

# UNIVERSITE DE LIMOGES

Ecole doctorale Sciences - Technologie – Santé

Faculté des Sciences et Techniques

Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes

Thèse N°32-2011

## THESE

Pour obtenir le grade de

### DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

Présentée par

**Elodie PRUD'HOMME**

Le 20 septembre 2011

---

## Rôles du cation alcalin et des renforts minéraux et végétaux sur les mécanismes de formation de géopolymères poreux ou denses

---

### Jury :

#### Rapporteurs :

**Jean-Baptiste D'ESPINOSE**

Maître de Conférences, HDR, SIMM, Paris

**Jesus SANZ**

Directeur de Recherche, ICMM, CSIC, Madrid

#### Examineurs :

**Martin CYR**

Professeur des Universités, LMDC INSA, Toulouse

**Fabien FRIZON**

Ingénieur de Recherche, CEA, Marcoule

**Agnès SMITH**

Professeur des Universités, GEMH, ENSCI, Limoges

**Philippe VIEILLARD**

Directeur de Recherche, HydrASA, Poitiers

#### Examineurs encadrant :

**Philippe MICHAUD**

Maître de Conférences, GEMH, IUT du Limousin

**Sylvie ROSSIGNOL**

Professeur des Universités, GEMH, ENSCI Limoges

#### Invités :

**Sandrine ARRHI-CLACENS**

Ingénieur de Recherche, LACCO, Poitiers

**Aurélié FAY**

Responsable R&D, Ferropem, Chambéry

**Gilles GASGNIER**

Responsable R&D, Imerys Ceramic Center, Limoges

**Emmanuel JOUSSEIN**

Maître de Conférences, GRESE, Limoges



## Remerciements

Ce travail a été mené au Groupe d'Etudes des Matériaux Hétérogènes (GEMH) au sein de l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle (ENSCI) à Limoges, grâce au soutien financier du ministère de la Recherche et de l'Enseignement Supérieur. Je remercie Monsieur David Stanley SMITH, directeur du GEMH, de m'avoir accueillie au sein de ce laboratoire au cours de ma thèse.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Messieurs Jesus SANZ, Directeur de Recherche à l'ICMM de Madrid, et Jean-Baptiste D'ESPINOSE, Maître de Conférences au SIMM de Paris, pour avoir jugé ce travail, ainsi que Madame Agnès SMITH pour avoir accepté la présidence de mon jury de thèse. De même, je voudrais exprimer toute ma gratitude à Messieurs Martin CYR, Fabien FRIZON et Philippe VIEILLARD pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je voudrais également dire un très grand merci à mes encadrants de thèse, Sylvie ROSSIGNOL et Philippe MICHAUD, ainsi qu'Emmanuel JOUSSEIN (même si ce n'était pas officiel), pour la confiance, l'écoute et l'aide qu'ils m'ont apporté depuis l'attribution de la thèse jusqu'à cette dernière version du manuscrit. Merci pour votre temps et votre énergie dépensés à comprendre ces matériaux qui nous auront bien tourmentés. Vous n'avez jamais compté vos heures passées devant des résultats d'analyses thermiques, une machine de flexion, ou encore un MEB capricieux.

Je remercie à nouveau Monsieur Jesus SANZ et Madame Isabel SOBRADOS pour leur accueil si chaleureux à l'Institut de Science des Matériaux, ICMM, à Madrid en Espagne et pour m'avoir permis d'utiliser la Résonance Magnétique Nucléaire comme moyen de caractérisation. Gracias por hacerme aprender el idioma española y descubrir esta hermosa ciudad de Madrid.

Je remercie à nouveau Monsieur Fabien FRIZON et Monsieur Arnaud POULESQUEN pour leur accueil au CEA de Marcoule et pour m'avoir permis de faire une étude sur la rhéologie de mes mélanges géopolymères (qui débordent peut être...).

J'associe à mes remerciements Monsieur Jean-Marc CLACENS, Chargé de Recherche, et Madame Sandrine ARRII-CLACENS, Ingénieur de Recherche, tous deux au laboratoire LACCO de Poitiers, sans qui les études en température n'auraient pu être faites. Merci de ne jamais avoir été effrayés par le nombre d'échantillons contenus dans mes petits colis en carton.

Je souhaiterais remercier tous les membres du laboratoire et de l'ENSCI, permanents, techniciens et secrétaires, qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

Un grand merci à mes amis thésards (et non-thésard, mais qui le seront bientôt) d'avoir su faire régner cette bonne humeur au sein du laboratoire et du bureau. Nos discussions scientifiques (ou non) autour d'un café ou d'un thé (aux fruits rouges) auront toujours été très constructives ... Merci à vous pour toutes les choses que vous m'avez apportées, pour nos performances en courses à pieds et pour nos soirées et rires au cours de ces trois années : Aurélien (agent de liaison), Julie, Romuald, Renaud, Samir, Stéphanie, Sarah, Cédric et Marianne.

Enfin, un très grand merci à mes parents, mes grands-parents et à Mathieu sans qui je n'aurais pas été jusque là et qui m'ont apporté le soutien affectif et moral dont j'avais besoin au cours de ces trois années de thèse. Ils m'auront supportée dans tous les sens du terme.





---

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	<b>7</b>
I. INTRODUCTION .....	11
II. LES MATIERES PREMIERES .....	11
1. La chimie du silicate .....	11
2. Composés siliceux .....	15
3. Différentes argiles .....	18
III. PRESENTATION DES GEOPOLYMERES.....	23
1. Généralités .....	24
2. Renforcement des matériaux géopolymère.....	27
3. Rôle de l'eau sur les géopolymères .....	30
4. Evolution en température des matériaux géopolymères .....	31
IV. OBJECTIFS DE CETTE ETUDE .....	32
V. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	32
<b>CHAPITRE II : METHODES EXPERIMENTALES</b>	<b>41</b>
I. SYNTHESE DES ECHANTILLONS .....	45
1. Matières premières utilisées.....	45
2. Protocole expérimental et nomenclature.....	46
II. CARACTERISATION STRUCTURALE DES ECHANTILLONS.....	49
1. Analyse thermique différentielle et thermogravimétrique.....	49
2. Diffraction des rayons X.....	53
4. Spectroscopie infrarouge.....	54
5. Spectroscopie RMN-MAS .....	56
6. Spectrométrie par torche à plasma.....	59

---

III. EVALUATION DES PROPRIETES D'USAGE .....	59
1. Propriétés mécaniques .....	59
2. Propriétés thermiques.....	61
3. Etude du comportement en milieu aqueux.....	62
<b>CHAPITRE III : SYNTHÈSE DES PUBLICATIONS</b>	<b>65</b>
I. GENERALITES .....	69
II. DIFFERENTS TYPES DE GEOPOLYMERES .....	69
1. Formulation et comparaison structurale des deux types de matériaux .....	69
2. Faisabilité.....	72
III. COMPREHENSION DES MECANISMES DE FORMATION.....	77
1. Impact du cation alcalin sur la structure à température ambiante.....	77
2. Rôle des différentes matières premières .....	81
3. Comportement en température.....	85
IV. PROPRIETES D'USAGES .....	93
1. Propriété mécanique.....	93
2. Propriété thermique.....	96
3. Durabilité .....	98
V. REACTIVITE DES ESPECES - MECANISME DE FORMATION .....	102
1. Première approche.....	102
2. Identification des composés des matrices géopolymères.....	103
3. Processus de formation de la matrice géopolymère.....	106
VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	107
<b>CHAPITRE IV : PUBLICATIONS</b>	<b>113</b>
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>261</b>

# INTRODUCTION GENERALE



Dans les années 70, Joseph Davidovits, travaillant sur les polymères organiques, constituant des plastiques ayant un fort caractère inflammable, recherche des matériaux plus résistants au feu qu'il obtient en 1972, en réalisant la synthèse de polymères à partir de minéraux, qu'il nomma «géopolymères». Avec la prise de conscience de la menace liée aux émissions de CO<sub>2</sub> au début des années 90, ces derniers sont apparus comme une alternative au ciment, à tel point qu'ils sont maintenant étudiés dans une soixantaine de laboratoires dans le monde, particulièrement en Asie, en Australie et en Nouvelle-Zélande. Les émissions de CO<sub>2</sub> sont, en effet, six fois moins importantes lors de leur fabrication que lors de celle d'un ciment traditionnel. Pour saisir l'importance industrielle et écologique de cette découverte, il faut savoir que produire une tonne de ciment ordinaire revient à rejeter une tonne de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère ; ceci résulte de la transformation en chaux hydraulique du calcaire et de la consommation d'énergie fossile pour atteindre une température de 1450°C, nécessaire à la réaction. La réalisation d'un géopolymère à base de kaolin ne nécessite que la calcination de celui-ci à 750°C, ce qui correspond à une réduction de 80% des émissions de CO<sub>2</sub>.

L'utilisation de ces matériaux reste cependant modérée par l'utilisation de silicates alcalins, restant des matériaux onéreux. De plus, la substitution du ciment par des géopolymères nécessiterait la production d'une très grande quantité de solution de silicate (dizaine de millions de tonnes). Le développement de celui-ci impose donc la recherche de nouvelles méthodes de fabrication de silicates alcalins, à partir de roches naturellement riches en sodium et potassium, ou encore à partir de verres recyclés attaqués en milieu alcalin.

L'utilisation d'argiles brutes, sans prétraitement, telles que le kaolin, l'illite ou la montmorillonite, serait une alternative pour diminuer les coûts de fabrication et les émissions de gaz à effet de serre. Cette substitution entraînerait également un gain énergétique en temps supprimant l'étape de transformation des argiles. Cependant, la cristallinité de ces matériaux est un frein à l'attaque basique, entraînant généralement une diminution des propriétés mécaniques, ce qui reste un paramètre très important dans le cadre du développement des matériaux géopolymères.

L'intégration de sable, de fibres comme dans les bétons de chanvres ou encore de coproduits de l'industrie chimique est une technique très répandue afin de modifier ces propriétés, aussi bien du point de vue de la contrainte en rupture que de la ductilité. La synthèse de ces matériaux peut être réalisée à l'aide de co-produits, et notamment de fumées de silice. Ces dernières sont des composés généralement récupérés, dans les industries du

silicium et largement intégrés dans le domaine cimentaire afin de faciliter les empilements de granulats et de fluidifier les mélanges. Dans les matériaux géopolymères, ces fumées permettent d'augmenter la quantité de silicium au sein des mélanges et ainsi de modifier leurs propriétés mécaniques et thermiques.

Compte tenu de tous ces facteurs, quels que soit les matériaux considérés, leur développement au niveau industriel dépend principalement de la connaissance et de la maîtrise de leur mécanisme de formation. En effet, l'étude de ces paramètres devrait permettre dans le futur, d'adapter les propriétés des matériaux aux applications visées à moindre coût.

En conséquence, ce mémoire s'articule autour de quatre chapitres. Le premier est consacré à une étude bibliographique sur les caractéristiques des matières premières, ainsi que sur les mécanismes de formation et les propriétés d'usage des matériaux géopolymères. La deuxième partie traite des matières premières, des protocoles expérimentaux et des techniques de caractérisations mis en œuvre pour évaluer la faisabilité des matrices géopolymères. Le troisième chapitre fait état d'une synthèse des différents travaux qui est concrétisée par la proposition d'un mécanisme de formation des matrices géopolymères. L'ensemble des différents travaux publiés (8 articles, 5 actes) sont rassemblés dans le chapitre quatre.

- ACL1.** Silica fume as porogent agent in geo-materials at low temperature, E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, C. Peyratout, A. Smith, S. Arie-Clacens, J-M. Clacens, S. Rossignol, *Journal of the European Ceramic Society* 30 (7), 2010, 1641-1648.
- ACL2.** In situ inorganic foam prepared from various clays at low temperature, E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, C. Peyratout, A. Smith, S. Rossignol, *Applied Clay Science* 51 (1-2), 2011, 15-22.
- ACL3.** Role of alkaline cations and water content on geomaterials foams, E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, J-M. Clacens, S. Rossignol, *Journal of Non-Crystalline Solids* 357 (4), 2011, 1270-1278.
- ACL4.** Structural characterization of geomaterial foams – thermal behavior, E. Prud'homme, E. Joussein, P. Michaud, J-M. Clacens, S. Arie-Clacens, I. Sobrados, C. Peyratout, A. Smith, J. Sanz, S. Rossignol, *Journal of Non-Crystalline Solids* 357 (21), 2011, 3637-3647.
- ACL5.** Thermal conductivity of geomaterial foams based on silica fume, J. Bourret, E. Prud'homme, S. Rossignol, D.S. Smith, *Journal of Materials Science*, 2011, DOI 10.1007/s10853-011-5810-3.
- ACL6.** Durability of inorganic foam in solution: the role of alkali element in the geopolymer network, S. Delair, E. Prud'homme, C. Peyratout, P. Michaud, L. Eloy, E. Joussein, S. Rossignol, *Corrosion Science*, submitted.

- ACL7.** Geomaterial foams – role assignment of raw materials in the network formation, E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, A. Smith, C. Peyratout, I. Sobrados, J. Sanz, S. Rossignol, *Journal of Solid State Chemistry*, submitted.
- ASCL1.** Géomatériaux composites synthétisés à partir de produits naturels ou de coproduits industriels, E. Prud'homme, P. Michaud, S. Rossignol, *Revue des Composites et des Matériaux Avancés*, 2010, vol. 20 (3), p. 335-352.
- ACLN1.** Consolidated geo-materials from sand or industrial waste, E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, C. Peyratout, A. Smith, S. Rossignol, *Ceramic Engineering and Science Proceedings 30*, (2) (2010), 313-324 (33<sup>th</sup> International Conference on Advanced Ceramics and Composites, Daytona Beach, Etats-Unis).
- ACLN2.** Geomaterial foam to reinforce wood, E. Prud'homme, P. Michaud, C. Peyratout, A. Smith, S. Rossignol, E. Joussein, N. Sauvat, *Strategic Materials and Computational Design: Ceramic Engineering and Science Proceedings 31* (10) (2010) 3-10 (34<sup>th</sup> International Conference on Advanced Ceramics and Composites, Daytona Beach, Etats-Unis).
- ACLN3.** Role of alkaline cations on geomaterials foams, E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, C. Peyratout, A. Smith, S. Rossignol, *Advances in Science and Technology 69*, (2010), 97-106 (CIMTEC 2010, Montecatini, Italie).
- ACLN4.** Durability of inorganic foam in solution, E. Prud'homme, M. Le Troëdec, C. Peyratout, P. Michaud, S. Rossignol, 3-8 July 2011, 13<sup>th</sup> ICCC, Madrid, Espagne.
- ACLN5.** Investigation of network composition in in-situ geopolymer foam through <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al-MAS NMR and FTIR, E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, I. Sobrados, J. Sanz, S. Rossignol, 3-8 July 2011, 13<sup>th</sup> ICCC, Madrid, Espagne. 11-14 Octobre 2011, NUWCEM 2011, 1<sup>st</sup> International Symposium on Cement-based Materials for Nuclear Wastes, Avignon, France.



# CHAPITRE I

## SYNTHESE

## BIBLIOGRAPHIQUE



---

I. INTRODUCTION.....	11
II. LES MATIERES PREMIERES.....	11
1. La chimie du silicate.....	11
a. Mode de synthèse.....	11
b. Structure.....	12
c. Composition.....	13
d. Rôle du cation .....	15
2. Composés siliceux .....	15
a. Caractéristiques générales.....	15
b. Cinétique de dissolution.....	17
3. Différentes argiles.....	18
a. Descriptions générales des argiles .....	18
b. Caractéristiques structurales générales des argiles.....	21
c. Comportements des argiles en milieu aqueux.....	21
III. PRESENTATION DES GEOPOLYMERES .....	23
1. Généralités .....	24
a. Définition.....	24
b. Cinétique de formation.....	25
2. Renforcement des matériaux géopolymère .....	27
a. Comportement en milieu basique des renforts.....	27
b. Propriétés mécaniques des matériaux géopolymères .....	29
3. Rôle de l'eau sur les géopolymères .....	30
4. Evolution en température des matériaux géopolymères.....	31
IV. OBJECTIFS DE CETTE ETUDE.....	32
V. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	32



## I. INTRODUCTION

Les géopolymères sont des matériaux présentant un grand nombre de propriétés. Quelles soient chimiques, mécaniques ou thermiques, celles-ci vont fortement dépendre des matières premières utilisées et de la composition initiale du mélange. Cette première partie a donc pour but de présenter les propriétés des matières premières, ainsi que l'influence de ces dernières sur les spécificités des matériaux géopolymères.

## II. LES MATIÈRES PREMIÈRES

Les matériaux géopolymères sont classiquement synthétisés à base d'une solution basique, de composés siliceux et d'argile.

### 1. La chimie du silicate

Les solutions alcalines de silicate (waterglass) sont des solutions contenant un verre dissout et possédant certaines propriétés similaires à l'eau. Elles sont largement utilisées dans l'industrie en tant que liants, émulsifiants, défloculants ou encore dans l'industrie papetière.

#### a. Mode de synthèse

Ces solutions sont obtenues par un procédé en deux étapes. Ce processus débute par la fusion à haute température (1300-1500°C) de sable de quartz de grande pureté ( $\text{SiO}_2$ ) et de carbonates alcalins ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ou  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), conduisant à la formation d'un verre amorphe contenant un mélange de  $\text{SiO}_2$  et  $\text{M}_2\text{O}$  ( $\text{M}=\text{Na}$  ou  $\text{K}$ ) [1]. La réaction de fusion a lieu suivant l'équation 1.



Ce verre est ensuite broyé en réacteur avec de l'eau et de la vapeur d'eau, afin de créer un environnement haute pression dans lequel il va se dissoudre. Cette dernière étape permet la formation du « waterglass » constitué principalement de silice, d'alcalin et d'eau. Différents produits peuvent ainsi être obtenus en faisant varier le rapport entre le silicium et l'alcalin, et seront caractérisés par le rapport  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ .

Les solutions de silicate peuvent également être obtenues par attaque à chaud de la soude concentrée sur des produits siliceux (verre ou silice amorphe), ou par réaction entre la silice

et le sulfate de sodium en présence de carbone. Les matériaux vitreux obtenus sont par la suite dissouts dans l'eau pour produire la solution de silicate finale.

### b. Structure

Les solutions alcalines de silicate, qu'elles soient à base de sodium ou de potassium, présentent des structures complexes, composées de diverses espèces monomériques et polymériques [2, 3, 4]. Afin de comprendre les interactions possibles de ces solutions avec les matières premières, telles que des matériaux argileux ou siliceux, la définition de leurs propriétés physiques et chimiques est fondamentale, et nécessite la connaissance de leur structure.

Cette caractérisation s'effectue principalement à l'aide de la spectroscopie RMN qui a ainsi permis la détermination des différentes espèces présentes en solutions concentrées (Figure 1 (a)) [5, 6, 7, 8, 9, 10]. La structure est décrite avec la notation usuelle  $Q^n$  [4], où Q représente le noyau de silicium à n atomes d'oxygène pontant et (4-n) atomes d'oxygène non pontant dans un environnement tétraédrique. L'exposant n indique le degré de connectivité du silicium, qui est un nombre entier compris entre 0 et 4. La différenciation des nombreuses espèces se fait grâce au déplacement chimique qui dépend fortement de la coordinence du silicium (Figure 1 (b)).

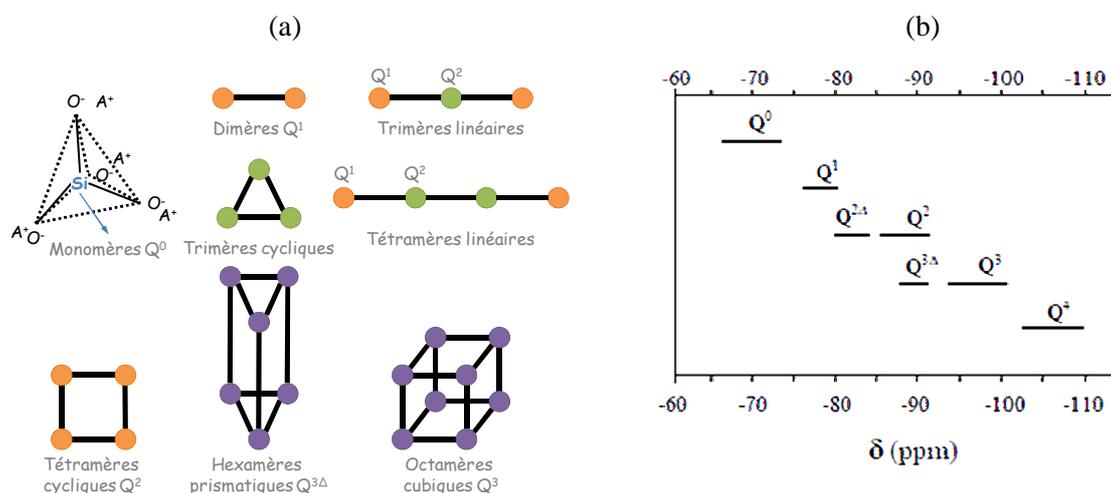
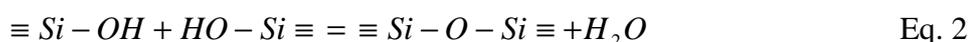


Figure 1. (a) Représentation schématique de quelques structures de silicate en milieu aqueux identifiées par RMN. Les tétraèdres  $SiO_4$  partagent 1 (●), 2 (●) ou 3 (●) sommets. (b) Déplacements chimiques du silicium-29 suivant les unités structurales  $Q^n$  présentes au sein des solutions silico-alcalines [11, 12].

## c. Composition

La composition de ces solutions de silicate alcalin évolue en fonction de différentes variables telles que la valeur de pH ou le rapport  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  ( $\text{M}=\text{Na}$  ou  $\text{K}$ ). Selon ces deux paramètres, les espèces présentes dans le mélange ne seront pas les mêmes et conféreront ainsi à ces solutions des propriétés différentes.

En milieu neutre, l'acide silicique ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ) existe sous forme de molécules isolées (acide monosilicique, acide faible) ou sous forme de molécules liées (acide polysilicique) [13]. Les espèces polymériques se trouvent sous forme de tétraèdres de silicium liés par des liaisons Si-O-Si. La formation de l'acide polysilicique peut être décrite suivant l'équation 2.



Cette réaction de polymérisation conduit à la formation de dimères, trimères, tétramères, de silice ( $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$ ,  $\text{Si}_3\text{O}_5(\text{OH})_5^{3-}$ ,  $\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_4^{4-}$ ). La Figure 2 présente les différentes espèces en équilibre selon la valeur de pH du milieu. L'acide monosilicique ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ) domine sur une large gamme de valeur de pH et les espèces polymériques ne deviennent stables que pour des valeurs de pH supérieures à 10.

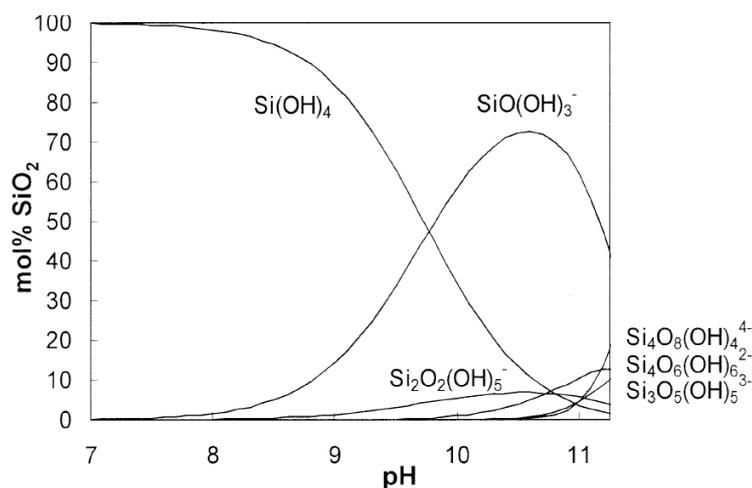


Figure 2. Répartition des différentes espèces d'acide silicique en fonction de la valeur du pH du milieu à une température de 25°C [14].

