	1,86	1,85	1,87	1,87	1,85	1,86
pH = 10,77	Volume de solide $V_S (\text{cm}^3)$	2,94	1,98	2,00	1,98	1,96	1,95	1,98
	Rapport atomique $(\text{Si}/\text{Na})_S$	1,78	1,87	1,86	1,87	1,88	1,90	1,87
pH = 10,75	Volume de solide $V_S (\text{cm}^3)$	3,05	2,08	2,05	2,04	2,07	2,07	2,07
	Rapport atomique $(\text{Si}/\text{Na})_S$	1,79	1,88	1,88	1,88	1,87	1,87	1,87
pH = 10,67	Volume de solide $V_S (\text{cm}^3)$	3,35	2,38	2,40	2,37	2,38	2,40	2,35
	Rapport atomique $(\text{Si}/\text{Na})_S$	1,79	1,89	1,88	1,88	1,90	1,90	1,90
pH = 10,61	Volume de solide $V_S (\text{cm}^3)$	3,69	2,72	2,73	2,71	2,74	2,73	2,71
	Rapport atomique $(\text{Si}/\text{Na})_S$	1,78	1,89	1,88	1,88	1,86	1,87	1,88

### III.3.2.6 Discussion : chronologie des phénomènes

Selon les résultats expérimentaux obtenus, l'évolution observée pendant le mûrissement des gels de type C peut être résumée comme suit : formation d'un gel particulière (**Figure III-14**) qui évolue rapidement vers un solide blanc qui se contracte progressivement. Ce solide se forme en quantité d'autant plus grande que le pH est faible. Le squelette solide a toujours la même composition chimique correspondant à un rapport atomique Si/Na proche de 1,87. Pendant la première partie de la contraction, une augmentation significative des concentrations en silicium et en sodium est observée dans le

surnageant. Cette augmentation intervient sans modification du rapport atomique Si/Na au sein du liquide. Simultanément à la contraction, la microstructure du solide change et la formation de macropores est observée. Ces pores de grande dimension, ont tendance à s'aligner isolant au sein du matériau des zones cohésives.

L'ensemble des comportements observés pourrait résulter d'un processus unique qui débiterait par la formation de particules solides de petite taille capables de constituer dans la suspension un gel particulaire. Suite à des phénomènes de dissolution/reprécipitation, la microstructure du gel évoluerait conduisant, d'une part, à une densification du solide (contraction du solide) (**Figure III-11**) et d'autre part, à la coalescence des nanopores pour engendrer des macropores (**Figure III-14**). L'absence de cohésion macroscopique du solide final pourrait s'expliquer par la tendance de ces macropores à se regrouper conduisant ainsi à une microstructure assimilable à un empilement d'agrégats durs faiblement liés entre eux. Plusieurs faits plaident en faveur de cette dernière hypothèse :

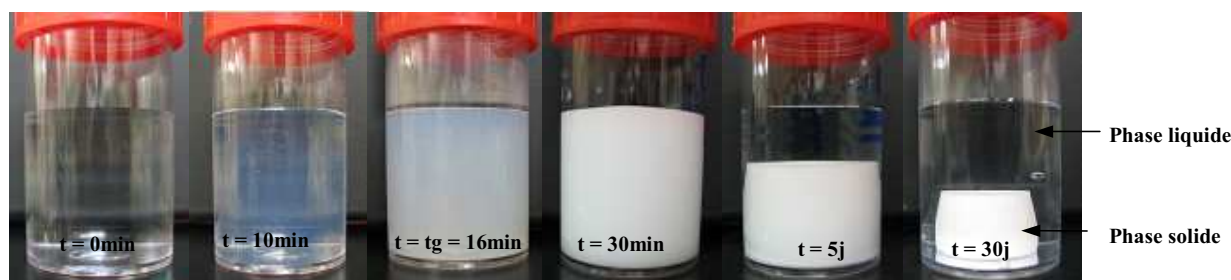
- i) le liquide relargué (ou surnageant) entre le 2<sup>ème</sup> et le 9<sup>ème</sup> jour de mûrissement a toujours le même rapport atomique Si/Na que le surnageant obtenu au cours des autres jours de mûrissement (ce qui suggère l'intervention d'un seul phénomène),
- ii) la composition et la quantité du squelette solide n'évoluent pratiquement pas pendant la contraction du solide suggérant ainsi un rapport atomique  $(\text{Si}/\text{Na})_S$  constant de sa germination à la fin du mûrissement. Le gel initial serait donc constitué de particules d'un produit de composition proche de  $(\text{Na}_2\text{O})_{0,5}(\text{SiO}_2)_{1,87}$ , soit encore  $\text{NaSi}_{1,87}\text{O}_{4,24}$ .
- iii) la contraction du solide pendant le mûrissement (**Figure III-11**) intervient sans variation significative de la nature et du volume de son squelette (**Tableau III-3**). Il s'agit donc d'un phénomène de densification tel celui observé pendant un phénomène de dissolution/reprécipitation,
- iv) l'évolution de la microstructure entre le moment de la gélification et la fin de la contraction, s'accompagne de la formation d'une macroporosité (**Figure III-14**). Ce phénomène est généralement observé lors de la densification d'un système contenant deux familles de pores de tailles très différentes [1]. Les particules observées sur la **Figure III-14a** juste après la

gélification sont beaucoup plus grosses que celles des zones denses observées après 30 jours de mûrissement. Ce comportement est celui qui serait observé si les particules visibles sur la photo de la **Figure III-14a** étaient constituées d'agglomérats de nanograins. L'évolution microstructurale est donc cohérente avec un phénomène de dissolution/reprécipitation dans un empilement initial constitué d'agglomérats de nanograins solides. Ce phénomène conduirait alors à la densification des agglomérats et à la formation de macropores par transfert de la porosité intra-agglomérats vers les pores inter-agglomérats.

### III.3.3 Gels "irréversibles" (type D)

#### III.3.3.1 Description générale du comportement des gels "irréversibles"

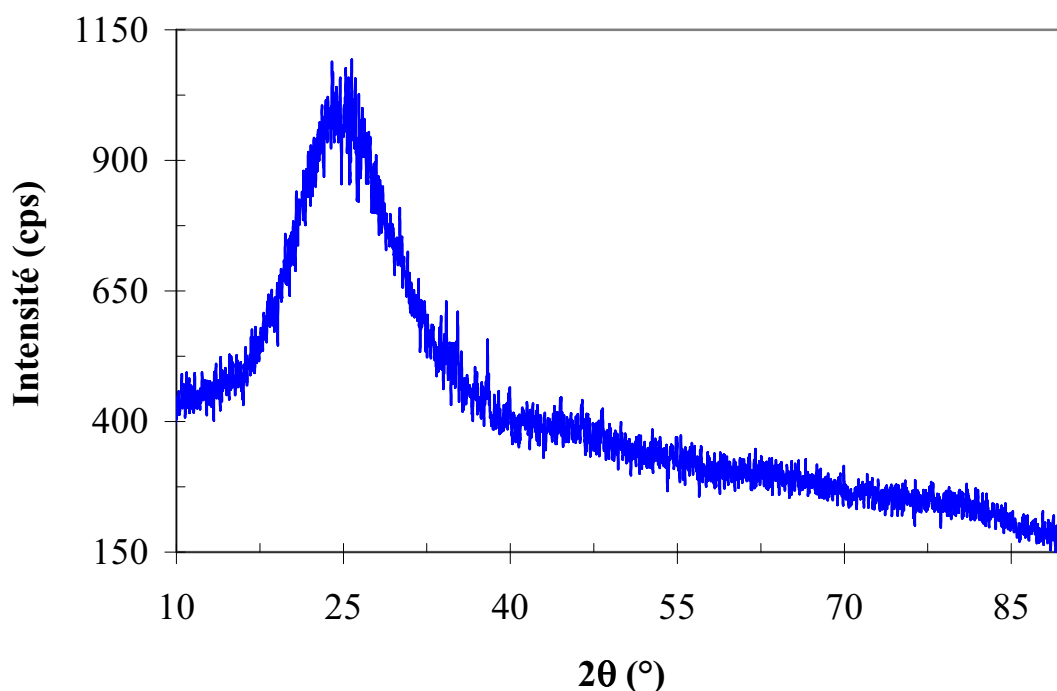
Après formation des gels "irréversibles", un phénomène de synérèse est toujours observé. Cette contraction presque isotrope du gel de type D s'accompagne d'une exsudation d'un liquide limpide. Elle est détectable quelques heures après la formation du gel (environ 1h pour les systèmes dont les temps de gélification sont les plus courts et jusqu'à 4 jours pour ceux dont les temps de gélification sont les plus longs). La **Figure III-17** présente des photos caractéristiques de l'évolution du comportement observé pendant le mûrissement de ce type de gel.



**Figure III-17** : Gélification et évolution macroscopique pendant le mûrissement d'un gel "irréversible" de type D obtenu à partir d'une solution telle que  $[\text{Si}] = 2,26 \text{ mol/l}$ ,  $\text{pH} = 10,56$  et  $t_g = 16 \text{ min}$ .

Le gel initial et le solide issu de la synérèse, ne sont pas détruits par une élévation de température ou par une dilution brutale. En fin de synérèse et après séparation du surnageant, le solide obtenu est monolithique et fortement consolidé. Son caractère amorphe est confirmé par diffraction des rayons X après 5 mois de mûrissement et séchage pendant 72 h à température ambiante (gel de type D de concentration initiale en silicium égale à  $2,26 \text{ mol/l}$  et

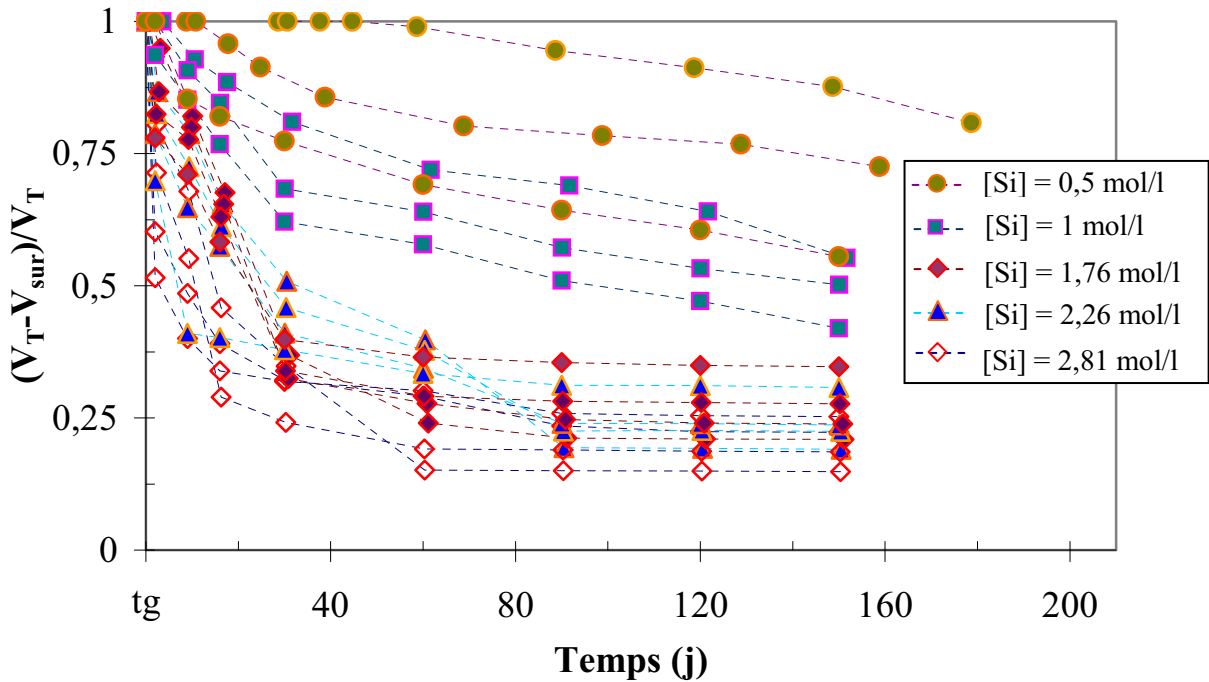
de pH = 10,56). Aucun pic caractéristique d'un produit cristallisé ne peut être mis en évidence sur le diagramme de la **Figure III-18**.



**Figure III-18** : Diagramme de diffraction des rayons X du solide obtenu à partir du gel de type D, de concentration initiale en silicium égale à 2,26 mol/l et de pH = 10,56 après 5 mois de mûrissement et 72 h de séchage à température ambiante.

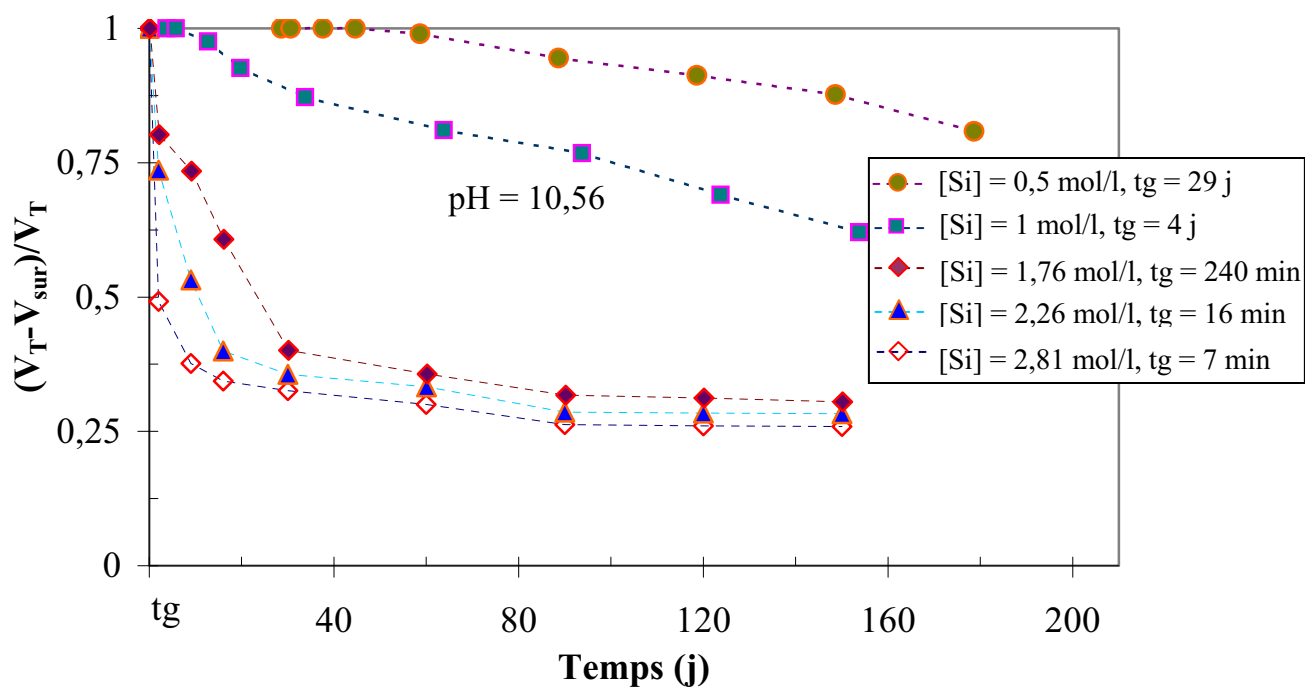
### III.3.3.2 Variation du volume apparent du solide en fonction du temps

L'évolution au cours du mûrissement du volume apparent des différents gels de type D préparés, est présentée sur la **Figure III-19**. Lorsque la synérèse est rapide et importante, elle conduit à un produit consolidé dont la forme tronconique ne permet pas une détermination rigoureuse de son volume. Les valeurs reportées sur la **Figure III-19** ne sont donc qu'indicatives. D'une façon générale, la synérèse des gels de type D est un phénomène lent comparé à la contraction des gels de type C. En effet, dans le cas le plus rapide, elle n'est terminée que 60 jours après la gélification. Tandis que pour les systèmes les plus lents, elle n'est encore que partielle au bout de 140 jours.



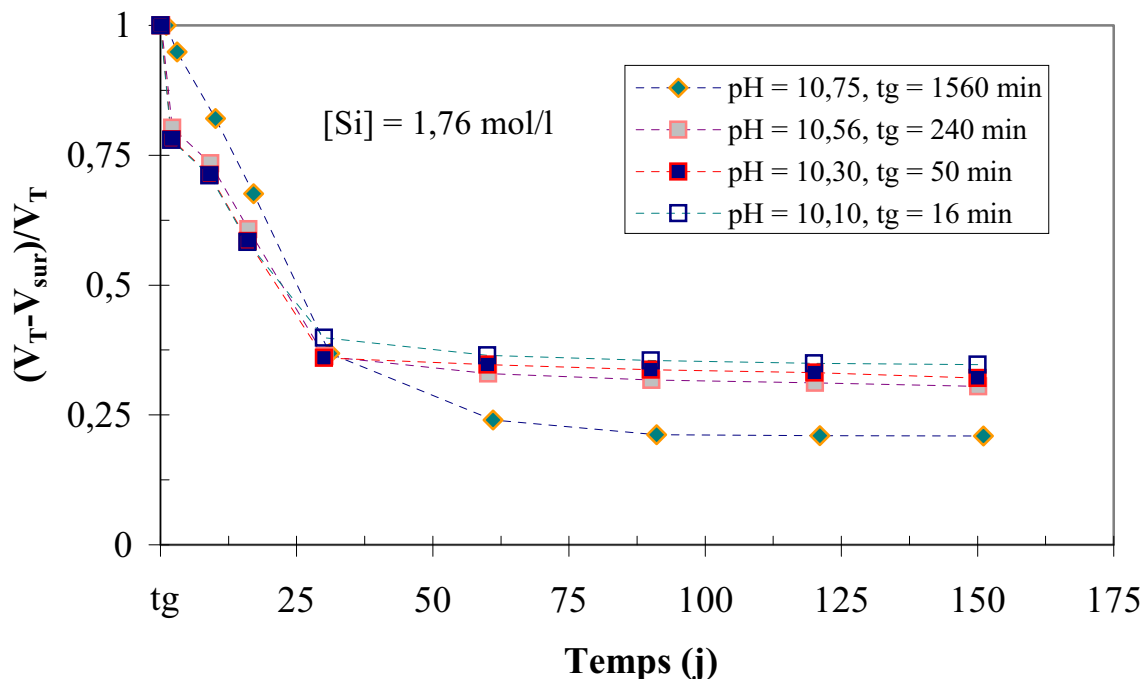
**Figure III-19** : Evolution pendant le mûrissement du rapport entre le volume apparent du solide,  $(V_T - V_{sur})$ , et le volume total du système,  $V_T$ , pour les différents gels "irréversibles" préparés.

La **Figure III-20** présente l'évolution de la fraction volumique occupée par le solide pendant le mûrissement de cinq systèmes de même pH (10,56) et de concentration initiale en silicium variable. L'influence de cette dernière sur la cinétique de synérèse est extrêmement marquée. Les solutions initiales les plus concentrées en silicium conduisent aux temps de gélification les plus courts et aux synérèses les plus rapides. Pour  $[Si] = 1,76, 2,26$  et  $2,81$  mol/l, le comportement asymptotique observé à 150 jours après gélification peut être considéré comme caractéristique de la fin de la synérèse. Il est alors remarquable de noter que la fraction volumique occupée par le solide (gel + liquide interstiel) est d'autant plus petit que la concentration initiale en silicium est élevée.



**Figure III-20** : Influence de la concentration initiale en silicium sur l'évolution pendant le mûrissement de la fraction volumique occupée par le solide dans le cas des systèmes de type D préparés à partir de solutions de pH = 10,56.

Les courbes de la **Figure III-21** représentent l'évolution pendant le mûrissement du volume relatif occupé par le solide pour quatre systèmes correspondant à une même valeur de concentration initiale en silicium ( $[Si] = 1,76 \text{ mol/l}$ ) et à quatre pH. La cinétique de synérèse apparaît assez peu dépendante du pH même si elle se poursuit plus longtemps pour le pH le plus élevé, c'est-à-dire pour la solution dont le temps de gélification est le plus long. Par ailleurs, ces gels ont le même comportement en fonction du pH que les gels de type C.



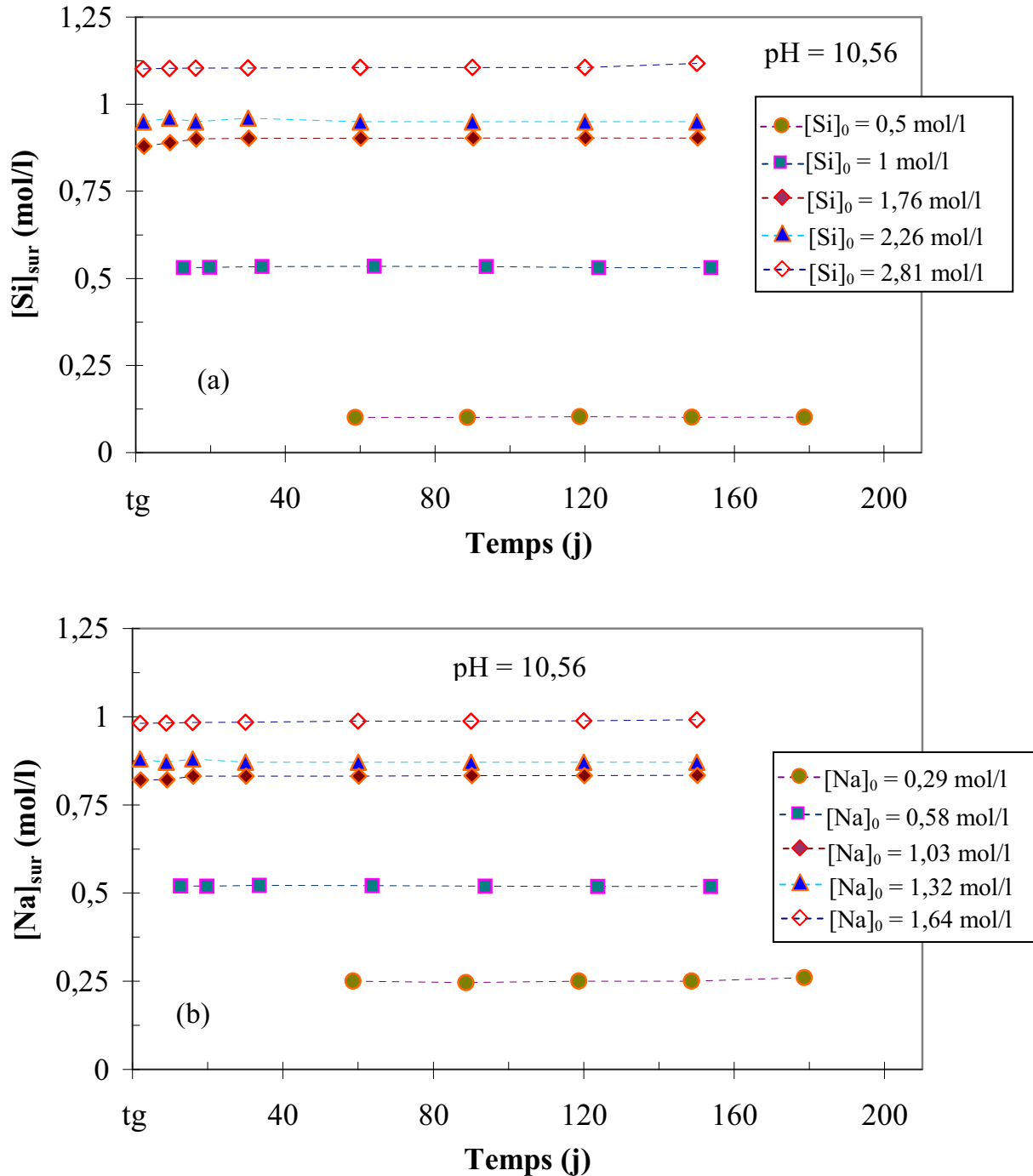
**Figure III-21** : Influence du pH sur l'évolution pendant le mûrissement de la fraction volumique occupée par le solide dans le cas de gels de type D préparés à partir de solutions de concentrations initiales en silicium identiques et égale à 1,76 mol/l.

L'analyse des résultats reportés sur les **Figures III-20** et **III-21** suggère une corrélation entre le temps de gélification et la durée de la synérèse ; une gélification rapide serait associée à une courte synérèse du gel.

### III.3.3.3 Evolution de la composition chimique du surnageant pendant le mûrissement des gels de type D

La **Figure III-22** est relative à des systèmes de même pH ( $\text{pH} = 10,56$ ) et de teneurs en silicium et en sodium initiales différentes. Elle présente l'évolution des concentrations en silicium (a) et en sodium (b) dans le surnageant pendant le mûrissement. Il s'agit des systèmes dont la cinétique de synérèse est illustrée par les résultats reportés sur la **Figure III-20**. La différence entre la teneur initiale et celle déterminée dans le surnageant est toujours importante pour le silicium. Elle est plus faible pour le sodium, notamment pour les solutions les moins concentrées. Il apparaît aussi que la composition de chacun de ces surnageants n'évolue pratiquement pas pendant la contraction progressive du gel. La transformation associée à cette synérèse se fait donc sans modification de la composition du surnageant. Il est aussi important de noter la diminution du rapport atomique Si/Na dans le surnageant lorsque la concentration initiale en silicium diminue : il vaut 1,12 pour  $[Si] = 2,81 \text{ mol/l}$ , 1,1 pour

[Si] = 2,26 mol/l, 1,08 pour [Si] = 1,76 mol/l, 1,03 pour [Si] = 1 mol/l et 0,4 pour [Si] = 0,5 mol/l. La diminution de la concentration en silicium des solutions initiales, à pH constant, favoriserait un enrichissement en silice du produit solide final.