Le rapport entre le silicium et l'alcalin permet également de contrôler les phases en présence dans le mélange, et donc, dans le même temps, de contrôler la réactivité du mélange. La détermination de la répartition des différentes phases suivant le rapport  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  se fait à l'aide de diagrammes binaires (Figure 3). Par conséquent, les espèces pouvant se former ne seront donc pas les mêmes et ne seront pas présentes dans les mêmes

proportions. Des différences importantes sont également à noter entre les éléments potassium et le sodium. Certains composés à base de sodium, tels que  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$  ou encore  $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ , ne connaissent pas d'équivalent dans le diagramme  $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ . Ces différences pourront être à l'origine de variations structurales, ainsi que des modifications de stabilités, au sein des matériaux géopolymères.

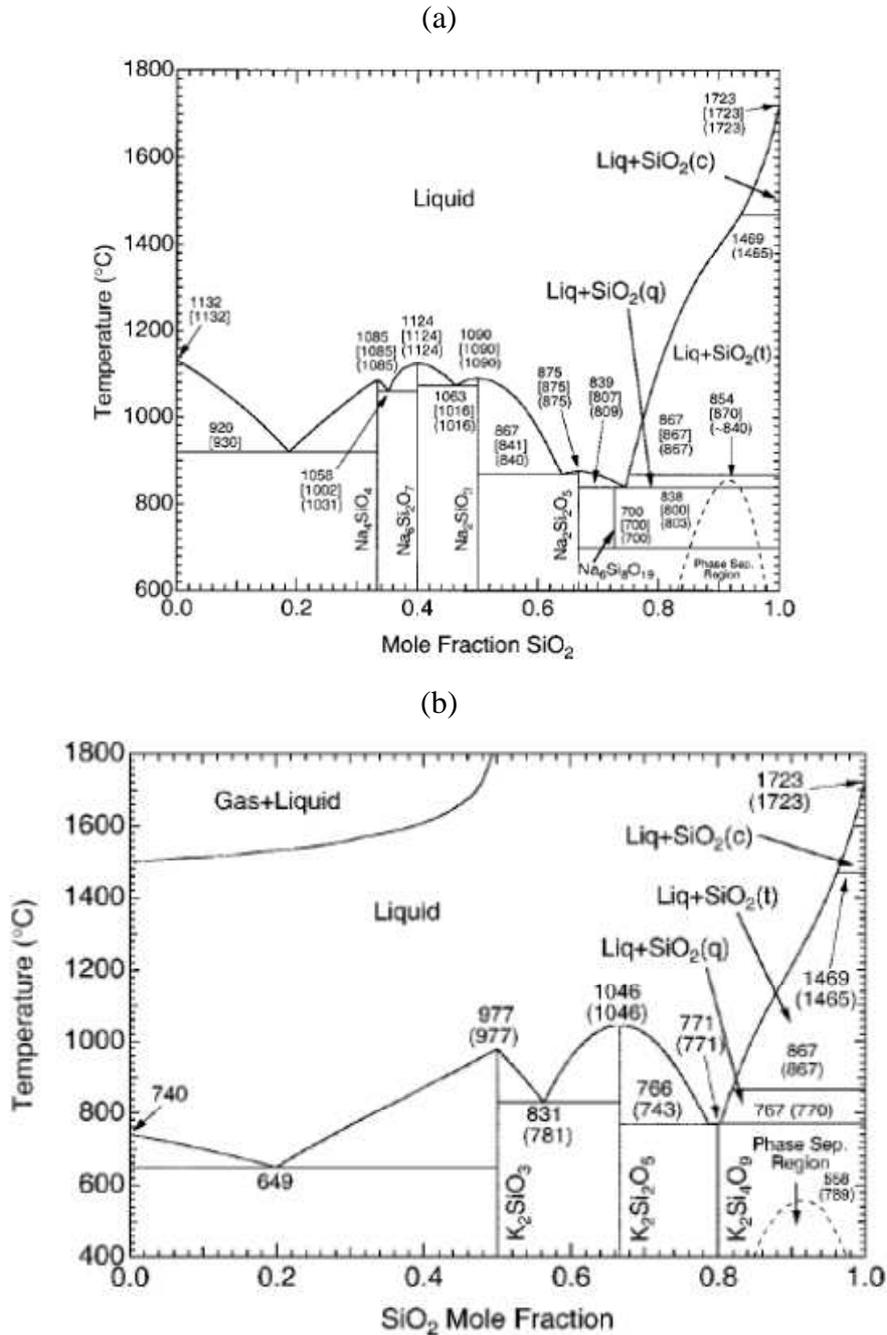


Figure 3. Diagrammes binaires des systèmes (a)  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  et (b)  $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  [15].

*d. Rôle du cation*

Les différences de réactivité dues aux éléments sodium et potassium sont importantes à souligner, notamment au niveau du rayon ionique et des énergies d'hydratation associées (Tableau 1).

Tableau 1. Caractéristiques des éléments sodium et potassium.

Élément	Na	K
Rayon ionique / pm	102	138
Rayon ion hydrate / pm	276	232
Énergie d'hydratation / kJ/mol	-406	- 322

Une représentation des sphères d'hydratation est reportée à la Figure 4 ; les cercles internes et externes correspondent à la couche primaire et secondaire d'hydratation [16].

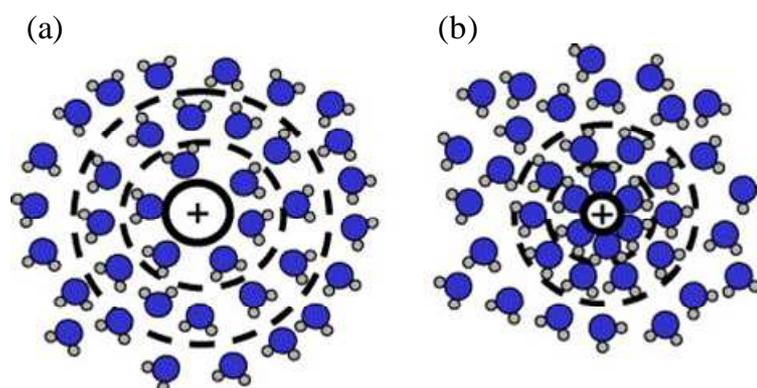


Figure 4. Représentation schématisques des sphères d'hydratation d'un cation (a) de diamètre important et (b) de faible diamètre.

## 2. Composés siliceux

Les composés siliceux sont les constituants principaux du manteau et de l'écorce terrestre. La silice ( $\text{SiO}_2$ ) est très abondante dans la nature, sous forme de quartz, de calcédoine et de terre de diatomée, et représente 60,6 % de la masse de la croûte terrestre continentale [17].

*a. Caractéristiques générales*

L'unité structurale de la silice est un atome de silicium entouré de quatre atomes d'oxygène constituant les sommets d'un tétraèdre. La silice est donc constituée de tétraèdres de silicium reliés entre eux par l'intermédiaire des sommets d'atomes d'oxygène. La silice

peut être décrite à partir de trois phases : la phase cristalline (ordre à longue distance), la phase vitreuse (ordre à courte distance) et la phase amorphe (absence d'ordre) [18]. Ces variations d'ordre au sein de la silice entraînent des modifications de réactivité.

La silice amorphe est la configuration la plus désordonnée et donc également la plus réactive. Généralement, elle est décrite comme formée d'anneaux de tétraèdres reliés entre eux par des atomes d'oxygène pontant. Ces anneaux sont de dimensions variables et peuvent être constitués de 3 à 8 atomes de silicium (Figure 5 (a)).

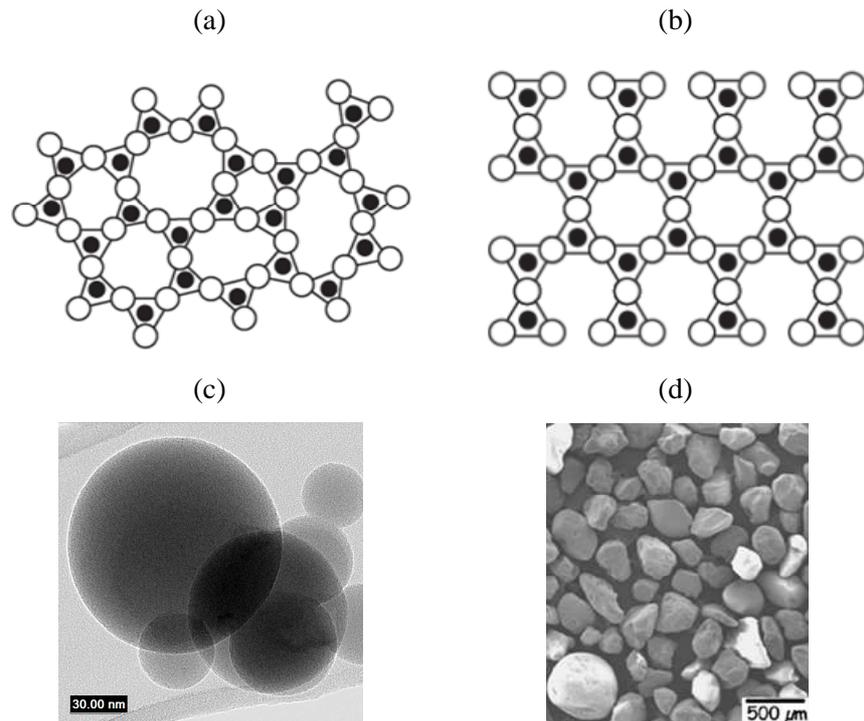


Figure 5. Représentation plane du réseau de la silice (a) amorphe et (b) cristalline et observations (c) MET d'une fumée de silice et (d) d'un sable [19, 20].

La fumée de silice est un type de silice amorphe qui est couramment utilisé lors de la synthèse de matériaux géopolymères [21, 22]. De forme sphérique (Figure 5 (c)), elle est utilisée pour modifier les propriétés microstructurales des matériaux géopolymères. La fumée de silice peut donc être utilisée pour modifier différentes propriétés des matériaux géopolymères finaux [23].

La silice sous sa forme cristalline est beaucoup moins réactive. En effet, Liang et al. [24] ont montré que la cristallinité est un facteur intrinsèque de la réactivité de la silice. D'un point de vue structural, le quartz présente un ordre à longue distance composé d'anneaux de 6 tétraèdres (Figure 5 (b)). Ce type de matériaux est utilisé dans la synthèse des géopolymères

sous la forme de sable (Figure 5 (d)), constitué en majorité de silice cristalline (quartz), afin d'en modifier les propriétés mécaniques [25].

*b. Cinétique de dissolution*

La formation des matériaux de type géopolymère repose sur la dissolution des matières minérales solides initialement présentes dans le mélange. La formation d'une partie importante du réseau repose donc sur la dissolution de la silice, c'est pourquoi il est nécessaire de bien connaître sa chimie en milieu basique et en présence d'éléments alcalins. La valeur de pH, ainsi que la température, ont un rôle important sur les cinétiques de dissolution. En effet, la solubilité de la silice amorphe est très faible en solution neutre mais augmente rapidement avec la concentration en ions alcalin et la valeur de pH (Figure 6) [13]. Le produit de solubilité ( $K_s = [H_4SiOH_4]$ ) est donné par l'équilibre de dissolution de la silice dans l'eau et sa valeur dépend de la nature de la silice utilisée (quartz, opale, gel de silice) [13, 26]. Elle est égale à  $10^{-3}$  ( $pK_s = 2,98$ ) dans le cas du gel de silice [27].

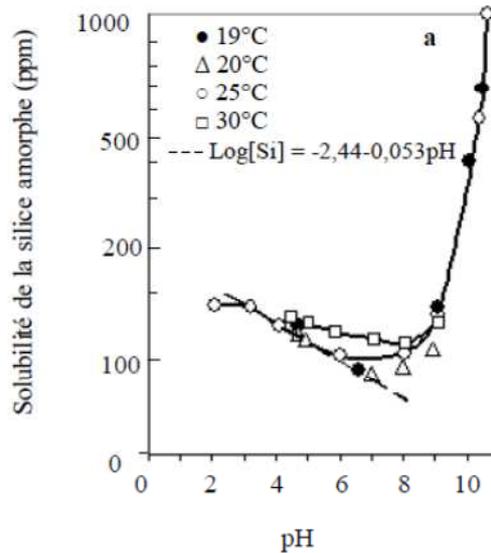


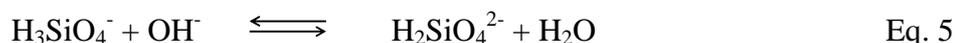
Figure 6. Solubilité de la silice amorphe en fonction du pH et de la température [13].

D'après Iler [13], le logarithme de la vitesse de dissolution de la silice amorphe augmenterait avec le pH et la dissolution s'effectue selon deux processus :

- 1) Pour  $pH < 11$ , la dissolution de la silice se produit selon l'équation 3,



2) Pour  $\text{pH} > 11$ , 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 données aux équations 4 et 5. Plus la valeur de  $\text{pH}$  est élevée plus cette dissociation devient importante entraînant une augmentation de la dissolution de la silice par déplacement des équilibres :



Des études 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 la valeur de  $\text{pH}$  mais aussi par la nature et la concentration de certains cations [28].

### 3. Différentes argiles

L'argile est une roche sédimentaire, souvent meuble (glaise), composée principalement des éléments silicium et aluminium. Ces phyllosilicates plus ou moins hydratés sont structurellement constitués d'un empilement de tétraèdres de silicium et d'octaèdres d'aluminium sous forme de feuillet ou de fibre. Il en existe trois catégories, dont la différenciation s'effectue par la taille du feuillet. D'un point de vue minéral, les argiles sont des minéraux silicatés dont la dimension est inférieure à  $2 \mu\text{m}$ .

#### *a. Descriptions générales des argiles*

Les argiles sont classées selon les critères suivants :

- la combinaison de feuillets,
- le type de cations dans l'octaèdre,
- la charge de la couche,
- la nature des espèces dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau...).

La classification choisie par le comité de nomenclature de l'Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) s'appuie sur les données structurales et trois grandes familles sont définies [29] :

- les minéraux phylliteux,
- les minéraux fibreux,
- les minéraux interstratifiés.

Au cours de cette étude, quatre argiles de types phylliteux ont été utilisées.

### Structure des phyllosilicates

Les phyllosilicates sont constitués d'un empilement de feuillets élémentaires de 7 à 15 Å d'épaisseur. Les ions oxygène et hydroxyle sont disposés de façon jointive dans différents plans, où ils constituent des ensembles compacts. Les tétraèdres (T) de  $\text{SiO}_4^{4-}$  forment des feuillets bidimensionnels dans lesquels un atome de silicium est entouré de 4 atomes d'oxygène. L'arrangement pseudo-hexagonal de six tétraèdres ayant chacun un sommet commun avec les tétraèdres voisins conduit à la formation d'une couche tétraédrique (Figure 7 (a)). Ces feuillets tétraédriques sont condensés avec des octaèdres (O) d'oxydes, généralement  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ , dans un rapport 2:1 ou 1:1 (Figure 7 (b)).

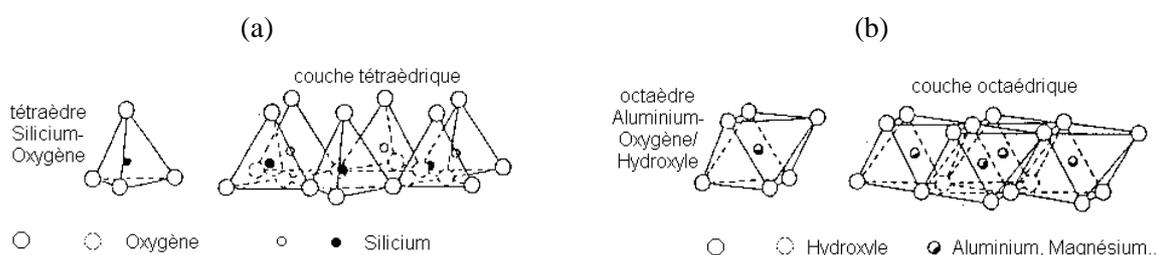
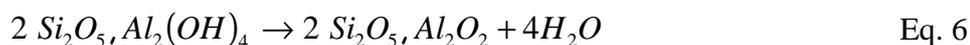


Figure 7. Schéma (a) d'un tétraèdre de silicium et d'une couche tétraédrique, et (b) d'un octaèdre d'aluminium et d'une couche octaédrique.

### Argile de type 1:1 (kaolin) et métakaolin

Le kaolin est une argile impure constituée principalement de kaolinite. La kaolinite est un minéral argileux de type 1:1, ou encore noté T-O. Les feuillets sont donc constitués d'une couche octaédrique (O) liée à une couche tétraédrique (T) [30]. La présence de groupements hydroxyles dans ces matériaux les rend instables en température. Un traitement à 650°C du kaolin entraîne la formation d'un matériau métastable, le métakaolin (équation 6). Ce matériau est globalement amorphe, mais contient généralement quelques traces résiduelles de kaolin et d'impuretés résiduelles, telles que l'illite et le quartz.



La structure particulièrement complexe de ce matériau est principalement décrite par des études de spectroscopie RMN. Sur le kaolin, celles-ci ne mettent en évidence qu'une bande fine à -91,5 ppm en RMN du silicium-29, attribuée au  $\text{Q}^3$ , ainsi qu'une seule bande fine à 0 ppm en RMN de l'aluminium-27, attribuée à la présence d' $\text{Al}(\text{VI})$  [11]. Le métakaolin présente, quant à lui, des spectres moins bien résolus en RMN du silicium-29 et de l'aluminium-27 de part son caractère amorphe, rendant plus difficile les attributions des bandes (Figure 8). En effet, les transformations ne sont généralement pas complètes,

entraînant la présence importante d'atomes d'aluminium en coordinence 6 (Al(VI)) à 10 ppm, d'Al(V) à 28 ppm et d'Al(IV) à 58 ppm [31, 32] (Figure 8 (a)). De même, le spectre du silicium (Figure 8 (b)) est constitué d'une large bande située à -100 ppm. Cette dernière est due à la présence d'un grand nombre de liaisons Si-O-T (T=Si ou Al) présentant des angles différents [32].

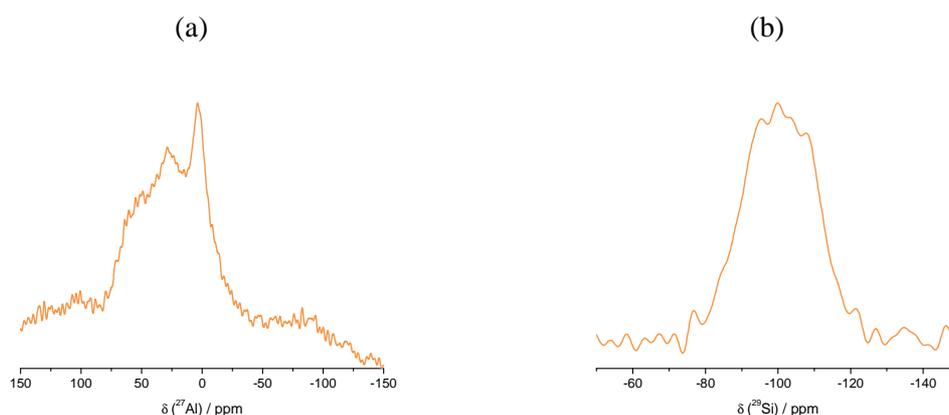


Figure 8. Spectres en RMN (a) du  $^{27}\text{Al}$  et (b) du  $^{29}\text{Si}$  du métakaolin [33].

### Argile de type 2:1

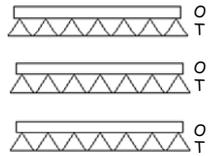
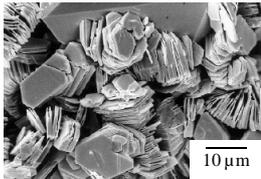
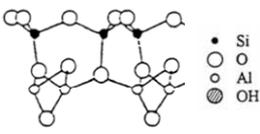
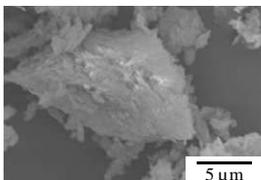
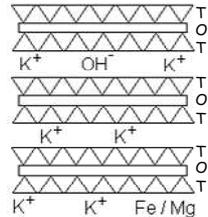
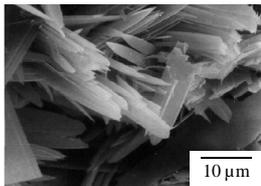
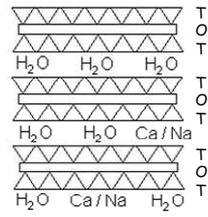
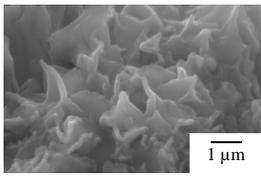
L'illite de formule  $\text{KAl}_2(\text{Al},\text{Si}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  est un minéral argileux issu de l'altération progressive du feldspath orthose, réaction ayant lieu lors de l'attaque de l'eau dans certaines conditions de température et de pression [34]. Le feuillet élémentaire de l'illite est formé de trois couches, deux couches tétraédriques (T) composées de silicium qui recouvrent de part et d'autre la couche octaédrique (O) centrale composée d'aluminium. L'illite est donc un minéral argileux de type 2:1, ou encore T-O-T. La distance réticulaire est de 10 Å et l'espace interfoliaire est occupé par des ions potassium ( $\text{K}^+$ ) peu hydratés, responsables du rapprochement des feuillets argileux et de l'absence de propriété de gonflement de l'illite.

La montmorillonite est, quant à elle, composée de silicate d'aluminium et de magnésium hydraté, de formule générale  $\text{Na}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ . Sa structure est tout comme l'illite de type 2:1. Sa distance réticulaire est cependant plus importante, de 14 à 17 Å selon le taux d'hydratation de l'espace interfoliaire. C'est une argile gonflante appartenant au groupe des smectites.

*b. Caractéristiques structurales générales des argiles*

Le Tableau 2 regroupe les différentes caractéristiques structurales des argiles utilisées au cours de cette étude.

Tableau 2. Caractéristiques générales des différentes argiles [35].

Argile	Type	Structure	Observations MEB	S <sub>BET</sub> totale (m <sup>2</sup> /g)	pH naturel
Kaolin	1:1			10	4,8
Métakaolin	-			17	4,7
Illite	2:1			100-175	8,0
Montmorillonite	2:1			700-800	8,0

*c. Comportements des argiles en milieu aqueux*

Le comportement des argiles en milieu aqueux dépend de la nature de leur surface. En prenant en considération ces différents phénomènes, les surfaces peuvent être chargées en solution et la nature de la charge globale évolue en fonction du pH de la solution comme indiqué à la Figure 10.

Ainsi, une plaquette de kaolinite est délimitée par trois surfaces différentes [36, 37] :

- une surface latérale caractérisée (dans le vide) par des liaisons coupées très électrophiles Si-O ou Al-O (Figure 9 (a)). Par conséquent, la présence de doublets

- électroniques incomplets sur Si, Al et sur O, de forte affinité pour les anions et les espèces donneuses d'électrons, entraîne une surface latérale chargée négativement,
- une surface basale "alumineuse" caractérisée (dans le vide) par l'absence de liaisons coupées (Figure 9 (b)). En solution aqueuse, la surface est équivalente à un acide, puisqu'elle peut réagir avec des anions ou des doublets d'électrons (comportement électrophile) et est donc chargée négativement,
  - une surface basale "siliceuse" caractérisée (dans le vide) par l'absence de liaisons coupées (Figure 9c). En solution aqueuse, la surface se comporte comme une base car elle peut réagir avec des cations ou des protons (comportement nucléophile). Ainsi, en milieu acide ou neutre, la surface est plutôt chargée positivement.

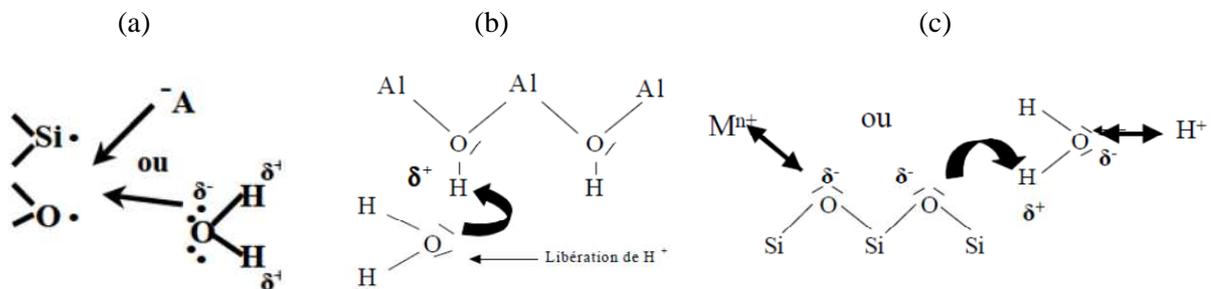


Figure 9. Réaction sur la surface (a) latérale, basale alumineuse (b) et siliceuse (c) d'une kaolinite.

Une plaquette d'illite est délimitée par :

- une surface latérale caractérisée (dans le vide) par des liaisons coupées très électrophiles,
- deux surfaces basales "siliceuses" caractérisées (dans le vide) par l'absence de liaisons coupées.

En appliquant la même approche que précédemment, la charge de surface varie également en fonction de la valeur du pH (Figure 10). Les plaquettes d'illite immergées dans une solution possédant un pH acide ou neutre présentent des surfaces basales chargées positivement et des surfaces latérales chargées négativement. En milieu basique, la charge négative est donc réparties sur les surfaces latérales.

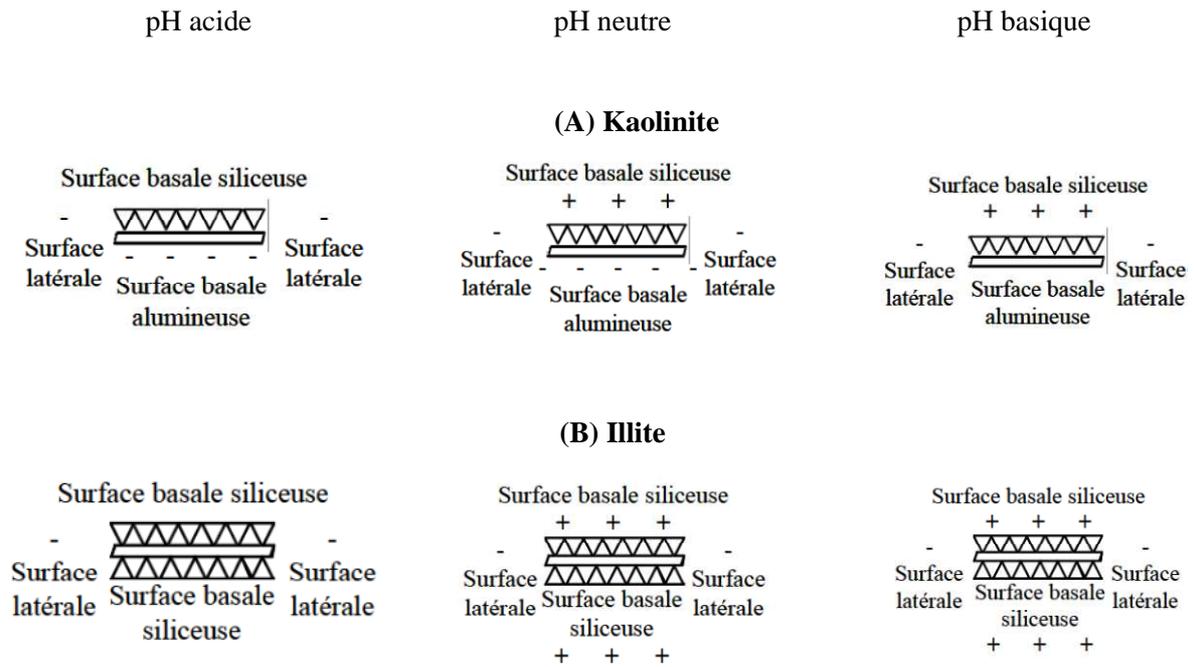


Figure 10. Charge de surface (A) d'une kaolinite (argile 1:1) et (B) de l'illite en fonction de la valeur de pH.

*La réactivité en solution des silicates alcalins ainsi que celle des argiles qu'elle soit de nature chimique ou structurale sera un paramètre déterminant à prendre en compte lors de leur interaction pour la synthèse du géopolymère.*

### III. PRESENTATION DES GEOPOLYMERES

Les matériaux géopolymères font partie de la famille des aluminosilicates et sont traditionnellement obtenus par activation alcaline d'un précurseur solide de type cendre volante, argile calcinée, etc... Ces matériaux sont aujourd'hui en plein développement suite à la demande en matériau à faible émission de CO<sub>2</sub>. Cette partie propose une description générale des matériaux géopolymères, principalement en terme de cinétique de formation. Un intérêt sera ensuite porté sur les propriétés d'usages de ces matériaux d'un point de vue mécanique et d'un point de vue de la stabilité en milieu aqueux.

## 1. Généralités

### a. Définition

Le terme géopolymère, introduit dans les années 70 par le professeur Davidovits, définit ainsi toute une classe de matériaux obtenus par la réaction entre une poudre d'alumino-silicate et une solution alcaline [38, 39, 40]. A la base, ces matériaux furent développés en tant qu'alternative aux polymères organiques. Les premières applications se trouvèrent donc dans le domaine de la construction navale [41], des résines [42], de protection des structures en bois [43], des adhésifs résistants aux hautes températures [44, 45], des réfractaires [46, 47], et dans de nombreux autres domaines. Cependant leur utilisation principale aujourd'hui, au vu de la quantité importante de littérature, se situe dans le domaine de la construction. Cette réorientation fut principalement due aux travaux de Wastiels et al. [48], qui ont mis en évidence la possibilité de former des matériaux stables avec de hautes performances mécaniques.

La structure de ces matériaux est particulière et peut être décrite par une structure tridimensionnelle analogue à celle de polymères organiques, composée de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et  $\text{MAlO}_4$  (où M est un cation monovalent, typiquement alcalin  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ). Cette nomenclature repose sur le caractère amorphe des géopolymères (caractérisé par diffraction des rayons X) et sur la coordinence des éléments silicium et aluminium (déterminée par RMN). Ce réseau est apparenté à celui de certaines zéolites, mais diffère de celles-ci par une structure amorphe. Le caractère polymérique de ces matériaux augmente avec le rapport Si/Al, les atomes d'aluminium réticulant les chaînes de tétraèdres  $\text{SiO}_4$ . D'une manière générale, leur formulation chimique se présente sous la forme  $\text{M}^+_n\{(\text{SiO}_2)_z, \text{AlO}_2\}_n, w \text{H}_2\text{O}$  [40], où z est le rapport molaire Si/Al,  $\text{M}^+$  est le cation monovalent et n est le degré de polymérisation. Les variations de composition des géopolymères permettent ainsi d'obtenir des matériaux de structures différentes se différenciant par leur rapport Si/Al. La Figure 11 présente les trois premiers composés de la famille des géopolymères définis par J. Davidovits, à savoir le poly(sialate), le poly(sialate-siloxa) et le poly(sialate-disiloxa).

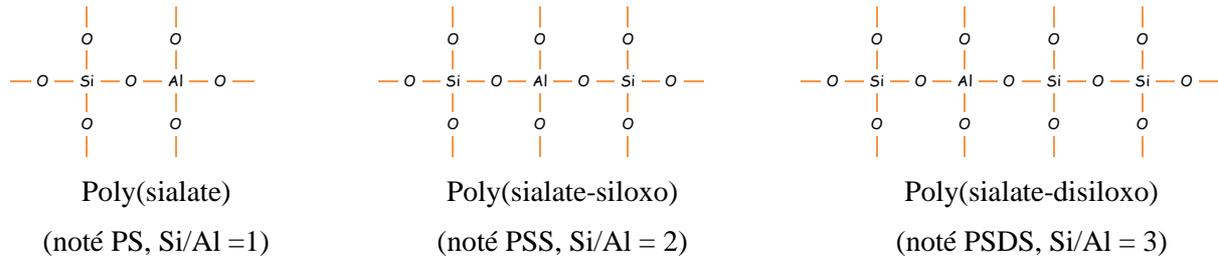


Figure 11. Structures des entités de base des trois premiers géopolymères.

L'étude de ces matériaux est principalement réalisée par des techniques spectroscopiques, dû à la nature amorphe du matériau, rendant difficile sa caractérisation par diffraction des rayons X. L'utilisation de la spectroscopie RMN a permis une avancée importante dans la description structurale de ces matériaux. Pour cela, une nouvelle notation a été adoptée pour décrire les squelettes des aluminosilicates alcalins : la notation  $Q^n(mAl)$ , avec  $0 \leq m \leq n \leq 4$ , où  $n$  est la coordinence de l'atome central de silicium avec des atomes Si ou Al seconds voisins, et  $m$  le nombre de Al deuxième voisin. Cette notation a été introduite par Engelhardt [49]. La Figure 12 (a) illustre la notation  $Q^n(mAl)$  pour  $n$  égal à 4, qui est la valeur couramment observée dans la matrice géopolymère [12]. La différenciation des espèces se fait grâce au déplacement chimique qui dépend des atomes d'aluminium présents en tant que deuxième voisin du silicium (Figure 12 (b)).

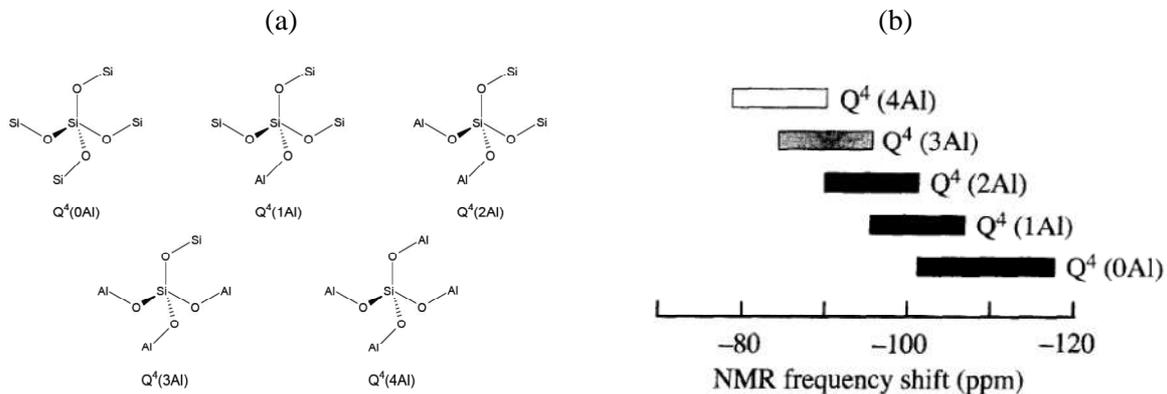


Figure 12. (a) Coordination des centres de silicium décrite par la notation  $Q^4(mAl)$  de Engelhardt [49, 50] et (b) corrélation entre le déplacement chimique en RMN du  $^{29}Si$  et le nombre d'atomes d'aluminium en second voisin [51, 52].

### b. Cinétique de formation

Le mécanisme de géopolymérisation est particulièrement complexe à étudier en raison de la rapidité de la réaction. Cependant, la plupart des auteurs s'accordent à la décrire comme un

mécanisme de dissolution, suivi d'une polycondensation sous forme de gel [53]. En 1950, Glukhovsky [54] proposa un modèle pour l'activation alcaline de matériaux silico-alumineux réactifs. Son modèle comprenait alors trois étapes de formation : 1) destruction/coagulation, 2) coagulation/condensation, 3) condensation/cristallisation. Ce modèle a été par la suite ré-exploité, en se basant sur les connaissances acquises sur la synthèse des zéolites, afin de définir la réaction de géopolymérisation dans son ensemble [55, 56, 57, 58, 59]. La Figure 13 présente une schématisation du processus proposée par Duxson et al. [60].

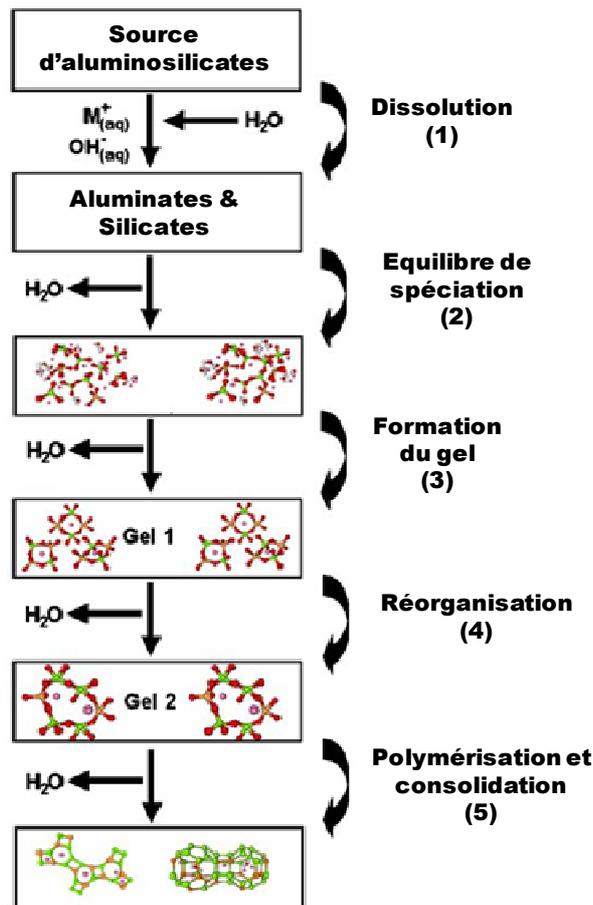


Figure 13. Modèle de processus de géopolymérisation proposé par Duxson et al. [60].

Dans un premier temps, la dissolution (1) de la source d'aluminosilicate par hydrolyse alcaline consomme une partie de l'eau du mélange et produit des aluminates et des silicates. Ces espèces passées en solution par dissolution sont ensuite incorporées à la phase aqueuse, qui contient normalement le silicium déjà présent dans la solution d'activation. Un mélange complexe de silicates, d'aluminates et d'aluminosilicates est alors formé, dont l'équilibre de spéciation a été déjà largement étudié (2) [61, 62]. La dissolution d'aluminosilicate amorphe

est particulièrement rapide pour de hautes valeurs de pH, créant ainsi une solution d'aluminosilicate sursaturée. La solution étant particulièrement concentrée, il en résulte la formation d'un gel constitué d'un large réseau d'oligomères condensés (3). Le temps nécessaire pour atteindre la sursaturation dépend fortement des matières premières, de la composition et des conditions de synthèse [63, 64]. Après la formation du gel, le système poursuit sa cinétique de réaction par un réarrangement et par une réorganisation (4), augmentant la connectivité du réseau du gel et formant un réseau tridimensionnel d'aluminosilicates. Durant les étapes 4 et 5, l'eau consommée par la dissolution est en partie éliminée du matériau. Cependant, une partie reste bloquée dans les pores formant un matériau bi-phasique, où le liant et l'eau forment les deux composants. Ce mécanisme de réorganisation structurale détermine la microstructure et la distribution des pores dans le matériau, qui sont des paramètres majeurs des propriétés physiques [65, 60].

## 2. Renforcement des matériaux géopolymère

Le principe des matériaux composites est d'associer des matériaux ayant des propriétés complémentaires (thermiques, mécaniques, ...) afin d'optimiser leurs performances et d'obtenir ainsi un matériau avec des propriétés originales [66]. Dans le cas des géopolymères, le but est de remédier au caractère fragile de la matrice et d'améliorer ainsi la ténacité du matériau. Ces composites peuvent être obtenus par imprégnation de préformes de fibres de différentes natures (métaux, verres, carbone, céramique) ou par ajout de granulats.

### *a. Comportement en milieu basique des renforts*

Le renfort a pour rôle d'assurer la fonction mécanique du point de vue de résistance ou de ténacité. Il existe deux types de renforts : les particules, principalement utilisées dans les matrices métalliques, et les fibres. Ces renforts peuvent être :

- inorganiques : verre, silice, carbone, céramiques,
- organiques : aramide, polyester, polyamide, fibres végétales, fibres animales.

### Renforts inorganiques

L'amélioration des propriétés mécaniques des géopolymères est une voie de recherche importante dans ce domaine et, pour cela, un grand nombre de matériaux inorganiques ont été testés tels que les fibres de carbone, de verre, d'acier inoxydable, ou encore de PVA [25, 67, 68]. Le sable est également un matériau très utilisé pour la modification des propriétés

mécaniques [69, 70, 71, 72]. En effet, des travaux ont mis en évidence que les polymorphes de silice subissaient une réaction d'hydrolyse en milieu alcalin (Eq. 7)



Cette réaction apparaît majoritairement dans le cas de l'attaque de silice amorphe, mais les travaux de Dove et al. [73] ont montré que le quartz subissait également cette réaction. De plus, l'utilisation de solutions alcalines permet d'accélérer la dissolution hydrothermale du quartz, par action catalytique de  $\text{K}^+$  et  $\text{Na}^+$  en solution, dû à l'adsorption de ces cations à la surface du quartz [74]. La précipitation de la silice intervient lorsque la solution est sursaturée. Ce phénomène de dissolution/précipitation permettra donc la création d'interactions entre le sable et une matrice basique de type géopolymère, conduisant à la modification des propriétés mécaniques du composite.

#### Renforts végétaux

L'incorporation de fibres végétales dans des mortiers connaît une réelle expansion depuis les années 90 suite aux problèmes liés à l'amiante. En effet, les fibres végétales sont beaucoup plus saines et leur incorporation dans un mortier n'engendre aucun problème de type sanitaire [75]. La fonction des fibres dans une matrice minérale est de conférer au matériau composite des propriétés mécaniques adéquates tout en diminuant sa densité. Cependant, les propriétés obtenues sont fortement dépendantes de leur nature, de leur longueur, de leur forme, des conditions de séchages, etc... Les géopolymères étant particulièrement alcalin, le vieillissement de telles fibres dans ce milieu doit être pris en considération. Les fibres sont en effet affectées par l'humidité et la température extérieure, mais également par le milieu dans lequel elles sont immergées. L'alcalinité du milieu, susceptible de décomposer différents constituants de la fibre (hémicelluloses, lignines, etc.), ainsi que les variations dimensionnelles des fibres engendrent une dégradation des propriétés mécaniques des fibres à long terme [76, 77]. En effet, les études de Gram [78] ont permis de conclure que le traitement alcalin entraînait une délignification des fibres, ce qui diminuait considérablement la résistance en tension.

Cependant, peu de travaux font état des composites fibres végétales et matrice géopolymère. Al Rim et al. [79] ont étudié les propriétés mécaniques de composites à base de copeaux de bois et d'une matrice ciment/argile et ont mis en évidence une diminution de la masse volumique, une diminution des propriétés mécaniques, mais également une augmentation du caractère déformable et isolant. Le problème de ce type de matériaux réside cependant dans leur sensibilité à l'eau, qui peut conduire à des problèmes de durabilité.

*b. Propriétés mécaniques des matériaux géopolymères*

Les matériaux géopolymères présentent une résistance adéquate aux attaques acides et d'intéressantes propriétés mécaniques qui dépendent du cation utilisé ainsi que du rapport Si/Al, comme l'ont souligné Duxson et al. [80]. En effet, la structure moléculaire des géopolymères est affectée par les cations alcalins, en particulier au faible rapport Si/Al [81, 82]. Par exemple, la résistance en compression d'un géopolymère à base de potassium sera plus importante que celle d'un géopolymère à base de sodium pour un rapport Si/Al compris entre 1,4 et 1,9 [80]. La diminution de la résistance en compression des matériaux présentant un fort rapport Si/Al (2,15) est liée à l'augmentation d'espèces n'ayant pas réagi dans la structure [82].

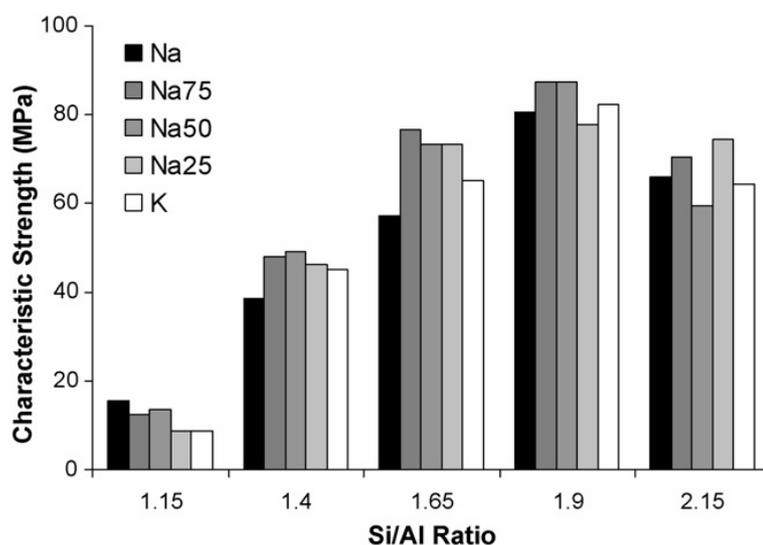


Figure 14. Valeurs de la contrainte à la rupture de matériaux géopolymères après 7 jours en fonction de leur rapport Si/Al [80, 83].

L'effet de l'introduction d'ajouts dans une matrice géopolymère est évalué à l'aide d'essais mécaniques (flexion 4 points ou compression). Différents types d'ajouts ont déjà été introduits en tant que renforts dans les matériaux géopolymères, tels que des cendres volantes [84], ou des fibres de PVA [85]. Les travaux de Li et al. [85] ont mis en évidence les modifications importantes entraînées par l'ajout de fibres sur les propriétés mécaniques. En effet, lors de l'introduction de fibres dans une composition géopolymère, la ductilité du matériau est particulièrement améliorée comparée au géopolymère sans renfort. Alors que les

géopolymères présentent globalement un comportement mécanique fragile, l'introduction de renforts peut engendrer un comportement ductile [85].

### 3. Rôle de l'eau sur les géopolymères

Les matériaux géopolymères ont depuis leur début été montrés comme très résistants aux attaques acides [48, 86]. Cette caractéristique a présenté un enjeu économique important pour l'application de ces matériaux dans des domaines tels que le bâtiment et le nucléaire [87], qui s'est traduit par une quantité importante de brevets [88, 89, 90]. Ces données étaient basées sur l'étude de la perte de masse des matériaux lors de leur immersion en milieu acide. Ce test, couramment utilisé pour le ciment Portland, était censé traduire l'altération du matériau [91, 92]. De récentes recherches, menées par R.R. Lloyd et al. [93] ont mis en évidence l'altération de ces matériaux en milieu acide en utilisant la profondeur de corrosion, contredisant ainsi les études antérieures. De plus, ces matériaux sont constitués pour une partie d'éléments alcalins, qui sont des espèces passant rapidement en solution. Des travaux antérieurs [94] ont montré que la valeur de pH de la solution d'immersion se stabilise à une valeur de pH supérieure à 10 après une dizaine de minutes seulement (Figure 15) qui est la valeur naturelle d'un géopolymère.

Généralement, les recherches sur la stabilité des matériaux géopolymères en milieu aqueux appartiennent au domaine du nucléaire [87]. Les éléments passant en solution sont souvent de type alcalin utilisé pour la synthèse du géopolymère et un peu de silicium. Ce passage en solution conduit à l'altération progressive du matériau. De plus, les études menées par Bakharev [95], sur le comportement des matériaux géopolymères synthétisés de différentes façons, ont mis en évidence leur très mauvaise résistance à l'acide sulfurique lors des synthèses à base de potassium. D'autres travaux basés sur les liants polymères inorganiques [93] ont montré une forte corrélation entre la perméabilité du matériau et la résistance aux attaques acides. Cette dernière propriété est attribuée à la diminution des vitesses de transports de masse au travers de la porosité fine du réseau de ce type de liants.