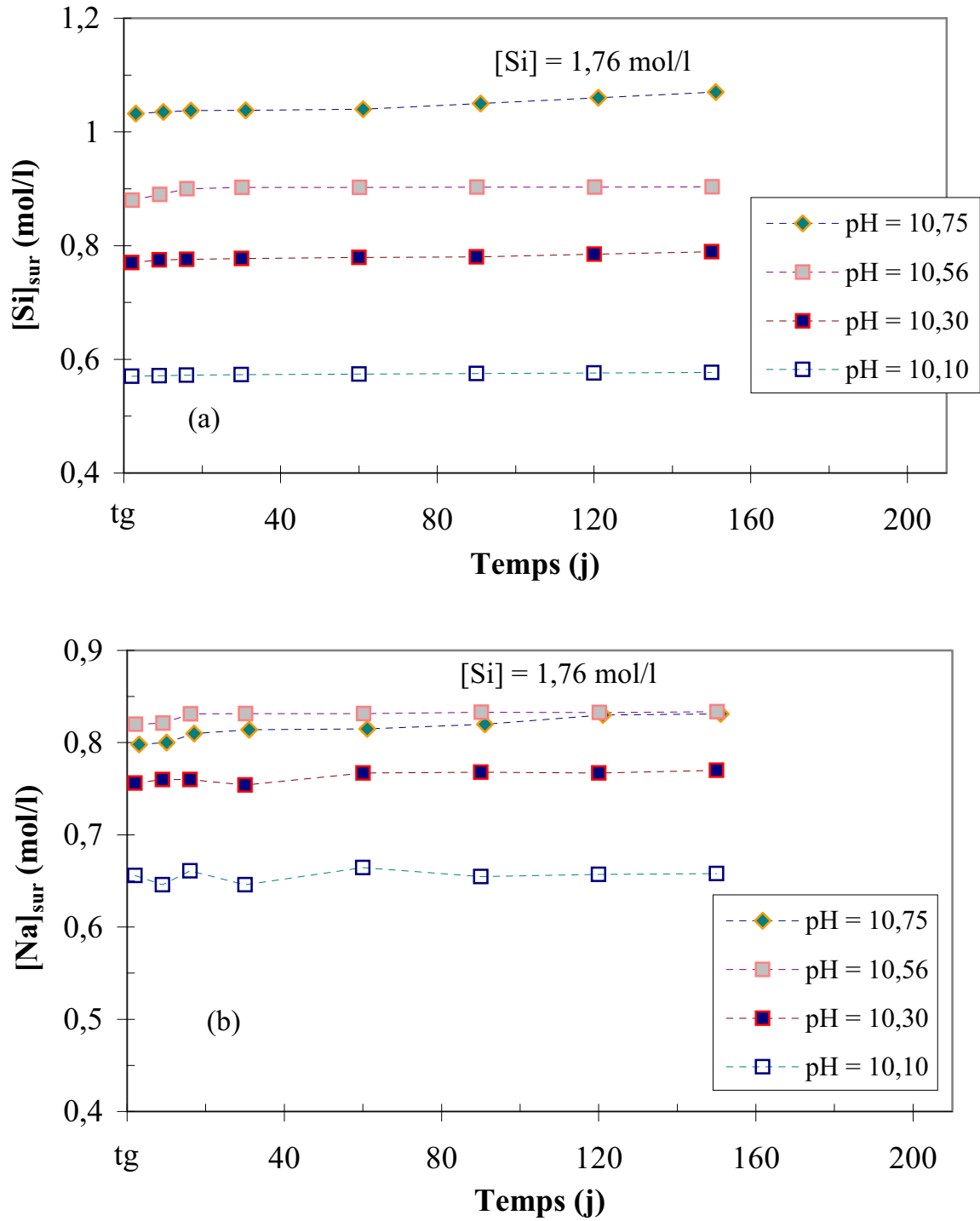
**Figure III-22** : Evolution pendant le mûrissement de gels de type D de concentrations (a) en silicium et (b) en sodium dans le surnageant pour 5 systèmes de composition initiale différente, dont les teneurs en silicium et sodium sont mentionnées dans les encarts et de même pH (10,56).



Les courbes de la **Figure III-23** représentent l'évolution pendant le mûrissement de gels de type D des concentrations en silicium et en sodium dans le surnageant pour des solutions de même concentration initiale en silicium ( $[\text{Si}] = 1,76 \text{ mol/l}$ ) et de pH variable. La teneur en silicium et en sodium du surnageant diminue avec le pH. Ce résultat indique que les quantités de silicium et de sodium contenues dans le solide sont d'autant plus élevées que le pH est faible.

De plus, le rapport atomique Si/Na dans le surnageant en fin de synérèse diminue avec le pH : il vaut 1,29 à pH 10,75, 1,08 à pH 10,56, 1,02 à pH 10,30 et 0,88 à pH 10,10 indiquant que plus le pH est faible, plus la quantité de silicium dans le solide est importante.

Le fait que la concentration en sodium dans le surnageant soit plus faible à pH = 10,75 qu'à pH = 10,56 et que cette concentration augmente légèrement pendant la synérèse, pourrait être due au fait que ce système, correspondant à une concentration initiale en silicium égale à 1,76 mol/l, est à la limite entre le domaine des gels de type C et D.



**Figure III-23** : Evolution pendant le mûrissement de gels de type D de teneurs (a) en silicium et (b) en sodium contenues dans le surnageant pour des systèmes de concentration initiale en silicium égale à 1,76 mol/l et de pH variable.

#### III.3.3.4 Estimation de la quantité et de la composition du solide formé pendant le mûrissement des gels de type D

Le volume du squelette solide formé dans ces systèmes a été déterminé à partir de calculs effectués sur la base des hypothèses proposées au paragraphe III.3.2.5.1. Comme précédemment, la masse volumique du solide a été choisie égale à  $2,2 \text{ g/cm}^3$ . Cette valeur, qui correspond à la masse volumique de la silice amorphe [2][3], a été maintenue dans le calcul car l'appauvrissement des surnageants en silicium précédemment constaté, implique que les solides amorphes obtenus sont plus riches en silice que les produits blancs préalablement considérés. Les volumes de squelettes solides et les rapports atomiques moyens Si/Na déterminés dans le cas où les solutions avant gélification correspondaient à des concentrations initiales en silicium égales à 1,76, 2,26 et 2,81 mol/l sont respectivement reportés dans les **Tableaux III-4, 3 et 4 (annexe 2)**.

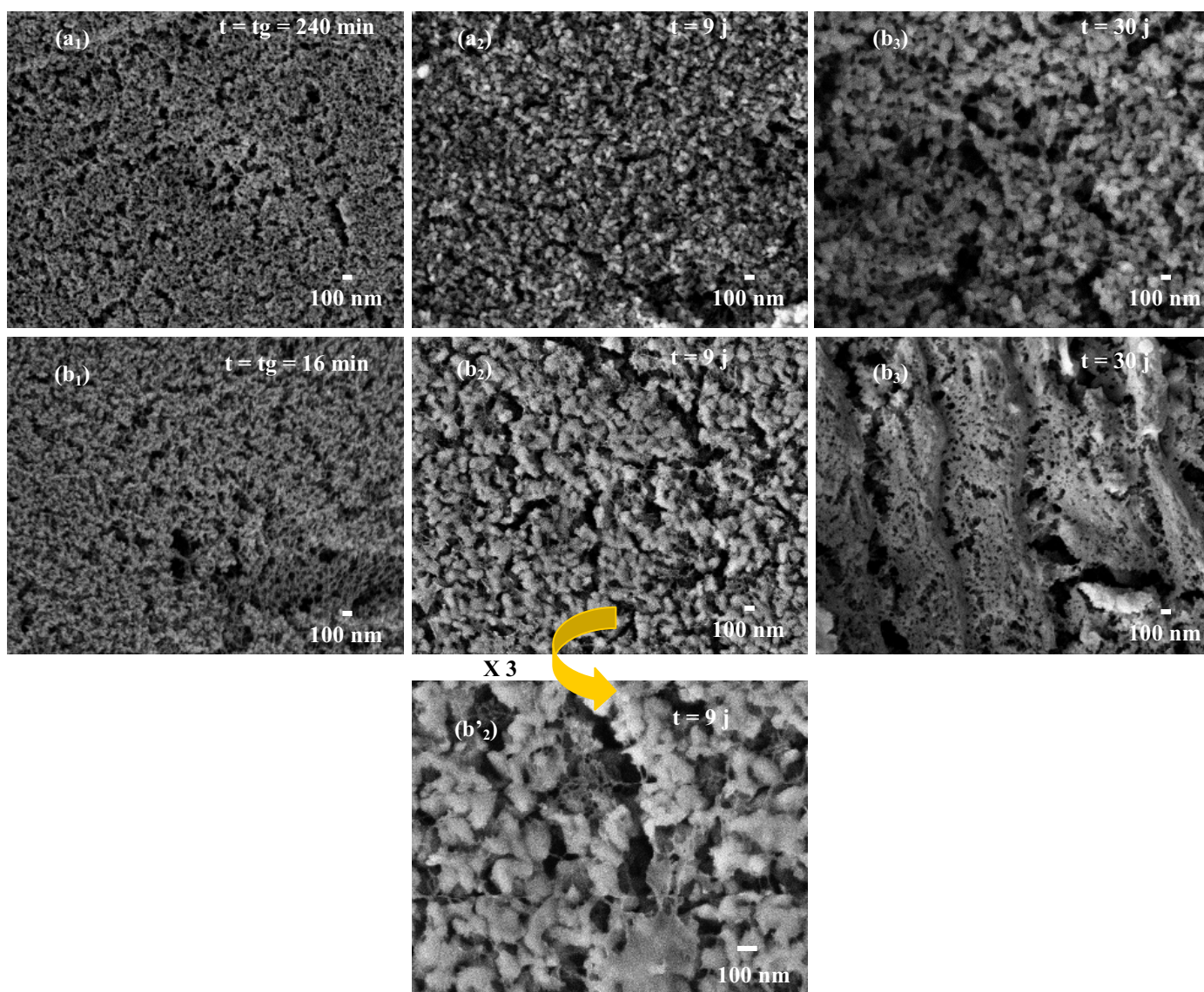
L'examen de ces résultats montre que le volume de solide formé après 2 jours de mûrissement est très proche de celui obtenu en fin de synérèse. Pour les trois compositions envisagées, ce volume augmente lorsque le pH diminue. A pH constant, il augmente aussi lorsque la concentration en silicium dans la solution initiale croît de 1,76 à 2,81 mol/l. La comparaison de ces résultats avec ceux reportés sur les **Figures III-20 et III-21** montre qu'il n'existe pas de corrélation simple entre la somme volume du squelette solide + volume de liquide interstitiel ( $V_S + V_L$ ) et le volume du squelette solide ( $V_S$ ) (cf. p. 71). Le rapport atomique Si/Na dans le solide est très sensible aux teneurs initiales en silicium et en sodium dans les solutions avant gélification. Plus la solution initiale est diluée, plus ce rapport est important. Le même phénomène est observé lorsque le pH diminue jusqu'à 10,56 ; à pH 10,30, une diminution du rapport est observée pour les systèmes étudiés (**Tableaux III-4, 3 et 4 (annexe 2)**).

**Tableau III-4** : Evolution pendant le mûrissement de la quantité et de la composition du solide formé à partir de solutions de concentration en silicium égale à 1,76 mol/l et de pH variable.

		[Si] = 1,76 mol/l, [Na] = 1,03 mol/l, V <sub>T</sub> = 45,9 cm <sup>3</sup>								
		Temps de mûrissement (j)	2	9	16	30	60	90	120	150
pH = 10,75 tg = 1560 min	Volume de solide V <sub>s</sub> (cm <sup>3</sup> )	1,10	1,10	1,09	1,09	1,08	1,07	1,05	1,03	
	Rapport atomique (Si/Na) <sub>s</sub>	3,01	3,02	3,13	3,18	3,19	3,22	3,32	3,29	
pH = 10,67 tg = 840 min	Volume de solide V <sub>s</sub> (cm <sup>3</sup> )	1,24	1,22	1,22	1,22	1,21	1,21	1,20	1,20	
	Rapport atomique (Si/Na) <sub>s</sub>	3,30	3,37	3,35	3,35	3,31	3,32	3,48	3,39	
pH = 10,61 tg = 296 min	Volume de solide V <sub>s</sub> (cm <sup>3</sup> )	1,26	1,24	1,24	1,23	1,23	1,21	1,21	1,20	
	Rapport atomique (Si/Na) <sub>s</sub>	3,48	3,61	3,62	3,62	3,64	3,86	3,81	3,93	
pH = 10,56 tg = 240 min	Volume de solide V <sub>s</sub> (cm <sup>3</sup> )	1,28	1,27	1,25	1,25	1,25	1,24	1,24	1,24	
	Rapport atomique (Si/Na) <sub>s</sub>	3,90	3,87	4,01	4,00	4,00	4,03	4,02	4,04	
pH = 10,30 tg = 50 min	Volume de solide V <sub>s</sub> (cm <sup>3</sup> )	1,46	1,45	1,45	1,45	1,44	1,44	1,44	1,43	
	Rapport atomique (Si/Na) <sub>s</sub>	3,41	3,44	3,44	3,37	3,51	3,52	3,49	3,52	

### III.3.3.5 Evolution de la microstructure des gels de type D

La **Figure III-24** montre l'évolution pendant le mûrissement de la microstructure de deux gels de type D préparés à partir de solutions de même pH (10,56) et de concentrations en silicium égales à 1,76 et 2,26 mol/l. Les observations ont été réalisées dans les mêmes conditions que celles utilisées pour les gels de type C (cf. paragraphe III.3.2.3). Les comportements observés sont très semblables à ceux de ces derniers (**Figure III-14**). Le mûrissement s'accompagne d'une modification de la porosité conduisant généralement à un grossissement des pores par coalescence. Toutefois, ce phénomène est moins marqué pour les gels de type D et la porosité ne semble pas tendre vers une organisation susceptible de conduire à une fragmentation du solide (la structure apparaît moins "texturée"). L'observation à plus fort grossissement du gel en cours de mûrissement montre qu'il est bien constitué de grains d'environ 100 nm agrégés entre eux (**Figure III-24b<sub>2</sub>** et b'<sub>2</sub>). Entre les agrégats, il apparaît un solide à l'aspect filamentaire entourant des alvéoles qui devra être confirmé.



**Figure III-24** : Image en électrons secondaires de la surface fracturée des solides obtenus à partir de solutions de même pH = 10,56 et de concentrations en silicium différentes. (a) : [Si] = 1,76 mol/l et (b) : [Si] = 2,26 mol/l à trois temps de mûrissement, (1) juste après formation du gel, (2) : 9 jours après gélification et (3) : 30 jours après gélification (tension d'accélération 3 kV, platine cryogénique).

### III.3.3.6 Caractéristiques du solide obtenu en fin de synérèse

#### III.3.3.6.1 Comportement au lavage

Les solides consolidés obtenus en fin de synérèse ont été séparés du surnageant et séchés à 25°C pendant 48 h. Les espèces solvatées contenues dans le liquide interstitiel présent dans les pores s'étant solidifiées pendant le séchage, les solides ont dû être lavés. Le protocole utilisé pour ce lavage est le suivant :

- i) le solide sec est introduit dans 48 cm<sup>3</sup> d'eau osmosée et maintenu sous agitation magnétique pendant 2 h,
- ii) le liquide de lavage est récupéré et un dosage potentiométrique du chlore est réalisé. Ce chlore qui provient des ions solvatés contenus avant séchage dans les eaux interstitielles est considéré comme un traceur de l'avancement du lavage du solide,
- iii) l'ensemble de ces opérations est répété jusqu'à ce que les eaux de lavage soient exemptes d'ions Cl<sup>-</sup> détectables. Le nombre de lavages nécessaire est toujours compris entre 50 et 70.

Les compositions des lixiviats obtenus après 1, 50 et 70 lavages de trois solides préparés à partir de solutions initiales de même pH (10,56) et de concentrations en silicium différentes sont reportées dans le **Tableau 5 (annexe 2)**. Il apparaît que le lixiviat contient du silicium et du sodium dans un rapport atomique Si/Na qui diminue quand le nombre de cycles de lavage augmente. Simultanément, son pH diminue et tend vers 7. Ces résultats montrent une dissolution progressive de la partie soluble.

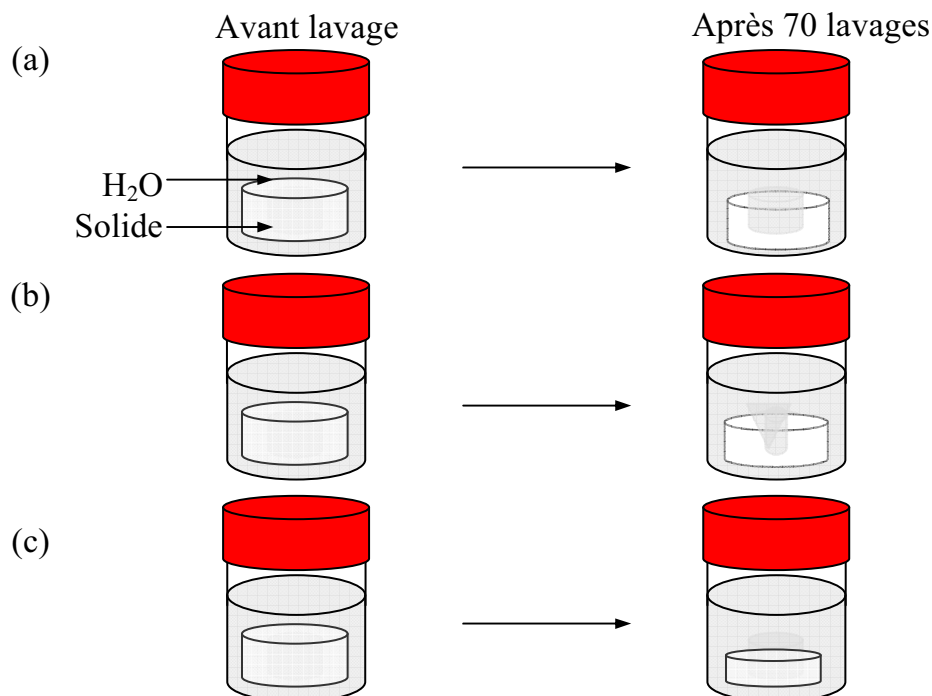
### III.3.3.6.2 Nature et composition du solide après lavage

Les solides obtenus en fin de synérèse et lavés 70 fois ont été analysés par ICP après leur mise en solution. Les résultats de ces analyses pour les trois systèmes concernés par le **Tableau 5 (annexe 2)** sont reportés dans le **Tableau III-5**. La composition des produits obtenus après 70 lavages est très pauvre en sodium. Les trois solides concernés ont une composition molaire du type  $(0,038 \pm 0,003)\text{Na}_2\text{O}$  et  $(0,962 \pm 0,003)\text{SiO}_2$  soit  $\text{NaSi}_{12,66}\text{O}_{25,82}$ . Cette partie insoluble dans les conditions du lavage a donc une composition très proche de celle de la silice.

**Tableau III-5** : Composition chimique du solide en fin de synérèse et lavé 70 fois dans le cas de trois gels de type D obtenus à partir de solutions initiales de même pH (10,56) et de concentration en silicium variable.

[Si] <sub>initiale</sub> (mol/l)		1,76	2,26	2,81
Rapport molaire Si/Na du solide lavé		13,56	12,46	11,91
Composition molaire (%)	SiO <sub>2</sub>	96,40	96,15	95,97
	Na <sub>2</sub> O	3,60	3,85	4,03

Ces résultats montrent qu'une partie du solide formé pendant le processus gélification/mûrissement/synérèse se dissout pendant le lavage et sont confirmés par l'observation des blocs obtenus après lavage. En effet, dans le cas des produits obtenus à pH 10,56 à partir des solutions contenant initialement 2,26 et 2,81 mol/l de silicium, la partie centrale du solide a disparu comme représenté sur le schéma de la **Figure III-25**. Cette disparition s'accompagne aussi d'une perte de cohésion de la partie solide restante. En revanche, ce phénomène n'affecte pas le solide synthétisé à partir de la solution la moins riche en silicium qui après lavage, se présente sous la forme d'un ensemble homogène, rigide et consolidé. Il est à noter que ce système est celui des trois dont le temps de gélification est le plus long ( $t_g = 240$  min) et dont la synérèse est la plus lente.



**Figure III-25** : Schéma représentant l'évolution due au lavage de la forme des solides obtenus après synérèse de gels de type D, préparés à partir de solutions de pH = 10,56 et de concentration initiale en silicium : (a)  $[\text{Si}] = 2,81$  mol/l ; (b)  $[\text{Si}] = 2,26$  mol/l ; (c)  $[\text{Si}] = 1,76$  mol/l.

La détermination par la méthode BET de la surface spécifique de ces solides lavés, conduit à des résultats très proches des valeurs généralement constatées pour des xérogels de silice [4][5], à savoir  $S_{\text{BET}} = 291, 282$  et  $276$  m<sup>2</sup>/g, respectivement, pour les produits obtenus à partir des solutions de concentration initiale en silicium égale à 1,76, 2,26 et 2,81 mol/l et de pH = 10,56. L'évolution des surfaces spécifiques de ces produits lavés en fonction du temps

de mûrissement est reportée, pour les trois systèmes précédents, dans le **Tableau III-6**. L'allongement du temps de mûrissement conduit à une diminution progressive de la surface spécifique de ce produit de type silice. Cette diminution de 400 à 280 m<sup>2</sup>/g correspond, pour des particules sphériques, à une faible coalescence (évolution du diamètre moyen de 7 à 10 nm).

**Tableau III-6** : Influence de la durée de mûrissement sur la surface spécifique des produits lavés dans le cas de trois gels de type D préparés à partir de solutions de même pH (10,56) et de concentrations en silicium variables.

	Temps de mûrissement (j)	0	1	8	30	120	150
Surface BET (m <sup>2</sup> /g)	[Si] = 1,76 mol/l	446	430	338	326	297	291
	[Si] = 2,26 mol/l	399	356	330	291	284	282
	[Si] = 2,81 mol/l	396	344	315	285	280	276

Les masses des solides secs, prélevés en fin de synérèse, avant et après lavage sont reportées pour ces trois compositions dans le **Tableau III-7**. Une partie de la masse du solide sec avant lavage provient des espèces sodium, silicium et chlore contenues dans le liquide interstitiel. Par ailleurs, la masse du solide obtenue après lavage peut être sous évaluée dans la mesure où une perte de cohésion du solide est observée après lixiviation. Le produit obtenu, après lixiviation, ayant une composition très proche de la silice, il est possible d'interpréter son comportement en fin de synérèse de deux façons :

- i) soit, le solide consolidé est constitué de deux phases, l'une soluble et l'autre insoluble. L'analogie entre les produits obtenus à partir des gels de types C et D permet d'envisager l'hypothèse selon laquelle les compositions des solides soluble et insoluble seraient respectivement de type NaSi<sub>1,87</sub>O<sub>4,24</sub> et NaSi<sub>12,66</sub>O<sub>25,82</sub>,
- ii) soit, le produit solide est constitué d'une seule phase dont la dissolution non congruente en pH plus acide que celui de la solution de départ conduirait à une composition de type NaSi<sub>12,66</sub>O<sub>25,82</sub>.

Les masses de produit insoluble NaSi<sub>12,66</sub>O<sub>25,82</sub> qui devraient être obtenues dans l'hypothèse du système à deux phases peuvent être calculées à partir de la grandeur V<sub>S</sub> et du rapport atomique Si/Na du solide reportés dans les **Tableaux III-4** (page 83), **3** et **4** (**annexe**



2) en considérant toujours que sa masse volumique est égale à  $2,2 \text{ g/cm}^3$  et que les compositions des deux phases sont respectivement  $\text{NaSi}_{12,66}\text{O}_{25,82}$  et  $\text{NaSi}_{1,87}\text{O}_{4,24}$ . Les valeurs ainsi déterminées sont reportées dans le **Tableau III-7**. Comme attendu et compte tenu de la décohésion du solide en fin de lixiviation, elles sont légèrement supérieures à celles mesurées.

Ce résultat plaide en faveur d'un solide biphasé ; en effet, on peut penser que la lente conversion du produit en silice aurait conduit à des masses de 4,32, 5,17 et 6,21 supérieures à celles calculées (respectivement 2,73, 4,33 et 5,59) pour les trois systèmes étudiés.

**Tableau III-7** : Comparaison entre les masses de solide  $\text{NaSi}_{12,66}\text{O}_{25,82}$  mesurée après lixiviation et celle calculée en considérant que le volume de solide (**Tableaux III-4** (page 83), **3** et **4** (**annexe 2**)) correspond à un mélange de  $\text{NaSi}_{12,66}\text{O}_{25,82}$  et de  $\text{NaSi}_{1,87}\text{O}_{4,24}$  pour les trois systèmes de même pH (10,56) en fin de synérèse.

[Si] initiale (mol/l)	1,76	2,26	2,81
masse initiale avant lavage (g)	4,32	5,17	6,21
masse de solide insoluble après lavage (g)	1,39	1,24	1,14
$m_{\text{produit}}$ insoluble calculée (g)	1,59	1,45	1,38
$(\text{Si/Na})_{\text{calculé}}$ avant lavage	4,04	2,77	2,48
$(\text{Si/Na})_{\text{mesuré}}$ après lavage	13,56	12,46	11,91

D'après les résultats des **Tableaux III-4** (page 83), **3** et **4** (**annexe 2**), le volume du squelette solide ( $V_S$ ) n'évoluerait pas pendant la synérèse, la contraction observée pendant le mûrissement correspondrait à une diminution progressive du volume de liquide interstitiel ( $V_L$ ). La synérèse résulterait donc d'une densification progressive du solide sous l'effet d'un phénomène de dissolution/reprécipitation. Ce mécanisme, analogue à celui qui contrôle la deuxième étape du frittage en phase liquide, n'est densifiant que s'il est associé à la formation de ponts entre grains, c'est-à-dire si l'empilement granulaire devient cohésif. La disparition partielle de cette cohésion après lavage pourrait intervenir lorsque la majorité des ponts formés lie un grain insoluble à un grain soluble. La consolidation ne serait maintenue après lavage que dans le cas où la fraction de grains insolubles serait suffisamment élevée pour que ces particules insolubles constituent un réseau continu. La comparaison des volumes de solide insoluble récupéré après lavage avec ceux calculés (**Tableau III-8**) est en accord avec cette hypothèse. En effet, la cohésion est maintenue lorsque le produit lavé (solide insoluble) représente 51% du volume du solide formé (teneur initiale en silicium = 1,76 mol/l) et

diminue fortement après lavage lorsque les fractions volumiques du solide insoluble sont inférieures à 30%.

**Tableau III-8** : Fraction volumique de produit insoluble pour trois systèmes différents (pH = 10,56).

[Si] <sub>initiale</sub> (mol/l)	1,76	2,26	2,81
Volume V <sub>S</sub> calculé avant lavage (cm <sup>3</sup> )	1,24	1,97	2,54
V <sub>produit insoluble</sub> (NaSi <sub>12,66</sub> O <sub>25,82</sub> ) (cm <sup>3</sup> )	0,63	0,56	0,52
Fraction volumique de solide insoluble (% vol)	50,8	28,4	20,5

### III.3.4 Conclusion

Lors de l'addition de solution d'acide chlorhydrique (acidification + dilution) à une solution mère de silicate de sodium de concentrations en silicium et en sodium, respectivement, égales à 7 et 4,1 mol/l, plusieurs situations sont observées dans des gammes de pH et de concentrations relativement restreintes.

Pour les pH les plus forts ( $11,25 \leq \text{pH} \leq 11,56$ ) et les concentrations en silicium les plus élevées ( $6,02 < [\text{Si}] \leq 7$  mol/l), la solution est limpide et stable dans le temps.

Pour des concentrations un peu plus faibles en silicium ( $4,14 < [\text{Si}] \leq 6,02$  mol/l) et des pH légèrement plus faibles ( $10,90 \leq \text{pH} \leq 11,25$ ), un gel transparent se forme au bout d'un temps relativement long ( $> 4$  jours). Son temps de gélification est peu dépendant de la composition initiale du système. Ce gel, stable dans le temps, peut cependant être détruit par dilution, par élévation de la température ou par agitation mécanique. Ces comportements sont caractéristiques d'un gel physique particulière.

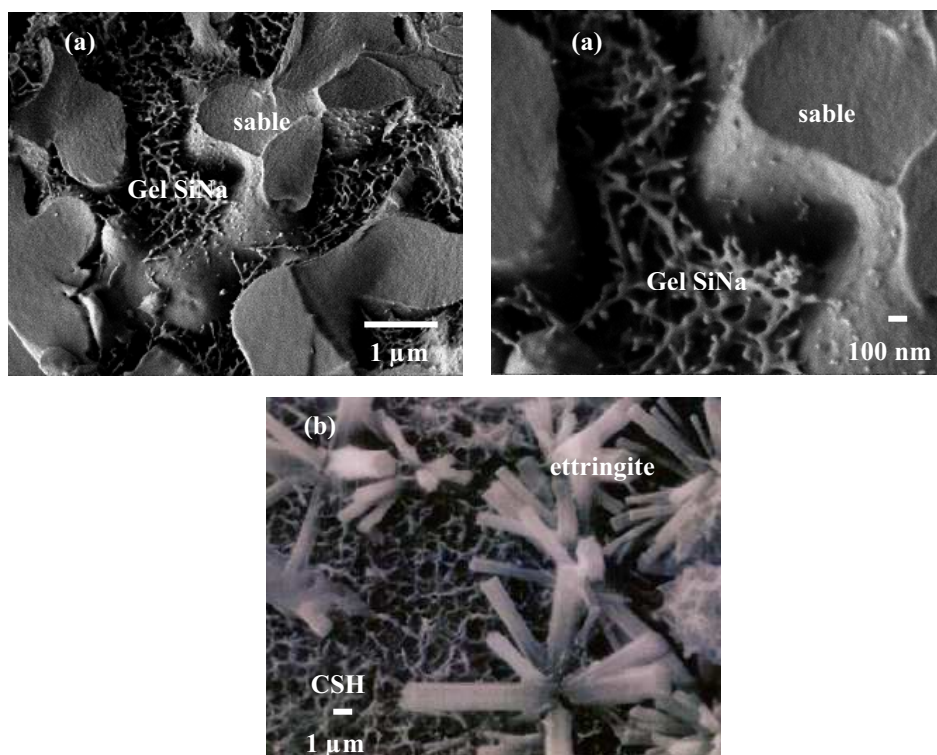
Dans la gamme de pH comprise entre 10,56 et 10,90 et pour des concentrations en silicium telles que  $2,9 < [\text{Si}] \leq 4,14$  mol/l, un gel apparaît au bout d'un temps très variable ( $1 < t_g \leq 470$  min). Il se transforme en quelques heures en un solide blanc peu cohésif qui se contracte progressivement. Les espèces solvatées sont telles que le rapport atomique Si/Na au sein du surnageant n'évolue pratiquement pas pendant le mûrissement. Le solide formé a une composition chimique en silicium et en sodium compatible avec la formule NaSi<sub>1,87</sub>O<sub>4,24</sub>. Il peut être aisément dissous dans l'eau par dilution.

Lorsque le pH et la concentration en silicium deviennent respectivement inférieurs à 10,75 et 3 mol/l, une partie au moins du gel formé est irréversible. Elle n'est pas détruite par addition d'eau, par élévation de la température ou par agitation mécanique. Ces gels "irréversibles" présentent un phénomène de synérèse dont la cinétique est d'autant plus lente que le temps de gélification est long (pH élevé, concentration en silicium faible). Ce phénomène s'accompagne d'une forte consolidation du solide. La caractérisation du produit solide consolidé suggère la présence de deux phases dont l'une, soluble dans l'eau pure pourrait avoir comme composition  $\text{NaSi}_{1,87}\text{O}_{4,24}$ , et dont l'autre serait constituée de particules nanométriques (7-10 nm) d'un produit insoluble dont la composition a pu être estimée comme étant  $\text{NaSi}_{12,66}\text{O}_{25,82}$ .

Les microstructures des gels réversibles et "irréversibles" sont très semblables. Le mûrissement s'accompagne d'une modification de la porosité conduisant généralement à un grossissement des pores par coalescence. Ce phénomène, assimilable à un processus de dissolution/reprécipitation, est généralement observé lors de la densification d'un système contenant deux familles de pores de tailles très différentes.

L'absence de discontinuité dans l'évolution du temps de gélification en fonction du pH et de la concentration en silicium lors du passage des gels réversibles aux gels "irréversibles" et la présence de deux phases solides au sein de ces derniers est en accord avec l'hypothèse selon laquelle la phase soluble présente pendant le mûrissement des gels "irréversibles" serait de même nature que le solide blanc obtenu à partir des gels réversibles. Seules les solutions les plus diluées et de pH les plus acides, conduiraient après lavage à l'eau pure, à une fraction volumique de solide insoluble suffisamment élevée, pour obtenir un produit insoluble consolidé. Le réseau solide des différents gels ne contiendrait pas d'eau de structure du fait d'un départ d'eau non significatif au-dessus de 100°C.

Les caractéristiques des gels réversibles et "irréversibles" observées dans cette étude peuvent être utilisées pour une consolidation réversible ou "irréversible" d'un empilement granulaire. Des empilements granulaires de sable de quartz ( $D_{50} = 90 \mu\text{m}$ ) ont été consolidés par l'intermédiaire de ces gels. La microstructure d'un empilement granulaire de sable de quartz consolidé à l'aide d'une solution acidifiée de concentration en silicium égale à 4,14 mol/l et de pH 10,85 et observée au microscope électronique à balayage sur des échantillons figés par cryogénie est présentée sur la **Figure III-26**. Les structures sont similaires à celles des hydrates silico-alumineux responsables de la prise des ciments communs.



**Figure III-26 :** (a) Image en électrons secondaires de la surface fracturée d'un empilement granulaire de sable de quartz consolidé à partir d'une solution de pH = 10,85 et de concentration en silicium égale à 4,14 mol/l après 7 jours de mûrissement en système fermé (tension d'accélération 1 kV, platine cryogénique), (b) Image MEB d'un ciment portland montrant les hydrates CSH et l'ettringite.

### III.4 Références bibliographiques

- [1] **W.D. Kingery, B. Francois**, "Sintering and related phenomena". (Ed) G. C. Kuczynske, N. A. Hooton, G. F. Gibbon, Gordon and Breach, New York, 1967, 471
- [2] **R.B. Sosman**, "The phase of silica". Rutgers University Press, New Brunswick, N. J. 1965.
- [3] **R.K.Hler**, "The chemistry of silica". John Wiley and Sons, New York, 1979.
- [4] **B.P.W.J.G. Wijnen, T.P.M. Beelen, K.P.J. Rummens, H.C.P.L. Saeijs, R.A. Van Santen**, "Silica gel from water glass : a SAXS study of the formation and ageing of fractal aggregates". J. Appl. Cryst., 1991, vol. 24, p. 759-764.
- [5] **A.A. Christy**, "Quantitative determination of surface area of silica gel particles by near infrared spectroscopy and chemometrics". Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 2008, vol. 322, p. 248–252.

**CHAPITRE IV :**

**IDENTIFICATION DES**

**ESPÈCES IMPLIQUÉES DANS**

**LA FORMATION DES GELS**

<b>IV IDENTIFICATION DES ESPECES IMPLIQUEES DANS LA FORMATION DES GELS .....</b>	<b>94</b>
<b>IV.1 Rappel des résultats .....</b>	<b>94</b>
<b>IV.2 Nature des espèces présentes dans la solution mère .....</b>	<b>95</b>
IV.2.1 Caractérisation de la solution mère de silicate de sodium par RMN du $^{29}\text{Si}$ .....	95
IV.2.1.1 Détermination du pourcentage des espèces $\text{Q}^n$ par RMN du $^{29}\text{Si}$ .....	95
IV.2.1.2 Corrélations entre les espèces $\text{Q}^n$ .....	96
IV.2.2 Caractérisation des solutions de silicate de sodium par diffusion centrale des rayons X .....	97
IV.2.2.1 Les solutions de silicate de sodium étudiées.....	97
IV.2.2.2 Caractérisation par DCRX des effets induits par la dilution de la solution mère de silicate de sodium .....	97
IV.2.3 Les espèces majoritaires présentes dans les solutions de silicate de sodium.....	105
IV.2.3.1 Cas de la solution mère .....	105
IV.2.3.2 Cas des solutions diluées.....	107
<b>IV.3 Influence de l'ajout d'acide chlorhydrique sur la nature des espèces présentes en solution .....</b>	<b>108</b>
IV.3.1 Formation des gels de type B.....	108
IV.3.1.1 Caractérisation d'un gel de type B par diffusion centrale des rayons X.....	108
IV.3.1.2 Identification des espèces majoritaires présentes dans les gels B.....	110
IV.3.2 Formation des gels de type C et D .....	111
IV.3.2.1 Résumé des conclusions des analyses chimiques .....	111
IV.3.2.2 Caractérisation par DCRX du liquide coexistant avec les gels de type C ...	112
IV.3.2.3 Caractérisation par DCRX de la transition solution/gel D.....	114
IV.3.2.4 Analyse par DCRX du surnageant d'un gel de type D en fin de synérèse...	117
IV.3.2.5 Discussion : nature des espèces présentes dans les solutions impliquées dans la formation et l'évolution des gels de types C et D .....	118
IV.3.2.6 Discussion : origine de la formation des solides.....	119
<b>IV.4 Conclusion .....</b>	<b>120</b>
<b>IV.5 Références bibliographiques .....</b>	<b>121</b>

## IV Identification des espèces impliquées dans la formation des gels

### IV.1 Rappel des résultats

L'acidification d'une solution concentrée de silicate de sodium par ajout progressif d'une solution d'acide chlorhydrique conduit à la formation de différents gels :

- les gels de type B, qui ne présentent pas d'évolution au cours du mûrissement et dont le comportement est similaire à celui d'un gel particulaire,
- les gels de type C, qui conduisent à la formation d'un solide soluble de composition de type  $\text{NaSi}_{1,87}\text{O}_{4,24}$ ,
- les gels de type D qui après synérèse conduisent à un solide consolidé dont une partie, de composition de type  $\text{NaSi}_{12,66}\text{O}_{25,82}$ , est insoluble dans l'eau et dont l'autre partie soluble pourrait être de même nature que le produit obtenu en fin de mûrissement des gels C.

L'évolution de B vers D intervient lorsque le pH diminue de 11,25 à 10,75 et/ou la concentration en silicium décroît de 6 à 2,9 mol/l.

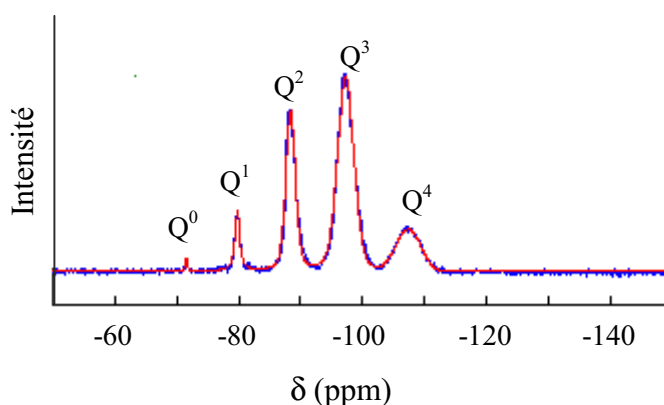
Dans ce chapitre, nous essayerons d'identifier les mécanismes réactionnels responsables des phénomènes macroscopiques observés en utilisant les résultats des analyses chimiques des solutions et des caractérisations des liquides réalisées par résonance magnétique nucléaire (RMN), par diffusion centrale des rayons X (DCRX), et en prenant en compte l'état des connaissances sur les équilibres chimiques intervenant dans les solutions de silicate de sodium plus diluées et/ou maintenues à des pH plus faibles (milieu acide).

## IV.2 Nature des espèces présentes dans la solution mère

### IV.2.1 Caractérisation de la solution mère de silicate de sodium par RMN du $^{29}\text{Si}$

#### IV.2.1.1 Détermination du pourcentage des espèces $\text{Q}^n$ par RMN du $^{29}\text{Si}$

L'analyse de la solution mère de silicate de sodium a été réalisée par résonance magnétique nucléaire du silicium-29 à Orléans au CRMHT-UPR3079 CNRS. Le protocole utilisé est décrit au paragraphe II.5.3 du chapitre II. La RMN permet de distinguer les différents atomes de silicium selon leur environnement. Il est d'usage d'appeler espèce  $\text{Q}^n$  un silicium lié à  $n$  atomes d'oxygène impliqués aussi dans une liaison avec un autre atome de silicium. Le spectre obtenu pour la solution mère de concentration en silicium égale à 7 mol/l et de pH 11,56 est présenté sur la **Figure IV-1**. Les quantités relatives des différentes espèces  $\text{Q}^n$  déterminées pour cette solution sont regroupées dans le **Tableau IV-1**. On peut noter que plus de la moitié des espèces en solution sont des  $\text{Q}^3$  (52,4 %) et qu'il n'y a quasiment pas de monomère  $\text{Q}^0$  (0,6 %).



**Figure IV-1** : Spectre (1D ; RMN du  $^{29}\text{Si}$ ) de la solution mère de silicate de sodium de concentration en silicium égale à 7 mol/l et de pH 11,56.

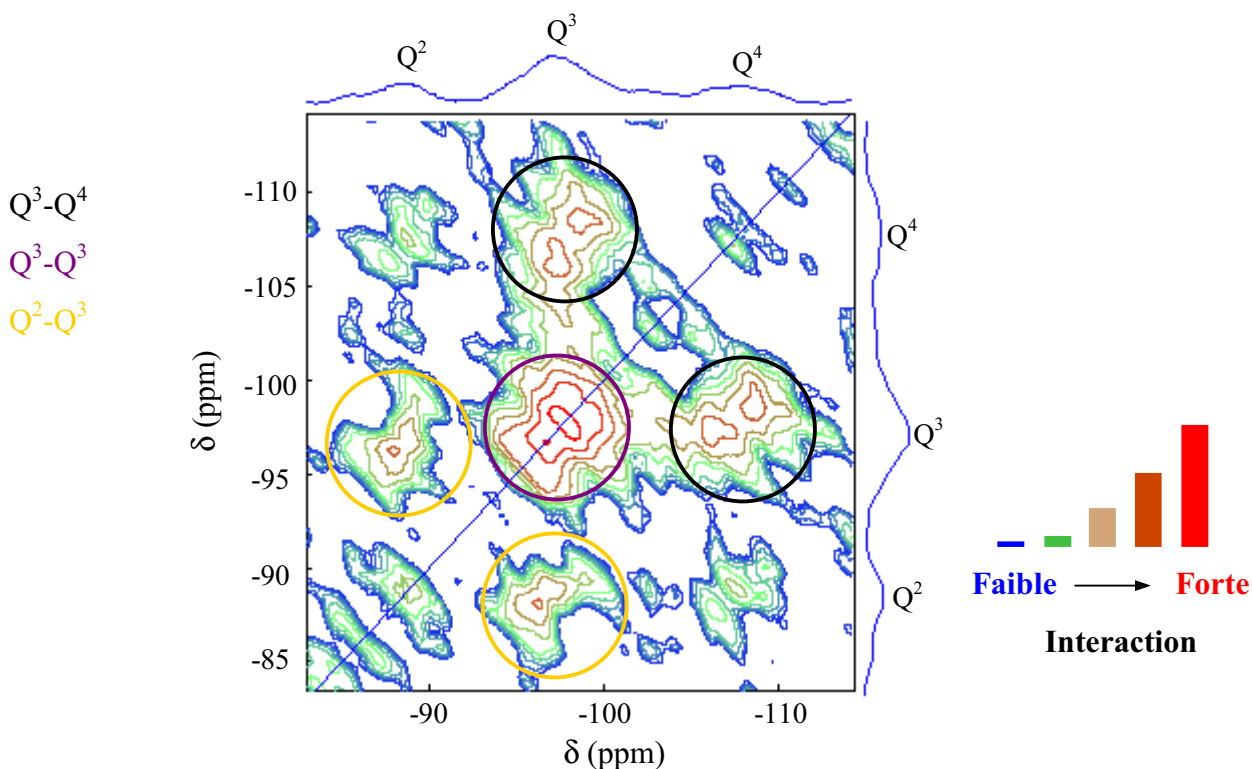
**Tableau IV-1** : Distribution du silicium présent dans la solution mère de silicate de sodium selon les espèces  $\text{Q}^n$  déterminées par RMN.

Espèces $\text{Q}^n$	$\text{Q}^0$	$\text{Q}^1$	$\text{Q}^2$	$\text{Q}^3$	$\text{Q}^4$
Déplacement chimique $\delta$ (ppm)	-71,6	-79,8	-88,5	-97,3	-107,5
Pourcentage de silicium correspondant à chaque espèce $\text{Q}^n$ (%)	0,6	5,9	26,2	52,4	15



### IV.2.1.2 Corrélations entre les espèces $Q^n$

La RMN bidimensionnelle (RMN 2D) permet d'identifier des corrélations plus complexes existant entre les spins. L'analyse par RMN 2D de la solution mère de silicate de sodium a conduit aux résultats reportés sur la **Figure IV-2**. Le principe des expériences 2D est basé sur le « transfert d'aimantation » [1][2]. C'est la capacité qu'ont deux spins couplés à « échanger » une partie de leur aimantation lorsqu'ils sont voisins. Dans une expérience bidimensionnelle corrélant un spectre à lui-même, des noyaux voisins dans l'espace peuvent échanger leurs aimantations [3][4]. Cet échange se traduit par l'apparition de tâches hors diagonale sur le diagramme bidimensionnel de la **Figure IV-2** sur lequel est reporté en abscisse et en ordonnée le diagramme 1D de la solution analysée. Une corrélation peut aussi exister au sein d'un même noyau, cela se traduit par l'apparition de tâches sur la diagonale. D'après le diagramme 2D de la solution mère de silicate de sodium, les principales corrélations interviennent entre les espèces  $Q^4$  et  $Q^3$  ( $Q^3$ - $Q^4$ ),  $Q^3$  et  $Q^3$  ( $Q^3$ - $Q^3$ ) et  $Q^3$  et  $Q^2$  ( $Q^2$ - $Q^3$ ). Selon ce diagramme, les espèces  $Q^4$  seraient principalement liées aux  $Q^3$  qui elles seraient aussi liées à des espèces  $Q^3$  et  $Q^2$ . Les corrélations entre  $Q^2$  seraient faibles.



**Figure IV-2** : Diagramme 2D de la RMN du silicium 29 d'une solution initiale de silicate de sodium. Les codes couleurs indiquent l'intensité des interactions.

## IV.2.2 Caractérisation des solutions de silicate de sodium par diffusion centrale des rayons X

La solution mère de silicate de sodium ( $[\text{Si}] = 7 \text{ mol/l}$ ) a été caractérisée par diffusion centrale des rayons X (DCRX) au laboratoire SPCTS-UMR N° 6638 à Limoges (en collaboration avec André Lecomte). Afin d'observer l'influence de la concentration en silicium sur la taille des entités, des solutions diluées avec de l'eau osmosée ont aussi été caractérisées.

### IV.2.2.1 Les solutions de silicate de sodium étudiées

La synthèse des différents gels étudiés fait intervenir une étape d'acidification par une solution d'acide chlorhydrique. La dilution de la solution mère intervient donc de façon concomitante à cette acidification. Afin de déconnecter l'effet de la dilution de celui de l'addition des ions  $\text{H}^+$ , des solutions diluées à l'eau osmosée de concentrations en silicium identiques à celles obtenues après addition d'acide chlorhydrique ont été préparées. Ces solutions diluées, dont les caractéristiques sont regroupées dans le **Tableau IV-2**, ont par la suite été analysées par diffusion centrale des rayons X. Les temps indiqués en jours représentent le délai écoulé entre la fin de la dilution des solutions et le moment de leur analyse.

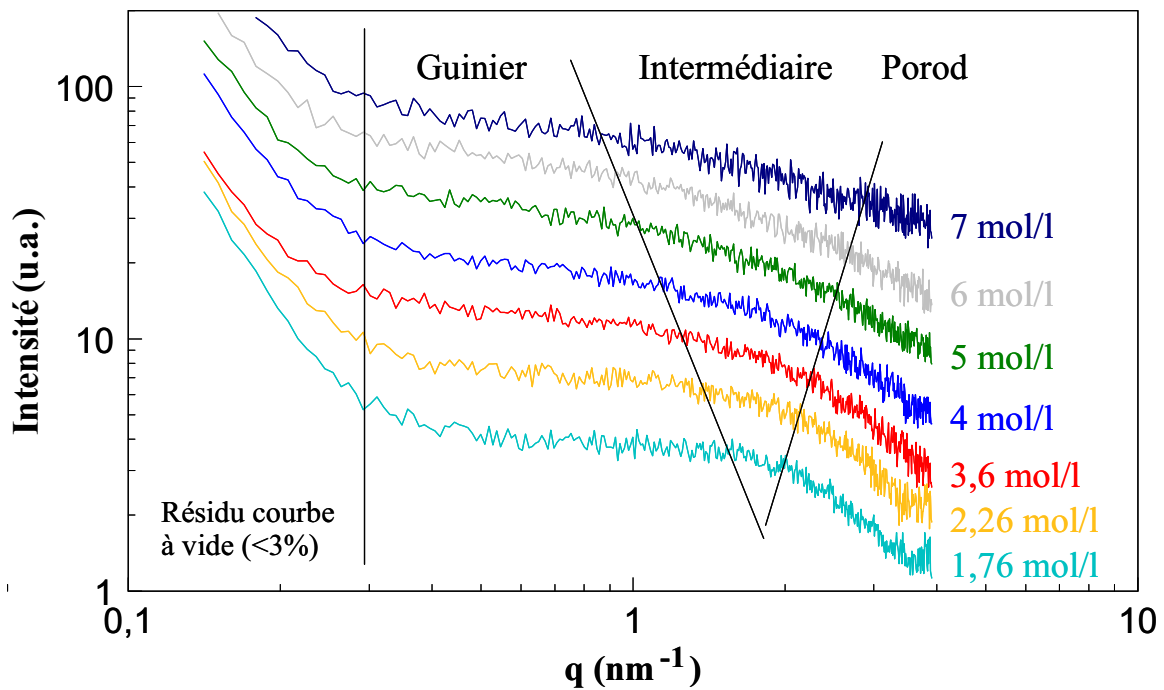
**Tableau IV-2** : Caractéristiques des solutions de silicate de sodium analysées par DCRX.

[Si] (mol/l)	7	6	5	4	3,6	2,26	1,76
pH	11,56	11,49	11,46	11,39	11,36	11,29	11,24
Temps entre la dilution et la caractérisation (j)		1	2	3	4	6	8

### IV.2.2.2 Caractérisation par DCRX des effets induits par la dilution de la solution mère de silicate de sodium

Les caractérisations par DCRX ont été effectuées selon le protocole décrit au paragraphe II.5.2.2 du chapitre II. Les dimensions attribuées dans la littérature aux diverses espèces silicatées susceptibles de diffuser dans ces systèmes étant typiquement inférieures à 2 nm [5], le signal de diffusion attendu doit être de très faible intensité. Le temps de pose a donc été fixé à 24 h.

La **Figure IV-3** montre l'évolution des diagrammes de diffusion centrale des rayons X enregistrés pour les différentes solutions diluées, normalisés par rapport à la concentration en silicium et présentés sur une échelle bi-logarithmique. Pour des vecteurs de diffusion,  $q$ , inférieurs à  $0,3 \text{ nm}^{-1}$ , les courbes de diffusion sont toutes semblables, quelle que soit la dilution. Dans ce domaine angulaire, ce signal invariant est attribué à un résidu de courbe à vide et correspond à moins de 3% de la courbe enregistrée sans échantillon. Il est très certainement dû à de faibles variations des conditions expérimentales quasiment inévitables en raison du temps de pose relativement long et impossibles à prendre en compte lors des corrections des courbes brutes. Entre  $0,4$  et  $4 \text{ nm}^{-1}$ , l'intensité de cette courbe à vide est parfaitement constante et n'altère absolument pas la qualité des signaux de diffusion collectés dans cette région.



**Figure IV-3** : Diagrammes de diffusion centrale des rayons X des solutions de silicate de sodium diluées. Les courbes sont arbitrairement décalées en intensité afin d'améliorer la lisibilité.

Lorsque la concentration en silicium des solutions diminue, le domaine de Guinier qui caractérise la taille de l'objet diffusant (**annexe 3**) s'accroît vers les grands vecteurs de diffusion. Simultanément, le domaine de Porod qui caractérise leur surface s'élargit en progressant vers les faibles vecteurs de diffusion. Cette évolution des domaines de Guinier et de Porod, en sens opposé, conduit à la disparition progressive de la région intermédiaire. Elle

indique, sans aucune ambiguïté que la dilution de la solution mère de silicate de sodium modifie la taille et la morphologie des entités diffusantes.

Leurs paramètres microstructuraux peuvent être déterminés en analysant successivement les différents domaines des courbes de diffusion. A ce traitement des données par parties, qui demeure bien souvent relativement qualitatif, un traitement global, basé sur une simulation des courbes à l'aide d'un modèle choisi comme étant le plus approprié, a été préféré. Cependant, le choix du modèle demeure difficile au regard de la complexité des solutions aqueuses étudiées qui peuvent contenir un très grand nombre d'espèces silicatées de taille et d'arrangement atomique très différents [5][6].

Dans un premier temps, les courbes de diffusion ont été classées en deux familles. La première regroupe les diagrammes des solutions de concentration en silicium égale à 5, 6 et 7 mol/l, qui présentent les caractéristiques d'un signal de diffusion généré par des agrégats fractals de masse [7] (**annexe 3**), analogues à ceux déjà observés dans ce genre de systèmes [5]. L'extension angulaire tant du domaine des corrélations fractales (domaine intermédiaire) que de celui de Porod étant relativement faible, le caractère « fractal », dans le cas de ces solutions, doit être considéré comme une tendance. Dans la simulation, les entités diffusantes ont néanmoins été assimilées à des agrégats fractals de masse et l'intensité a été calculée sur la base de l'équation de diffusion établie pour un agrégat fractal isolé (**annexe 3**), de taille,  $\xi$ , de dimension fractale,  $D_f$ , et constitué de particules élémentaires sphériques de rayon,  $a$ , à laquelle est ajouté un résidu de courbe à vide. Ces paramètres microstructuraux ont ensuite été affinés en ajustant les courbes de diffusion calculées sur les courbes expérimentales par une méthode des moindres carrés classique.