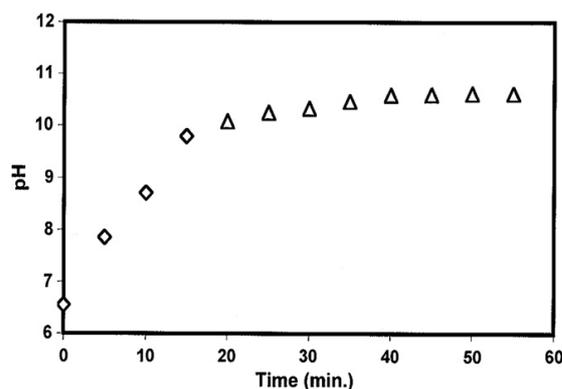


Figure 15. Evolution de la valeur de pH de l'eau déionisée après immersion d'un géopolymère (Si/Al = 2) [87].

#### 4. Evolution en température des matériaux géopolymères

Les matériaux géopolymères ont des caractéristiques intéressantes permettant leur utilisation à haute température [96, 97]. En effet, comparés aux polymères organiques, ou encore au ciment, les géopolymères peuvent être utilisés à des températures beaucoup plus élevées. Deux phénomènes sont généralement observés : une évaporation d'eau et un retrait. Ce dernier a lieu au début de la montée en température, lors de l'évaporation de l'eau, et à une température proche de la transition vitreuse  $T_g$ , due à des modifications structurales du matériau.

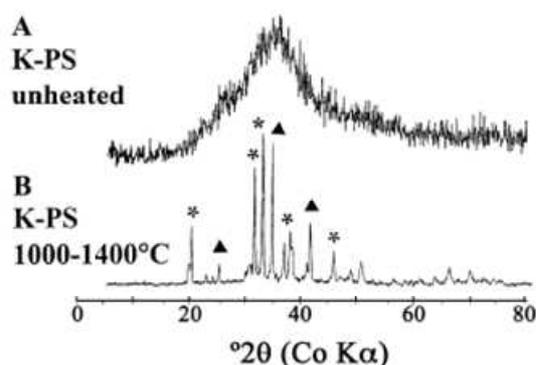


Figure 16. Diffractogrammes d'un géopolymère de type polysialate K-PS sans traitement thermique et après traitement à 1000°C et 1400°C [97].

Le problème de ces matériaux pour leur usage en température reste cependant l'apparition de phase cristalline. En effet, ces matériaux reposent sur le même type de mélange réactif que pour la synthèse de zéolites. Lors de la montée en température, différentes études ont montré

l'apparition de phases cristallines de type zéolite, comme l'ont observés Barbosa et al. (Figure 16) [97].

*Les géopolymères sont des matériaux très complexes comme il a été décrit dans ce paragraphe. En effet, le rôle du cation alcalin compensant le réseau du gel est un paramètre très important pour la compréhension du mécanisme de formation. Les propriétés d'usage (mécaniques, thermiques, durabilité) encore mal maîtrisées sont étroitement liées au rapport Si/Al ou aux rôles joués par les additifs.*

#### IV. OBJECTIFS DE CETTE ETUDE

Afin de comprendre les mécanismes de formation à l'origine de la consolidation de matériaux argileux en milieu basique et en présence de différents renforts, une étude sur la synthèse de géopolymère a été initiée. Les différents paramètres sélectionnés ont été le rôle du cation alcalin, la variation du rapport Si/Al et l'effet de quelques renforts sur la matrice géopolymère.

- i) La première étape concernait la faisabilité de géopolymères denses ou poreux en modifiant le rapport Si/Al soit par la modification de la solution de silicate, soit par l'ajout d'une fumée de silice ou de différents types d'argiles.*
- ii) Le comportement en température de tels matériaux a été étudié dans un second temps afin d'identifier les différentes phases constituant la matrice.*
- iii) Afin d'envisager une application dans le domaine de l'habitat, l'influence des renforts sur les propriétés mécaniques et le comportement en milieu aqueux des différentes matrices géopolymères ont été évaluées.*

#### V. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 
- [1] Soluble silicate, SIDS Initial Assessment Report, OECD SIDS, UNEP publication.
  - [2] **J.G. Vail**, "Soluble silicate: Their properties and uses". Reinhold, New York, 1952.
  - [3] **G. Lagerström**, "Equilibrium studies of polyanions. III. Silicate ions in NaClO<sub>4</sub> medium". Acta Chem. Scand., 1959, vol. 13, p. 722-736.
  - [4] **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.
- [5] **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, vol. 6, p. 1457-1460.
- [6] **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.
- [7] **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.
- [8] **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 (10), p. 1525-1561.
- [9] **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.
- [10] **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.
- [11] **G. Engelhardt, D. Michel**, "High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites". John Wiley and Sons, New York, 1987.
- [12] **K.J.D. MacKenzie, M.E. Smith**, "Multinuclear solid-state NMR of inorganic materials". Pergamon edition, Oxford, 2002.
- [13] **R.K. Iler**, "The chemistry of silica – Solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry". John Wiley and Sons, New York, 1979.
- [14] **M. Dietzel**, "Dissolution of silicates and the stability of polysilicic acid". *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 2000, vol. 64 (19), p. 3275-3281.
- [15] **M.D. Allendorf, K.E. Spearb**, "Thermodynamic analysis of silica refractory corrosion in glass-melting furnaces". *J. Electrochem. Soc.*, 2001, vol. 148, p. 59-67.
- [16] **B. Tansel, J. Sager, T. Rector, J. Garland, R.F. Strayer, L. Levine, M. Roberts, M. Hummerick, J. Bauer**, "Significance of hydrated radius and hydration shells on ionic permeability during nanofiltration in dead end and cross flow modes". *Sep. Purif. Technol.*, 2006, vol. 51 (1), p. 40-47.

- [17] **R.L. Rudnick, S. Gao**, “Composition of the Continental Crust”. In: Heinrich D. Holland and Karl K. Turekian, Editor(s)-in-Chief, *Treatise on Geochemistry*, Pergamon, Oxford, 2003, p. 1-64.
- [18] **B. Balland, G. Barbotin**, “Defects in silica films, their nature-their properties”, extrait de “Instabilities in silicon devices”, G. Barbotin et A. Vapaille, vol. 1, p. 104-149, Elsevier Edition, 1986.
- [19] **Y. Maneglia**, Analyse en profondeur des défauts de l’interface Si-SiO<sub>2</sub> par la technique du pompage de charges, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1998.
- [20] **S. Lucas, M.T. Tognonvi, J-L. Gelet, J. Soro, S. Rossignol**, “Interactions between silica sand and sodium silicate solution during consolidation process”. *J. Non-Cryst. Solids*, 2011, vol. 357, p. 1310–1318.
- [21] **D.R.M. Brew, K.J.D. Mackenzie**, “Geopolymer synthesis using silica fume and sodium aluminate”. *J. Mater. Sci.*, 2007, vol. 42 (11), p. 3990-3993.
- [22] **Z.X. Yang, N.R. Ha, M.S. Jang, K.H. Hwang**, “Geopolymer concrete fabricated by waste concrete sludge with silica fume”. *Mater. Sci. Forum*, 2009, vol. 620 622, p. 791-794.
- [23] **D. Dutta, S. Thokchom, P. Ghosh, S. Ghosh**, “Effect of silica fume additions on porosity of fly ash geopolymers”. *Journal of Engineering and Applied Sciences*, 2010, vol. 5 (10), p. 74-79.
- [24] **T. Liang, W. Meihua, H. Sufen, T. Mingshu**, *Advances in Cement Research*, vol. 9, No 34, p 55-63, 1997.
- [25] **J. Hammell, P. Balaguru, R. Lyon**, “Influence of reinforcement types on the flexural properties of geopolymer composites”. *International SAMPE Symposium and Exhibition (Proceedings)*, 1998, vol. 43 (2), p. 1600-1608.
- [26] **J. Eikenberg**, "On the problem of silica solubility at high pH". *PSI-Bericht*, Paul Scherrer Institut Villigen and Würenlingen, 1990.
- [27] **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.
- [28] **L.S. Struble**, “The influence of cement pore solution on A.S.R.”. PhD. Thesis, Purdue University, 1987.

- [29] **S.W. Bailey**, “Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee”. Clay Minerals, 1980, vol. 15 (1), p. 85-93.
- [30] **N.S. Soro**, “Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la kaolinite”. Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2003.
- [31] **V.F.F. Barbosa, K.J.D. MacKenzie, C. Thaumaturgo**, “Synthesis and characterization of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: polysialate polymers”. Int. J. Inorg. Mater., 2000, vol. 2, p. 309-317.
- [32] **K.J.D. MacKenzie, I.W.M. Brown, R.H. Meinhold, E. Bowden**, “Outstanding problems in the kaolinite–mullite reaction sequence investigated by  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  solid-state nuclear magnetic resonance: I. Metakaolinite”. J. Am. Ceram. Soc., 1985, vol. 68, p. 293-297.
- [33] **E. Prud’homme, E. Joussein, P. Michaud, J-M. Clacens, S. Arii-Clacens, I. Sobrados, C. Peyratout, A. Smith, J. Sanz, S. Rossignol**, “Structural characterization of geomaterial foams – thermal behavior”. J. Non-Cryst. Solids, in press.
- [34] **A. Meunier, B. Velde**, “Illite: origins, evolution, and metamorphism”, Springer Verlag, Berlin, Allemagne, 2004.
- [35] **E. Joussein**, “L’Halloysite : origine de la variabilité des propriétés physico-chimiques, Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 2004.
- [36] **K.L. Konan**, "Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium". Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2006.
- [37] **J-P. Bonnet**, "Basic Science and clay based ceramics", 11th International Conference of the European Ceramic Society, Krakow, Poland, 21-25 juin, 2009.
- [38] **J. Davidovits**, “The need to create a new technical language for the transfer of basic scientific information”. Transfer and exploitation of Scientific and Technical information, Commission of the European communities, Luxembourg.
- [39] **J. Davidovits**, “Geopolymers – Inorganic polymeric new materials”. J. Therm. Anal. Calorim., 1991, vol. 37, p. 1633-1656.
- [40] **J. Davidovits**, Geopolymer: Chemistry and Applications, second edition, St-Quentin, France, 2008.
- [41] **B. Talling**, “Geopolymers give fire safety to cruise ships”, Geopolymers 2002, Turn Potential into Profit, Lukey, G.C. (Ed.), Melbourne, Australia.
- [42] **R.E. Lyon, P.N. Baluguru, A. Foden, U. Sorathia, J. Davidovits, M. Davidovics**, “Fire-resistant aluminosilicate composites”. Fire Mater., 1994, vol. 21, p. 67-73.

- [43] **J. Gincaspro, P.N. Balaguru, R.E. Lyon**, “Use of inorganic polymer to improve the fire response of balsa sandwich structures”. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2006, vol. 18, p. 390-397.
- [44] **J.L. Bell, M. Gordon, W.M. Kriven**, “Use of geopolymeric cements as a refractory adhesive for metal and ceramic joins”. *Ceramic Engineering and Science proceeding*, 2005, vol. 26, p. 407-413.
- [45] **P.V. Krivenko, G.Y. Kovalchuck**, “Directed Synthesis of alkaline aluminosilicate minerals in a geocement matrix”. *J. Mater. Sci.*, 2007, vol. 42, p. 2944-2952.
- [46] **D.C. Comrie, W.M. Kriven**, “Composite cold ceramic géopolymère in a refractory application”, *Ceramic transactions*, 2003, vol. 153, p. 211-225.
- [47] **W.M. Kriven, J.L. Bell, M. Gordon**, “Geopolymer refractories for the glass manufacturing industry”. *Ceramis Engineering and Science proceeding*, 2007, vol. 25, 57-79.
- [48] **J. Wastiels, X. Wu, S. Faignet, G. Patfoort**, “Mineral polymer based on fly ash”. *Proceedings of the 9<sup>th</sup> International Conference on Solid Waste Management*, Philadelphia, PA, 1993.
- [49] **G. Engelhardt, U. Lohse, A. Samoson, M. Mägi, M. Tarmak, E. Lippmaa**, “High resolution <sup>29</sup>Si NMR of dealuminated and ultrastable Y-zéolites”. *Zeolites*, 1982, vol. 2 (1), p. 59-62.
- [50] **A. Bourlon**, “Physico-chimie et rhéologie de géopolymères frais pour la cimentation des puits pétroliers”, *Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris*, 2010.
- [51] **A. Putnis**, “Introduction to Mineral Sciences”. *Cambridge University Press*, Cambridge, 1992.
- [52] **M.T. Dove**, “The use of <sup>29</sup>Si MAS-NMR and Monte Carlo methods in the study of Al/Si ordering in silicates”. *Geoderma*, 1997, vol. 80, p. 353-368
- [53] **L. Weng, K. Sagoe-Crentsil**, “Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part I - Low Si/Al ratio systems”. *J. Mater. Sci.*, 2007, vol. 42, p. 2997-3006.
- [54] **V.D. Glukhovsky**, “Soil silicates”. *Gosstroyizdat, Kiev*, 1959.
- [55] **A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, M. Criado**, “Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model”. *Cem. Conc. Res.*, 2005, vol. 35 (6), p. 1204-1209.

- [56] **A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados, J. Sanz**, “The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes”. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2006, 91 (1-3), p. 111-119
- [57] **J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S.J. Van Deventer**, “Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? A re-examination of existing results”. *Chem. Mater.*, 2005, vol. 17, p. 3075-3085.
- [58] **J.L. Provis, P. Duxson, J.S.J. Van Deventer, G.C. Lukey**, “The role of mathematical modelling and gel chemistry in advancing geopolymer technology”. *Chem. Eng. Res. Des.*, 2005, vol. 83 (7A), p. 853-860.
- [59] **J.S.J. Van Deventer, J.L. Provis, P. Duxson, G.C. Lukey**, “Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products” (2006) *J. Hazard. Mater.*, 2006, vol. 139 (3), 506-513.
- [60] **P. Duxson A. Fernández-Jiménez J.L. Provis, G.C. Lukey A. Palomo J.S.J. van Deventer**, “Geopolymer technology: the current state of the art”. *J. Mater. Sci.*, 2007, vol. 42, p. 2917–2933.
- [61] **T.W. Swaddle, J. Salerno, P.A. Tregloan**, “Aqueous aluminates, silicates, and aluminosilicates” *Chem. Soc. Rev.*, 1994, vol. 23 (5), p. 319-325.
- [62] **T.W. Swaddle**, “Silicate complexes of aluminum(III) in aqueous systems”. *Coord. Chem. Rev.*, 2001, vol. 219, p. 221–665.
- [63] **R. Aiello, F. Crea, A. Nastro, B. Subotic, F. Testa**, “Influence of cations on the physicochemical and structural properties of aluminosilicate gel precursors. Part 1. Chemical and thermal properties”. (1991) *Zeolites*, 1991, vol. 11 (8), p. 767-775.
- [64] **I.I. Ivanova, R. Aiello, J.B. Nagy, F. Crea, E.G. Derouane, N. Dumont, A. Nastro, B. Subotic, F. Testa**, “Influence of cations on the physicochemical and structural properties of aluminosilicate gel precursors. II. Multinuclear magnetic resonance characterization” *Micropor. Mater.*, 1994; vol. 3 (3), p. 245-257.
- [65] **P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, S.W. Mallicoat, W.M. Kriven, J.S.J. Van Deventer**, “Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties”. *Colloid Surf. A*, 2005, vol. 269, p. 47-58.
- [66] **D. Gay**, "Matériaux composites", Edition Hermès, Paris, France, 1987.
- [67] **T.D. Hung, D. Pernica, D. Kroisová, O. Bortnovsky, P. Louda, V. Rylichova**, “Composites base on geopolymer matrices: Preliminary fabrication, mechanical

- properties and future applications”. *Advanced Materials Research*, 2008, vol. 55-57, p. 477-480.
- [68] **Z. Li, Y. Zhang, X. Zhou**, “Short fiber reinforced geopolymer composites manufactured by extrusion”. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2005, vol. 17 (6), p. 624-631.
- [69] **J. Temuujin, A. Van Riessen, K.J.D. MacKenzie**, “Preparation and characterization of fly ash based geopolymer mortars”. *Construction and Building Materials*, 2010, vol. 24 (10), p. 1906-1910.
- [70] **Y. Zhang, J. Xing, L. Yu, J. Li**, “Preparation and characterization of functional geopolymer”. *Advanced Materials Research*, 2008, vol. 47-50, p. 977-979.
- [71] **E. Kamseu, A. Rizzuti, C. Leonelli, D. Perera**, “Enhanced thermal stability in K<sub>2</sub>O-metakaolin-based geopolymer concretes by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> fillers addition”. *J. Mater. Sci.*, 2010, vol. 45 (7), p. 1715-1724.
- [72] **E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, C. Peyratout, A. Smith, S. Rossignol**, “Consolidated geo-materials from sand or industrial waste”. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 2010, vol. 30 (2), p. 313-324.
- [73] **P.M. Dove, N. Han, A.F. Wallace, J.J. De Yoreo**, “Kinetics of amorphous silica dissolution and the paradox of the silica polymorphs”. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2008, vol. 105 (29), p. 9903–9908.
- [74] **Y. Xiao, A.C. Lasaga**, “Ab initio quantum mechanical studies of the kinetics and mechanisms of quartz dissolution: OH<sup>-</sup> catalysis”. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 60, p. 2283–2295.
- [75] **M.A. Arsene, K. Bilba, A. Ouensanga**, "Etude d'un matériau composite : ciment/fibre de bagasse de canne à sucre". *Revue des Composites et Matériaux Avancés*, 2001, vol. 1 (11), p. 7-20.
- [76] **V.M. John, M.A. Cincotto, C. Sjöström, V. Agopyan, C.T.A. Oliveira**, "Durability of slag mortar reinforced with coconut fiber". *Cem. Concr. Compos.*, 2005, vol. 27, p. 565-574.
- [77] **I. van de Weyenberg, T. Chi Truong, B. Vangrimde, I. Verpoest**, "Improving the properties of UD flax fiber reinforced composites by applying alkaline fiber treatment". *Composites Part A*, 2005, vol. 37 (9), p. 1368-1376.

- [78] **H.E. Gram**, "Durability of natural fibres in concrete". Swedish Cement and Concrete Research Institute, 1983, Stockholm, Suède.
- [79] **K. Al Rim, A. Ledhem, O. Douzane, R.M. Dheilily, M. Queneudec**, "Influence of the proportion of wood on the thermal and mechanical performances of clay-cement-wood composites". Cem. Concr. Compos., 1999, vol. 21 (4), p. 269-276.
- [80] **P. Duxson, S.W. Mallicoat, G.C. Lukey, W.M. Kriven, J.S.J. Van Deventer**, "The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers". Colloids Surf., A, 2007, vol. 292, p. 8-20.
- [81] **P. Duxson, G.C. Lukey, F. Separovic, J.S.J. Van Deventer**, "Effect of alkali cations on aluminum incorporation in geopolymeric gels". Industrial and Engineering Chemistry Research, 2005, vol. 44(4), p. 832-839.
- [82] **P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S.J. Van Deventer, F. Separovic**, "<sup>29</sup>Si-NMR Study of Structural Ordering in Aluminosilicate Geopolymer Gels". Langmuir, 2005, vol. 21(7), p. 3028-3036.
- [83] **P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, S.W. Mallicoat, W.M. Kriven, J.S.J. van Deventer**, "Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties". Colloids Surf. A, 2005, vol. 269 (1-3), p. 47-58.
- [84] **X. Guo, H. Shi, L. Chen, W.A. Dick**, "Performance and Mechanism of Alkali-activated Complex Binders of High-Ca-fly Ash and Other Ca-bearing Materials". 3<sup>rd</sup> World of Coal Ash, WOCA Conference – Proceedings, Lexington, USA, 2009.
- [85] **Z. Li, Y. Zhang, X. Zhou**, "Short Fiber Reinforced Geopolymer Composites Manufactured by Extrusion". Journal of Materials in Civil Engineering, 2005, vol. 17(6), p. 624-631.
- [86] **H. Rostami, W. Brendley**, "Alkali ash material: a novel fly ash based cement". Environ. Sci. Technol., 2003, vol. 37, p. 3454-3457.
- [87] **Z. Aly, E.R. Vance, D.S. Perera, J.V. Hanna, C.S. Griffith, J. Davis, D. Durce**, "Aqueous leachability of metakaolin-based geopolymers with molar ratios of Si/Al = 1.5-4". J. Nucl. Mater., 2008, vol. 378, p. 172-179.
- [88] **T. Silverstrim, H. Rostami, J. Larralde, A. Samadi**, "Fly ash cementitious material and method of making a product". U.S. Patent Office, U.S. patent 5,601,643, 1997.
- [89] **G.B. Johnson**, "Geopolymer concrete and method of preparation and casting". World Intellectual Property Organisation, World patent 2005/049522 A1, 2005.

- [90] **C. Shi**, “Composition of materials for production of acid resistant cement and concrete and methods thereof”. U.S. Patent Office, U.S. patent 6,749,679 B2, 2004.
- [91] **J.S.J. van Deventer, J.L. Provis, P. Duxson, D.G. Brice**, “Chemical research and climate change as drivers in the commercial adoption of alkali activated materials”. Waste Biomass Valoriz., 2010, vol. 1 (1), p. 145–155.
- [92] **J.L. Provis, R.R. Lloyd, J.S.J. van Deventer**, “Mechanism and implications of acid attack on fly ash and ash/slag inorganic polymers”, International RILEM TC 211-PAE Final Conference, 2009, Toulouse, France.
- [93] **R.R. Lloyd, J.L. Provis, J.S.J. van Deventer**, “Acid resistance of inorganic polymer binders. 1. Corrosion rate”. Materials and Structures, in press, DOI 10.1617/s11527-011-9744-7, 2011.
- [94] **E.R. Vance, D.S. Perera, Z. Aly, M. Blackford, Y. Zhang, Z. Zhang, M. Rowles, J.V. Hanna, K.J. Pike, J. Davis, O. Uchida**, “Solid State Chemistry phenomena in geopolymers with Si/Al ~ 2”. Proceedings of the GGC, 2005, International Workshop on Geopolymers and Geopolymer concrete, Perth, Australia, September 28–29, 2005.
- [95] **T. Bakharev**, “Resistance of geopolymer materials to acid attack”, Cem. Concr Res., 2005, vol. 35, p. 658-670.
- [96] **V.F.F. Barbosa, F.J.D. Mackenzie**, “Thermal behaviour of inorganic geopolymers and composites derived from sodium polysialate”. Mat. Res. Bull., 2003, vol. 38 (2), p. 319-331.
- [97] **V.F.F. Barbosa, K.J.D. Mackenzie**, “Synthesis and thermal behaviour of potassium sialate geopolymers”. Mat. Letters, 2003, vol. 57 (9-10), p. 1477-1482.

# CHAPITRE II

## METHODES

## EXPERIMENTALES



---

I.	SYNTHESE DES ECHANTILLONS .....	45
1.	Matières premières utilisées .....	45
2.	Protocole expérimental et nomenclature .....	46
a.	Protocole général.....	46
b.	Matériaux géopolymères poreux.....	47
c.	Matériaux géopolymères composites.....	49
II.	CARACTERISATION STRUCTURALE DES ECHANTILLONS .....	49
1.	Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie.....	49
2.	Diffraction des rayons X.....	51
a.	Mesure à température ambiante .....	51
b.	Diffraction X in-situ à haute température .....	52
3.	Microscopie électronique à balayage .....	53
a.	Usage classique.....	53
b.	Usage en mode cryogénique .....	54
4.	Spectroscopie infrarouge .....	54
5.	Spectroscopie RMN-MAS.....	56
a.	Principe général.....	56
b.	Protocole expérimental .....	58
6.	Spectrométrie par torche à plasma.....	59
III.	EVALUATION DES PROPRIETES D’USAGE .....	59
1.	Propriétés mécaniques .....	59
2.	Propriétés thermiques .....	61
3.	Etude du comportement en milieu aqueux .....	62



## I. SYNTHÈSE DES ÉCHANTILLONS

Les propriétés des matériaux géopolymères sont particulièrement influencées par les quantités de matières premières introduites, le pourcentage d'eau, le type d'alcalin, etc. Afin d'évaluer l'impact de ces différents paramètres de nombreux échantillons utilisant différentes matières premières ont été synthétisés.