La seconde famille rassemble les diagrammes des solutions de concentrations en silicium égales à 1,76, 2,26 et 3,6 mol/l, qui présentent les caractéristiques d'un signal de diffusion engendré par une suspension colloïdale et dont la modélisation est présentée dans les paragraphes suivants. La courbe de la solution à 4 mol/l se situe entre ces deux familles.

Bien qu'apparemment justifiée par la forme des courbes de diffusion, cette séparation en deux groupes conduit à l'utilisation de deux modèles distincts censés prendre en compte les effets induits par un processus unique, la dilution. Elle conduit à une certaine discontinuité des résultats qui n'est pas en totale adéquation avec les résultats expérimentaux. Dans un second temps, pour palier cet inconvénient, les différentes espèces silicatées présentes dans

ces solutions aqueuses ont été assimilées à un ensemble de colloïdes sphériques. Cette conjecture implique plusieurs hypothèses implicites :

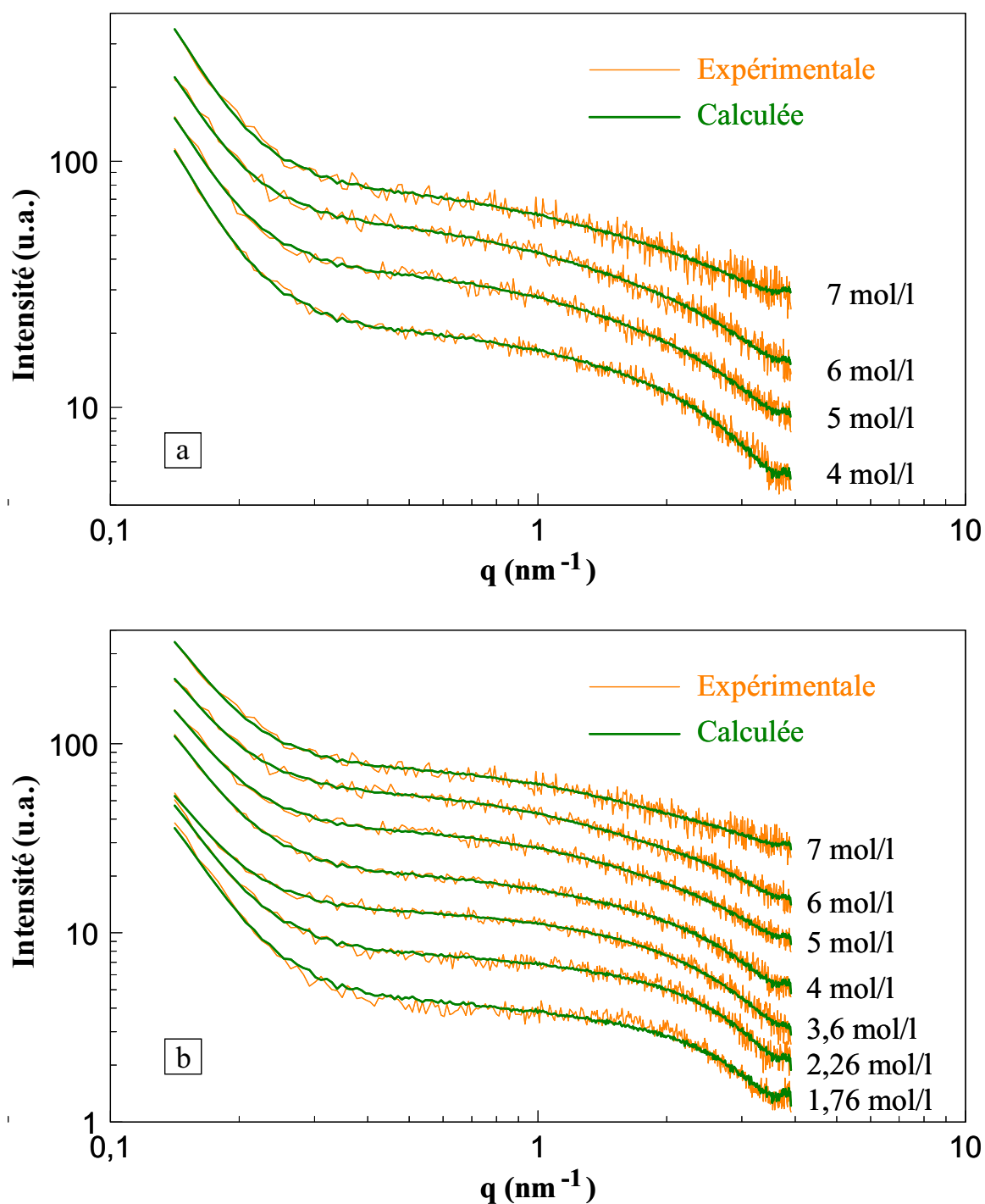
- i) l'assimilation des différentes espèces silicatées à un ensemble de colloïdes sphériques est très raisonnable au regard de leur dimension, typiquement comprise entre 0,2 et 1,5 nm. Dans le domaine angulaire sondé par la diffusion centrale (très faibles vecteurs de diffusion), l'intensité diffusée est extrêmement plus sensible à toute variation de taille qu'à la répartition atomique au sein des colloïdes ;
- ii) l'écart de densité électronique entre chaque espèce silicatée et le solvant est inconnu. Il sera considéré comme constant quelle que soit l'espèce silicatée considérée ;
- iii) les interactions entre les espèces silicatées diffusantes sont supposées suffisamment faibles pour être négligées.

Des études conjointes en RMN et DCRX, menées sur des systèmes analogues [6], ont démontré que ces hypothèses, apparemment très simplificatrices, sont tout à fait raisonnables.

Les courbes de diffusion ont donc été simulées en calculant l'intensité diffusée par un ensemble de particules colloïdales dont la distribution en tailles suit une loi bi-modale. Cette dernière est composée de deux lois log-normales normalisées, c'est à dire que leur intégrale de 0 à l'infini est égale à 1. La première représente la distribution en tailles des colloïdes les plus petits (typiquement les monomères, dimères...) tandis que la seconde est associée aux espèces de dimension supérieure (les polymères ou agrégats) résultant de la condensation ou de l'agrégation des espèces silicatées les plus petites. Le facteur de forme des colloïdes est celui d'une sphère. L'intensité diffusée par chaque famille de colloïdes est multipliée par un facteur d'ajustement. La somme de ces intensités est ensuite augmentée du résidu de courbe à vide. En se basant sur les dimensions des sphères équivalentes proposées par F. Gaboriaud [6], les lois log-normales, utilisées comme départ de la simulation, ont été respectivement centrées sur 0,3 et 0,8 nm, la dispersion étant fixée à 20% (écart-type/taille moyenne). Ces paramètres microstructuraux ont ensuite été affinés par une méthode des moindres carrés.

Quelle que soit la modélisation choisie, la superposition des courbes calculée et expérimentale, présentée sur une échelle bi-logarithmique (**Figure IV-4**), est excellente et les résidus sont faibles et comparables. Elle démontre que les modèles microstructuraux

sélectionnés et les hypothèses émises sont tout à fait appropriés pour décrire la microstructure de la solution mère et des solutions diluées.

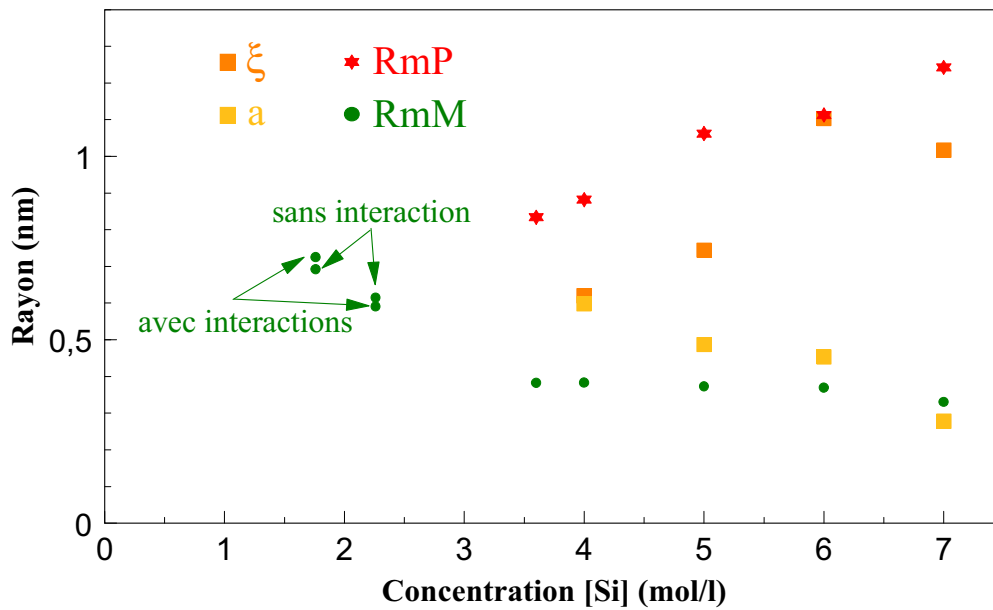


**Figure IV-4** : Modélisation des diagrammes de diffusion centrale des rayons X en fonction de la dilution de la solution mère de silicate de sodium, (a) cas où les espèces silicatées sont assimilées à des agrégats fractals, (b) cas d'une distribution en tailles des espèces silicatées bimodale. Les courbes sont arbitrairement décalées en intensité afin d'améliorer la lisibilité.

**Cas des concentrations en silicium supérieures à 3,6 mol/l**

Pour des concentrations en silicium supérieures à 3,6 mol/l, quel que soit le modèle de simulation utilisé, les tailles calculées des espèces silicatées présentes dans les solutions suivent des évolutions analogues en fonction de la concentration en silicium (**Figure IV-5**). La dimension des agrégats,  $\xi$ , déterminée dans le cas d'une approche fractale, diminue avec la concentration en silicium. En revanche, le rayon,  $a$ , des particules constitutives, tend à augmenter. La dimension fractale,  $D_f$ , variant peu, entre 1,1 et 1,5, la compacité des agrégats reste faible.

Dans le cas de la simulation basée sur la distribution en tailles bi-modale, le rayon moyen,  $R_{mP}$ , des espèces les plus grosses (agrégats) décroît avec la concentration en silicium, tandis que le rayon moyen,  $R_{mM}$ , des espèces les plus petites (colloïdes) tend à augmenter légèrement (**Figure IV-5**).



**Figure IV-5 :** Influence de la concentration en silicium sur la taille (rayon) des entités diffusantes déduite des deux méthodes de simulation utilisées : agrégats fractals ( $\xi$ ), particules constitutives ( $a$ ), d'une part, et du rayon moyen des agrégats ( $R_{mP}$ ) et colloïdes ( $R_{mM}$ ), d'autre part.

Les petites différences de taille observées entre les résultats des deux simulations peuvent s'expliquer par :

- i) l'hypothèse implicite faite dans l'approche fractale qui impose que les solutions ne contiennent que des agrégats fractals. Un mélange d'agrégats fractals et de

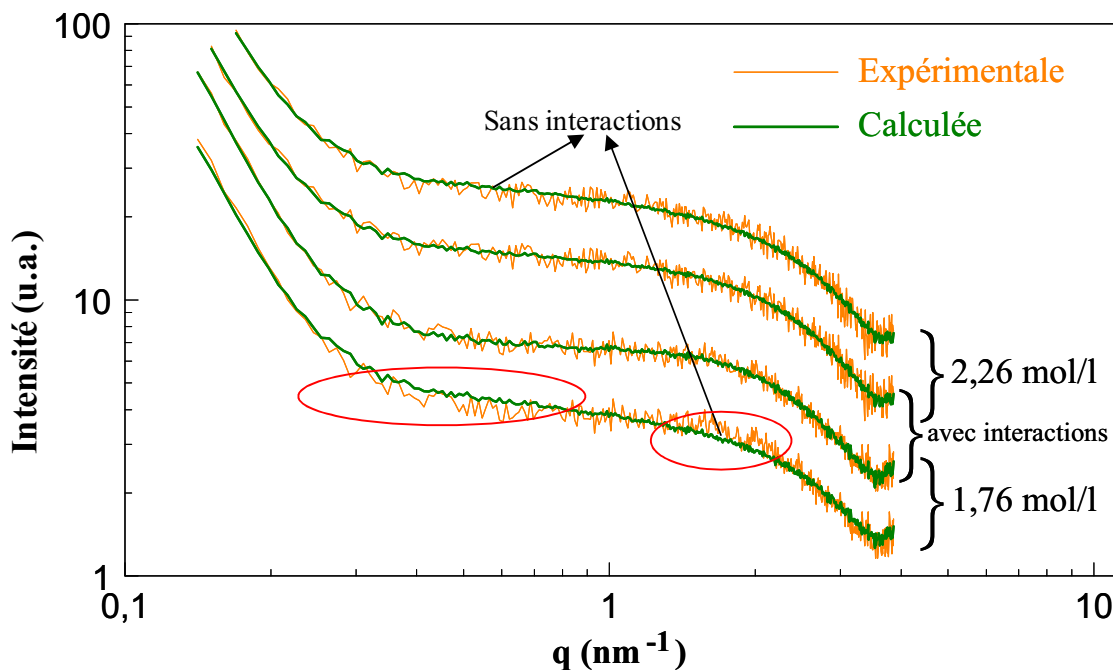
colloïdes isolés serait plus réaliste. Néanmoins, au regard de la faible dimension des agrégats, les domaines angulaires de diffusion des deux familles se superposent, rendant l'affinement des paramètres microstructuraux instable et les tentatives de modélisation sur cette base n'ont pas abouti.

- ii) l'augmentation plus faible du rayon moyen ( $R_{mM}$ ) des colloïdes calculé dans l'hypothèse d'une répartition, s'accompagne d'un élargissement de la loi log-normale qui traduit un accroissement de la dispersion en tailles.

#### **Cas des concentrations en silicium inférieures à 3,6 mol/l**

La dilution de la solution concentrée entraîne une réduction de la taille des agrégats et une augmentation de celle des colloïdes. L'évolution en sens opposé de ces deux dimensions conduit à une distribution en tailles mono-modale des espèces silicatées présentes dans les solutions de concentrations en silicium les plus faibles, 2,26 et 1,76 mol/l. L'affinement des paramètres microstructuraux restants conduit à une superposition des courbes expérimentales et calculées de piètre qualité (**Figure IV-6**) et à une réduction absolument déraisonnable de la dispersion en tailles. Divers facteurs de forme et distributions en tailles des colloïdes en formation ont été testés sans succès. La qualité des simulations a, néanmoins, été amplement améliorée en introduisant dans la modélisation un facteur de structure prenant en compte les interactions inter-particulaires jusqu'à présent négligées (**Figure IV-6**). Il est basé sur un potentiel d'interaction inter-particulaires de type « sphère dure » et calculé dans l'approximation de Percus-Yevick [8].





**Figure IV-6 :** Influence de la prise en compte des interactions inter-particulaires sur la cohérence entre les courbes de DCRX simulées et expérimentales pour les solutions diluées de concentration en silicium de 2,26 et 1,76 mol/l. Les courbes sont arbitrairement décalées en intensité afin d'améliorer la lisibilité.

Que ces interactions inter-particulaires soient prises en compte ou négligées, les tailles affinées des nouvelles espèces colloïdales sont quasi identiques avec une variation inférieure à 5 %. Elles s'établissent à environ 1,2-1,4 nm de diamètre. Par contre, les dispersions en tailles sont beaucoup plus réalistes et d'autant plus faibles que la solution est diluée. Elle est inférieure à 4 % pour la solution contenant 1,76 mol/l de silicium et à corrélérer avec l'apparition des effets d'interférences sur les diagrammes de diffusion, effets d'autant plus marqués que les particules diffusantes en interaction sont de même dimension.

*La caractérisation par DCRX des solutions diluées a montré l'existence de deux situations : pour  $[Si] \geq 3,6$  mol/l, deux types d'entités sont présents, de petits colloïdes (0,6 nm) et des agrégats. Pour  $[Si] < 3,6$  mol/l, seuls sont détectés des colloïdes de 1,2-1,4 nm de diamètre équivalent. D'une façon générale, la taille des petits colloïdes croît lorsque la concentration en silicium diminue. Elle correspond à un diamètre équivalent d'environ 0,6 nm pour la solution mère ( $[Si] = 7$  mol/l).*

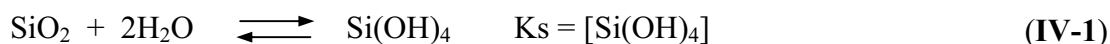
## IV.2.3 Les espèces majoritaires présentes dans les solutions de silicate de sodium

### IV.2.3.1 Cas de la solution mère

Les résultats des analyses par RMN de la solution mère montrent qu'elle est majoritairement constituée de siliciums placés dans des environnements correspondant à des espèces dites  $Q^2$ ,  $Q^3$  et  $Q^4$  ; c'est-à-dire à des atomes de silicium pontés, via un atome d'oxygène, à deux ( $Q^2$ ), trois ( $Q^3$ ) ou quatre ( $Q^4$ ) autres atomes de silicium. De plus, le diagramme de corrélations indique que chaque espèce  $Q^4$  est principalement corrélée à une espèce  $Q^3$  et chaque espèce  $Q^2$  principalement corrélée à une espèce  $Q^3$ , les espèces  $Q^3$  étant soit corrélées entre elles, soit corrélées à des  $Q^2$  ou  $Q^4$ . Les atomes de silicium présents dans cette solution très concentrée sont donc principalement impliqués dans une ou des molécules complexes répondant aux critères de corrélation ci-dessus.

La diffusion centrale des rayons X conduit à considérer que la solution mère de silicate de sodium contient des colloïdes de taille (diamètre) de l'ordre de 0,6 nm regroupés en agrégats de taille supérieure à 2 nm. La possibilité pour ces colloïdes de 0,6 nm de s'agréger suggère qu'il s'agit d'entités neutres.

Les constantes de stabilité des espèces polymériques obtenues par condensation du monomère  $Si(OH)_4$  partiellement ionisées ou non [9][5] sont reportées au paragraphe I.3 du chapitre I. La constante de solubilité ( $K_s$ ) de la silice associée à la réaction (IV-1) est telle que  $pK_s = 2,98$  [5].

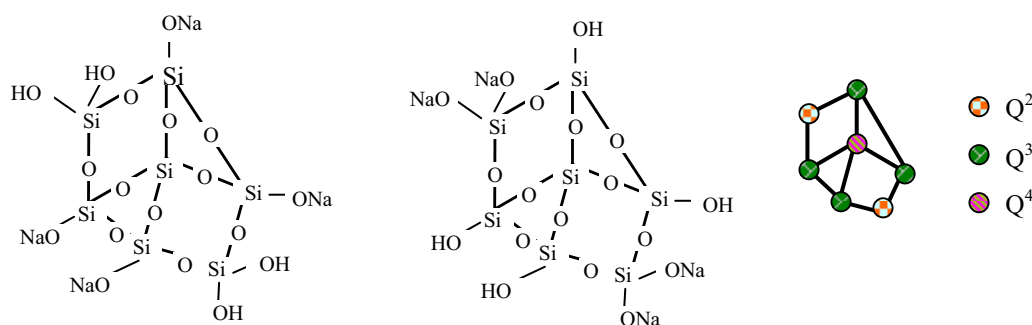


La combinaison des constantes de stabilité des espèces polymériques et de la constante de solubilité de la silice conduit à une teneur en silicium dissout inférieure à 0,07 mol/l (**annexe 4**). La forte concentration en silicium dans la solution mère (7 mol/l) ne peut donc pas correspondre à la seule présence d'espèces siliceuses solvatées ne contenant que du silicium, de l'oxygène et de l'hydrogène. De ce fait, il semble qu'il faille associer à cette forte solubilité l'existence d'espèces solvatées contenant à la fois du silicium et du sodium.

A partir de l'ensemble de ces considérations, différentes structures de molécules complexes ont été envisagées. Seule, l'une d'entre elles de composition  $Si_7O_{18}H_4Na_4$ , remplit l'ensemble des conditions définies précédemment (**Figure IV-7**). Elle est constituée de sept

atomes de silicium, dont l'un placé au centre est impliqué dans quatre ponts Si-O-Si (espèces Q<sup>4</sup>). Les quatre atomes de silicium correspondants sont impliqués dans trois ponts Si-O-Si (espèces Q<sup>3</sup>). Les deux derniers atomes de silicium (non reliés au silicium central) sont pontés à deux atomes de silicium de type Q<sup>3</sup> et constituent des espèces de type Q<sup>2</sup>. Parmi les huit atomes d'oxygène non reliés à deux atomes de silicium, quatre constituent des ponts O-H et quatre sont impliqués dans des liaisons O-Na. Les deux variantes envisageables sont représentées sur la **Figure IV-7**.

Ces deux molécules respectent les règles de corrélations mises en évidence par l'analyse RMN 2D (**Figure IV-2**). Les taux de silicium de type Q<sup>3</sup>, Q<sup>2</sup> et Q<sup>4</sup> déduits des diagrammes expérimentaux (52,4 % de Q<sup>3</sup>, 26,2 % de Q<sup>2</sup> et 15 % de Q<sup>4</sup>) sont en très bon accord avec ce qui devrait être observé pour la prépondérance des molécules proposées sur la **Figure IV-7** dans la mesure où à 52,4 % de Q<sup>3</sup>, elles associent 26,2 % de Q<sup>2</sup> et 13,1 % de Q<sup>4</sup>.



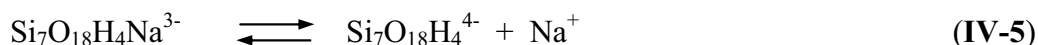
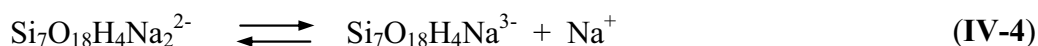
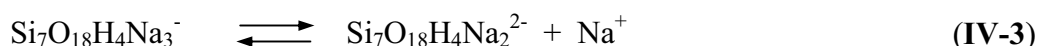
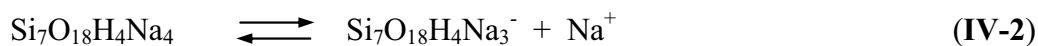
**Figure IV-7** : Structure de deux molécules Si<sub>7</sub>O<sub>18</sub>H<sub>4</sub>Na<sub>4</sub> compatibles avec les résultats de la caractérisation RMN 2D de la solution mère de silicate de sodium.

La taille des deux molécules proposées a été estimée en considérant les longueurs des liaisons  $d(\text{Si-Si}) = 0,306 \text{ nm}$ ,  $d(\text{Si-O}) = 0,162 \text{ nm}$  et  $d(\text{O-H}) = 0,097 \text{ nm}$  [10]. La longueur de la liaison O-Na a été considérée comme inférieure à 0,23 nm (somme des deux rayons ioniques). Les valeurs des angles Si-O-Si et O-Si-O ont été prises respectivement égales à 144° et 109° [10]. La taille ainsi calculée, inférieure à 0,73 nm, est assez proche de celle, 0,6 nm, déduite de la simulation des spectres de diffusion centrale des rayons X comme taille de l'entité majoritaire.

Les concentrations en sodium et en silicium dans la solution mère sont tout à fait compatibles avec la prépondérance des molécules représentées sur la **Figure IV-7**. En effet, le rapport atomique Si/Na de cette solution vaut 1,71 alors qu'il est de 1,75 pour les molécules envisagées. De plus, cette molécule Si<sub>7</sub>O<sub>18</sub>H<sub>4</sub>Na<sub>4</sub> est neutre et donc susceptible d'agrégation.

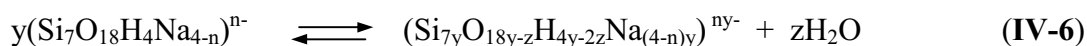
### IV.2.3.2 Cas des solutions diluées

La diffusion centrale des rayons X a montré que l'addition d'eau à la solution de silicate de sodium concentrée modifie la taille des entités solvatées (**Figure IV-5**). Cette évolution se manifeste principalement par une croissance de la taille des colloïdes et par une disparition des plus grosses particules ou agrégats. Lorsque la concentration en silicium dans la solution diluée devient inférieure à 3,6 mol/l, les seules entités identifiées par simulation des spectres de diffusion centrale des rayons X sont des colloïdes de dimension voisine de 1,3 nm (entre 2x0,6 et 2x0,7 nm). La dilution s'accompagne donc d'une évolution progressive de la taille des colloïdes de 0,6 nm vers 1,3 nm. Un tel phénomène ne peut pas être expliqué par une simple réaction de polycondensation. En effet, c'est une augmentation de concentration qui favorise ce type de réaction de polycondensation et non une dilution. Par ailleurs, cette évolution, induite par l'ajout d'eau osmosée, a lieu sans modification importante de la concentration en H<sup>+</sup> (ou OH<sup>-</sup>) ; le pH diminue de 11,56 à 11,24 (**Tableau IV-2**). Il s'agit donc d'une transformation qui trouve son origine dans la diminution de la concentration en espèce prépondérante Si<sub>7</sub>O<sub>18</sub>H<sub>4</sub>Na<sub>4</sub> ou en Na<sup>+</sup>. Un tel comportement suggère de considérer l'entité neutre comme un complexe susceptible de se dissocier par dilution selon les réactions successives (**IV-2**), (**IV-3**), (**IV-4**) et (**IV-5**) et d'envisager une réaction de condensation entre les complexes chargés obtenus en milieu dilué :



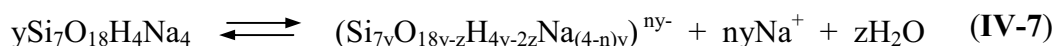
Compte tenu du diamètre équivalent des colloïdes observés (1,3 nm) lorsque la concentration en silicium est inférieure à 3,6 mol/l, la réaction de condensation pourrait associer entre deux (géométrie linéaire) et huit (géométrie sphérique) groupements (Si<sub>7</sub>O<sub>18</sub>H<sub>4</sub>Na<sub>4-n</sub>)<sup>n-</sup>. La condensation interviendrait donc entre complexes chargés du type (Si<sub>7</sub>O<sub>18</sub>H<sub>4</sub>Na<sub>4-n</sub>)<sup>n-</sup> avec 1 ≤ n ≤ 4.

La réaction s'écrirait selon l'équilibre (**IV-6**):



avec 2 ≤ y ≤ 8.