### 1. Matières premières utilisées

Les matières premières utilisées au cours de cette étude pour les diverses synthèses sont répertoriées dans le Tableau 1.

Tableau 1. Caractéristiques fournisseurs des matières premières utilisées (M : cation alcalin K ou Na,  $D_{50}$  : diamètre moyen de la poudre,  $S_{BET}$  : surface spécifique ; pourcentages en masse).

Nom	Fournisseur	Aspect physique	Caractéristiques		
<b>Argile</b>			$S_{BET} / m^2 \cdot g^{-1}$		
Métakaolin (Me)	AGS (France)	Poudre	17		
Kaolin	Imerys (France)		10		
Illite	Imerys (France)		20		
Montmorillonite	Aldrich		220-270		
<b>Silice</b>			Pureté	$D_{50} / \mu m$	% Si <sup>0</sup>
Fumée de silice (SF <sub>F</sub> )	Ferropem (France)	Poudre	97,50	0,40	0,70
Fumée de silice (SF <sub>M</sub> )	Cabot (USA)		99,80	0,25	0,00
Silice (Si 400)	Ceradel (France)		99,00	10,00	0,00
<b>Solution de silicate</b>			Si/M	% H <sub>2</sub> O	Densité
Silicate de sodium (3,4SiO <sub>2</sub> ;Na <sub>2</sub> O)	VWR	Solution	1,70	70	1,20
Silicate de potassium (3,4SiO <sub>2</sub> ;K <sub>2</sub> O)	Chemical labs (USA)		1,70	62	1,33
<b>Hydroxyde</b>			Pureté %		
Hydroxyde de sodium (NaOH)	VWR	Pastilles	99,00		
Hydroxyde de potassium (KOH)	Alfa Aesar		85,70		
<b>Ajouts</b>			Pureté	$D_{50} / \mu m$	
Sable de Fontainebleau	Ceradel	Granulat	> 90	200	
Sable normalisé	Société nouvelle du littoral		-	-	
Fibres de lin	Sicomina	Fil prélessivé	-	-	

**2. Protocole expérimental et nomenclature**

*a. Protocole général*

Les échantillons synthétisés peuvent être répartis en trois catégories. La première concerne les matériaux géopolymères de « base », tels qu'ils ont été présentés par J. Davidovits en 1978, la seconde est constituée des matériaux composés d'une matrice géopolymère dense renforcée par des ajouts de types organiques ou inorganiques, et la troisième concerne les matériaux géopolymères poreux.

Le protocole initial (Figure 1) est le même pour les trois types de matériaux. Les pastilles d'hydroxyde alcalin sont dissoutes dans une solution de silicate alcalin. Après agitation, l'argile est ajoutée, formant ainsi un mélange réactif géopolymère. Le contrôle de ce mélange, dans un tube fermé en polystyrène à 70°C durant 4h, conduit à la formation d'un géopolymère quasi-dense. Ce matériau géopolymère (à base de métakaolin dans cette étude) est obtenu en utilisant du potassium ou du sodium selon les rapports donnés au Tableau 2.

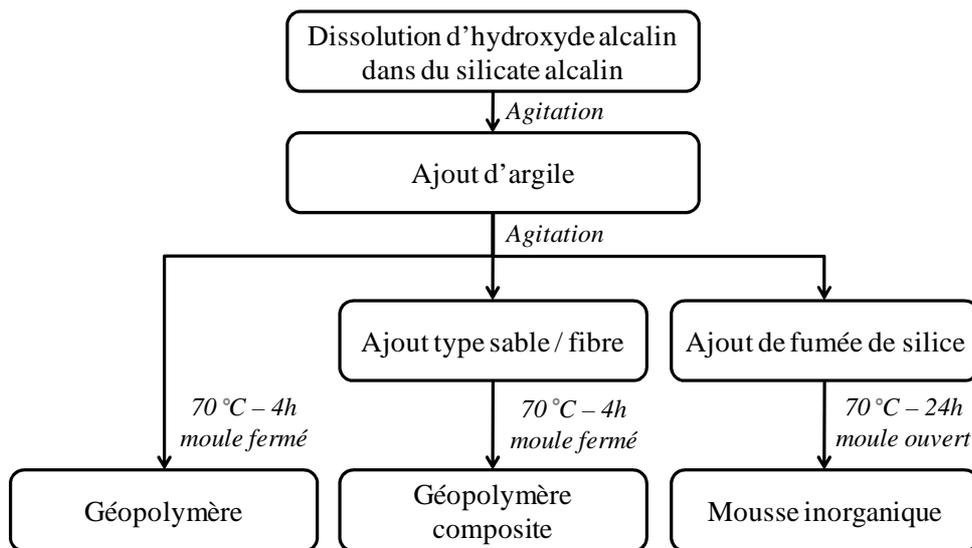


Figure 1. Protocole de synthèse des matériaux géopolymères denses et poreux.

Tableau 2. Composition des matériaux géopolymères de « base » selon le pourcentage massique des matières premières et le rapport molaire des espèces dans le mélange.

	Matières premières			Rapport molaire		
	% Metakaolin	% KOH	% SiK	Si/K	Si/Na	Si/Al
Géopolymère à base de potassium / GK	39,0	10,3	50,7	2,1	-	1,4
Géopolymère à base de sodium / GNa	46,3	8,7	45,0	-	1,8	1,7

Afin de modifier les propriétés du géopolymère, deux types d'ajouts ont été introduits dans le mélange initial afin d'obtenir soit un matériau possédant des propriétés isolantes soit un matériau renforcé mécaniquement.

*b. Matériaux géopolymères poreux*

La formation de matériaux poreux a été obtenue par ajout de fumée de silice. Celle-ci étant particulièrement fine et réagit avec le mélange géopolymère induisant une modification de la composition de ce dernier. Son introduction dans un mélange géopolymère entraîne d'importants changements au niveau du réseau géopolymère composé de silicium, d'aluminium et de potassium. La fumée de silice est introduite sous agitation, puis le mélange est placé dans un moule en polystyrène ouvert dans une étuve à 70°C durant 24h (Figure 1). Après synthèse, le **matériau poreux** obtenu présente une forte expansion volumique (rapport volume final / volume initial) et une forte porosité lui conférant des propriétés isolantes.

Afin de comprendre les mécanismes de formation de cette mousse géopolymère, l'influence de six paramètres ont été étudiés (Tableau 3) :

- *la quantité de fumée de silice introduite, noté « % Fumée de silice »*
- *la quantité d'hydroxyde de potassium introduite, noté « % Hydroxyde »*
- *le type d'argile utilisée, noté « Type d'argile »*
- *le type de cation utilisé pour la synthèse, noté « Type de cation »*
- *la quantité d'eau introduite, noté « Quantité H<sub>2</sub>O »*
- *le type de silice introduite, noté « Fumée de silice »*

Ces expériences ont été complétées par une septième série d'essais cherchant à attribuer le rôle de chaque matière première dans les différents mécanismes de formation mis en évidence. Pour cela, l'étude des interactions entre les différents constituants du mélange a été faite en décomposant le mélange et en étudiant des mélanges binaires ou ternaires. Ce septième paramètre est noté « Décomposition ».

Le Tableau 3 présente une liste non-exhaustive des différents échantillons synthétisés, donnant des exemples de compositions étudiées pour chaque paramètre considéré. Dans un souci de clarté par rapport aux publications, les nomenclatures seront conservées telles que présentées dans ces dernières.

Tableau 1. Composition des matériaux selon les différents paramètres (Me : metakaolin, SF<sub>F</sub> et SF<sub>M</sub> : fumée de silice Ferropem et Cabot).

Paramètre	Nomenclature	Argile	Pourcentage massique / %								
			SiK	SiNa	KOH	NaOH	Argile	SF <sub>F</sub>	SF <sub>M</sub>	Si <sub>400</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>ajouté</sub>
Mélange de référence	$F_i / F_K / 24K0Na / GK_{Fds}$ $/ Me + SF_{SiK+KOH}^{6+5}$	Me	51,3	-	10,4	-	20,3	18,1	-	-	-
% Fumée de silice	F 0Si	Me	62,6	-	12,7	-	24,7	<b>0,0</b>	-	-	-
	F 14Si	Me	53,7	-	10,9	-	21,2	<b>14,2</b>	-	-	-
% Hydroxyde	F 1KOH	Me	56,5	-	<b>1,2</b>	-	23,4	19,9	-	-	-
	F 8KOH	Me	52,6	-	<b>8,0</b>	-	20,8	18,6	-	-	-
Type d'argile	Kaolin foam	<b>Kaolin</b>	49,4	-	10,0	-	23,2	17,4	-	-	-
	Illite foam	<b>Illite</b>	51,3	-	10,4	-	20,3	18,1	-	-	-
Quantité H <sub>2</sub> O	24K0Na <sub>10</sub>	Me	46,6	-	9,5	-	18,4	16,4	-	-	<b>9,1</b>
Type de cation	0K22Na / F <sub>Na</sub>	Me	-	<b>45,6</b>	-	<b>8,8</b>	24,1	21,5	-	-	-
	12K12Na / F <sub>NaK</sub>	Me	<b>27,8</b>	<b>20,6</b>	<b>5,6</b>	<b>4,0</b>	22,0	19,6	-	-	-
	F <sub>90K 100S</sub>	Me	<b>51,4</b>	-	<b>9,4</b>	<b>0,7</b>	20,3	18,1	-	-	-
	F <sub>0K 100S</sub>	Me	<b>52,9</b>	-	-	<b>7,6</b>	20,9	18,6	-	-	-
Fumée de silice	F <sub>K 75 SFM</sub>	Me	51,3	-	10,4	-	20,3	<b>4,5</b>	<b>13,6</b>	-	-
	F <sub>K 50 Si400</sub>	Me	51,3	-	10,4	-	20,3	<b>9,0</b>	-	<b>9,0</b>	-
Décomposition	$Me_{SiK+KOH}^6$	Me	62,3	-	12,3	-	24,8	-	-	-	-
	$SF_{KOH}^6$	-	-	-	15,3	-	-	26,6	-	-	58,1

*c. Matériaux géopolymères composites*

Les géopolymères sont des matériaux fragiles présentant de faibles propriétés mécaniques. Afin d'accroître ces propriétés en termes de résistance et de ductilité, des ajouts de type végétales ou minérales sont introduits dans le mélange géopolymère, conduisant ainsi à l'obtention de **matériaux géopolymères composites**. Après agitation, le mélange est coulé dans un moule en silicone de forme parallélépipédique de section rectangulaire 9 mm x 10 mm et de longueur 110 mm afin d'être par la suite testé en flexion quatre points. Le moule est ensuite fermé et placé à l'étuve à 70°C pendant 4h (Figure 1). Après démoulage, ces échantillons sont placés à température ambiante avant d'être testés à 7, 14 et 21 jours en flexion quatre points.

Trois types d'ajouts ont été utilisés pour la synthèse de ces composites : du sable, de la sciure de bois et des fibres de lin. Les différents matériaux synthétisés sont reportés dans le Tableau 4. Ainsi, le matériau GK<sub>FL</sub> est un composé possédant une matrice géopolymère à base de potassium, dont le rapport  $n_{Si}/n_{Al}$  est de 1,4, renforcée par l'ajout de 1,0 % massique de fibres de lin.

Tableau 4. Composition des différents géopolymères composites.

	$\frac{n_{Si}}{n_{Al}}$	$\frac{n_{Si}}{n_{K}}$	$\frac{n_{Si}}{n_{Na}}$	Type d'ajout	% massique d'ajout
GNa	1,7	-	2,0	-	-
GK	1,4	2,1	-	-	-
GK <sub>SB</sub>	1,4	2,1	-	Sciure de bois	3,0
GK <sub>FL</sub>	1,4	2,1	-	Fibres de lin	1,0
GK <sub>S</sub>	1,4	2,1	-	Sable	50,0

## II. CARACTERISATION STRUCTURALE DES ECHANTILLONS

Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées afin d'étudier les mécanismes de formation, la structure et la morphologie des matériaux géopolymères synthétisés.

### 1. Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie

L'analyse thermique différentielle (ATD), couplée à l'analyse thermogravimétrique (ATG), met en évidence les changements d'états physicochimiques des composés soumis à des variations de température. Ces changements se manifestent par des phénomènes

exothermiques ou endothermiques. L'analyse thermique différentielle mesure l'évolution de la différence de température entre l'échantillon et un corps témoin inerte, indiquant ainsi les différents phénomènes thermiques. Le couplage avec l'analyse thermogravimétrique, mesurant les pertes de masses en fonction de la température, permet de déterminer la contribution des différents pics.

Les analyses thermogravimétriques couplées à un spectromètre de masse ont été réalisées sur un appareil SDT Q600 (TA Instruments) couplé par une colonne capillaire chauffée à un spectromètre de masse QMS 200 (Balzers). Cette technique d'analyse par couplage permet d'identifier les différents gaz libérés durant la synthèse. Les masses étudiées en spectroscopie au cours de ces travaux ont une valeur de  $m/z$  2,  $m/z$  18 et  $m/z$  44, correspondant respectivement à une détection de gaz  $H_2$ ,  $H_2O$  et  $CO_2$ . Les dégagements gazeux sont ensuite reportés sur un graphique comprenant également les analyses thermiques dans le but d'associer le départ de gaz aux différents phénomènes (Figure 2). Afin d'étudier la formation des matériaux ainsi que leur comportement en température, les analyses sont réalisées selon le cycle suivant : un pallier à  $70^\circ C$  durant 2h suivi d'une montée à  $800^\circ C$  à une vitesse de  $10^\circ C/min$ .

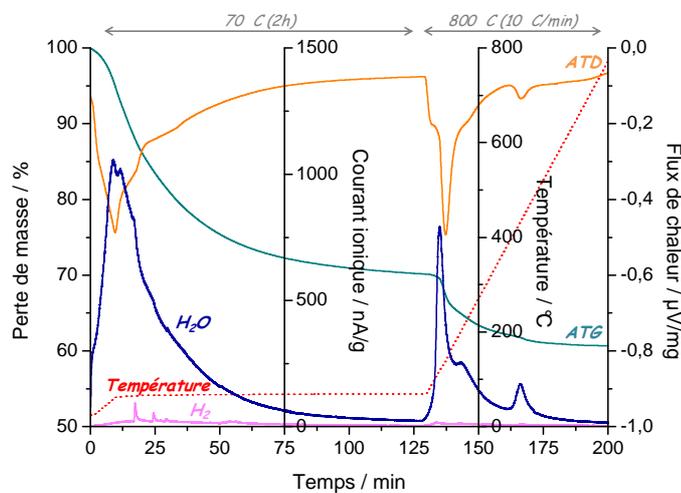


Figure 2. Courbes ATD-ATG couplées à un spectromètre de masse sur un cycle complet dans le cas de la mousse à base de potassium.

Les profils des courbes relatives au flux de chaleur et au départ d'eau suggèrent la présence de différents phénomènes endothermiques lors de la formation du matériau. Afin d'en déterminer le nombre et de les identifier, la dérivée première du flux de chaleur en

fonction du temps est analysée (Figure 3). Le nombre de phénomènes endothermiques dépendra du mélange étudié.

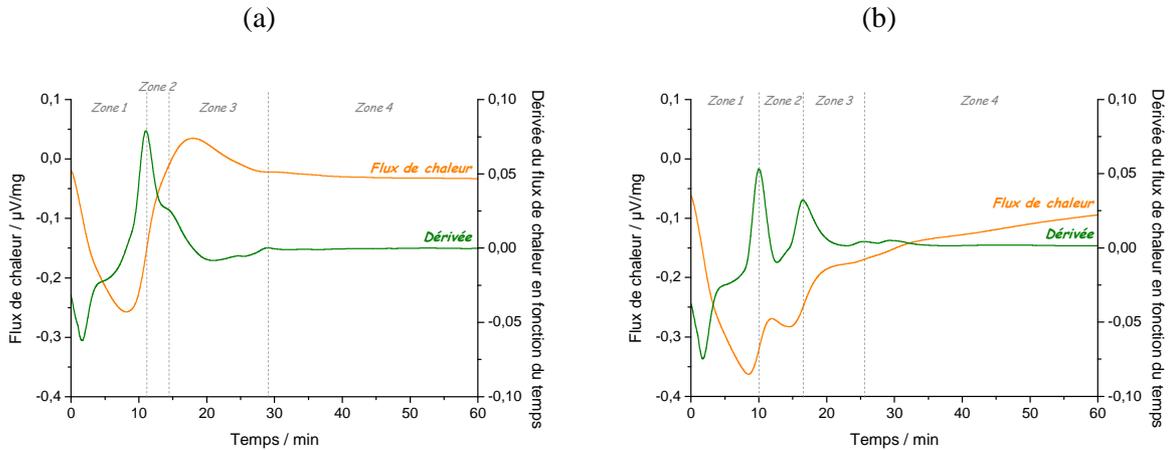


Figure 3. Définition des différentes zones considérées lors de la formation des matériaux dans le cas (a) du géopolymère à base de potassium et (b) de la mousse à base de potassium.

## 2. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière. Lorsque la longueur d'onde  $\lambda$  d'un rayonnement incident est du même ordre de grandeur que les distances inter-réticulaires ( $d$ ) d'un cristal ou d'une poudre, il y a interaction rayonnement-matière suivant la relation de Bragg (Equation 1) :

$$2d_{hkl} \sin\theta = \lambda \quad \text{Eq.1}$$

### a. Mesure à température ambiante

Les différents diffractogrammes des poudres présentés ont été obtenus sur un appareil Brucker-AXS D 5005 de type Debye-Sherrer utilisant la radiation  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda_{\text{K}\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$ ) et un monochromateur arrière en graphite. La gamme d'analyse est comprise entre  $5^\circ$  et  $65^\circ$  avec un pas de  $0,04^\circ$  et un temps d'acquisition de 2s. Les phases cristallines présentes dans le matériau sont identifiées par comparaison avec les standards PDF (Powder Diffraction Files) du ICDD (International Center for Diffraction Data). Ce type d'analyse a permis, par exemple, l'identification des différentes phases présentes dans le kaolin (Figure 4). Ce matériau contient une majorité de kaolinite (PDF : 01-089-6538), mais également de l'illite (PDF : 00-002-0056), et du quartz (PDF : 00-046-1045).

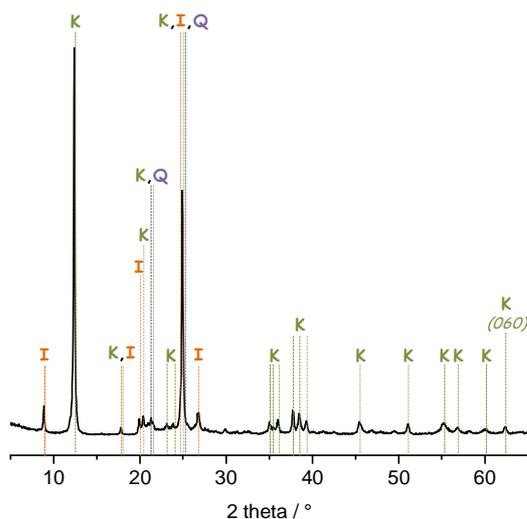


Figure 4. Diagramme de diffraction des rayons X du kaolin (K : Kaolinite, PDF : 01-089-6538 ; I : Illite, PDF : 00-002-0056, Q : Quartz, PDF : 00-046-1045).

*b. Diffraction X in-situ à haute température*

L'acquisition des diagrammes de diffraction X in-situ en température a été réalisée dans une chambre en acier inoxydable à haute température HTK 16 reliée à un diffractomètre Brucker-AXS D8 Advance. Les diffractogrammes ont été enregistrés avec un pas de  $0,028^\circ$  et un temps d'acquisition de 10s. Les poudres étudiées (environ 20 mg) sont mises en suspension dans l'éthanol. Une fine couche est ensuite déposée sur un ruban en kanthal supportant l'échantillon. L'échantillon est chauffé sous air entre  $25^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$  par effet Joule à une vitesse de  $0,10^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ . Les diffractogrammes sont enregistrés tous les  $50^\circ\text{C}$ . Cette technique de caractérisation permet de suivre de manière fiable les évolutions structurales du matériau et ainsi de mettre en évidence l'apparition de phase cristalline au sein d'un matériau amorphe de type géopolymère (Figure 5 (a)).

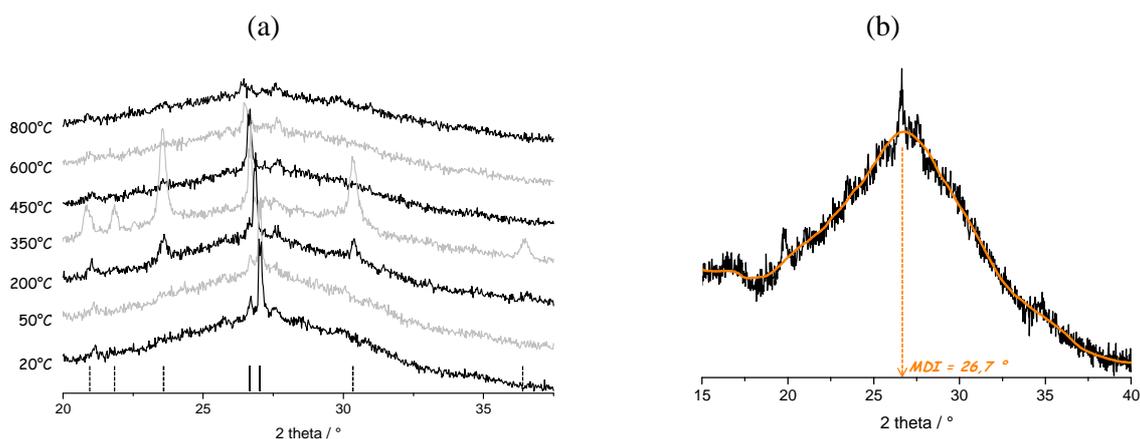


Figure 5. (A) Diffractogramme de l'échantillon MK à différentes températures (— impureté initialement présente, ... phase cristallin formée) et (B) diffractogramme à 100°C de l'échantillon F<sub>NaK</sub> et positionnement du MDI (— diffractogramme, — courbe d'ajustement)

Contrairement à l'étude de matériau cristallin, où les modifications cristallines peuvent se quantifier par la mesure de la largeur à mi-hauteur des pics (FWHM), l'étude de matériaux amorphes est plus complexe et nécessite la définition d'un nouveau paramètre. En effet, les diffractogrammes de matériaux amorphes sont composés d'un unique dôme ne permettant pas la définition de pic. Il est cependant possible de définir la position du maximum d'intensité diffracté (MDI : *maximum diffracted intensity*) de ce dôme en ajustant une courbe au profil obtenu en DRX (Figure 5 (b)). Ce paramètre permet la comparaison de différents matériaux et d'apprécier les évolutions structurales du réseau amorphe en température.

### 3. Microscopie électronique à balayage

#### a. Usage classique

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de caractérisation de surface permettant des observations jusqu'à l'échelle nanométrique. L'impact de différents paramètres (matières premières utilisées, traitements thermiques et immersion en solution acide) sur la morphologie de la surface des échantillons a ainsi pu être analysé.

Avant d'être observés au MEB, un dépôt or / palladium (Au/Pd) est réalisé sur les échantillons. Cette métallisation évite l'accumulation de charge à la surface de l'échantillon et diminue la profondeur de pénétration du faisceau, améliorant ainsi la qualité de l'image. Les observations MEB ont été réalisées sur un appareil Philips XL30 à 15 kV couplé à une microanalyse EDX (Energy Dispersive X-ray) SERMIEL à l'université de Limoges. Les

cartographies ont été réalisées en utilisant la raie  $K_{\alpha}$  de l'oxygène (0,523 keV), de l'aluminium (1,487 keV), du silicium (1,740 keV) et du potassium (3,313 keV).

*b. Usage en mode cryogénique*

Les matériaux géopolymères sont des matériaux évolutifs dont la formation est difficilement observable. La stabilisation des échantillons par cryogénie permet d'observer par microscopie électronique des échantillons à différents temps de leur formation en figeant le système par cryogénéisation. 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 par immersion dans de l'azote liquide. 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 sur une porte-échantillon en or, puis immergé dans l'azote liquide. 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 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. Dans ces conditions d'études, 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.

#### **4. Spectroscopie infrarouge**

La spectroscopie infrarouge est basée sur le phénomène d'absorption qui se produit lorsqu'un rayonnement infrarouge traverse le matériau à étudier. Celui-ci est alors absorbé sélectivement, en fonction des vibrations excitées dans l'échantillon. En effet, chaque molécule ou groupement constituant le matériau possèdent des niveaux de vibrations correspondant à des énergies précises. Lorsque la molécule est excitée à son énergie de vibration propre, elle absorbe l'énergie incidente, permettant ainsi l'étude des différentes liaisons présentes dans le matériau. Les matériaux géopolymères sont principalement composés de silicium, d'aluminium et d'un cation alcalin (noté M). La présence de ces trois éléments va induire un grand nombre de liaisons possibles (Si-O-Si, Si-O-Al, Si-O, Si-O-M,

O-Si-O), possédant chacune différents modes vibrationnels. Dans le cas des géopolymères, les modes de vibration les plus détectables sont l'élongation symétrique et asymétrique (*symmetric and asymmetric stretching*), et la vibration angulaire dans le plan (*bending*). La Figure 6 présente ces différents modes de vibration dans le cas d'une liaison Si-O-Si.

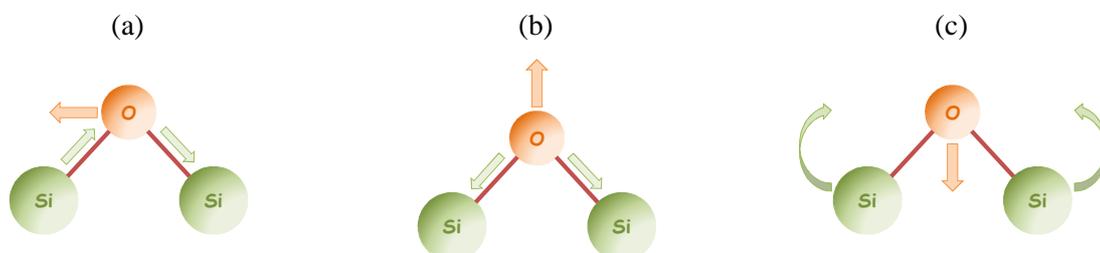


Figure 6. Représentation de trois modes de vibration de la liaison Si-O-Si : (a) en élongation symétrique, (b) en élongation asymétrique et (c) en vibration angulaire dans le plan.

Les mesures par spectroscopie infrarouge ont été réalisées sur un appareil ThermoFischer Scientific Nicolet 380 en mode transmission. Deux modes de fonctionnement sont possibles avec cet appareil : le mode ATR et le mode en transmission. Dans le cas d'une utilisation en mode transmission, des pastilles sont réalisées par pressage uniaxial à 6 bars à partir d'un mélange contenant une quantité de 190 mg de KBr et de 1,5 mg de produit à étudier. Dans le cas d'une utilisation en mode ATR, la poudre, ou le mélange à étudier, est simplement déposée sur le diamant avant les acquisitions. Les acquisitions sont réalisées entre 500 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ , le nombre de scans est de 64 et la résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Le logiciel OMNIC (Nicolet instrument) est utilisé pour l'acquisition et le traitement des données.

Le mode ATR ayant l'avantage de permettre le suivi des matériaux étudiés durant leur formation, une goutte du mélange étudié est déposée sur le substrat en diamant. Les spectres sont ensuite enregistrés toutes les 10 min pendant 13h permettant l'obtention de la superposition de 72 spectres bruts (Figure 7 (a)). Afin d'éliminer la contribution du  $\text{CO}_2$  de l'air présente sur chaque spectre, ces derniers sont corrigés par une ligne droite entre 2400 et 2280  $\text{cm}^{-1}$ . Les spectres sont ensuite corrigés en établissant une ligne de base puis normalisés pour être ensuite comparés (Figure 7 (b)).

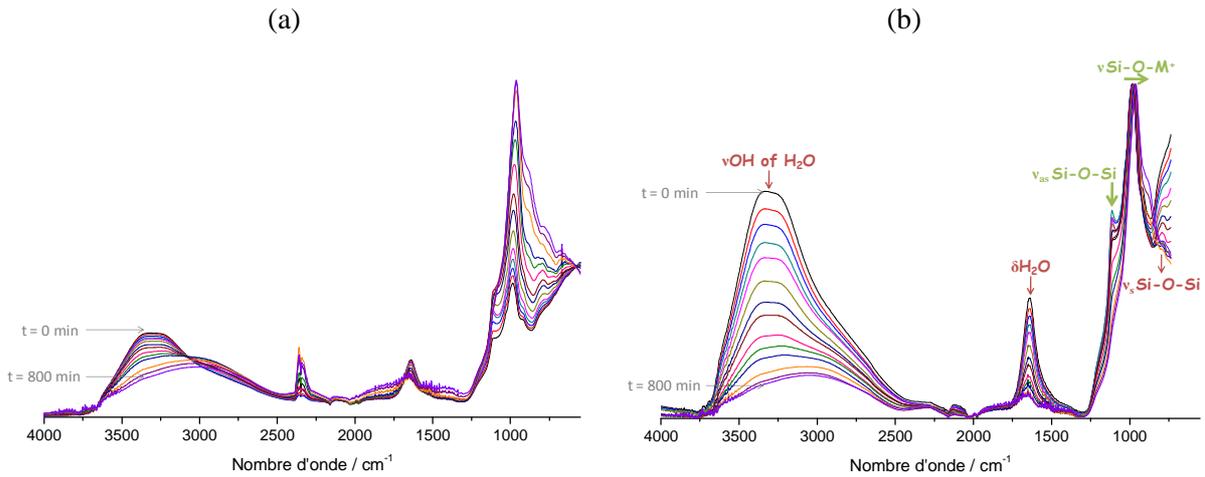


Figure 7. Spectres FTIR du suivi infrarouge enregistré durant 800 min dans le cas de la formation de l'échantillon MK (a) avant correction et (b) après correction.

Ce suivi durant la formation des matériaux permet d'observer deux phénomènes : la dissolution de la fumée de silice, mise en évidence par les variations de la bande à  $1100\text{ cm}^{-1}$  et le processus de géopolymérisation, mis en évidence par le déplacement de la bande principale localisée proche de  $980\text{ cm}^{-1}$ . Les variations cinétiques de ces deux phénomènes peuvent ainsi être comparées d'un échantillon à l'autre.

## 5. Spectroscopie RMN-MAS

La spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique d'analyse indispensable pour l'étude structurale de matériaux minéraux complexes. Elle permet de sélectionner un seul élément du matériau et de déterminer l'environnement électronique local du noyau (sphère de coordinance) dont le spin  $I$  est non nul.

### a. Principe général

La spectroscopie RMN repose sur les propriétés de résonance des atomes dans un champ magnétique  $\vec{B}_0$ , définies par le spin  $\vec{I}$  (propriétés quantiques des atomes). Pour chaque noyau, le spin peut prendre  $2I+1$  valeurs différentes ( $I$  : nombre quantique azimutal du noyau). A l'échelle du noyau, un spin est associé à un moment magnétique de spin, noté  $\vec{\mu} = \gamma \star \vec{I}$ , où  $\gamma$  est le rapport gyromagnétique de spins des noyaux considérés. En l'absence de champs magnétique, ces moments magnétiques n'ont pas d'orientation préférentielle. En présence d'un champ  $\vec{B}_0$ , ces moments  $\vec{\mu}$  s'orientent parallèlement au champ et se

répartissent selon les différents niveaux d'énergie, induisant une levée de dégénérescence, appelée effet Zeeman. La différence des états (population de Boltzman) entraîne une aimantation macroscopique parallèle à  $\vec{B}_0$ . L'expérience RMN en régime impulsif consiste à appliquer un champ tournant à la fréquence de Larmor  $\vec{B}_1$  (spécifique au noyau considéré) perpendiculairement à  $\vec{B}_0$ . Ce champ  $\vec{B}_1$  interagit avec les moments magnétiques  $\vec{\mu}$ , écartant ainsi l'aimantation macroscopique de sa position initiale. Cette dernière entre ensuite en précession à la pulsation de Larmor  $\omega_0 = \gamma \star B_0$ , autour de  $\vec{B}_0$ . L'aimantation macroscopique rejoint ensuite sa position d'équilibre dans un mouvement de précession autour de  $\vec{B}_0$ . Le signal enregistré n'est pas directement exploitable (Figure 8 (a)) et nécessite pour cela l'utilisation d'une transformée de Fourier (Figure 8 (b)). Cette opération mathématique permet ainsi d'obtenir le spectre RMN du matériau.

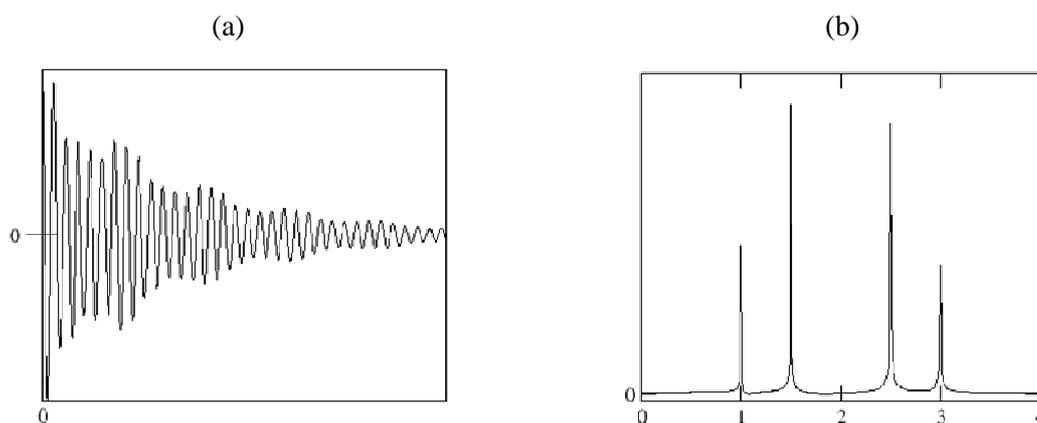


Figure 8. (a) Signal de précession libre et (b) la transformée de Fourier associée.

Cependant, un spin nucléaire est soumis à différentes interactions, avec les électrons proches (déplacements chimiques), ou avec les spins voisins (interactions dipolaires). Ces interactions entraînent des modifications de la fréquence de Larmor et conduisent à un élargissement des spectres, rendant leur exploitation difficile. Afin de diminuer ces interactions, un mouvement de rotation rapide est appliqué à l'échantillon suivant un axe faisant un angle magique de  $54,74^\circ$  avec la direction du champ  $\vec{B}_0$ . Cette technique permet donc de s'affranchir des interactions extérieures et est appelée RMN-MAS (*Magic Angle Spinning*).

*b. Protocole expérimental*

Deux noyaux atomiques ont été étudiés pour les matériaux, le silicium  $^{29}\text{Si}$  et l'aluminium  $^{27}\text{Al}$ , par des séquences d'impulsion unique. La population des noyaux de silicium est constituée à 92,2% de  $^{28}\text{Si}$ , 4,7% de  $^{29}\text{Si}$  et 3.1% de  $^{30}\text{Si}$ . Le silicium-28 malgré sa très forte abondance ne peut être utilisé en RMN car son spin  $\vec{I}$  est nul. Pour l'étude du silicium, le choix se porte donc sur le silicium-29, moins abondant, mais possédant un spin de  $1/2$ . La population des noyaux d'aluminium est constituée à quasiment 100% de l'isotope  $^{27}\text{Al}$ . Cet isotope est donc très présent contrairement au silicium-29 et sa détection sera ainsi plus aisée. Cependant, ce noyau présente un spin supérieur à 1, de  $3/2$ . Cette différence, par rapport au silicium-29, entraîne la présence d'un moment quadripolaire électrique en plus du moment magnétique nucléaire. Ce moment quadripolaire peut interagir avec tous gradients de champ électrique non nul au niveau du noyau, générant une interaction quadripolaire. Celle-ci modifie l'énergie des états quantiques et influence la fréquence de résonance, la relaxation, et le spectre RMN final. Le nombre de répétition pour avoir un signal exploitable est donc plus important en RMN du  $^{29}\text{Si}$  que du  $^{27}\text{Al}$  et est respectivement de 400 et 50. Dans les deux cas, le temps entre chaque acquisition est de 10s pour minimiser les effets de saturation.

Afin d'être étudiés, les échantillons sont broyés finement et placés dans un rotor. Les spectres RMN-MAS haute résolution du  $^{29}\text{Si}$  et  $^{27}\text{Al}$  ont été acquis à température ambiante sur un spectromètre Bruker AVANCE-400 avec un champ magnétique de 9,7 T et avec une sonde MAS (« Magic Angle Spinning ») tournant à 10 kHz. La fréquence de résonance utilisée est de 104,26 MHz pour le signal  $^{27}\text{Al}$  et 79,49 MHz pour le signal  $^{29}\text{Si}$ . Les spectres en RMN-MAS du  $^{29}\text{Si}$  ( $I = 1/2$ ) ont été acquis avec une impulsion  $\pi/2$  (4  $\mu\text{s}$ ) utilisant un filtre à 500 kHz pour améliorer le rapport signal sur bruit. Afin d'enregistrer les transitions centrales de l'aluminium-27 ( $I = 5/2$ ), une impulsion de  $\pi/8$  (1.5  $\mu\text{s}$ ) lui a été appliquée et un filtre à 1 MHz est utilisé pour améliorer le rapport signal sur bruit.

Dans le cas des matériaux de type géopolymère, les spectres obtenus en RMN du silicium ou de l'aluminium nécessitent d'être traités avant exploitation. En effet, dans le cas du silicium par exemple (Figure 9), le spectre comporte généralement une composante principale large, qui contient la contribution de différents environnements du silicium. Le traitement des spectres par décomposition a été réalisé sur le logiciel Winfit (Bruker).

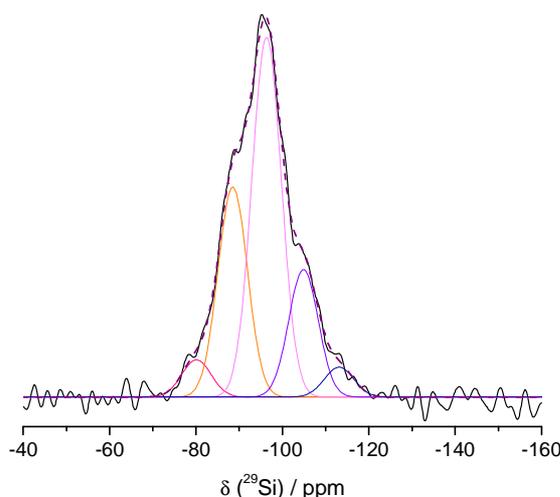


Figure 9. Décomposition du spectre en  $^{28}\text{Si}$  RMN-MAS de la mousse à base de potassium.

## 6. Spectrométrie par torche à plasma

La spectrométrie d'émission optique par torche à plasma ICP-AES (*Induced Coupled Plasma - atomic emission spectrometry*) est une méthode physique d'analyse chimique qui permet de doser simultanément la quasi-totalité des éléments présents dans la solution étudiée. La méthode consiste à ioniser l'échantillon en l'injectant sous forme d'aérosol dans un plasma d'argon à très haute température (4500 à 6000K). Lors de leur retour à l'état fondamental, les électrons des atomes ionisés émettent un photon dont l'énergie est caractéristique de l'élément. La lumière émise par le plasma est analysée permettant la détection de la lumière émise par les éléments par comparaison avec un étalon. L'intensité de chaque raie détectée varie avec la concentration de l'élément dans le plasma.

Cette analyse élémentaire a été utilisée lors de l'étude de durabilité des matériaux géopolymères. Les manipulations sont réalisées sur un spectromètre d'émission optique Optima 2000 DV ICP (Perkin Elma Instruments). Les éléments dosés sont le potassium, le sodium, le silicium et l'aluminium. Les solutions sont au préalable diluées avec de l'eau osmosée.

## III. Evaluation des propriétés d'usage

### 1. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des matériaux peuvent être évaluées principalement en flexion ou en compression. L'étude des matériaux fragiles fait appelle généralement au test en

flexion 4 points. Ce dernier a donc été utilisé au cours de cette étude pour la caractérisation des géopolymères. Dans ce type d'essai, les éprouvettes reposent sur deux appuis inférieurs et la charge  $F$  est appliquée en deux points symétriques. Lors d'un essai de flexion (Figure 10 (a)) :

- la fibre neutre générée par la courbe moyenne n'est soumise à aucune sollicitation, elle a donc un allongement nul,
- les fibres situées sur la face supérieure sont soumises à de la compression alors que celles situées sur la face inférieure sont soumises à de la traction.

Cet essai, dit de "flexion pure", présente un avantage important : la distribution des contraintes normales est uniforme et maximale entre les appuis supérieurs et les contraintes de cisaillement sont nulles entre ces mêmes appuis (Figure 11). Le volume de matière sollicité possède donc un moment fléchissant constant et un effort tranchant nul. La contrainte maximale de traction se développant tout au long de la fibre inférieure dans le tiers central de l'éprouvette, la fissure critique peut donc se produire dans n'importe quelle section de ce tiers central. La valeur de la contrainte mesurée est donc représentative des caractéristiques du matériau.

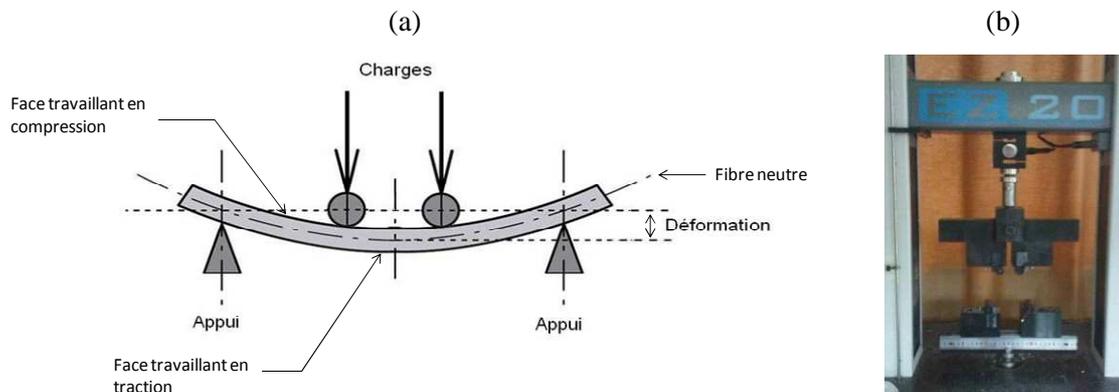


Figure 10. (a) Schéma de déformation d'une éprouvette en flexion quatre points et (b) banc d'essais.

L'équation 2, basée sur la théorie de l'élasticité, permet de calculer la contrainte à la rupture :

$$\sigma_r = \frac{3F(L-l)}{2bh^2} \quad \text{Eq.2}$$

- Avec :
- \_ F : charge appliquée sur les deux points de chargement (N)
  - \_ b : largeur de l'éprouvette (mm)
  - \_ h : hauteur de l'éprouvette (mm)
  - \_ L : distance entre les deux points d'appuis inférieurs (mm)
  - \_ l : distance entre les deux points de charge (mm)

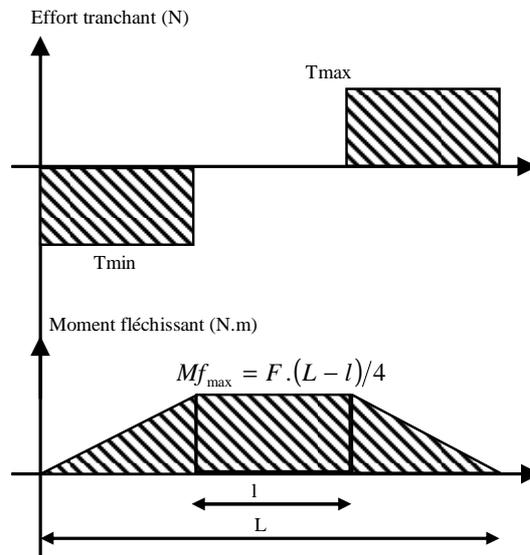


Figure 11. Diagramme de l'effort tranchant et du moment fléchissant.

Les éprouvettes de section rectangulaire 9 mm x 10 mm et de longueur 110 mm ont été testées sur un appareil Lloyd EZ 20 équipée d'un capteur 5 kN. La vitesse de déplacement de la traverse est de 0,2 mm/min. Pour chaque type de matériau, dix éprouvettes ont été testées.

## 2. Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques des matériaux sont généralement évaluées par la mesure de la conductivité thermique. C'est est une grandeur physique caractérisant le comportement des matériaux lors du transfert thermique par conduction. La conductivité thermique des matériaux poreux a pu être évaluée à l'aide la méthode du flash laser. Cette méthode est basée sur la loi de Fourier dans des conditions stables (équation 3) :

$$\Phi = -\lambda S \frac{dT}{dx} \quad \text{Eq. 3}$$

Un gradient thermique est ensuite imposé à travers un échantillon de surface 30 mm x 30 mm en appliquant une source de chaleur sur le dessus. Deux détecteurs de flux thermiques sont utilisés pour obtenir une valeur moyenne du flux surfacique  $\phi = \Phi / S$  dans

l'échantillon et un thermocouple évalue la différence de température à travers l'échantillon. La résistance thermique apparente par unité d'aire de l'échantillon est donnée par l'équation 4 :

$$R^* = \frac{\Delta T}{\phi} \quad \text{Eq. 4}$$

La conductivité thermique du matériau est alors donnée par l'équation 5 :

$$\lambda = \frac{e_1 - e_2}{R_1^* - R_2^*} \quad \text{Eq. 5}$$

- $e_1$  et  $e_2$  les épaisseurs des échantillons 1 et 2
- $R_1^*$  et  $R_2^*$  les résistances thermiques apparentes des échantillons 1 et 2

Les mesures sont effectuées à l'aide d'appareil Captec sur un minimum de trois échantillons afin de vérifier que la courbe de  $R^*$  en fonction de l'épaisseur est proche d'une droite.

### 3. Etude du comportement en milieu aqueux

La stabilité des matériaux géopolymères poreux en solution a été étudiée par immersion de différents morceaux dans des solutions à différentes valeurs initiales de pH. L'évolution de la valeur de pH de la solution est suivie à 25°C à l'aide d'un pH mètre MeterLab PHM240 sous faible agitation (

Figure 12. A). Cinq paramètres ont été étudiés : l'influence de la valeur de pH initial de la solution, le site de prélèvement de l'échantillon dans la mousse, l'impact du rapport entre la masse d'échantillon et le volume de solution ( $m/V$ ), l'effet du vieillissement et l'impact d'une sollicitation répétée en milieu acide.

La mousse est immergée dans des solutions préparées à base d'acide chlorhydrique, d'eau distillée et d'hydroxyde de sodium avec des valeurs initiales de pH de 2, 6,5 et 10,5 respectivement. La masse d'échantillon introduite en solution est de 3,2 g et le volume de solution de 40 mL ( $m/V=0,08$ ). Afin de contrôler l'homogénéité de la mousse, les tests ont été réalisés sur des morceaux de mousse prélevés au centre de l'échantillon, partie appelée « cœur » de l'échantillon, ou à sa tête (

Figure 12 (b)).