De même, la transformation du colloïde neutre en colloïde chargé correspondrait à l'équilibre global (IV-7) :



L'augmentation de la concentration en colloïdes condensés chargés  $[(\text{Si}_{7y}\text{O}_{18y-z}\text{H}_{4y-2z}\text{Na}_{(4-n)y})^{ny-}]$  après dilution suppose que le rapport des activités  $\frac{a_{\text{Na}^+}^{ny}}{a_{\text{Si}_7\text{O}_{18}\text{H}_4\text{Na}_4}^y}$  diminue sous l'effet de l'ajout d'eau ; c'est-à-dire si  $n$  est supérieur à 1. La prépondérance de ce colloïde suppose que la constante de l'équilibre (IV-7) ne soit pas trop faible ; c'est à dire que le colloïde chargé formé corresponde à une configuration relativement stable. Le dimère correspondant à  $y = 2$  et  $n = 2$  ( $\text{Si}_{14}\text{O}_{35}\text{H}_6\text{Na}_4$ )<sup>4-</sup> est un exemple d'espèce condensée envisageable. La présence de charges sur le colloïde obtenu après condensation est tout à fait en accord avec la disparition du phénomène d'agrégation observé après dilution.

En résumé, l'ajout d'eau osmosée à la solution concentrée de silicate de sodium conduirait à une dissociation progressive des espèces  $\text{Si}_7\text{O}_{18}\text{H}_4\text{Na}_4$  neutres pour donner des entités chargées du type  $(\text{Si}_7\text{O}_{18}\text{H}_4\text{Na}_{4-n})^{n-}$ . Celles-ci tendraient à se condenser dès que  $1 \leq n \leq 4$ . La valeur de  $n$  devrait être supérieure à 1 pour former des colloïdes chargés de taille environ deux fois supérieure à celle du complexe neutre initialement majoritaire dans la solution mère.

## IV.3 Influence de l'ajout d'acide chlorhydrique sur la nature des espèces présentes en solution

### IV.3.1 Formation des gels de type B

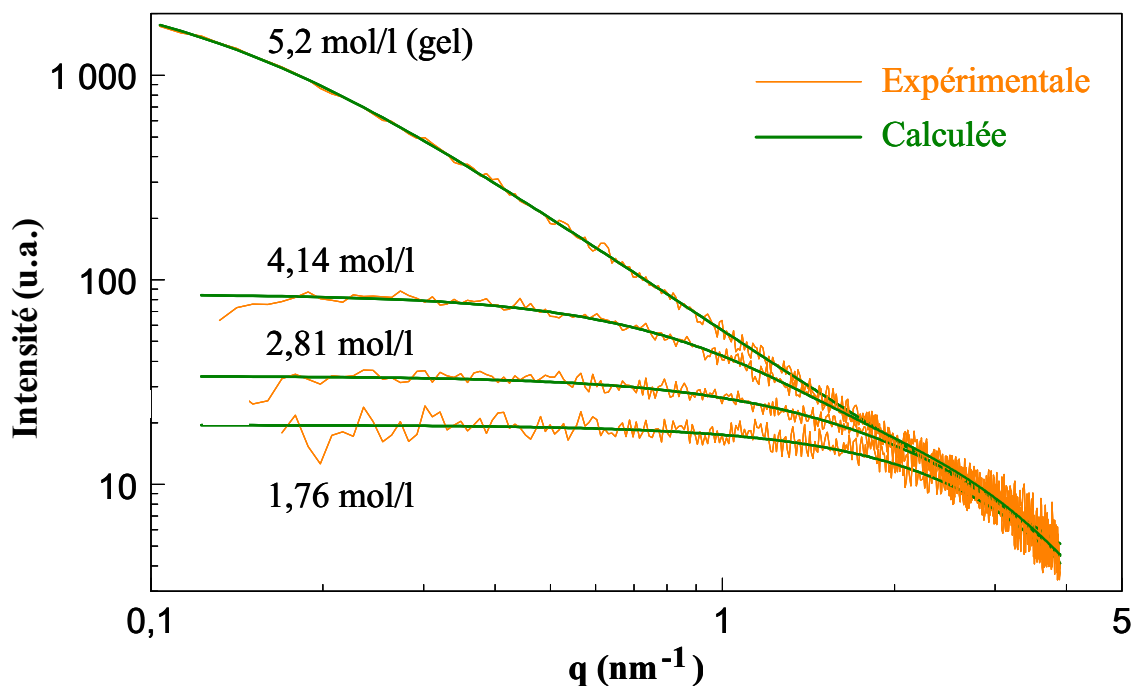
#### IV.3.1.1 Caractérisation d'un gel de type B par diffusion centrale des rayons X

L'addition de faibles quantités d'acide chlorhydrique aux solutions de silicate de sodium conduit à la formation d'un gel transparent réversible qui ne présente pas d'évolution au cours du mûrissement. En revanche, ce gel redevient liquide sous l'effet d'une agitation mécanique, d'une élévation de la température ou d'un ajout d'eau. Les modifications microstructurales engendrées par sa dissolution ont été suivies par diffusion centrale des rayons X, les conditions de dilution utilisées ont permis de maintenir le pH à la valeur initiale

de 11,2. Les diagrammes d'intensité diffusée, normalisés par rapport à la concentration en silicium, sont présentés sur une échelle bi-logarithmique sur la **Figure IV-8**.

Au-delà du domaine de Guinier (faibles vecteurs de diffusion), la courbe d'intensité diffusée par le gel ( $[\text{Si}] = 5,2 \text{ mol/l}$ ) suit une loi de puissance sur un domaine angulaire relativement large qui s'étend d'environ  $0,2$  à  $2 \text{ nm}^{-1}$ . Cette évolution,  $I(q) \sim q^{-\alpha}$ , est caractéristique, entre autres, d'un signal de diffusion généré par des agrégats fractals de masse avec  $\alpha = D_f$  [7] (**annexe 3**). Leurs paramètres microstructuraux ont été déduits de la simulation grâce au modèle précédemment décrit. Le diamètre moyen,  $2\xi$ , des agrégats est d'environ  $16,8 \text{ nm}$ , la dimension fractale,  $D_f$ , est égale à  $1,85$  et le diamètre des particules élémentaires constitutives de  $0,6-0,8 \text{ nm}$ .

Comme dans le cas de la solution mère concentrée, ou diluée pour obtenir la même concentration en silicium, les entités élémentaires ont un diamètre moyen d'environ  $0,6 \text{ nm}$ . En revanche, la dimension des agrégats a fortement augmentée pour passer de  $2,2 \text{ nm}$  environ à  $16,8 \text{ nm}$ . Le gel B serait donc constitué d'un empilement plus ou moins dense de ces agrégats fractals.



**Figure IV-8** : Evolution des diagrammes de diffusion centrale des rayons X enregistrés lors de la dissolution du gel obtenu lorsque la concentration en silicium de la solution acidifiée de silicate de sodium est égale à 5,2 mol/l, (lors de la modélisation des diagrammes, les entités diffusantes ont été assimilées soit à des agrégats fractals, soit à des colloïdes dont la distribution en tailles est bi-modale).

Lors de la dissolution de ce gel, l'ensemble des diagrammes de diffusion enregistrés sur les solutions se superposent sur une même asymptote aux grands vecteurs de diffusion,  $q > 2,5 \text{ nm}^{-1}$ . Ce comportement bien connu apparaît systématiquement lors de l'agrégation de systèmes colloïdaux et indique que le nombre total de particules élémentaires (colloïdes) dans le volume diffusant est conservé [11], seule leur répartition spatiale serait modifiée. Le domaine de vecteurs d'ondes, où la loi de puissance caractéristique des corrélations fractales est vérifiée, se déplace vers les grands vecteurs de diffusion, se réduit fortement dès une concentration en silicium de 4,14 mol/l et disparaît complètement pour les concentrations en silicium inférieures, c'est à dire 2,81 et 1,76 mol/l. Ainsi, la dissolution du gel conduit à l'effondrement de sa microstructure par une désagrégation très rapide des agrégats fractals jusqu'à l'obtention de suspensions colloïdales dont les courbes de diffusion ressemblent fortement à celles obtenues lors de la dilution de la solution mère de silicate de sodium.

#### IV.3.1.2 Identification des espèces majoritaires présentes dans les gels B

L'addition d'acide chlorhydrique aux solutions de silicate de sodium conduit d'abord à la formation d'un gel transparent réversible qui, du point de vue de la diffusion centrale des

rayons X, est assimilable à un ensemble d'agrégats de colloïdes d'environ 0,6-0,8 nm de diamètre. Ce comportement est en accord avec le fait que ce gel peut être détruit par l'élévation de la température ou par agitation mécanique. Ce gel particulier est observé pour des concentrations en silicium dans la solution acidifiée comprises entre 4,14 et 6,02 mol/l, c'est-à-dire dans un domaine de concentrations où les solutions diluées non acidifiées étaient constituées principalement d'entités de type  $\text{Si}_7\text{O}_{18}\text{H}_4\text{Na}_4$  faiblement agrégées. L'ajout d'acide chlorhydrique a donc pour principal effet de renforcer l'aptitude à l'agrégation des colloïdes préexistants.

Les quantités d'acide chlorhydrique ajoutées pour obtenir les solutions à 6, 5,2 et 4,67 mol/l de silicium correspondent à des concentrations en  $\text{Cl}^-$  dans celles-ci de 0,326, 0,446 et 0,570 mol/l, respectivement. Ces quantités d'acide chlorhydrique ajoutées sont donc sans rapport avec les diminutions de pH observées de 11,56 à 11,25, 11,20 et 10,97, respectivement. Ce résultat traduit le fait que la majorité des  $\text{H}^+$  apportés sous forme d'acide chlorhydrique se combine à des espèces présentes dans la solution.

Les équilibres de dissociation du complexe neutre  $\text{Si}_7\text{O}_{18}\text{H}_4\text{Na}_4$  décrits par les réactions (IV-2), (IV-3), (VI-4) et (IV-5) interviennent quelle que soit la concentration en silicium de la solution. Ils contribuent à la formation de colloïdes chargés en quantité d'autant plus importante que la dilution est marquée. Les ions  $\text{H}^+$  ajoutés dans la solution sont à même de se combiner à ces espèces chargées de type  $(\text{Si}_7\text{O}_{18}\text{H}_4\text{Na}_{4-n})^{n-}$  pour tendre vers des entités neutres  $\text{Si}_7\text{O}_{18}\text{H}_{4+n}\text{Na}_{4-n}$  stables à pH plus faible. Cette neutralisation totale ou partielle des charges présentes sur certains des colloïdes doit favoriser leur agrégation. Elle serait donc responsable de la formation des gels de type B.

### IV.3.2 Formation des gels de type C et D

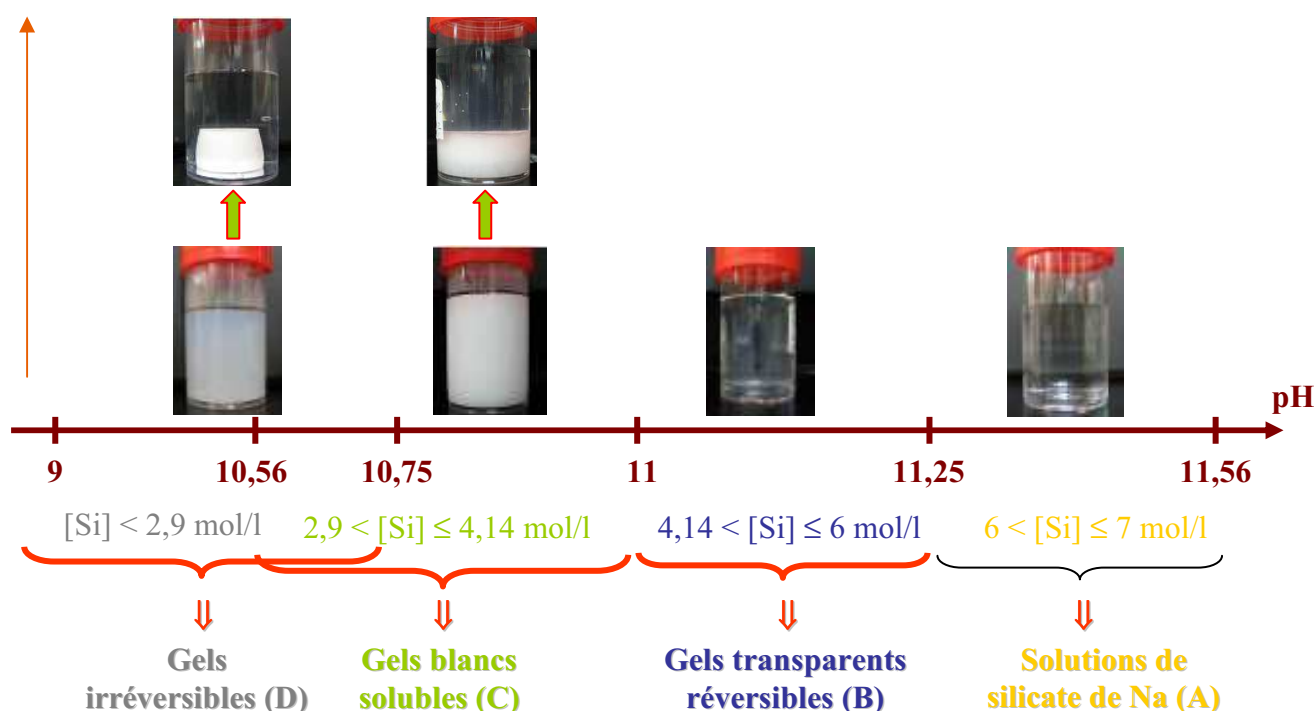
#### IV.3.2.1 Résumé des conclusions des analyses chimiques

Les résultats décrits dans le paragraphe III.3 du chapitre III ont montré que lorsque l'addition d'acide chlorhydrique à la solution mère de silicate de sodium est suffisante pour que le pH devienne inférieur à 10,90 et la concentration en silicium inférieure ou égale à 4,14 mol/l, la gélification intervient selon un processus apparemment différent de celui décrit ci-dessus (Figure IV-9). Les temps de gélification sont très différents selon que le pH de la solution se situe d'un côté ou de l'autre de cette frontière ( $t_g = 2800$  min pour une composition de pH 11 et  $[\text{Si}] = 5,2$  mol/l et  $t_g = 75$  min pour une composition de pH 10,88 et



$[\text{Si}] = 4,14 \text{ mol/l}$ ). Après gélification, les gels se contractent fortement pour conduire dans le cas des valeurs de pH et de concentration en silicium intermédiaires (gels de type C) à un solide faiblement consolidé de composition telle que le rapport atomique Si/Na soit égal à 1,87. Aux pH les plus faibles et pour les solutions les plus diluées ( $[\text{Si}] < 2,9 \text{ mol/l}$ ), le solide obtenu après contraction (synérèse) est fortement consolidé (gels de type D) et constitué de deux phases ; le solide de rapport atomique Si/Na = 1,87 obtenu à partir des gels de type C et un produit de type silice, insoluble dans l'eau, dont la composition serait proche de  $\text{NaSi}_{12,66}\text{O}_{25,82}$ .

### Mûrissement



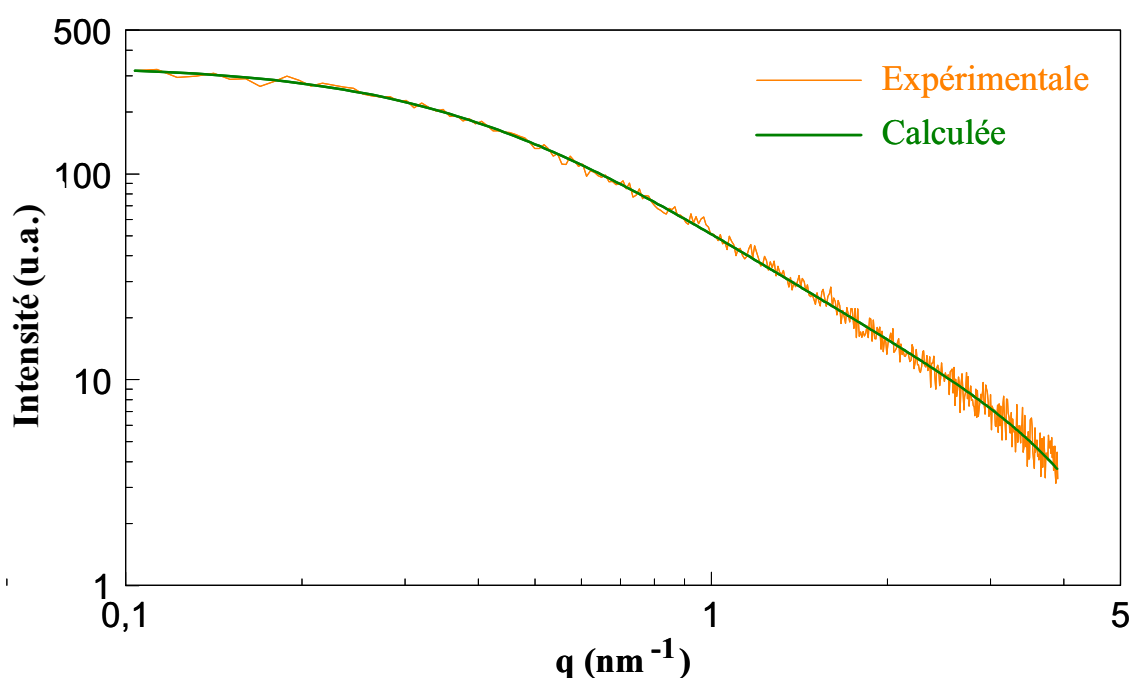
**Figure IV-9** : Les différents comportements observés lors de l'acidification de la solution mère de silicate de sodium.

#### IV.3.2.2 Caractérisation par DCRX du liquide coexistant avec les gels de type C

Afin d'obtenir des informations sur la taille des espèces prépondérantes présentes dans le surnageant récupéré après 30 jours de mûrissement d'une solution de concentration initiale en silicium égale à 3,6 mol/l et de  $\text{pH} = 10,75$ , une analyse de diffusion centrale des rayons X a été réalisée sur cette phase liquide. La **Figure IV-10** présente le diagramme ainsi enregistré.

Au regard de sa distribution d'intensité en fonction du vecteur d'onde  $q$ , ce diagramme a été simulé grâce à l'approche de type fractal précédemment présentée. Ainsi, ce surnageant,

issu de la contraction d'un gel de type C, est majoritairement constitué d'agrégats fractals d'une dimension d'environ 4,6 nm, résultant de l'agrégation de colloïdes de 1,2 nm de diamètre, et dont la dimension fractale est de 2,1. Cette dimension fractale de 2,1 diffère de celle de 1,85 précédemment déterminée et caractérisant la microstructure d'un gel de type B ([Si] = 5,2 mol/l) notamment. Le mécanisme générant les agrégats fractals dans le surnageant semble donc différent de celui impliqué dans la formation du réseau solide des gels.



**Figure IV-10** : Diagramme de diffusion centrale des rayons X du surnageant récupéré après 30 jours de mûrissement d'un gel de type C issu d'une solution de concentration initiale en silicium égale à 3,6 mol/l et de pH = 10,75.

La concentration réelle en silicium dans ce surnageant étant de 2,31 mol/l (**Tableau III-1** du chapitre III), la comparaison de cette microstructure avec celle déterminée pour une solution de concentration en silicium voisine mais préparée par dilution de la solution mère avec de l'eau osmosée (**Figure IV-5**), permet de constater que les colloïdes présents dans les deux solutions sont de tailles très voisines : 1,3 nm pour les solutions diluées à l'eau osmosée et 1,2 nm pour le surnageant. Toutefois, ils présentent une aptitude à l'agglomération complètement différente ; ils sont totalement dispersés dans la solution diluée par de l'eau osmosée tandis qu'ils sont fortement agrégés dans le surnageant obtenu après ajout d'acide chlorhydrique.

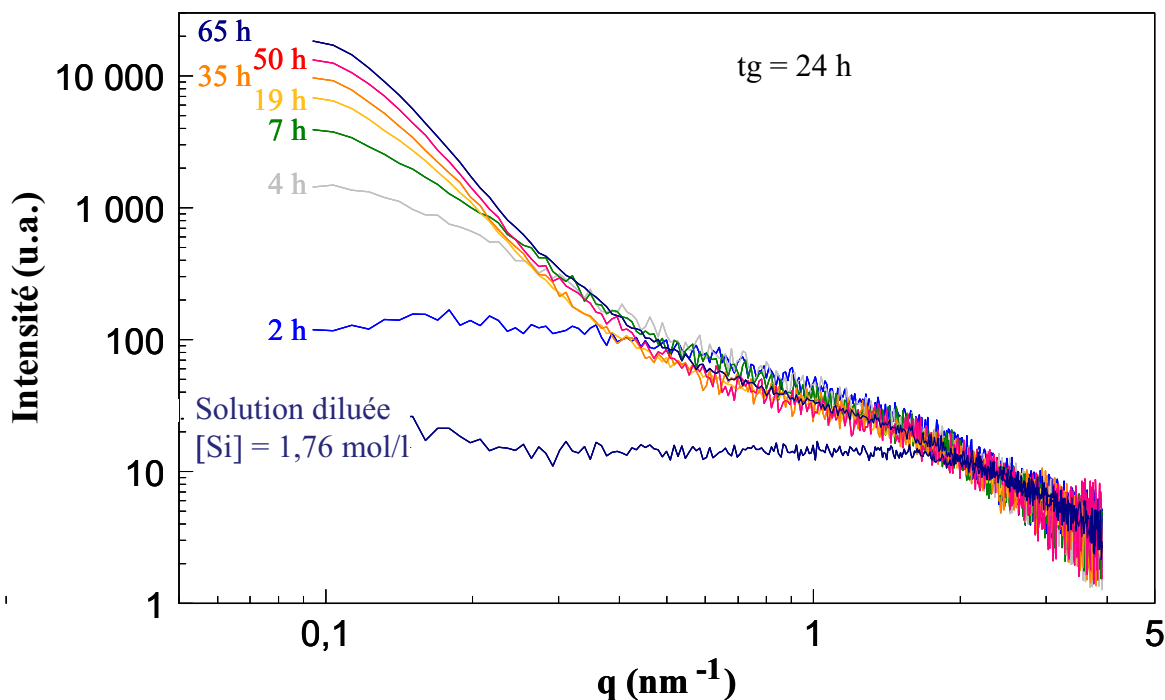
Ce résultat suggère que les ions  $H^+$  ajoutés au cours de l'acidification conduisent à une neutralisation des colloïdes chargés de type  $(Si_{7y}O_{18y-z}H_{4y-2z}Na_{(4-n)y})^{ny-}$  présents dans la solution diluée concomitante à la diminution du pH (11,36  $\rightarrow$  10,75).

NB : Le rayon de giration des espèces présentes dans le gel C après 30 jours de mûrissement a été déterminé par l'analyse du tracé de Guinier, c'est-à-dire du logarithme de l'intensité diffusée en fonction de  $q^2$  (**annexe 3**). Deux populations coexistent, des particules denses d'environ 46 nm et des agrégats de 8,6 nm constitués de particules élémentaires d'environ 0,7 nm de diamètre.

#### IV.3.2.3 Caractérisation par DCRX de la transition solution/gel D

La transition solution/gel de type D a été suivie par diffusion centrale des rayons X dans le cas d'une solution acidifiée de concentration en silicium égale à 1,76 mol/l et de pH 10,75. Cette solution a été choisie pour son temps de gélification long ( $t_g = 24$  h), adapté à la caractérisation, en fonction du temps, des modifications microstructurales engendrées par l'établissement du réseau solide par cette technique qui nécessite des temps minimums de pose de 2 h.

Les diagrammes d'intensité diffusée, enregistrés lors de la transition liquide  $\leftrightarrow$  gel et normalisés par rapport à la concentration en silicium, sont présentés sur une échelle bi-logarithmique sur la **Figure IV-11**. Les variations d'intensité diffusée concernent principalement les vecteurs de diffusion inférieurs à  $0,6 \text{ nm}^{-1}$ . Les parties des diagrammes correspondant aux grands vecteurs de diffusion ( $q > 0,6 \text{ nm}^{-1}$ ) se superposent.

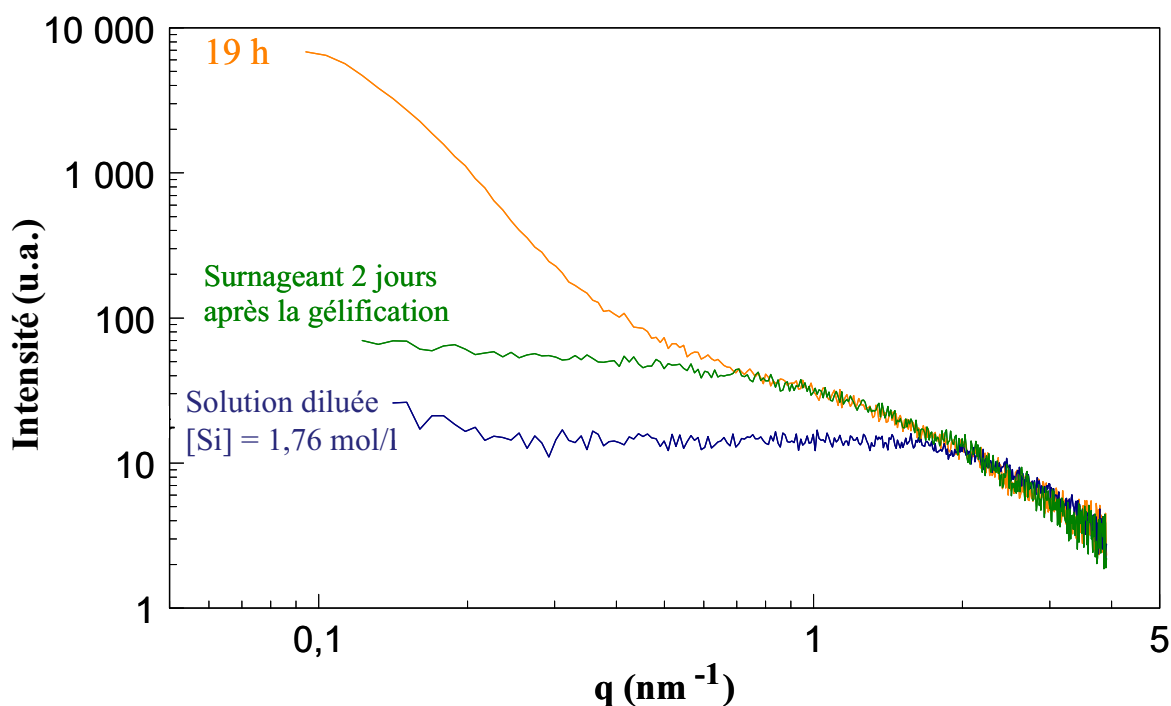


**Figure IV-11** : Influence du temps de mûrissement sur le diagramme de diffusion centrale des rayons X d'une solution synthétisée à partir d'une solution acidifiée de silicate de sodium de concentration en silicium égale à 1,76 mol/l et de pH 10,75.

Aux faibles angles, l'augmentation de l'intensité diffusée observée tout au long du mûrissement s'accompagne d'un accroissement progressif de la portion linéaire des diagrammes. Sa pente qui est proche de  $-3,8$  au moment de la gélification tend vers  $-4$  lors du mûrissement du gel, valeur attendue pour des entités diffusantes homogènes ayant une interface lisse. L'augmentation de l'intensité diffusée aux petits angles pendant le mûrissement de la solution est donc attribuée à l'apparition de particules colloïdales de « grande » dimension, phénomène déjà observé dans des systèmes similaires [12]. La gélification interviendrait lorsque le nombre et la taille de ces colloïdes de grande dimension leurs permettraient de remplir l'espace disponible. Les rayons de giration des colloïdes de 2 et 16,5 nm (soient 5,2 et 43 nm de diamètre) ont été déterminés par l'analyse du tracé de Guinier (**annexe 3**) pour des temps de mûrissement respectifs de 2 et 65 h.

Les surfaces spécifiques mesurées sur ce gel séché, lavé et non lavé s'établissent respectivement à 280 et 30  $\text{m}^2/\text{g}$  ce qui correspond à des diamètres de colloïdes sphériques respectifs d'environ 10 et 90 nm pour une densité de matériau de 2,2. Le gel est donc constitué d'au moins deux phases, l'une d'entre elles étant soluble dans l'eau (silicate de sodium), et l'autre insoluble serait de type silice. La dimension des colloïdes de l'ordre de 43 nm déterminée en DCRX, serait la moyenne de celle des deux phases.

Aux grands vecteurs de diffusion, la superposition des diagrammes sur une seule et même courbe atteste de la persistance de l'intensité diffusée par les espèces silicatées de faible dimension. Le diagramme de diffusion enregistré pour la solution diluée par l'eau osmosée et non acidifiée de même concentration en silicium (1,76 mol/l) ne rend pas convenablement compte de cette intensité diffusée aux grands angles (**Figure IV-11**). A concentration en silicium identique, l'ajout des ions  $H^+$  dans la solution conduit donc à une diminution du pH (11,24  $\rightarrow$  10,75) et à une modification de la taille des colloïdes. Le diagramme de diffusion du surnageant obtenu dès que la quantité disponible était suffisante pour en permettre son analyse (environ 3 jours après la préparation de la solution) a été enregistré. Il se superpose parfaitement, aux grands vecteurs de diffusion, aux courbes collectées sur la solution en cours de gélification (**Figure IV-12**). La taille des petits colloïdes présents dans la solution acidifiée évolue donc peu pendant le processus de gélification de ces gels de type D, puis pendant la phase de contraction du solide.

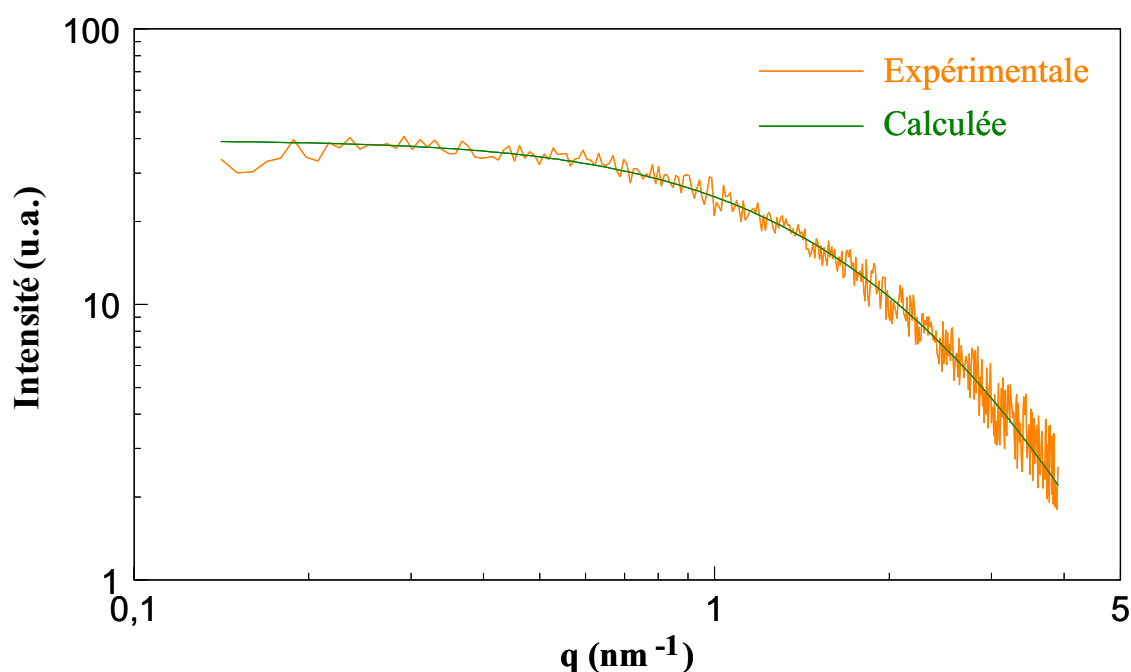


**Figure IV-12** : Diagrammes de diffusion centrale des rayons X d'une solution acidifiée de silicate de sodium de concentration en silicium égale à 1,76 mol/l enregistrés 19 h après sa préparation, du surnageant récupéré deux jours après la gélification et d'une solution non acidifiée de même concentration en silicium.

Le temps de pose choisi lors de cette étude cinétique était nécessairement le plus court possible (2 h). Le rapport signal/bruit des diagrammes obtenus est trop faible pour permettre leur simulation aux grands angles en utilisant comme précédemment une distribution en taille bi-modale de sphères pour représenter les colloïdes de faible dimension présents dans la solution et ceux de plus grande dimension en cours de développement.

#### IV.3.2.4 Analyse par DCRX du surnageant d'un gel de type D en fin de synérèse

La concentration réelle en silicium du surnageant récupéré 171 jours après la préparation d'une solution acidifiée de concentration en silicium égale à 1,76 mol/l et de pH 10,75, est de 1,04 mol/l. Son diagramme de diffusion centrale des rayons X, enregistré pendant 24 h, est reporté sur la **Figure IV-13**. Il est de nouveau caractéristique d'une suspension colloïdale dont l'intensité diffusée expérimentale a été simulée en considérant qu'elle est constituée d'un ensemble de colloïdes sphériques diffusant indépendamment les uns des autres. La meilleure simulation est réalisée avec une loi de distribution en tailles des particules mono-modale et de type lognormale. Leur diamètre moyen est de 0,6 nm mais leur distribution en tailles est assez large conduisant à une dispersion d'environ 57 %.



**Figure IV-13** : Diagrammes de diffusion centrale des rayons X expérimental et modélisé d'un surnageant récupéré 171 jours après la préparation d'une solution acidifiée de concentration en silicium égale à 1,76 mol/l et de pH 10,75.

L'effet d'une forte dilution sur la nature des colloïdes présents dans la solution est donc très différent selon que celle-ci a été réalisée à l'aide d'eau osmosée ou par addition d'une solution diluée d'acide chlorhydrique. Dans le premier cas, les colloïdes ont un diamètre d'environ 1,3 nm et dans le second seulement de 0,6 nm.

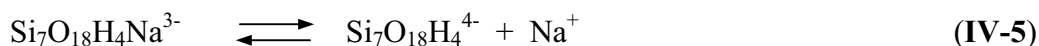
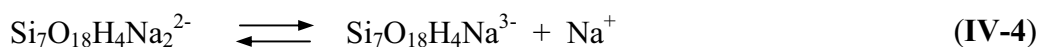
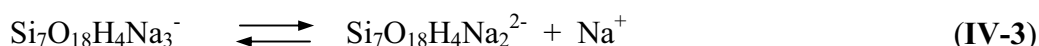
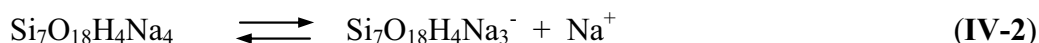
#### IV.3.2.5 Discussion : nature des espèces présentes dans les solutions impliquées dans la formation et l'évolution des gels de types C et D

La diffusion centrale des rayons X a mis en évidence la présence prépondérante, dans les liquides impliqués dans la formation et l'évolution des gels de types C et D, de colloïdes de taille d'environ 0,6 nm et/ou 1,2-1,3 nm.

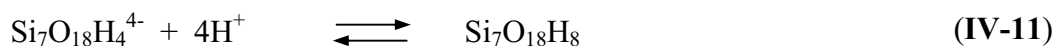
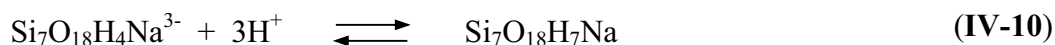
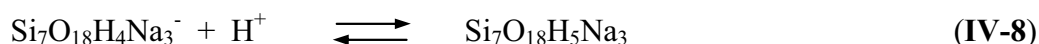
L'analyse de la solution mère a conduit à considérer que la stabilisation des fortes concentrations en espèces siliceuses dissoutes résultait de la formation d'un complexe de type  $\text{Si}_7\text{O}_{18}\text{H}_4\text{Na}_4$  de taille inférieure à 0,7 nm environ.

Les colloïdes de 0,6 nm présents dans les solutions diluées acidifiées peuvent être considérés comme le résultat de la décomplexation de ce complexe neutre du fait de la dilution (formation d'espèces chargées) et de la réaction des complexes avec les ions  $\text{H}^+$  apportés lors de l'acidification.

Les réactions de décomplexation précédemment évoquées et susceptibles d'intervenir sont :

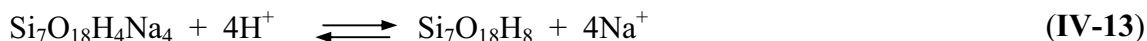
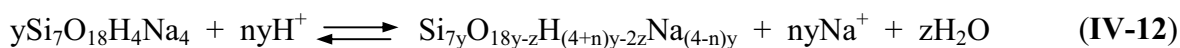


La neutralisation de ces complexes par les ions  $\text{H}^+$ , déjà envisagée pour rendre compte de la formation du gel de type B, ferait intervenir les réactions acide-base suivantes :

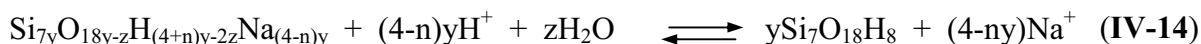


L'analyse de la solution mère diluée non acidifiée a permis de conclure à une tendance à la condensation des complexes chargés pour former de nouveaux colloïdes chargés de type  $(\text{Si}_{7y}\text{O}_{18y-z}\text{H}_{4y-2z}\text{Na}_{(4-n)y})^{ny-}$  (avec  $2 \leq y \leq 8$ ) dont la taille serait proche de 1,2-1,3 nm. Les colloïdes de même taille présents dans les liquides impliqués dans la formation des gels de types C et D correspondraient à la neutralisation de ces espèces chargées par les ions  $\text{H}^+$  ajoutés lors de l'acidification pour conduire à  $\text{Si}_{7y}\text{O}_{18y-z}\text{H}_{(4+n)y-2z}\text{Na}_{(4-n)y}$ .

La taille et l'aptitude à l'agrégation des colloïdes formés au cours de la dilution de la solution mère par une solution d'acide chlorhydrique suggèrent donc que la transformation des complexes impliqués dans la formation des gels, est principalement régie par la compétition entre les deux réactions (IV-12) et (IV-13) :



Cette compétition peut être résumée par la réaction bilan (IV-14) :



Les résultats de l'analyse des solutions par DCRX suggèrent que la transition entre gels C et D est contrôlée par la réaction (IV-14).

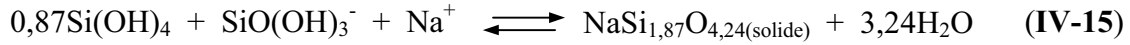
#### IV.3.2.6 Discussion : origine de la formation des solides

Les gels de types C et D formés suite à l'addition d'une solution diluée d'acide chlorhydrique, apparaissent en même temps qu'intervient la neutralisation des espèces chargées présentes dans la solution et le déplacement des équilibres vers la formation des espèces acides, respectivement,  $\text{Si}_{7y}\text{O}_{18y-z}\text{H}_{(4+n)y-2z}\text{Na}_{(4-n)y}$  et  $\text{Si}_7\text{O}_{18}\text{H}_8$ .

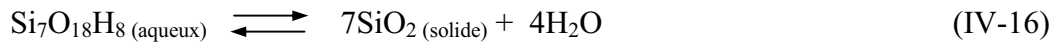
La composition du solide obtenu, dans le cas des gels de type C, c'est-à-dire, ceux observés lorsque les concentrations en silicium de la solution acidifiée initiale sont comprises entre 3 et 4,14 mol/l, est de type  $\text{NaSi}_{1,87}\text{O}_{4,24}$  (cf. paragraphe III.3.2.5.2 du chapitre III). Le rapport atomique Si/Na dans ce solide est de 1,87 alors qu'il serait supérieur à 2,33 dans l'espèce siliceuse prépondérante dans le surnageant ( $\frac{\text{Si}}{\text{Na}} = \frac{7}{4-n}$  avec  $n > 1$ ). Le solide issu du gel C est donc plus riche en sodium que les espèces silicatées majoritaires dans le surnageant. Il ne peut donc pas résulter de la seule condensation des colloïdes neutres présents dans le surnageant. Sa formation serait donc contrôlée par la présence dans la solution des



espèces minoritaires siliceuses, telles que  $\text{Si}(\text{OH})_4$ ,  $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ ,  $\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_6$ ,  $\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-$  et  $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$ . Les variations de concentrations de certaines de ces espèces induites par cette formation pourraient par exemple être contrôlées par un équilibre du type (IV-15):



Le solide issu des gels de type D contient aussi une phase de type silice, de composition  $\text{NaSi}_{12,66}\text{O}_{25,82}$ . Sa formation serait le résultat de la condensation des colloïdes de type  $\text{Si}_7\text{O}_{18}\text{H}_8$ . Elle serait régie par la réaction de précipitation (IV-16) :



NB : Le réseau solide de silice contient 3,8 % de  $\text{Na}_2\text{O}$ .

## IV.4 Conclusion

A partir des analyses de résonance magnétique nucléaire et de diffusion centrale des rayons X, une démarche a été entreprise pour essayer d'appréhender les phénomènes physico-chimiques intervenant dans les solutions de silicate de sodium acidifiées ou non. Il apparaît que la concentration extrêmement élevée en espèces siliceuses solvatées au sein de la solution initiale de silicate de sodium serait liée à la formation d'un complexe neutre qui associerait 4 atomes de sodium à 7 groupements siliceux ( $\text{Si}_7\text{O}_{18}\text{H}_4\text{Na}_4$ ). Une structure de complexe cohérente avec les résultats expérimentaux a été proposée. Elle correspond à un noyau dense de silice contenant 7 atomes de silicium et à la présence à sa périphérie de 4 atomes de sodium.

La dilution de la solution concentrée par de l'eau osmosée conduirait à une dissociation partielle du complexe et à la formation d'un polymère chargé dont la taille et le comportement seraient compatibles avec une composition de type  $(\text{Si}_7\text{O}_{18y-z}\text{H}_{4y-2z}\text{Na}_{(4-n)y})^{ny-}$  (avec  $2 \leq y \leq 8$  et  $n > 1$ ).

L'ajout d'acide chlorhydrique conduit à la neutralisation totale ou partielle des charges négatives présentes sur les espèces siliceuses solvatées. Il a pour conséquence de conduire à la formation de gels dont la nature est très dépendante de la quantité de  $\text{H}^+$  ajoutée par atome de silicium, du pH et de la concentration en silicium.

Pour les concentrations en silicium élevées et les quantités de  $\text{H}^+$  ajoutées faibles, le gel particulière formé (type B) serait constitué d'agrégats de colloïdes de type  $\text{Si}_7\text{O}_{18}\text{H}_4\text{Na}_4$ .

Lorsque la quantité de  $H^+$  augmente et la concentration en silicium diminue, la phase liquide contient principalement des colloïdes neutres de type  $Si_{7y}O_{18y-z}H_{(4+n)y-2z}Na_{(4-n)y}$  formés par condensation des colloïdes présents dans la solution mère et par échange entre les ions  $Na^+$  et  $H^+$ . Le gel constitué d'un solide de composition  $NaSi_{1,87}O_{4,24}$  soluble dans l'eau ne serait pas le résultat de la condensation de ces colloïdes mais formés à partir d'espèces minoritaires présentes dans le surnageant.

Pour les rapports entre la quantité de  $H^+$  ajoutée et la quantité de silicium les plus élevés, la dissociation des colloïdes précédents et l'échange entre les ions  $Na^+$  et  $H^+$  conduiraient à la formation de particules  $Si_7O_{18}H_8$ . L'aptitude à la polycondensation de ces petits colloïdes favoriserait la présence de silice dans le gel.

Les tailles et la nature des différents agrégats et colloïdes majoritairement présents dans les solutions diluées et les gels sont regroupées dans la **Figure 3 (annexe 5)** en fonction de la concentration en silicium et du pH.

## IV.5 Références bibliographiques

- [1] M. Sattler, J. Schleucher, C. Griesinger, "Heteronuclear multidimensional NMR experiments for the structure determination of proteins in solution employing pulsed field gradients". Prog. Nucl. Magn. Reson. Spec., 1999, vol. 34, p. 93–158.
- [2] G. Wider, K. Wüthrich, "NMR spectroscopy of large molecules and multimolecular assemblies in solution". Current Opinion in Structural Biology, 1999, vol. 9, p. 594–601.
- [3] F. Babonneau, V. Gualandris, J. Maquet, D. Massiot, M.T. Janicke, B.F. Chmelka, "Newly applied two-dimensional solid-state NMR correlation techniques for the characterization of organically modified silicates". J. Sol-Gel Sci. Techn., 2000, vol. 19, p. 113-117.
- [4] D. Massiot, "Progrès récents de la résonance magnétique nucléaire du solide pour la caractérisation structurale de matériaux". Spectra Analyse, 2002, vol. 21, p. 27-33.
- [5] F. Gaboriaud, "Etude du rôle de l'ion alcalin au cours de la gélification des solutions silico-alcalines déstabilisées par addition d'ions calcium". Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 1999.

- [6] **F. Gaboriaud, A. Nonat, D. Chaumont, A. Craievich, B. Hanquet**, "<sup>29</sup>Si NMR and small-angle X-ray scattering studies of the effect of alkaline ions (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, and K<sup>+</sup>) in silico-alkaline sols". *J. Phys. Chem. B*, 1999, vol. 103, N° 12, p. 2091-2099.
- [7] **J. Teixeira**, "Small-angle scattering by fractal systems". *J. Appl. Cryst.*, 1988, vol 21, p. 781-785.
- [8] **J.S. Pedersen**, "Analysis of small-angle scattering data from colloids and polymer solutions: modelling and least-squares fitting". *Advances in Colloid and Interface Science*, 1997, vol. 70, p. 171-210.
- [9] **A.R. Felmy, H. Cho, J.R. Rustard, M.J. Mason**, "An aqueous thermodynamic model for polymerized silica species to high ionic strength". *J. Solution Chem.*, 2001, vol. 30, N° 6, p. 509-525.
- [10] **A.F. Wells**, "Structural inorganic chemistry". Fifth Edition, Clarendon press, Oxford, 1984.
- [11] **M. Carpineti, M. Giglio**, "Spinodal-type dynamics in fractal aggregation of colloidal clusters", *Phys. Rev. Lett.*, 1992, vol. 68, N° 22, p. 3327-3330.
- [12] **F. Gaboriaud, A. Nonat, D. Chaumont, A. Craievich**, "Aggregation and gel formation in basic silico-calco-alkaline solutions studied: a SAXS, SANS, and ELS study", *J. Phys. Chem. B*, 1999, vol. 103, N° 28, p. 5775-5781.

# CONCLUSION GÉNÉRALE

## Conclusion générale

L'objectif de ce travail était, de comprendre le comportement des solutions de silicate alcalin en milieu basique afin de maîtriser les paramètres qui régissent leur gélification et leur synérèse et de pouvoir utiliser ces solutions pour former des matériaux constitués d'empilement granulaire consolidés à partir de ces solutions.

Les solutions de silicate de sodium acidifiées et/ou diluées ont été obtenues à partir de mélange d'une solution commerciale de concentration en silicium égale à 7 mol/l, de rapport atomique Si/Na = 1,71 et de pH 11,56, d'eau et/ou de solutions d'acide chlorhydriques de concentration égale à 0,5, 1 et 2 mol/l. Les solutions présentent des comportements très différents dans une gamme de pH et de concentration en silicium relativement faible :

- pour les pH les plus forts ( $11,25 \leq \text{pH} \leq 11,56$ ) et les concentrations en silicium les plus élevées ( $6,02 < [\text{Si}] \leq 7 \text{ mol/l}$ ), la solution est limpide et stable dans le temps ;

- pour les concentrations un peu moins riches en silicium ( $4,14 < [\text{Si}] \leq 6,02 \text{ mol/l}$ ) et des pH légèrement plus faibles ( $10,90 \leq \text{pH} \leq 11,25$ ), un gel transparent se forme au bout d'un temps relativement long ( $> 4$  jours). Son temps de gélification est peu dépendant de la composition du système initial. Ce gel, stable dans le temps, peut être détruit par dilution, par élévation de la température et par agitation mécanique, comportements caractéristiques d'un gel particulière ;

- dans la gamme de pH comprise entre 10,56 et 10,90 et pour des concentrations en silicium telles que  $2,9 < [\text{Si}] \leq 4,14 \text{ mol/l}$ , un gel apparaît au bout d'un temps relativement court ( $1 < \text{tg} \leq 470 \text{ min}$ ). Il se transforme en quelques heures en un solide blanc peu cohésif qui se contracte progressivement. Les espèces solvatées sont telles que le rapport molaire Si/Na au sein du surnageant n'évolue pratiquement pas pendant le mûrissement. Le solide formé a une composition chimique en silicium et en sodium compatible avec la formule  $\text{NaSi}_{1,87}\text{O}_{4,24}$ . Il peut être aisément dissous dans l'eau par dilution ;

- lorsque le pH et la concentration en silicium deviennent inférieurs, respectivement, à 10,75 et 3 mol/l, une partie au moins du gel formé est irréversible. Elle n'est pas détruite par addition d'eau, par élévation de la température et par agitation mécanique. Ces gels "irréversibles" présentent un phénomène de synérèse dont la cinétique est d'autant plus lente que le temps de gélification est long (pH élevé, concentration en silicium faible). Ce

phénomène s'accompagne d'une forte consolidation du solide. La caractérisation du produit solide obtenu suggère la présence de deux phases dont l'une, soluble dans l'eau pure pourrait être de la même nature que le solide blanc présent pour les pH et les concentrations légèrement supérieurs ( $\text{NaSi}_{1,87}\text{O}_{4,24}$ ) et dont l'autre est constituée de particules nanométriques (7-10 nm) d'un produit insoluble dont la composition a pu être estimée comme étant  $\text{NaSi}_{12,66}\text{O}_{25,82}$ . Le réseau solide des différents gels ne contiendrait pas d'eau de structure du fait d'un départ d'eau non significatif au-dessus de 100°C par analyse thermogravimétrique.

Les microstructures des gels réversibles et "irréversibles" sont très semblables. Le mûrissement s'accompagne d'une modification de la porosité conduisant généralement à un grossissement des grains par coalescence et d'une contraction du solide assimilable à une densification. Ces phénomènes sont de même type que ceux observés pendant un frittage en phase liquide lors de l'étape de dissolution/reprécipitation.

La caractérisation des solides et des liquides par résonance magnétique nucléaire et par diffusion centrale des rayons X couplée à l'analyse chimique des surnageants a permis d'appréhender les phénomènes responsables des évolutions observées. Il apparaît que la concentration extrêmement élevée en silice des solutions de silicate de sodium est stabilisée par la formation d'un complexe neutre associant probablement 4 atomes de sodium à 7 atomes de silicium ( $\text{Si}_7\text{O}_{18}\text{H}_4\text{Na}_4$ ). Une structure de ce complexe cohérente avec les résultats obtenus a été proposée. Elle correspond à un noyau dense de silice contenant 7 atomes de silicium et à la présence à sa périphérie de 4 atomes de sodium.

La dilution de la solution en présence d'eau se traduit par un grossissement et une dispersion des colloïdes. Ce comportement est compatible avec une condensation partielle des complexes issus de la dissociation du complexe précédent pour former une entité chargée de type  $(\text{Si}_{7y}\text{O}_{18y-z}\text{H}_{4y-2z}\text{Na}_{(4-n)y})^{ny-}$  (avec  $2 \leq y \leq 8$  et  $n > 1$ ).

L'ajout d'acide chlorhydrique à la solution initiale de silicate de sodium conduit d'une part, à la dilution de la solution et, d'autre part, à la neutralisation totale ou partielle des charges négatives présentes sur les espèces siliceuses. Il a pour conséquence de conduire à la formation de gel dont la nature est très dépendante de la quantité de  $\text{H}^+$  ajoutée par atome de silicium.

Pour les concentrations en silicium élevées et les quantités de  $\text{H}^+$  ajoutées faibles, le gel particulière formé serait constitué d'un agrégat de colloïdes de type  $\text{Si}_7\text{O}_{18}\text{H}_4\text{Na}_4$ .

L'agrégation serait facilitée par la neutralisation des espèces siliceuses chargées présentes dans la solution.

Lorsque la quantité de  $H^+$  augmente et la concentration en silicium diminue, la phase liquide contiendrait principalement des colloïdes neutres de type  $Si_{7y}O_{18y-z}H_{(4+n)y-2z}Na_{(4-n)y}$  formés par condensation des colloïdes présents dans la solution mère et par échange entre les ions  $Na^+$  et  $H^+$ . Le gel constitué d'un solide de composition  $NaSi_{1,87}O_{4,24}$  soluble dans l'eau ne serait pas le résultat de la condensation de ces colloïdes mais formé à partir d'espèces minoritaires présentes dans le surnageant.

Pour les plus forts rapports entre la quantité de  $H^+$  ajoutée et la quantité de silicium, des particules siliceuses, par exemple de type  $Si_7O_{18}H_8$ , tendraient à devenir prépondérantes dans le surnageant. Elle conduirait à la formation d'un solide consolidé constitué de particules de silice.

Les interprétations sont cohérentes avec l'ensemble des résultats obtenus au cours de cette étude. Toutefois, les formules retenues pour les différentes espèces reposent sur des hypothèses qui devront être vérifiées au cours d'études ultérieures.

Les caractéristiques des gels réversibles et "irréversibles" mises en évidence dans cette étude ont pu être utilisées pour réaliser des consolidations réversibles ou "irréversibles" d'empilements granulaires. Le sable de quartz ( $D_{50} = 90 \mu m$ ) consolidé par l'intermédiaire d'un gel obtenu dans des conditions correspondant à la formation de silice présente une structure de phase liante identique à celle des hydrates silico-alumineux responsables de la prise des ciments communs, suggérant l'existence d'une possible synergie au sein de ceux-ci pendant la prise. Une étude sur l'optimisation de cette consolidation assimilable à une prise reste à faire afin d'évaluer l'intérêt des liants silicates de sodium comme substitut potentiel du ciment à base de clinker portland.