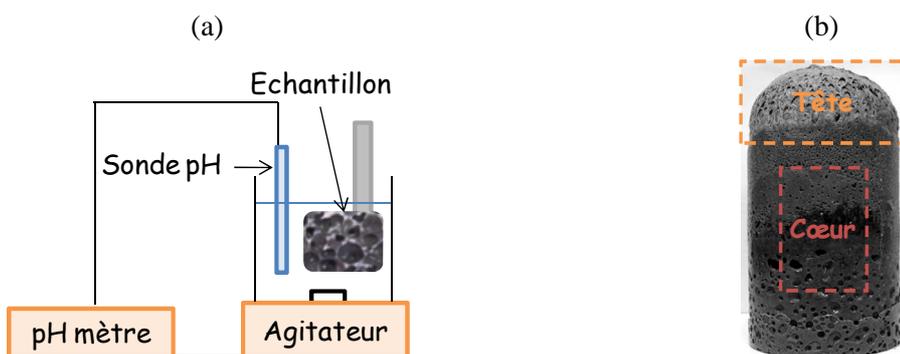


Figure 12. (a) Schéma du dispositif de mesure de l'évolution des valeurs de pH des solutions en fonction du temps et (b) site de prélèvement des parties dites « cœur » et « tête » de la mousse.

Le rapport  $m/V$  a été modifié en utilisant une masse de mousse de 1,6 g ( $m/V= 0,04$ ) jusqu'à 6,4 g ( $m/V= 0,16$ ) et en conservant un volume de solution constant de 40 mL. Les effets du vieillissement sont observés sur des échantillons vieillis 3 jours et 28 jours à 70°C.

La vitesse d'évolution des valeurs de pH est calculée par rapport au point d'équivalence de chaque courbe temps/pH. Le point d'équivalence est déterminé par la même méthode des tangentes comme lors d'un dosage acide/base.

La capacité de la mousse à libérer des espèces en solution a été évaluée à l'aide d'immersions répétées. Ces tests ont été réalisés sur la mousse à base de sodium ( $F_{Na}$ ). Le morceau de mousse est immergé une première fois dans une solution à une valeur de pH de 2 jusqu'à ce que la valeur de pH de la solution atteigne une valeur de 10,5. Une fois cette valeur atteinte, l'échantillon est rincé rapidement à l'eau osmosée puis à nouveau immergé dans une solution de valeur de pH 2. Cette manipulation est répétée 5 fois. Une fois les 5 premiers cycles réalisés, la mousse reste immergée jusqu'à la stabilisation du pH, est rincée et réimmergée. Le nombre total de cycle est de 12. Dans le cas de la mousse à base de potassium ( $F_K$ ), sa tenue mécanique n'est pas assez importante pour supporter des immersions répétées. Pour pallier à cette difficulté, les mêmes cycles d'immersions sont réalisés sur les mousses  $F_K$  et  $F_{Na}$  broyées entre 100 et 200  $\mu m$  et placées dans un filtre en nylon fermé par un ruban en PTFE. Le filtre est ensuite immergé et rincé dans les mêmes conditions que précédemment énoncées.



# CHAPITRE III

## SYNTHESE

### DES

## PUBLICATIONS



---

I. GENERALITES .....	69
II. DIFFERENTS TYPES DE GEOPOLYMERES .....	69
1. Formulation et comparaison structurale des deux types de matériaux.....	69
2. Faisabilité.....	72
a. Rôle de la fumée de silice .....	72
b. Contrôle de la porosité .....	73
c. Modification de l'argile .....	74
III. COMPREHENSION DES MECANISMES DE FORMATION .....	77
1. Impact du cation alcalin sur la structure à température ambiante .....	77
2. Rôle des différentes matières premières .....	81
a. RMN de l'aluminium .....	82
b. Analyse thermique durant la formation.....	83
3. Comportement en température .....	85
a. Rôle du cation .....	85
b. Impact du type de silice .....	88
c. Domaine d'existence de la phase cristalline de type zéolite .....	91
IV. PROPRIETES D'USAGES .....	93
1. Propriété mécanique .....	93
2. Propriété thermique .....	96
3. Durabilité .....	98
a. Stabilité en solution à différentes valeurs de pH.....	98
b. Stabilité dans une solution d'acide chlorhydrique .....	99
c. Capacité à relâcher des espèces en solution.....	99
V. REACTIVITE DES ESPECES - MECANISME DE FORMATION .....	102
1. Première approche .....	102
2. Identification des composés des matrices géopolymères .....	103
3. Processus de formation de la matrice géopolymère .....	106
VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	107



## I. GENERALITES

Les géopolymères sont des matériaux constitués d'un réseau amorphe tridimensionnel d'alumino-silicate. Suivant le rapport entre le nombre de mole de silicium et d'aluminium (Si/Al), différentes structures peuvent être obtenues. Lors de cette étude, deux types de matériaux ont été élaborés, l'un possédant un rapport Si/Al de 1,4, qui donnera un matériau dense de couleur claire, et l'autre de rapport 3,4, conduisant à la formation d'un matériau poreux de couleur grisâtre. La composition chimique et par conséquent leur structure seront différentes. Dans la première partie, les deux matrices géopolymères sont comparées à partir des résultats obtenus par les techniques usuelles (DRX, FTIR, analyses thermiques (ACL1 et ACL3)). Le rôle des matières premières, argiles et fumée de silice, est ensuite étudié en terme de faisabilité dans le cas des matériaux poreux (ACL2, ACL1 et ACL4). Pour finir, il sera proposé un modèle établi à partir des différentes études en termes de formation (ACL3, ACL6), de température (ACL4) et de durabilité (ACL5) permettant d'identifier les différentes phases constituant les matériaux géopolymères.

## II. DIFFERENTS TYPES DE GEOPOLYMERES

### 1. Formulation et comparaison structurale des deux types de matériaux

Le premier matériau géopolymère synthétisé (Géopolymère K) repose sur un mélange réactif à base de potassium, de formulation  $K_{0,10}^+ \{ (SiO_2)_{1,33}, AlO_2 \}_{0,15}, 0,86 H_2O$ . L'introduction de fumée de silice dans ce mélange réactif, en substitution d'une partie du métakaolin, conduit à la formation d'une mousse géopolymère *in situ* consolidée à basse température, de formulation  $K_{0,10}^+ \{ (SiO_2)_{3,47}, AlO_2 \}_{0,075}, 0,87 H_2O$ . L'ajout de fumée de silice dans le mélange réactif géopolymère conduit directement à la réduction de l'eau et à la production de dihydrogène [1] selon l'équation 1.



Cette mousse (24K0Na) peut être synthétisée à partir d'autres cations comme le sodium (0K22Na) ou un mixte sodium-potassium (12K12Na). Quel que soit le cation utilisé pour la synthèse, les trois mousses présentent les mêmes propriétés que les matériaux géopolymères et ont été consolidées selon des réactions de polycondensation.

D'un point de vue structural, les géopolymères sont des matériaux amorphes et leur caractérisation par diffraction des rayons X (Figure 1 (A)) ne permet pas d'avoir des informations quant à leur structure. Cependant, les réactions de géopolymérisation peuvent

être suivies par déplacement des intensités diffractées. A titre d'exemple, le diffractogramme du métakaolin, qui est la matière initiale de tous les matériaux formés, présente des phases cristallines, comme du quartz, de l'illite et de l'orthoclase ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ). Celles-ci ne sont pas présentes sur les diffractogrammes des géopolymères correspondants révélant la dissolution du métakaolin. Cette altération, ainsi que la restructuration du matériau, est également visible par un léger déplacement du maximum diffracté pour chaque matériau géopolymère comparé aux matières premières. En effet, lorsque les précurseurs sont activés par la solution de silicate alcalin, l'intensité maximale diffractée est déplacée de  $21^\circ$  à  $27\text{-}28^\circ$  ( $2\theta$ ). Ce déplacement traduit les modifications des liaisons au niveau de l'ordre local lors du processus de géopolymérisation. Ce phénomène est observé sur tous les diffractogrammes. Cependant la position du maximum de l'intensité diffracté n'est pas la même pour les différentes mousses, ce qui peut s'expliquer par des différences d'énergies de liaisons dues aux cations utilisés lors des synthèses [2].

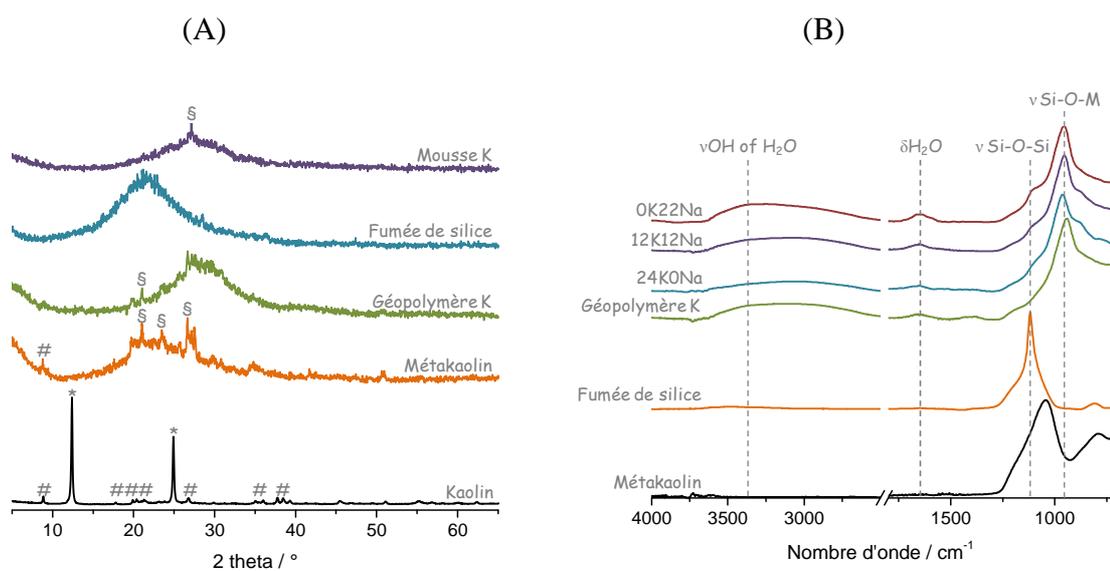


Figure 1. (A) Diffractogrammes du kaolin, du métakaolin, du géopolymère à base de potassium, de la fumée de silice et de la mousse à base de potassium et (B) spectres infrarouge du métakaolin, de la fumée de silice, du géopolymère K et de trois types de mousses. (Fichier PDF : \* : kaolinite (01-089-6538) ; # : illite (00-002-0056) ; § : sanidine (04-009-6667)).

La dissolution des matières premières lors du processus de formation peut également être mise en évidence par spectroscopie infrarouge en comparant leurs spectres à ceux des produits finaux (Figure 1(B)). Les bandes à  $3255$  et  $1620\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées à la liaison Si-O-H et au -OH de l'eau [3]. La bande principale de la fumée de silice située à  $1118\text{ cm}^{-1}$  est

relative à la liaison Si-O-Si [4]. Son intensité varie au cours de la formation de la mousse [1] et devient très faible après la synthèse, mettant ainsi en évidence la dissolution de la fumée de silice. Cependant, celle-ci, beaucoup plus prononcée dans le cas de la mousse 0K22Na, montre une meilleure dissolution de la fumée de silice par l'élément potassium. En effet, le rayon ionique de celui-ci ( $r_K = 1,33 \text{ \AA}$ ) étant plus grand que celui du sodium ( $r_{Na} = 0,95 \text{ \AA}$ ) entraîne des liaisons plus ioniques induisant une plus grande mobilité et donc une meilleure réactivité avec la fumée de silice. La bande principale détectée pour les géomatériaux est attribuée à la liaison Si-O-M<sup>+</sup> (M=K ou Na) située entre 1100 et 950 cm<sup>-1</sup> [5, 6]. La position spécifique de cette bande dépend de la longueur de la liaison Si-O-M<sup>+</sup>, ce qui explique le faible déplacement observé entre les différentes matrices géopolymères. La présence d'autres liaisons est également visibles sur les spectres infrarouge à 1200, 880, 800 et 670 cm<sup>-1</sup> et correspondent aux liaisons  $\nu_{as}$ Si-O-Si [7, 8], Al-OH, Si-O-Si [9], Si-O-Al [5] et O-Si-O [2].

Le comportement en température de ces deux types de matériaux est également différent (Figure 2). La perte de masse lors de la montée en température est plus importante dans le cas du géopolymère (12 %) que dans le cas de la mousse (9,5 %) en relation avec leur formulation. La courbe relative au flux de chaleur du géopolymère ne présente qu'un seul phénomène endothermique à 160°C associé au départ de l'eau libre contenue dans le matériau. Les trois phénomènes endothermiques (mousse à base de potassium) sont respectivement dus à 120°C au départ de l'eau libre, à 170°C à l'altération d'hydrogénocarbonate et à 455°C à une perte d'eau structurale (détaillé dans la partie II.3.).

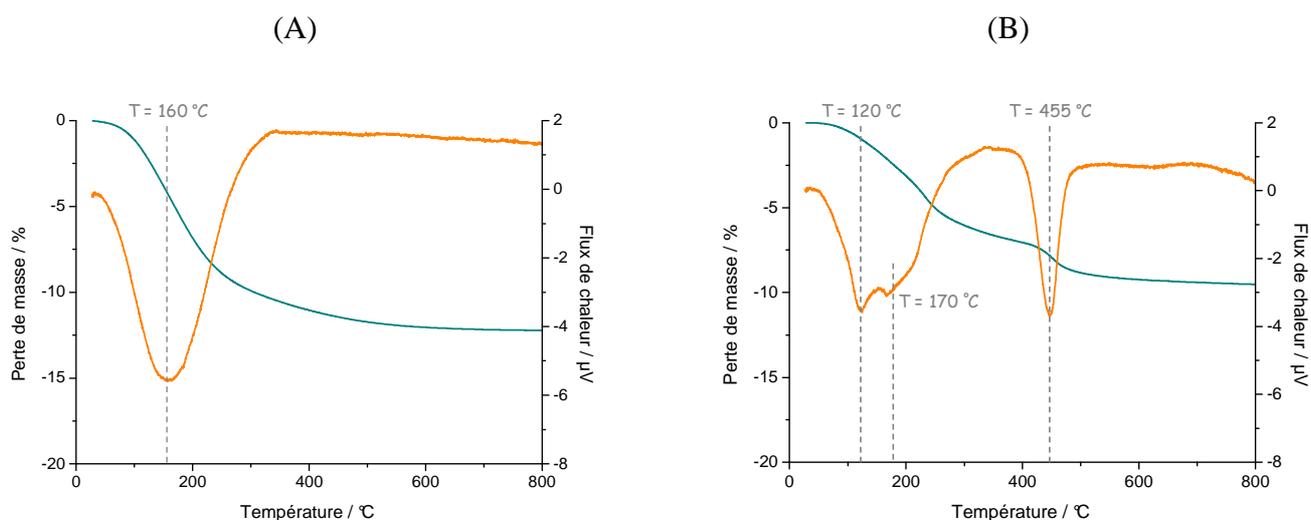


Figure 2. Courbes d'analyses thermiques des géopolymères potassium (A) dense et (B) poreux.

*Les matériaux géopolymères poreux présentent donc des propriétés structurales similaires aux géopolymères denses. Les différentes analyses ont mis en évidence le caractère amorphe de leur structure, ainsi que la dissolution des matières lors de la synthèse avec une différence de comportement en fonction de la température.*

## 2. Faisabilité

### a. Rôle de la fumée de silice

La fumée de silice contenant du silicium libre (0,3 % massique) est responsable de la porosité au sein du matériau géopolymère poreux. En effet, ce faible apport en  $\text{Si}^0$  est suffisant pour produire une quantité assez importante de dihydrogène par réduction de l'eau en milieu basique (Equation 1). Ce dégagement gazeux, entraînant une expansion volumique importante évaluée par le rapport « Volume final / Volume initial », permet de créer la porosité très rapidement (Figure 3 (A)). Afin de vérifier cette hypothèse, la Figure 3 (B) représente l'évolution de la quantité de dihydrogène émise lors de la formation et l'expansion volumique en fonction du pourcentage massique de fumée de silice introduite dans le mélange. Le dégagement d'hydrogène enregistré pour l'échantillon de référence  $F_1$  (18 % massique de fumée de silice) est pris égal à 1 afin de pouvoir comparer les autres échantillons. Le dégagement d'hydrogène augmente de manière linéaire, tout comme l'expansion volumique, corroborant ainsi le lien entre la quantité de fumée de silice et l'expansion du matériau lors de sa formation. Par ailleurs, un autre essai, avec de la fumée de silice de type  $\text{SF}_M$  (sans silicium libre), n'a conduit qu'à la formation d'un géopolymère dense de couleur claire sans aucune expansion volumique et sans porosité macroscopique. L'obtention de matériaux géopolymères poreux est donc propre à la fumée de silice  $\text{SF}_F$  utilisée.

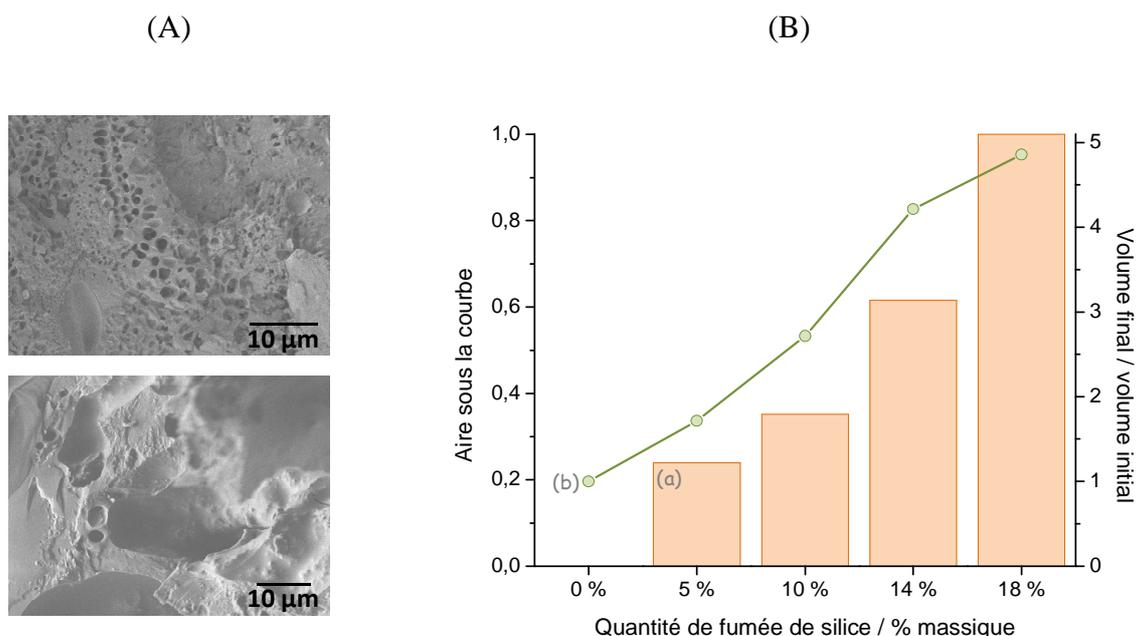


Figure 3. (A) Observations MEB en mode cryogénique de la matrice géopolymère poreuse lors de sa formation et (B) évolution (a) de la quantité de  $H_2$  (ATD-ATG-SM à  $70^\circ C$ ) et (b) du rapport entre le volume final et initial de la mousse après synthèse ( $70^\circ C$ , 6h) en fonction de la quantité de fumée de silice introduite dans l'échantillon.

### b. Contrôle de la porosité

La microstructure des mousses synthétisées est comparable à celle obtenue dans le cas d'autres matériaux poreux formés à partir d'autres cations métalliques [10]. Afin de contrôler la porosité des matériaux, des études ont donc été réalisées durant la formation des matériaux à  $70^\circ C$ . Pour cela, les échantillons placés à  $70^\circ C$  sont sortis de leur tube en polystyrène après un temps  $t$ , puis réintroduits à l'étuve jusqu'à 7 jours. La Figure 4 présente les résultats obtenus pour trois cycles, où l'échantillon est démoulé après 6h, 2 jours ou 7 jours à  $70^\circ C$ . La comparaison des échantillons met en évidence une forte dépendance de la répartition de la porosité avec le temps relatif au démoulage. Sans démoulage avant 7 jours (■), la mousse obtenue présente des tailles de pores réparties sur une large gamme, avec une valeur moyenne du diamètre de 0,37 cm déterminée par analyse d'images [1]. Le démoulage de l'échantillon après 48h (■) induit une légère diminution du diamètre des pores, mais conserve l'hétérogénéité de répartition de la taille des pores. La taille de pores la plus fine est obtenue lors du démoulage de l'échantillon après 6h, avec un diamètre moyen de 0,13 cm. Le démoulage après 6h à  $70^\circ C$  permet d'avoir une répartition homogène de la taille des pores et

une porosité fine. Les modifications de répartition de la porosité, entraînées par le démoulage intervenant à différents temps, peuvent être expliquées par la coalescence des pores, qui est un phénomène normal lors de la synthèse de matériaux poreux.

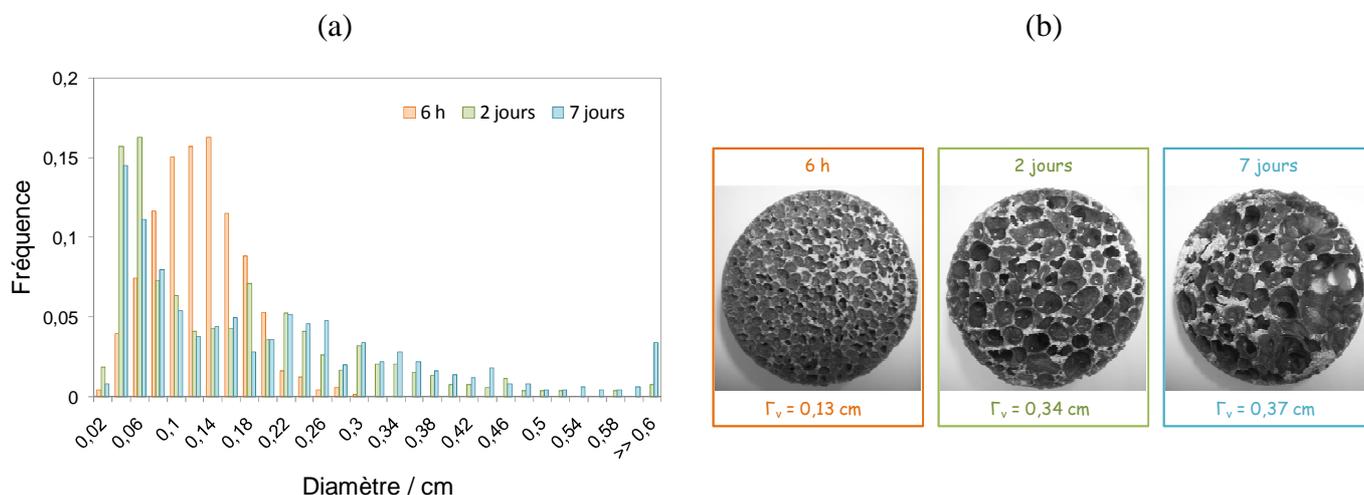


Figure 4. **(a)** Répartition et **(b)** coupes des différentes porosités obtenues suivant différents cycles de température.

Ces différents cycles thermiques, lors de la formation de la mousse, pourront être appliqués par la suite pour le contrôle de la porosité afin d'obtenir des propriétés particulières, telles que des propriétés thermiques.

### c. Modification de l'argile

La faisabilité des géopolymères repose principalement sur la grande réactivité du métakaolin. De nombreuses études ont porté sur la synthèse de géopolymère à base de kaolin [11, 12]. Cependant, si l'utilisation d'argile 1:1 tend aujourd'hui à se répandre pour la synthèse de géopolymères, il peut s'avérer utile de savoir si les argiles de types 2:1 réagissent de manière similaire dans ce type de mélange. En effet, les différents domaines d'applications des matériaux géopolymères conduisent généralement à utiliser des précurseurs pour la synthèse, contenant des phases minérales secondaires pouvant réagir dans le mélange. Récemment, MacKenzie & al. [13] ont tenté, sans réel succès, la synthèse de polymère inorganique à base de pyrophyllite, une argile de type 2:1, sans calcination préalable.