Cette thèse a donc ouvert des perspectives intéressantes en termes de compréhension du comportement des solutions de silicate alcalin en milieu basique, qui ont conduit à définir les conditions d'une prise "irréversible" à partir de ce liant.

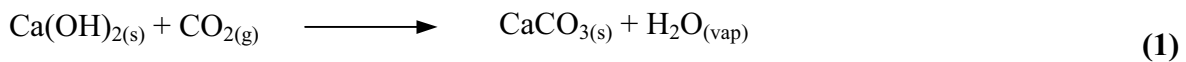
# ANNEXES



## Annexe 1 : Liants aériens

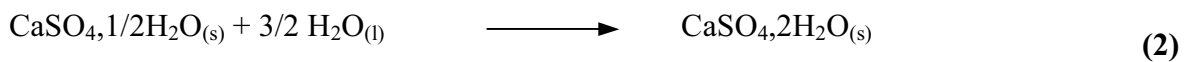
### I.1.1 Chaux

La chaux grasse a été l'un des premiers liants (avec le plâtre et le butime). Elle était déjà utilisée 7000 ans avant Jésus Christ<sup>1</sup>. Elle est obtenue par cuisson de roche calcaire (CaCO<sub>3</sub>) ou dolimitique (CaCO<sub>3</sub> + MgCaO<sub>3</sub>). Elle durcit lentement à l'air après mélange avec l'eau. La prise s'effectue par carbonatation à partir du gaz carbonique (CO<sub>2</sub>) atmosphérique dissous dans l'air. La dissolution de CO<sub>2</sub> dans l'eau contenue dans les capillaires présents au sein de la pâte correspond à la formation de l'acide carbonique H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, la dissociation aux forts pH imposés par la chaux conduit aux ions CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Ces ions en réagissant avec les ions Ca<sup>2+</sup> dissous donne du carbonate de calcium beaucoup moins soluble dans l'eau que Ca(OH)<sub>2</sub> (solubilité CaCO<sub>3</sub> 7 mg/l, solubilité Ca(OH)<sub>2</sub> 1,2g/l). La chimie de la prise peut donc être résumée par la réaction bilan **(1)**.



### I.1.2 Plâtre

Le plâtre est un mélange à base de semi-hydrate CaSO<sub>4,1/2</sub>H<sub>2</sub>O, qui peut contenir de l'anhydrite (CaSO<sub>4</sub>) de classe II. Cette dernière est un régulateur de prise (plus le pourcentage en anhydrite est élevé et plus le temps de durcissement est long). Mélangé à l'eau, le plâtre fait prise en formant du sulfate de calcium dihydraté selon la réaction bilan **(2)**.



Cette prise est la conséquence de la différence de solubilité entre le semi-hydrate (9 g/l à 20°C) et le dihydrate (2 g/l à 20°C).

<sup>1</sup> R. Malinowski, Y. Gartinkel, "Concrete slabs uncovered at neolithic archaeological site in southern galilee, prehistory of concrete". Concrete International, 1991, p. 62-68.

## Annexe 2 : Evolution au cours du mûrissement de la composition du surnageant et de la quantité des gels

### I.1.3 Gel C

**Tableau 1** : Evolution au cours du mûrissement des concentrations en Si, Na et Cl dans le surnageant pour des systèmes de concentrations initiales en silicium et en sodium égale, respectivement à 4,14 et 2,42 mol/l maintenus à différents pH.

		Temps de mûrissement (j)	0	2	9	16	20	30	60	90
<b>pH = 10,90</b> <b>tg = 120 min</b>	[Si] <sub>sur</sub> (mol/l)	–	3,11	3,61	3,62	3,63	3,62	3,64	3,64	3,61
	[Na] <sub>sur</sub> (mol/l)	–	1,86	2,16	2,16	2,16	2,15	2,17	2,17	2,16
	(Si/Na) <sub>sur</sub>		1,67	1,67	1,68	1,68	1,68	1,68	1,68	1,67
	[Cl] <sub>sur</sub> (mol/l)	0,38	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39
<b>pH = 10,85</b> <b>tg = 75 min</b>	[Si] <sub>sur</sub> (mol/l)	–	3,03	3,52	3,54	3,53	3,54	3,54	3,51	3,54
	[Na] <sub>sur</sub> (mol/l)	–	1,82	2,12	2,13	2,12	2,13	2,13	2,11	2,13
	(Si/Na) <sub>sur</sub>		1,67	1,66	1,66	1,67	1,66	1,66	1,66	1,66
	[Cl] <sub>sur</sub> (mol/l)	0,4	0,41	0,41	0,41	0,41	0,41	0,41	0,41	0,41
<b>pH = 10,77</b> <b>tg = 50 min</b>	[Si] <sub>sur</sub> (mol/l)	–	2,77	2,95	2,96	2,96	2,97	2,97	2,97	2,97
	[Na] <sub>sur</sub> (mol/l)	–	1,68	1,78	1,79	1,79	1,80	1,79	1,79	1,80
	(Si/Na) <sub>sur</sub>		1,65	1,65	1,66	1,65	1,65	1,65	1,66	1,65
	[Cl] <sub>sur</sub> (mol/l)	0,41	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42
<b>pH = 10,75</b> <b>tg = 30 min</b>	[Si] <sub>sur</sub> (mol/l)	–	2,37	2,78	2,78	2,78	2,79	2,82	2,82	2,81
	[Na] <sub>sur</sub> (mol/l)	–	1,45	1,71	1,703	1,71	1,72	1,73	1,73	1,72
	(Si/Na) <sub>sur</sub>		1,63	1,63	1,63	1,63	1,62	1,63	1,63	1,63
	[Cl] <sub>sur</sub> (mol/l)	0,42	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43

**Tableau 2 :** Evolution du volume et de la composition du solide formé pendant le mûrissement de gels de type C obtenus à partir de solution de concentrations initiales en silicium et sodium égale, respectivement, à 4,14 et 2,42 mol/l maintenus à différents pH.

		[Si] = 4,14 mol/l, [Na] = 2,42 mol/l, $V_T = 41,65 \text{ cm}^3$						
		2	9	16	20	30	60	90
pH = 10,77	Volume de solide $V_S (\text{cm}^3)$	2,21	1,93	1,91	1,91	1,90	1,90	1,90
	Rapport atomique (Si/Na) <sub>S</sub>	1,83	1,85	1,84	1,85	1,86	1,83	1,86
pH = 10,75	Volume de solide $V_S (\text{cm}^3)$	2,82	2,18	2,18	2,18	2,16	2,12	2,14
	Rapport atomique (Si/Na) <sub>S</sub>	1,81	1,88	1,87	1,88	1,89	1,88	1,87

### I.1.4 Gels D

**Tableau 3 :** Evolution pendant le mûrissement de la quantité et de la composition du solide formé à partir de solutions de concentrations en silicium et sodium égale, respectivement, à 2,26 et 1,32 mol/l maintenus à différents pH.

		[Si] = 2,26 mol/l, [Na] = 1,32 mol/l, $V_T = 45,05 \text{ cm}^3$							
		2	9	16	30	60	90	120	150
pH = 10,75 tg = 740 min	Volume de solide $V_S (\text{cm}^3)$	1,43	1,39	1,41	1,40	1,39	1,39	1,39	1,39
	Rapport atomique (Si/Na) <sub>S</sub>	2,62	2,71	2,66	2,64	2,61	2,61	2,61	2,61
pH = 10,67 tg = 55 min	Volume de solide $V_S (\text{cm}^3)$	1,82	1,80	1,71	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75
	Rapport atomique (Si/Na) <sub>S</sub>	2,67	2,76	2,91	2,76	2,76	2,76	2,76	2,76
pH = 10,61 tg = 33 min	Volume de solide $V_S (\text{cm}^3)$	1,96	1,95	1,93	1,92	1,90	1,90	1,90	1,90
	Rapport atomique (Si/Na) <sub>S</sub>	2,61	2,59	2,63	2,62	2,65	2,66	2,65	2,67
pH = 10,56 tg = 16 min	Volume de solide $V_S (\text{cm}^3)$	1,96	1,96	1,96	1,96	1,97	1,97	1,97	1,97
	Rapport atomique (Si/Na) <sub>S</sub>	2,83	2,75	2,83	2,75	2,77	2,77	2,77	2,77
pH = 10,3 tg = 3 min	Volume de solide $V_S (\text{cm}^3)$	2,28	2,26	2,29	2,28	2,28	2,27	2,28	2,28
	Rapport atomique (Si/Na) <sub>S</sub>	2,49	2,52	2,51	2,49	2,49	2,48	2,49	2,49
pH = 10,1 tg = 1 min	Volume de solide $V_S (\text{cm}^3)$	2,43	2,42	2,41	2,40	2,40	2,40	2,40	2,40
	Rapport atomique (Si/Na) <sub>S</sub>	2,52	2,52	2,53	2,55	2,59	2,59	2,57	2,59

**Tableau 4 :** Evolution pendant le mûrissement de la quantité et de la composition du solide formé à partir de solutions de concentrations initiales en silicium et sodium égale, respectivement, à 2,81 et 1,64 mol/l maintenus à différents pH.

		<b>[Si] = 2,81 mol/l, [Na] = 1,64 mol/l, V<sub>T</sub> = 43,9 cm<sup>3</sup></b>								
		<b>Temps de mûrissement (j)</b>	<b>2</b>	<b>9</b>	<b>16</b>	<b>30</b>	<b>60</b>	<b>90</b>	<b>120</b>	<b>150</b>
<b>pH = 10,75</b> <b>tg = 450 min</b>	<b>Volume de solide V<sub>S</sub> (cm<sup>3</sup>)</b>	2,08	2,08	2,08	2,08	2,08	2,08	2,08	2,07	2,08
	<b>Rapport atomique (Si/Na)<sub>S</sub></b>	2,21	2,21	2,21	2,19	2,20	2,21	2,19	2,21	
<b>pH = 10,70</b> <b>tg = 391 min</b>	<b>Volume de solide V<sub>S</sub> (cm<sup>3</sup>)</b>	2,16	2,15	2,15	2,15	2,15	2,15	2,15	2,14	2,14
	<b>Rapport atomique (Si/Na)<sub>S</sub></b>	2,27	2,27	2,27	2,26	2,26	2,26	2,26	2,26	2,26
<b>pH = 10,67</b> <b>tg = 47 min</b>	<b>Volume de solide V<sub>S</sub> (cm<sup>3</sup>)</b>	2,28	2,27	2,27	2,27	2,27	2,27	2,27	2,27	2,27
	<b>Rapport atomique (Si/Na)<sub>S</sub></b>	2,41	2,40	2,39	2,40	2,39	2,39	2,39	2,39	2,39
<b>pH = 10,61</b> <b>tg = 38 min</b>	<b>Volume de solide V<sub>S</sub> (cm<sup>3</sup>)</b>	2,41	2,41	2,41	2,41	2,41	2,41	2,41	2,41	2,41
	<b>Rapport atomique (Si/Na)<sub>S</sub></b>	2,47	2,48	2,48	2,47	2,47	2,47	2,47	2,47	2,47
<b>pH = 10,56</b> <b>tg = 7 min</b>	<b>Volume de solide V<sub>S</sub> (cm<sup>3</sup>)</b>	2,57	2,56	2,56	2,56	2,56	2,56	2,56	2,56	2,54
	<b>Rapport atomique (Si/Na)<sub>S</sub></b>	2,46	2,47	2,47	2,47	2,48	2,48	2,48	2,48	2,48

**Tableau 5** : Evolution de la composition chimique des eaux de lavage de quelques gels de type D en fin de synérèse.

Composition de la solution initiale	Nombre de lavage	1	50	70
[Si] = 1,76 mol/l [Na] = 1,03 mol/l [Cl] = 0,26 mol/l pH = 10,56	[Si] (mol/l)	0,0129	0,0087	0,0005
	[Na] (mol/l)	0,0091	0,0084	0,001
	Si/Na	1,41	1,03	0,49
	[Cl] (mol/l)	0,01	0	0
	pH	9,42	8,65	7,52
[Si] = 2,26 mol/l [Na] = 1,32 mol/l [Cl] = 0,34 mol/l pH = 10,56	[Si] (mol/l)	0,0132	0,0097	0,0006
	[Na] (mol/l)	0,0090	0,0088	0,0011
	Si/Na	1,47	1,10	0,52
	[Cl] (mol/l)	0,03	0	0
	pH	10,1	8,9	7,43
[Si] = 2,81 mol/l [Na] = 1,64 mol/l [Cl] = 0,36 mol/l pH = 10,56	[Si] (mol/l)	0,0149	0,0100	0,0006
	[Na] (mol/l)	0,0095	0,0084	0,0010
	Si/Na	1,57	1,18	0,59
	[Cl] (mol/l)	0,003	0	0
	pH	10,17	9,11	7,36

## Annexe 3 : Diffusion centrale des rayons X.

### I.1.5 Introduction.

Dans un domaine de longueurs comprises entre un et quelques centaines de nanomètres, les principales méthodes expérimentales de caractérisation microstructurale utilisent de façon complémentaire la diffusion d'un rayonnement et la microscopie électronique en transmission. Le choix du rayonnement utilisé, neutrons, rayons X ou lumière, dépend du pouvoir diffusant et de la transparence du matériau vis-à-vis de celui-ci, de la taille des entités diffusantes et de leur contraste avec la matrice environnante. Dans le cas des rayons X, on observe un signal de diffusion centrale lorsque des hétérogénéités de densité électronique de dimensions colloïdales sont présentes au sein de l'échantillon.

Ainsi depuis les travaux de Guinier en 1937<sup>2</sup>, la diffusion centrale des rayons X ou des neutrons est devenue la technique de choix habituellement utilisée pour étudier les milieux désordonnés, qu'ils soient solides ou liquides, amorphes ou cristallisés. Cette méthode a été employée avec succès sur de nombreux systèmes tels que les polymères, les colloïdes et suspensions colloïdales, les alliages solides, les verres et précurseurs céramiques ou encore les systèmes biologiques. Les courbes obtenues par cette technique contiennent la plupart des informations nanostructurales permettant de caractériser complètement un échantillon contenant des hétérogénéités. Il s'agit non seulement, de leur nombre, de leur forme, de leur taille et de leur distribution en taille... mais aussi des interactions entre elles et d'éventuels effets d'agrégation.

Cette méthode expérimentale, capable de fournir des informations sur l'organisation spatiale des hétérogénéités au sein d'un matériau, est la seule utilisable dans le cas de précurseurs issus de la voie sol-gel, compte tenu de la taille des hétérogénéités et du milieu liquide dans lequel elles se développent.

Nous ne ferons pas une présentation détaillée de la théorie et du formalisme associés à cette technique, développés dans de nombreux ouvrages de référence <sup>2,3,4</sup>, mais nous rappellerons simplement les notions théoriques applicables en diffusion centrale des rayons X, ainsi que les grandeurs physiques que l'on peut en déduire.

---

<sup>2</sup> A. Guinier, G. Fournet, "Small-angle scattering of X-rays". John Wiley & Sons, Inc, 1955, New-York.

<sup>3</sup> O. Glatter, O.Kratky, "Small-Angle X-ray Scattering". Academic Press 1982, London.

<sup>4</sup> L. A. Feigin, D. I. Svergun, "Structure analysis by small angle X-ray and neutrons scattering". Plenum, 1987, New York.

## I.1.6 Généralités et théorie.

### I.1.6.1 Intensité diffusée, fonction de corrélation.

Lorsqu'on irradie un objet solide, de forme quelconque, de volume  $V$ , de surface extérieure  $S$ , avec un faisceau monochromatique de rayons  $X$ , chaque électron de celui-ci réémet des ondes secondaires sphériques. Toutes ces ondes diffusées ont la même intensité, donnée par le facteur de Thomson :

$$I_e(\theta) = I_0 \times \left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \times \frac{1}{D^2} \times \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (3)$$

où,  $I_0$  est l'intensité incidente,  $\left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^2$  le carré du rayon de l'électron ou encore la section efficace de diffusion de l'électron,  $D$  la distance séparant l'objet du point d'enregistrement de l'intensité diffusée. Dans le domaine angulaire considéré, le terme de polarisation  $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$  est pratiquement égal à 1 et la diffusion incohérente (Compton) est négligeable. Par soucis de simplification, ce facteur sera omis dans les relations suivantes.

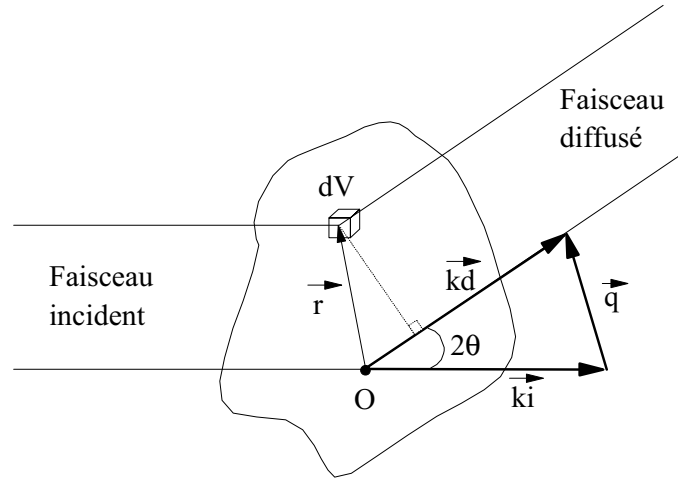
Ces ondes diffusées sont cohérentes et ne diffèrent que par leur déphasage  $\varphi$ , fixé par la position géométrique des électrons dans l'objet :

$$\varphi = -\frac{2\pi}{\lambda} \cdot \vec{r} \cdot (\vec{k}_d - \vec{k}_i) \quad (4)$$

où  $\vec{k}_i$  et  $\vec{k}_d$  sont les vecteurs d'ondes, de module  $2\pi/\lambda$ , décrivant respectivement l'onde incidente et diffusée,  $\vec{r}$  le vecteur positionnant l'élément de volume considéré par rapport à une origine arbitraire  $O$  et  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau incident (**figure 2**). Généralement,  $\varphi$  s'exprime sous la forme  $\varphi = -\vec{r} \cdot \vec{q}$  et permet la définition du vecteur de diffusion  $\vec{q}$  dont le module vaut :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (5)$$

où  $2\theta$  est l'angle entre les faisceaux incident et diffusé.



**Figure 1** : Schéma de principe de la diffusion centrale des Rayons X

L'amplitude totale  $A(\vec{q})$  diffusée dans la direction définie par le vecteur de diffusion  $\vec{q}$ , est la somme de toutes les amplitudes diffusées par tous les électrons de tous les atomes contenus dans l'échantillon analysé. Le nombre d'électrons étant très important, l'introduction de la notion de densité électronique  $\rho(\vec{r})$  permet de remplacer la sommation de toutes les ondes diffusées par une intégration sur l'ensemble du volume irradié. Ces ondes diffusées, toutes de même intensité, sont représentées par le terme  $e^{i\varphi} = e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}}$ . Un élément de volume élémentaire contenant  $\rho(\vec{r})dV$  électrons, l'amplitude totale de diffusion s'écrit :

$$A(\vec{q}) = \iiint \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} dV \quad (6)$$

et apparaît comme la transformée de Fourier à trois dimensions de la distribution de densité électronique dans l'objet. Cette amplitude diffusée n'étant pas mesurable expérimentalement, il convient de calculer l'intensité diffusée, égale au produit de  $A(\vec{q})$  par son complexe conjugué :

$$I(\vec{q}) = A(\vec{q}) \times A^*(\vec{q}) = \iiint_1 \iiint_2 \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} dV_1 dV_2 \quad (7)$$

Cette intégrale de Fourier fait intervenir les distances relatives  $(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$  de toutes les paires de points du milieu. Afin de réaliser cette intégration, il est commode de procéder en deux étapes. Dans la première étape, on somme sur toutes les paires de points correspondant à



une certaine distance relative  $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 = \text{constante}$ . On introduit ainsi la fonction de corrélation<sup>5</sup>  $G(\vec{r})$  :

$$G(\vec{r}) = \frac{1}{V} \iiint_V \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) d^3\vec{r} = \langle \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) \rangle \quad (8)$$

avec  $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 = \text{constante}$ .

Elle est analogue à la fonction de Patterson en cristallographie et exprime la corrélation entre les densités électroniques  $\rho$  mesurées en deux points séparés de  $\vec{r}$ , moyennée sur le volume irradié  $V$ . Cette fonction  $G(\vec{r})$  est liée à la structure des objets diffusants et rend compte des fluctuations de densité électronique. Lorsque  $r$  tend vers  $\infty$ ,  $G(\vec{r})$  tend vers une valeur moyenne  $V \cdot \overline{\rho^2}$  car en diffusion centrale, on émet l'hypothèse qu'il n'y a pas d'ordre à longues distances, c'est à dire que les densités électroniques de deux points suffisamment éloignés ne sont pas corrélées. Inversement, lorsque  $r$  tend vers 0,  $G(\vec{r})$  tend vers un maximum  $V \cdot \overline{\rho^2}$ .

Dans une seconde étape, on somme sur toutes les distances relatives en tenant compte du terme de déphasage et l'expression de l'intensité diffusée devient :

$$I(\vec{q}) = V \iiint_V G(\vec{r}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} dV \quad (9)$$

En supposant le système statistiquement isotrope, le terme de phase peut être remplacé par sa valeur moyenne prise sur toutes les directions et exprimé par la formule de Debye. L'intensité diffusée s'écrit alors sous la forme :

$$I(q) = 4\pi V \int_0^\infty r^2 G(r) \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad (10)$$

La fonction de corrélation  $G(r)$  est obtenue par transformée de Fourier inverse :

$$G(r) = \frac{1}{2\pi^2 V} \int_0^\infty q^2 I(q) \frac{\sin(qr)}{(qr)} dq \quad (11)$$

Du fait de cette transformée de Fourier, il y a réciprocity entre les deux espaces et toute dimension  $r$ , dans l'espace direct, est associée à un vecteur  $q$  dans l'espace réciproque

<sup>5</sup> P. Debye, A. M. J. Bueche. J. Appl. Phys., 1949, vol. 20, p. 718-725.

par la relation  $q = 2\pi/r$ . Un certain nombre d'informations peuvent être extraites, sans émettre la moindre hypothèse sur la forme ou la nature des entités diffusantes, lorsque  $q$  tends vers 0 ou l'infini. De même, pour  $r=0$  et  $q=0$ , les deux équations fondamentales (8) et (9) prennent une forme particulièrement simple, reliée à des grandeurs physiques importantes.

### I.1.6.2 Intensité à l'angle nul et intensité intégrée.

Lorsque  $q=0$  et  $r=0$ , le facteur de Debye vaut 1 et les équations (8) et (9) deviennent :

$$I(0) = 4\pi V \int_0^\infty r^2 G(r) dr \quad (12)$$

et

$$V.G(0) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty q^2 I(q) dq = V.\overline{\rho^2} \quad (13)$$

Pour  $q=0$ , toutes les ondes secondaires étant en phase, l'intensité diffusée à l'angle nul,  $I(0)$ , est égale au carré du nombre total d'électrons dans le volume  $V$  de l'objet diffusant. Elle est donc proportionnelle à ce volume au carré.

$G(0)$  montre que l'intégrale de l'intensité dans l'espace réciproque est directement reliée à la moyenne du carré des fluctuations de densité électronique et indépendante de la forme de l'objet diffusant. Si, par exemple, cet objet est en partie déformé, le diagramme de diffusion sera fortement modifié, mais l'intégrale  $V.G(0)$  demeure constante. La quantité  $Q = \int_0^\infty q^2 I(q) dq$  est appelé l'invariant et permet, dans un système à deux phases, d'évaluer le volume total des entités diffusantes, indépendamment de leur taille et de leur forme. La dimension de ces entités diffusantes, de forme quelconque, peut cependant être estimée, grâce à cet invariant, par le calcul de leur longueur de corrélation<sup>3</sup> dans lequel il intervient. Néanmoins, les difficultés de sa détermination expérimentale en limitent l'usage et on préfère généralement travailler avec le rayon de giration.

### I.1.6.3 Rayon de giration.

Le développement limité au second ordre du facteur de Debye de la relation générale (8) conduit à exprimer l'intensité diffusée sous la forme :

$$I(q) \approx V^2 \cdot \left(1 - \frac{q^2}{3} \cdot f(G(r)/V) + \dots\right) \text{ quand } q \rightarrow 0 \quad (14)$$

La notion de rayon de giration a été introduite par Guinier<sup>2</sup> car l'expression  $f(G(r)/V)$  est strictement analogue à la définition d'un rayon de giration en mécanique. Dans le cas de la diffusion centrale, ce rayon de giration,  $R_g^2$ , représente la moyenne des carrés des distances au centre de gravité, le rôle de masse étant joué par la densité électronique. Quand  $q$  tend vers 0, l'intensité s'écrit donc :

$$I(q) \approx V^2 \cdot \left(1 - \frac{q^2 \cdot R_g^2}{3} + \dots\right) \text{ plus communément formulée } I(q) \approx I(0) \cdot e^{-\frac{q^2 \cdot R_g^2}{3}} \quad (15)$$

Cette approximation revêt une certaine universalité car elle a été établie sans émettre la moindre hypothèse sur la forme des entités diffusantes. Elle reste valide tant que l'anisotropie de forme de ces dernières n'est pas trop élevée<sup>2,3</sup> et le rayon de giration est alors représentatif de leur taille. Il est relié aux paramètres géométriques de formes simples possédant une symétrie particulière (ellipsoïde, prisme, cylindre...). Par exemple, si les particules diffusantes sont sphériques, leur rayon,  $a$ , s'obtient à partir du rayon de giration en introduisant un facteur correctif :

$$a = \sqrt{\frac{5}{3}} R_g \quad (16)$$

Ce rayon de giration est très facilement mesurable expérimentalement puisque sur le graphe  $\ln I(q) = f(q^2)$ , une partie linéaire dont le coefficient directeur est  $-\frac{1}{3} \cdot R_g^2$  apparaît. L'extrapolation de la courbe expérimentale vers l'angle nul est alors possible, conduisant à la détermination de  $I(0)$  et au calcul de l'invariant  $Q$ .

Lorsque  $q$  augmente, la courbe de diffusion s'écarte de l'approximation de Guinier et révèle l'influence de la forme des entités diffusantes puis celle de leur surface. On entre alors dans le domaine de Porod.

#### I.1.6.4 Loi de Porod.

La loi de Porod<sup>6</sup> a été établie avec un raisonnement similaire. Lorsque  $q$  tend vers l'infini,  $r$  tend vers 0 et la fonction  $G(r)$  peut être développée en séries dont les 2 premiers termes sont connus,  $G(r) \approx 1 - \frac{S}{4V}r + \dots$ . L'intégrale (8) donnant l'intensité diffusée est ensuite calculable et Porod a montré que l'intensité diffusée évolue selon une loi de puissance en  $q^{-4}$  lorsque le vecteur de diffusion  $q$  tend vers l'infini :

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I(q) = (\Delta\rho)^2 \frac{2\pi}{q^4} S \quad (17)$$

L'intensité diffusée aux grands angles ne dépend que de la surface externe de l'objet diffusant. Cette loi est observée aussi bien dans des systèmes particuliers dilués ou denses que dans des systèmes non particuliers à la seule condition que les interfaces soient nettes, lisses et bien définies.

La surface spécifique  $Sp$  est alors déterminée en divisant la constante de Porod,  $Cp = \lim_{q \rightarrow \infty} q^4 I(q)$ , par l'invariant  $Q$  :

$$Sp = S/V = \pi \cdot \frac{\lim_{q \rightarrow \infty} q^4 I(q)}{Q} \quad (18)$$

Toutes les considérations générales précédemment exposées démontrent l'importance de la fonction de corrélation au regard des précieuses informations microstructurales qu'elle contient. En théorie, il est possible d'analyser la courbe d'intensité diffusée, enregistrée autour du faisceau incident en fonction de l'angle  $2\theta$  de diffusion, par une transformée de Fourier inverse et d'obtenir cette fonction de corrélation qui contient tous les renseignements portant sur la taille, la forme, le volume, la quantité et la surface spécifique d'entités diffusant indépendamment les unes des autres. Ce type d'analyse est particulièrement efficace pour la caractérisation d'objets biologiques ou macromoléculaires identiques entre eux et dont on peut adapter la concentration sans modifier leurs caractéristiques.

En ce qui concerne les matériaux inorganiques, les hypothèses précédentes ne sont que très rarement vérifiées, sauf pour certaines suspensions colloïdales. Que ce soit dans le

<sup>6</sup> G. Porod, "Small-Angle X-ray Scattering". Eds O. Glatter, O. Kratky, Academic Press 1982, London.

domaine des précurseurs et des poudres, des nanocristaux et agrégats, des séparations de phases ou de la porosité d'un matériau, les entités diffusantes sont le plus souvent polydisperses, inhomogènes et en interaction entre elles, ce qui annihile toute tentative de transformée de Fourier inverse. De plus, ce traitement dépend beaucoup du rapport signal sur bruit et des extrapolations dues au fait que le domaine de vecteur de diffusion exploré est nécessairement borné, induisant une erreur systématique sur l'ensemble des points de la fonction de corrélation.

C'est pourquoi, dans de nombreux cas, nous sommes contraints d'analyser les courbes de diffusion de façon indirecte en utilisant des modèles plus ou moins élaborés. Ils prennent en compte les hypothèses liées à la taille, à la forme des entités et aux interactions qui peuvent exister entre elles, chaque courbe de diffusion nécessitant un traitement spécifique. Quelques uns de ces modèles ou notions utilisés pour interpréter résultats expérimentaux sont présentés dans ce qui suit.

### I.1.7 Cas d'une collection de particules.

La fonction de corrélation et la courbe d'intensité diffusée ont donc été calculées pour un certain nombre de formes élémentaires possédant une symétrie particulière<sup>2,3</sup> (ellipsoïde, prisme, cylindre...). Le cas le plus simple est celui d'une particule sphérique, de diamètre  $a$ , de volume  $V$ , de densité électronique homogène,  $\rho$ , plongée dans un milieu de densité  $\rho_o$ . Son intensité diffusée  $I_p$ , égale au carré de l'amplitude, est proportionnelle à son facteur de forme  $P(q)$  et a été calculée par Rayleigh :

$$I_p(q) = A(q)^2 = (\rho - \rho_o)^2 \cdot V^2 \cdot \left( 3 \frac{\sin q \frac{a}{2} - q \frac{a}{2} \cos q \frac{a}{2}}{(q \frac{a}{2})^3} \right)^2 = (\rho - \rho_o)^2 \cdot P(q) \quad (19)$$

Dans un diagramme  $\ln I(q) - \ln q$ , cette intensité diffusée aux très petits angles, domaine de Guinier ( $q < 2\pi/a$ ), présente un plateau significatif d'une seule longueur de corrélation, le rayon de la particule. Aux grands angles ( $q > 2\pi/a$ ), la courbe révèle des oscillations amorties de période  $2\pi/a$  dont l'enveloppe suit la loi de Porod.

L'intensité diffusée par un ensemble de particules identiques, dans l'hypothèse où aucune corrélation n'existe entre elles (systèmes dilués), est égale à l'intensité diffusée par une particule multipliée par leur nombre. De même, l'intensité diffusée par un ensemble de

particules de tailles différentes est la somme des intensités diffusées par chaque particule. La diffusion étant très sensible à la contribution des grosses particules, la polydispersité en taille affecte la détermination du rayon de giration. De plus, elle atténue très fortement ou élimine les oscillations du domaine de Porod. Une forte polydispersité modifie l'exposant de Porod qui prendra des valeurs supérieures à  $-4$ <sup>7</sup>.

Lorsque la concentration en particules augmente, des effets d'interférences sont attendus. Dans le calcul de l'amplitude diffusée, on introduit un terme de déphasage supplémentaire prenant en compte les positions relatives  $r_j$  des particules :

$$A(q) = \sum_1^N A_j(q).e^{-iqr_j} \quad (20)$$

L'intensité diffusée est toujours égale au produit de l'amplitude par l'amplitude conjuguée, moyennée sur toutes les directions :

$$I(q) = A(q).A^*(q) = \left\langle \sum_{j,k} A_j(q).A_k(q).e^{-iq(r_j-r_k)} \right\rangle \quad (21)$$

Cette relation se simplifie en supposant que les particules sont sphériques et en utilisant la relation de Debye :

$$I(q) = \sum_{j,k} A_j(q).A_k(q).\frac{\sin q.r_{jk}}{qr_{jk}} \quad (22)$$

Lorsque  $j = k$ , le terme de déphasage vaut 1, l'intensité diffusée  $I(q)$  inclue  $N$  termes correspondant à l'intensité diffusée par les particules sans interférences :

$$I(q) = \sum_j A_j^2(q) + 2.\sum_{j \neq k} A_j(q).A_k(q).\frac{\sin q.r_{jk}}{qr_{jk}} \quad (23)$$

Enfin, si toutes les particules sont identiques, on obtient l'expression finale :

$$I(q) = N.A^2(q).\left(1 + \frac{2}{N}.\sum_{j \neq k} \frac{\sin q.r_{jk}}{qr_{jk}}\right) \quad (24)$$

---

<sup>7</sup> P. W. Schmidt, "Fractal pores or a distribution of pore sizes: alternative interpretations of power law small angle scattering". Better Ceramics Through Chemistry II, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1986, vol. 73, p. 351-356.

Il est alors habituel d'écrire  $I(q)$  sous la forme :

$$I(q) = N.P(q).S(q) \quad (25)$$

où  $P(q)$  est le facteur de forme et  $S(q)$  le facteur de structure, caractéristique de la façon dont sont agencées les particules. Ce facteur de structure peut aussi s'exprimer comme la transformée de Fourier de la fonction de corrélation  $g(r)$ , ou fonction de distribution radiale :

$$S(q) = 1 + \frac{N}{V} \int_0^\infty 4\pi r^2 (g(r) - 1) \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad (26)$$

Différents modèles permettent le calcul de  $S(q)$ . Le modèle le plus simple est de type "sphères dures" où l'on définit simplement des conditions d'exclusion entre particules dans une population idéale monodisperse<sup>2</sup>. Le modèle "des liquides", où l'interaction entre les particules est décrit par un potentiel répulsif de type coulombien, est basé sur la résolution de l'équation d'Ornstein-Zenike dans l'approximation MSA et RMSA<sup>8,9</sup> (Rescaled Mean Spherical Approximation) notamment. Le modèle du "paracristal" repose sur la définition d'un empilement de type cristallin distordu, sans hypothèse a priori sur la nature du potentiel d'interaction<sup>10</sup>. Ces trois modèles sont les plus courants, mais d'autres ont aussi été proposés.

Dans ces systèmes concentrés, la courbe de diffusion présente un maximum, pour un vecteur de diffusion  $q$  non nul, relatif à la présence des corrélations entre les positions des particules diffusantes. La position  $q_m$  de ce maximum, qui est associée à la distance moyenne  $\xi$  entre premiers voisins,  $\xi = 2\pi / q_m$ , donne une répartition spatiale des particules. Il est à noter que la détermination du rayon de giration au delà de ce pic d'interférences conduit bien souvent à une valeur erronée.

Lorsque la concentration augmente encore ou lorsque la stabilisation est insuffisante, les particules ont une forte probabilité de se rencontrer et de s'agréger. En ce qui concerne le procédé sol-gel, les transformations chimiques des précurseurs, de type hydrolyse-

<sup>8</sup> J. P. Hansen, J. B. Hayter, "A rescaled MSA structure factor for dilute charged colloidal dispersions". Mol. Phys., 1982, vol. 46 (3), p. 651-656.

<sup>9</sup> J. P. Hansen, J. B. Hayter, "An analytic structure factor for macro ion solutions", Mol. Phys., vol. 1981, 42 (1), p. 109-118.

<sup>10</sup> H. Matsuoka, H. Murai, N. Ise, "Ordered Structure In Colloidal Silica Particle Suspensions As Studied By Small Angle X Ray scattering". Phys. Rev. B, 1988, vol. 37 (3), p. 1368-1375.

condensation, se traduisent par l'apparition de particules de taille nanométrique qui s'agrègent entre elles sous forme d'amas. Dans les deux cas, l'hypothèse de particules distinctes n'est plus vérifiée et une description en termes d'agrégats fractals est alors nécessaire, conduisant au modèle le plus efficace pour décrire, par exemple, la structure des gels ou des aérogels.

### I.1.8 Diffusion par un objet fractal.

Un objet fractal se caractérise par une distribution de masse selon une loi de puissance  $M(r) \propto r^{D_f}$ , avec  $D_f$  la dimension fractale. La variation de densité électronique correspondante est  $\rho(r) \propto r^{D_f-3}$ . Par transformée de Fourier, il a été très rapidement établi<sup>11</sup> que la courbe d'intensité diffusée par un objet fractal devait se comporter en  $q^{-D_f}$  sur un certain domaine de vecteurs de diffusion.

Le calcul complet de la courbe de diffusion par un agrégat fractal isolé a été effectué par Chen et Teixeira<sup>12,13</sup> et se résume à celui de son facteur de structure  $S(q)$ . Le nombre  $N(r)$  de particules élémentaires, de taille  $a$ , constitutives de l'agrégat suit bien évidemment une loi

similaire à  $M(r)$ ,  $N(r) \propto \left(\frac{r}{a}\right)^{D_f}$  (27).  $N(r)$  s'exprime aussi en fonction de la loi de distribution

radiale  $g(r)$ , caractérisant la probabilité de trouver une particule à une distance  $r$  :

$$N(r) \propto \int 4\pi r^2 g(r) dr \quad \text{ou} \quad dN(r) \propto 4\pi r^2 g(r) dr \quad (28)$$

Par différenciation de l'équation (25) et identification à l'équation (26),  $g(r)$ , proportionnelle à  $r^{D_f-3}$ , est alors déterminée. Dans la pratique, cette loi d'échelle n'est vérifiée que dans un domaine de distances borné, d'une part, par le diamètre  $a$  des particules élémentaires et, d'autre part, par le diamètre  $\xi$  de l'agrégat. Afin de pouvoir tenir compte de la décroissance brutale de  $g(r)$  lorsque  $r$  atteint les distances de l'ordre du diamètre  $\xi$  de l'agrégat, on doit introduire une fonction de coupure  $\phi(r)$  dans le calcul de  $S(q)$  (convergence de l'intégrale) :

<sup>11</sup> P. W. Schmidt, "Small-Angle Scattering by fractal systems". J. Appl. Cryst., 1988, vol. 21, p. 781-785.

<sup>12</sup> S-H. Chen, J. Teixeira, "Structure and fractal dimension of protein-detergent complexes". Phys. Rev. Lett., 1986, vol. 57(20), p. 2583-2586.

<sup>13</sup> J. Teixeira, "Small-Angle Scattering by fractal systems". J. Appl. Cryst., 1988, vol. 21, p. 781-785.



$$S(q) = 1 + A \int_0^{\infty} r^{D_f-1} \phi(r) \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad (29)$$

où  $A$  est une constante. En utilisant une fonction de coupure du type  $\phi(r) = e^{-\frac{r}{\xi}}$ , Chen et Teixeira donne l'expression analytique de  $S(q)$ , pour un agrégat isolé :

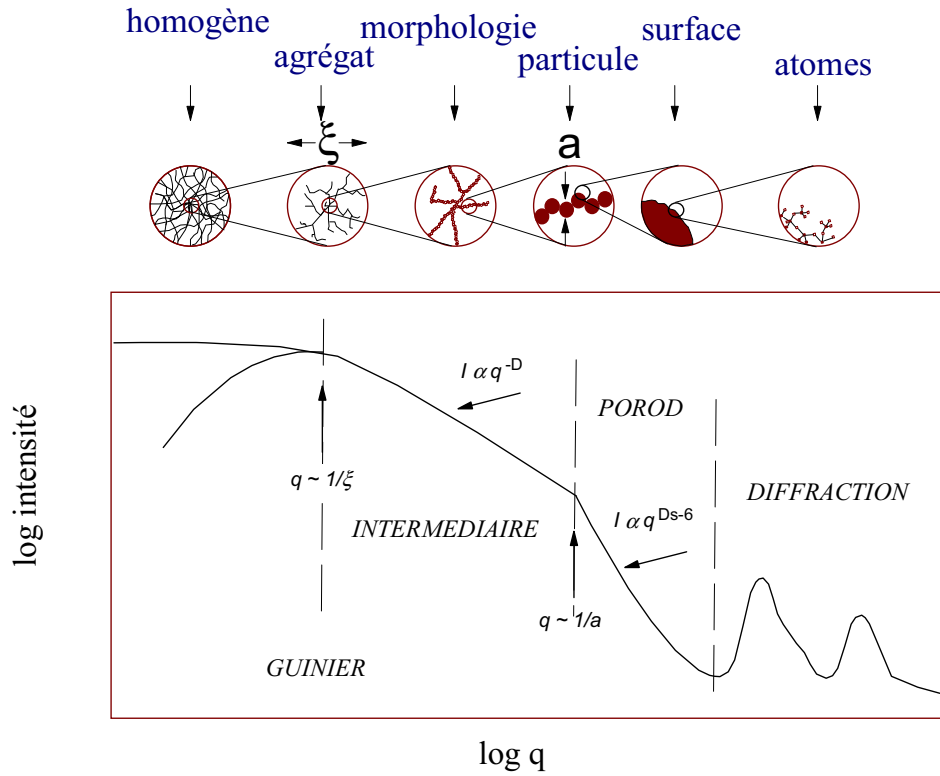
$$S(q) = 1 + \frac{1}{(qa)^{D_f}} \frac{D_f \Gamma(D_f - 1)}{\left(1 + \frac{1}{(q\xi)^2}\right)^{(D_f-1)/2}} \sin((D_f - 1) \arctan(q\xi)) \quad (30)$$

D'autres formules plus simples, par exemple, la formule de Fischer-Burford<sup>14</sup>, très couramment utilisée, donne des évolutions de  $S(q)$  tout à fait similaires à cette expression.

Pour des vecteurs de diffusion inférieurs à  $q = 2\pi/\xi$ , nous retrouvons le domaine de Guinier, le rayon de giration étant relié à la taille réelle  $\xi$  de l'agrégat<sup>15</sup>. Aux grandes valeurs du vecteur de diffusion,  $S(q)$  tends vers 1 et l'intensité diffusée correspond au facteur de forme,  $P(q)$ , des entités élémentaires constituant l'agrégat fractal. Elle décroît suivant une loi de puissance avec un exposant  $-4$  si leur surface est parfaitement définie. Dans la gamme de vecteurs de diffusion intermédiaires,  $\frac{2\pi}{\xi} < q < \frac{2\pi}{a}$ ,  $S(q)$  se comporte en  $q^{-D_f}$ . Dans ce domaine,  $P(q)$  étant pratiquement indépendant de  $q$ , ce comportement en  $q^{-D_f}$  se retrouve dans la courbe d'intensité diffusée (figure 2). C'est cette propriété qui a fait le succès des méthodes de diffusion aux petits angles pour caractériser les matériaux de microstructures fractales et déterminer expérimentalement leurs dimensions fractales.

<sup>14</sup> M. E. Fischer, R. J. Burford, "Theory of critical-point scattering and correlations: I The Ising mode", Phys. Rev., 156 (2), 1967, 583-622.

<sup>15</sup> A. Hasmy, E. Anglaret, M. Foret, J. Pelous, R. Jullien, "Small-angle neutrons scattering investigations of long-range correlations in silica aerogels: simulations and experiments". Phys. Rev. B, 1994, vol. 50 (9), p. 6006-6016.



**Figure 2** : Courbes de diffusion d'un agrégat isolé et d'un ensemble d'agrégats fractals, de taille  $\xi$ , constitués d'entités élémentaires de diamètre  $a$ .

Dans le cas d'un ensemble d'agrégats fractals accolés, l'expression (28) n'est pas valide. La fonction  $g(r)$  ne peut être déterminée que par simulation numérique<sup>16</sup>. On observe alors un minimum de  $g(r)$  autour de  $r \approx \xi$ , ce qui décrit la région de faible densité locale à la périphérie des agrégats et se traduit par un maximum l'intensité diffusée au voisinage de  $q \approx \frac{2\pi}{\xi}$ .  $\xi$  correspond alors à la dimension au delà de laquelle les corrélations fractales cessent et mesure la distance moyenne entre deux agrégats contiguës.

Enfin, certaines conditions chimiques d'agrégation conduisent à la formation de particules denses présentant une "rugosité" de surface. De la même façon que pour un fractal de masse, on peut définir une dimension fractale de surface,  $D_s$ , comprise entre 2 et 3,

<sup>16</sup> A. Hasmy, "Simulations numériques de la structure et de certaines propriétés des aérogels de silice". Thèse de doctorat, Université de Montpellier, 1995.

caractérisant ces interfaces "rugueuses". Bale et Schmidt<sup>17</sup> ont montré que l'intensité diffusée se met sous la forme :

$$I(q) \propto q^{D_s-6} \quad (31)$$

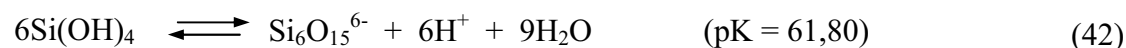
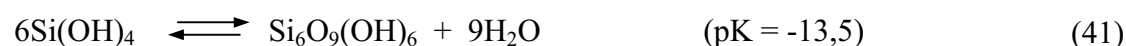
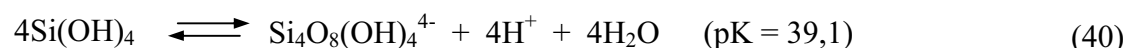
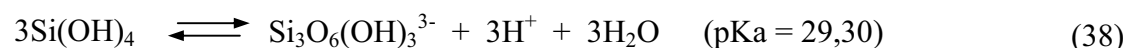
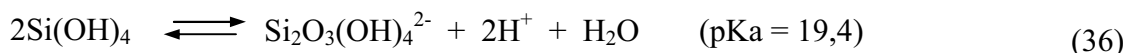
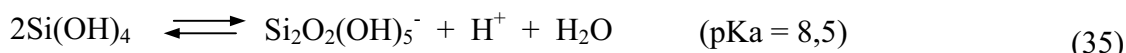
ce qui conduit, sur un diagramme  $\text{Ln } I(q) - \text{Ln } q$ , à des pentes comprises entre  $-3$  et  $-4$ . Pour une interface lisse, la dimension de la surface est la dimension euclidienne 2 et on retrouve bien la loi de Porod.

---

<sup>17</sup> H. D. Bale, P. W. Schmidt, "Small angle X-ray scattering investigation of submicroscopic porosity with fractal properties", Phys. Rev. Lett., 53 (6), 1984, 596-599.

## Annexe 4 : Calcul des teneurs en silicium dissoutes

Les teneurs en silicium dissous ont été calculées en tenant compte des constantes de stabilités des espèces polymériques et de la constante de solubilité du monomère  $\text{Si}(\text{OH})_4$ <sup>18,19</sup>. Les équilibres des réactions (32) à (43) sont ceux considérés dans les calculs.



Le produit de solubilité de la silice associé à la réaction (32) est  $K_s = [\text{Si}(\text{OH})_4]$ , la concentration la plus élevée du monomère que l'on peut avoir est :

$$[\text{Si}(\text{OH})_4] = 10^{-2,98} = 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l.}$$

Connaissant la valeur maximale du monomère et les constantes de stabilité, la concentration de chaque espèce polymérique peut donc être calculée. Ainsi,

<sup>18</sup> A. R. Felmy, H. Cho, J. R. Rustard, M. J. Mason, "An Aqueous Thermodynamic Model for Polymerized Silica Species to High Ionic Strength". *J. Solution Chem.*, 2001, vol. 30, N° 6, p. 509-525.

<sup>19</sup> F. Gaboriaud, "Etude du rôle de l'ion alcalin au cours de la gélification des solution silico-alcalines déstabilisées par addition d'ions calcium". Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 1999.

- pour les polymères neutres on a :  $K = \frac{[\text{polymère neutre}]}{[\text{Si(OH)}_4]^n}$  où n est le nombre de monomères  $\text{Si(OH)}_4$  impliqués
- pour les polymères ionisés on a :  $K_a = \frac{[\text{polymère ionisée}][\text{H}^+]^m}{[\text{Si(OH)}_4]^n}$ , ou m est le nombre de  $\text{H}^+$  libéré.

**Tableau 6 :** Teneurs maximum en silicium dissout en solution aqueuse calculées en tenant compte des constantes de stabilité des espèces polymériques et de la constante de solubilité de  $\text{Si(OH)}_4$ .

$[\text{Si(OH)}_4]$ (mol/l)	1,05E-03
$[\text{SiO(OH)}_3]$ (mol/l)	5,75E-02
$[\text{Si}_2\text{O(OH)}_6]$ (mol/l)	5,50E-04
$[\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-]$ (mol/l)	1,26E-03
$[\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}]$ (mol/l)	5,75E-03
$[\text{Si}_3\text{O}_3(\text{OH})_6]$ (mol/l)	2,88E-04
$[\text{Si}_3\text{O}_6(\text{OH})_3^{3-}]$ (mol/l)	2,19E-04
$[\text{Si}_4\text{O}_4(\text{OH})_8]$ (mol/l)	1,51E-04
$[\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_4^{4-}]$ (mol/l)	1,32E-05
$[\text{Si}_6\text{O}_9(\text{OH})_6]$ (mol/l)	4,17E-05
$[\text{Si}_6\text{O}_{15}^{6-}]$ (mol/l)	4,79E-11
$[\text{Si}_8\text{O}_{12}(\text{OH})_8]$ (mol/l)	1,15E-05
$\Sigma[\text{Si}]$ dissout (mol/l)	0,066879

### Annexe 5 : Tailles et nature des différents agrégats et colloïdes

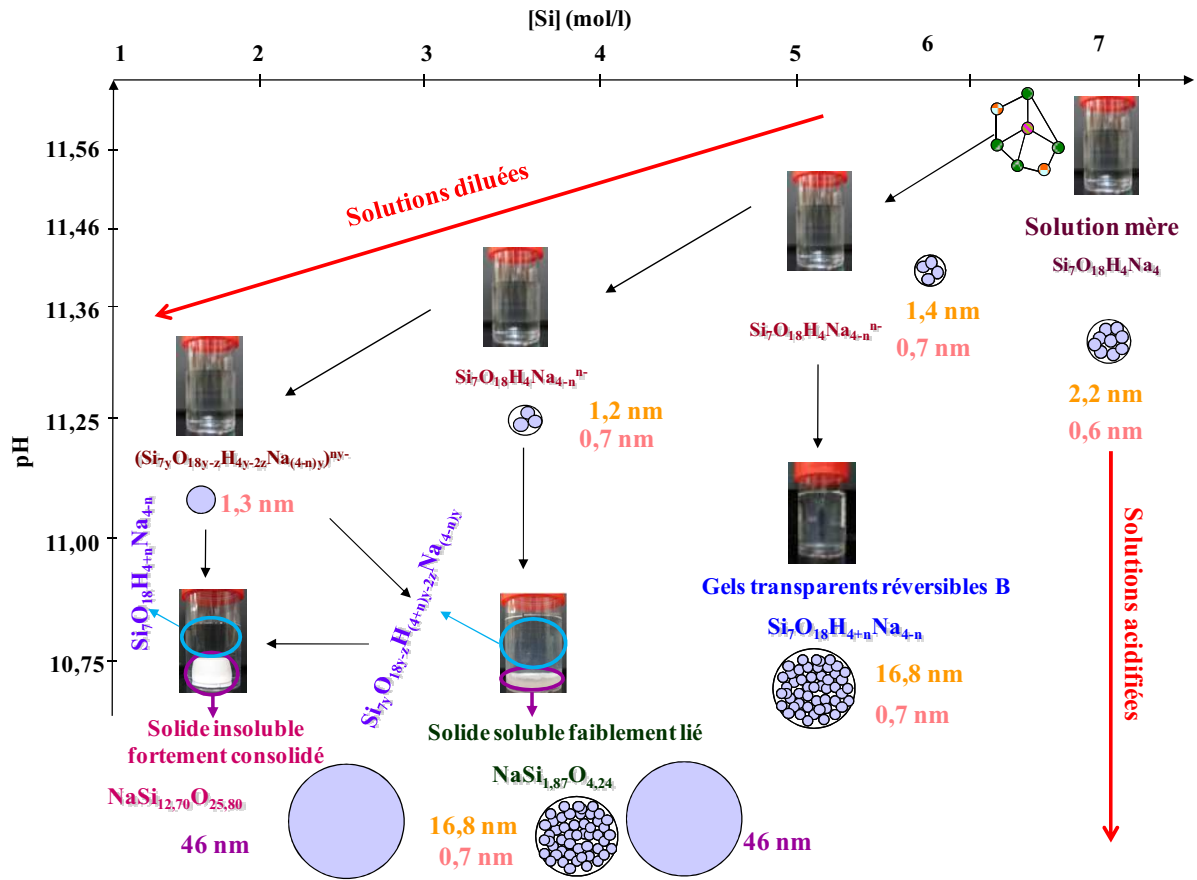


Figure 3 : Tailles et nature des agrégats et colloïdes en fonction de la concentration en silicium des solutions diluées et des gels.