Différents types de matériaux ont donc été synthétisés à base de métakaolin, de kaolin (argile de type 1 :1), d'illite ou de montmorillonite (argile de type 2:2), en conservant les

matières premières initiales (fumée de silice, hydroxyde et silicate de potassium) et ont conduit à la formation d'un matériau poreux (Figure 5).

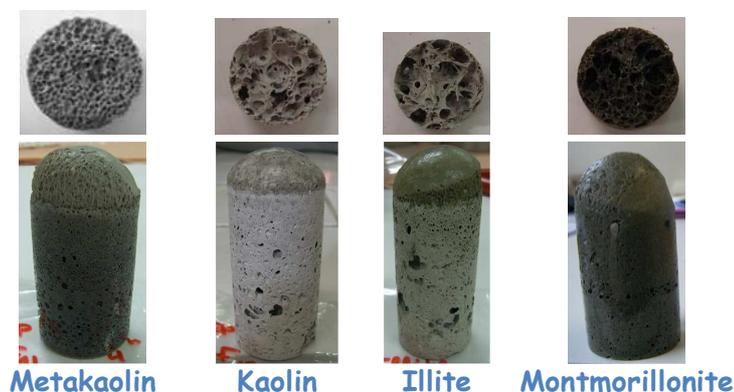


Figure 5. Photographies des différentes mousses et de leur porosité selon les différents types d'argiles.

Les matériaux obtenus présentent à première vue des consolidations similaires puisque toutes les mousses sont cohésives et rigides avec des petits pores. La taille des pores (environ 0,2 cm de diamètre) varie cependant d'un échantillon à l'autre, ce qui peut être expliqué par la fluidité des mélanges, dépendant de la surface spécifique des argiles utilisées, lors de la synthèse. L'utilisation de différents types d'argile entraîne également une modification importante du rapport Si/Al dans les mousses, variant de 4.2 dans le cas d'une mousse à base de kaolin à 19.09 dans le cas d'une mousse à base de montmorillonite. Cette importante variation influence de manière significative les réactions de polymérisations pouvant avoir lieu au sein du matériau [14].

L'altération des argiles lors de la formation des différentes mousses peut être mise en évidence par diffraction des rayons X (Figure 6). En effet, quelles que soient les matières premières de départ utilisées, les diffractogrammes montrent la formation d'une importante phase amorphe, qui se traduit par la présence d'un large dôme entre  $20^\circ$  et  $35^\circ$  ( $2\theta$ ), caractéristique de la dissolution des espèces  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$ . La présence de pics fins et relativement intenses sur les diffractogrammes est due à la présence de matériaux cristallisés résiduels, tels que le quartz, les feldspaths, l'illite, ou encore la kaolinite, présents dans les argiles de départ n'ayant pas ou que partiellement réagi. La présence de ces phases secondaires dans les matières premières ne perturbe cependant pas le processus de géopolymérisation [15].

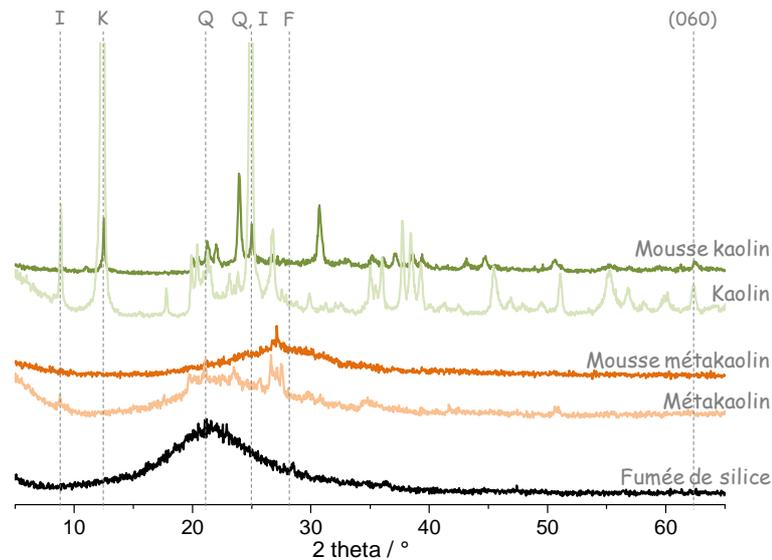


Figure 6. Diffractogrammes des matières premières et des mousses synthétisées dans le cas d'argile de type 1:1 (PDF files Q : quartz (00-046-1045 ; F : feldspaths ortoclase (00-009-0462) ; I : illite (00-002-0056) ; K : Kaolinite (01-089-6538)).

Une première approche en termes de microstructure montre de grandes similitudes entre les différentes mousses synthétisées à très faible grossissement. Cependant, un examen microscopique des mousses met en évidence d'importantes variations structurales (Figure 7 (a) et (c)) notamment des modifications de textures. Contrairement à la mousse à base de métakaolin, la mousse à base d'illite présente des cristallites. Celles-ci proviennent probablement d'argiles non-dissoutes à cause de leur morphologie sous formes de plaquettes organisées le long des pores. Une étude à un grossissement plus important (Figure 7 (b) et (d)) permet de mettre plus précisément en évidence la présence d'une matrice et/ou d'agrégats. Du fait que les phases secondaires ne viennent pas perturber le processus de géopolymérisation, la réactivité des argiles (différents Si/Al) semble jouer un rôle important sur la microstructure des mousses, et donc probablement sur le comportement mécanique de chacun de ces matériaux non évalué.

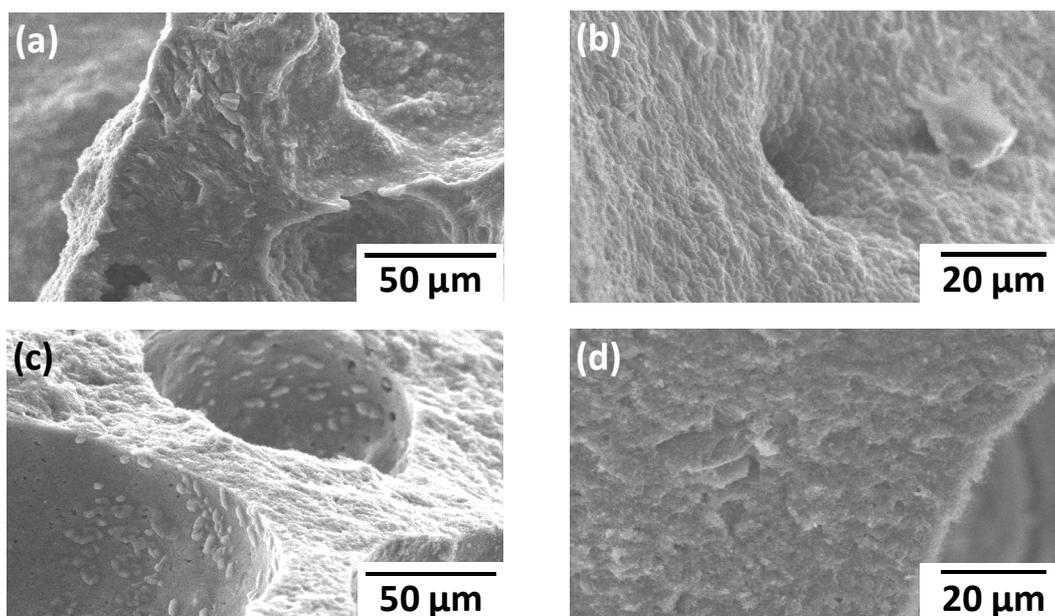


Figure 7. Photos MEB des mousses à base de (a et b) métakaolin et (c et d) illite.

La synthèse de mousses géopolymères à base d'argile de type 1:1 et 2:1 et d'une solution basique de potassium a donc pu être menée à bien. Ces matériaux présentent une allure générale identique, mais leurs microstructures sont différentes.

*Il a été montré que l'expansion volumique du matériau géopolymère poreux était liée à la quantité de fumée de silice introduite et donc à la quantité de silicium libre dans le mélange. La structure macroscopique de la mousse peut également être contrôlée à l'aide de cycle thermique lors du séchage et ouvre ainsi des potentialités d'utilisation dans le domaine de l'isolation. Contrairement aux géopolymères, la synthèse de mousses à base d'argile de type 1:1 ou 2:1, calcinées ou non, est réalisable, mais l'étude des mécanismes de consolidation doit être poursuivie en tenant compte de la différence de réactivité des argiles.*

### III. COMPREHENSION DES MECANISMES DE FORMATION

#### 1. Impact du cation alcalin sur la structure à température ambiante

Afin de comprendre le rôle du cation dans la formation de la matrice géopolymère poreuse, différentes expériences ont été menées en faisant varier la nature de l'alcalin (sodium ou potassium), afin de mettre en évidence le rôle de la taille du cation, sur les différents réseaux mis en jeu lors de la formation.

En effet, l'étude de la formation de matériaux géopolymères denses et poreux par analyse thermique met en évidence une partie des mécanismes réactionnels ayant lieu durant la synthèse. La combinaison entre la courbe représentant le flux de chaleur et sa dérivée par rapport au temps permet de définir quatre zones. Elles correspondent à quatre phénomènes endothermiques, observés dans les cas des géopolymères denses et des géopolymères poreux. Ces phénomènes sont reliés au départ d'eau du matériau et entraînent donc tous une perte de masse plus ou moins importante. La Figure 8 représente les pertes de masse pour les géopolymères et les mousses à base de sodium ou de potassium et pour une mousse à base de sodium et de potassium. Globalement les pertes de masse de chaque zone sont supérieures dans le cas des mousses, sauf durant la zone 4 dans le cas de 24K0Na. Cette différence de perte de masse peut s'expliquer par le fait que la formation de la mousse repose au moins sur deux phénomènes, la géopolymérisation et les interactions de la fumée de silice avec le milieu réactionnel. Les pertes de masse des mousses ont donc été réparties entre ces deux phénomènes (exemple : géopolymère II = mousse II+II').

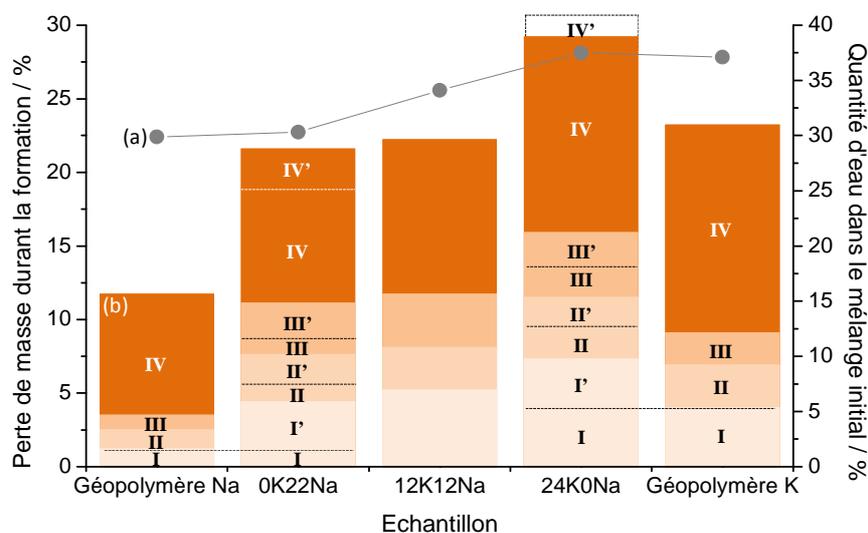


Figure 8. (a) Quantité initiale d'eau et (b) évolution des pertes de masses des échantillons en fonction des différentes zones considérées.

A partir de là, et de manière assez simplifiée, les quatre zones peuvent être décrites comme suit :

- i) Le premier phénomène endothermique correspond au départ de l'eau libre, dû à l'augmentation brutale de température, ainsi qu'à la dissolution complète des matières

premières. Dans le cas des mousses, ce départ d'eau est plus important. En effet, leur formation nécessite la dispersion, ainsi que la dissolution de la fumée de silice, qui requièrent plus d'énergie que dans le cas du métakaolin [16]. Une fois en solution, les espèces sont intégrées dans le solvant aqueux jusqu'à atteindre un équilibre de spéciation.

**ii)** Cette solution d'alumino-silicate sursaturée conduit à la formation d'un gel, due aux réactions de polycondensation des oligomères présents dans la phase aqueuse. La perte de masse associée à ce phénomène est plus importante dans le cas de 0K22Na que dans le cas de 24K0Na. Une hypothèse est que cette différence peut être liée à la formation de germes dans le réseau à base de potassium, qui expliquerait la présence d'une phase cristalline en température.

**iii)** Le gel formé s'organise ensuite pour former un réseau <sup>3</sup>D, avec la formation de liaisons covalentes responsables de l'ordre à courte distance.

**iv)** La perte de masse finale est associée à l'élimination de l'eau en surplus pour la formation et à la consolidation finale. Cette perte de masse est plus faible dans le cas de la mousse à base de potassium et peut s'expliquer également par la présence de germes d'une phase cristalline.

Cette technique d'analyse permet de décrire l'évolution globale du système, mais ne donne pas d'information spécifique concernant l'évolution des liaisons au sein du matériau. C'est pourquoi des études par spectroscopie infrarouge ont été réalisées afin de corrélérer les variations spectrales observées avec la modification de l'élément alcalin utilisé et de la fumée de silice.

La Figure 9 montre le déplacement de la bande principale relative à la liaison Si-O-M<sup>+</sup>, durant la formation du géopolymère et de la mousse à base de sodium et/ou de potassium. Le nombre d'onde le plus important correspond dans chaque cas à la position initiale de cette bande principale, et le plus faible à la position finale en fin de formation (après 800 min). Dans le cas des géopolymères à base de potassium (Géopolymère K), la bande se déplace de 986 cm<sup>-1</sup> à 943 cm<sup>-1</sup> durant la formation, ce qui montre la réorganisation du réseau. Le même type de déplacement est observé dans le cas du Géopolymère Na. Le déplacement est cependant plus faible, avec une position initiale à 960 cm<sup>-1</sup> et une position finale à 940 cm<sup>-1</sup>. Cette différence est due aux modifications de réseau induites par les deux cations de tailles différentes. Dans le cas de la mousse, la position initiale de la bande principale est identique à celle du géopolymère associé, montrant encore une fois, l'importance du cation dans la nature des liaisons établies entre le silicium, l'aluminium et l'alcalin. Cependant, le déplacement de

cette bande est toujours plus faible dans le cas des mousses. La création d'au moins deux réseaux différents lors de la formation des matériaux poreux peut être à l'origine de cette différence. En effet, le déplacement de cette bande relative aux liaisons Si-O-M est lié au processus de géopolymérisation. L'introduction de la fumée de silice pourrait donc avoir comme effet d'inhiber une partie des réactions de géopolymérisation par la création d'un autre réseau. Les études par suivi infrarouge *in situ* mettent ainsi en évidence la compétition entre la formation de deux squelettes constituant le réseau. Dans le cas de la mousse à base de sodium et de potassium (12K12Na), la position initiale de la bande principale se situe entre celle de la mousse à base de potassium et celle de la mousse à base de sodium. Cependant, le déplacement ( $23\text{ cm}^{-1}$ ) est plus proche de celui de la mousse à base de potassium (24K0Na) ( $24\text{ cm}^{-1}$ ), ce qui laisse penser à la présence de différents réseaux complexes à base de sodium et/ou de potassium.

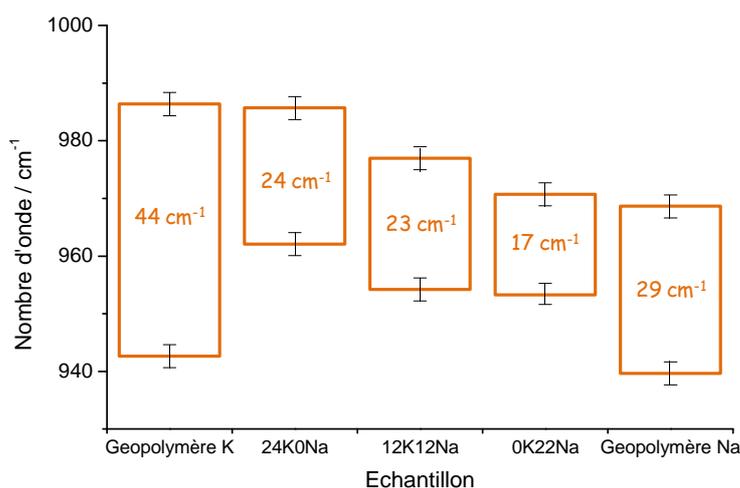


Figure 9. Déplacement de la bande principale relative à la géopolymérisation des différents échantillons.

***Le cation a donc un rôle très important quant à la constitution des différents réseaux des matrices géopolymères. Bien que les matrices poreuses soient basées sur le même principe de synthèse que les matrices denses, elles présentent toutes des modifications dues à la formation d'un ou plusieurs réseaux à base de silicium.***

De façon générale, la formation de la mousse peut se décomposer en quatre étapes distinctes, présentées à la Figure 10. Dans un premier temps, le contact entre la solution de

silicate de potassium et d'hydroxyde alcalin avec les matières premières entraîne la dispersion de la fumée de silice. Elle est ensuite dissoute avec le métakaolin pour former de l'hydrogène gazeux (responsable de la porosité) et des complexes libres de silicium et d'aluminium. Au fur et à mesure de leur formation, les entités s'organisent sous forme de petits colloïdes. Ces dernières vont progressivement s'agglomérer pour former un gel. L'eau en surplus est ensuite évacuée par déshydratation afin d'obtenir le matériau final consolidé.

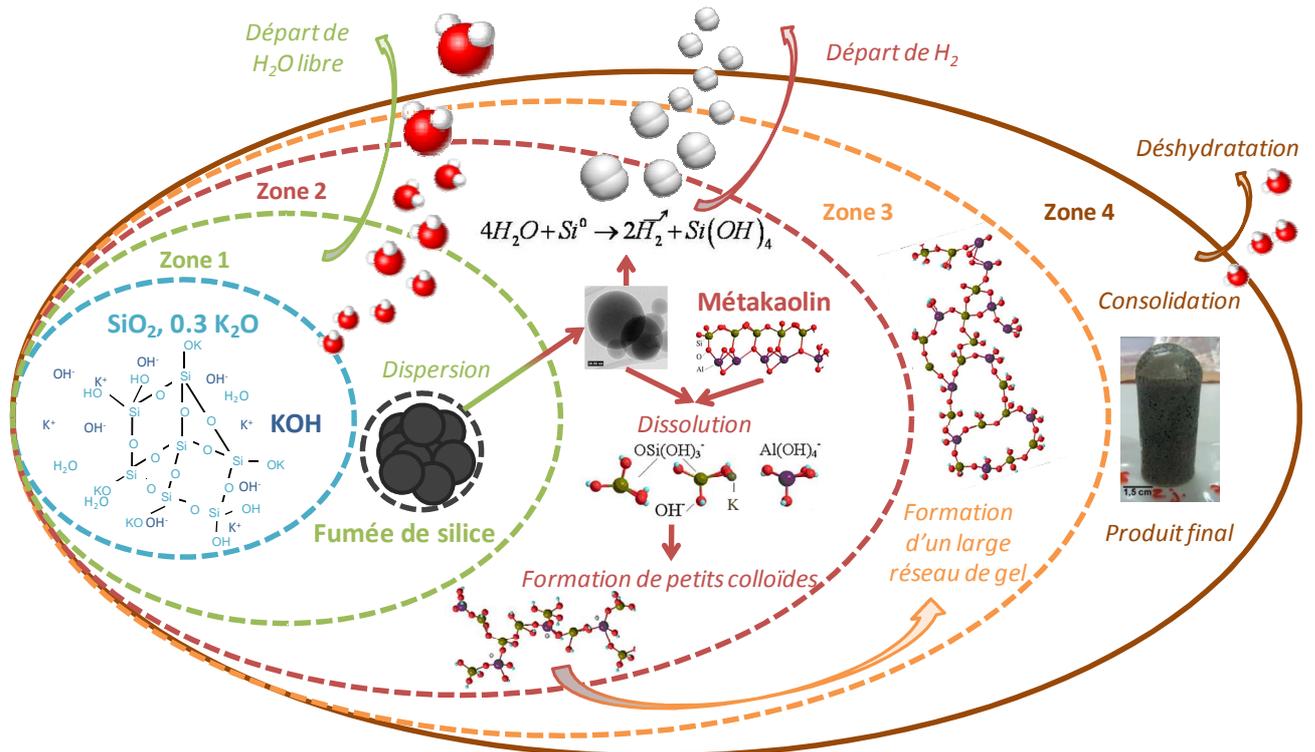


Figure 10. Schéma de formation de la mousse.

## 2. Rôle des différentes matières premières

Afin de déterminer le rôle joué par chaque matière première lors de la formation de la mousse, les interactions entre les composants initiaux sont étudiées en décomposant le mélange. Trois types de solutions de potassium sont utilisés : du silicate de potassium (SiK), un mélange de silicate de potassium et d'hydroxyde de potassium (SiK+KOH) et une solution d'hydroxyde de potassium (KOH). Les différentes réactions entre le métakaolin ou la fumée de silice et ces différentes solutions sont étudiées dans le but final de déterminer les mécanismes de la formation du matériau géopolymère poreux.

a. RMN de l'aluminium

Les matériaux synthétisés à base de métakaolin sont étudiés en RMN de l'aluminium  $^{27}\text{Al}$  et sont ensuite comparés aux matières premières (Figure 11). L'ajout des solutions de potassium conduit à la modification de l'environnement de l'aluminium dans le mélange et donc à la modification du profil des spectres (Figure 11 (a)). De manière générale, la variation la plus importante est l'augmentation de l'intensité de la bande relative à l'aluminium en coordinence six (Al(VI)). Les modifications les plus faibles sont observées lors de l'ajout de la solution de silicate de potassium SiK, formant le mélange  $Me_{SiK}^6$ . La déconvolution du spectre montre en effet, que la contribution en Al(VI) reste inchangée entre le métakaolin et cet échantillon et qu'elle est toujours composée de deux types de contributions (Figure 11 (b)). L'ajout de SiK n'entraîne donc pas de modification d'environnement pour l'aluminium en coordinence six, ce qui n'est pas le cas pour l'Al(V) et l'Al(IV). En effet, la contribution de l'Al(V) diminue au profit de l'Al(IV). Cela confirme la transformation de l'aluminium de coordinence 5 ou 6 en aluminium de coordinence 4 en milieu basique en accord avec la littérature [17, 18]. Les échantillons  $Me_{SiK+KOH}^6$  et  $Me_{KOH}^6$  présentent des profils différents par rapport à  $Me_{SiK}^6$ . La bande relative à l'Al(VI), présentant deux contributions dans le cas du métakaolin et de  $Me_{SiK}^6$ , n'est constituée que d'une seule et faible composante. Le même type de diminution est observable pour l'Al(V). En effet, cette phase est métastable et est donc facilement attaquable et altérable en milieu basique. Le taux de transformation de l'aluminium penta et octaédrique en aluminium tétraédrique est donc plus important lors de l'usage de SiK+KOH ou KOH. Cette différence s'explique pour la variation de pH. En effet, SiK possède une valeur de pH de 11,8, contrairement aux deux autres qui possèdent une valeur de pH de 14. Le spectre de l'échantillon  $Me + SF_{SiK+KOH}^{6+5}$  est quant à lui composé de quatre contributions. Contrairement au métakaolin et  $Me_{SiK}^6$ , la bande associée à l'Al(VI) n'est constituée que d'une contribution, montrant ainsi l'altération de l'un des deux environnements de l'aluminium. La présence d'Al(V) est toujours notable, et la bande attribuée à l'aluminium IV peut se diviser en deux composantes. Globalement, l'environnement de l'aluminium est donc le même que pour les mélanges  $Me_{SiK+KOH}^6$  et  $Me_{KOH}^6$ , tendant à montrer que KOH constitue un composant prépondérant dans la dissolution du métakaolin.

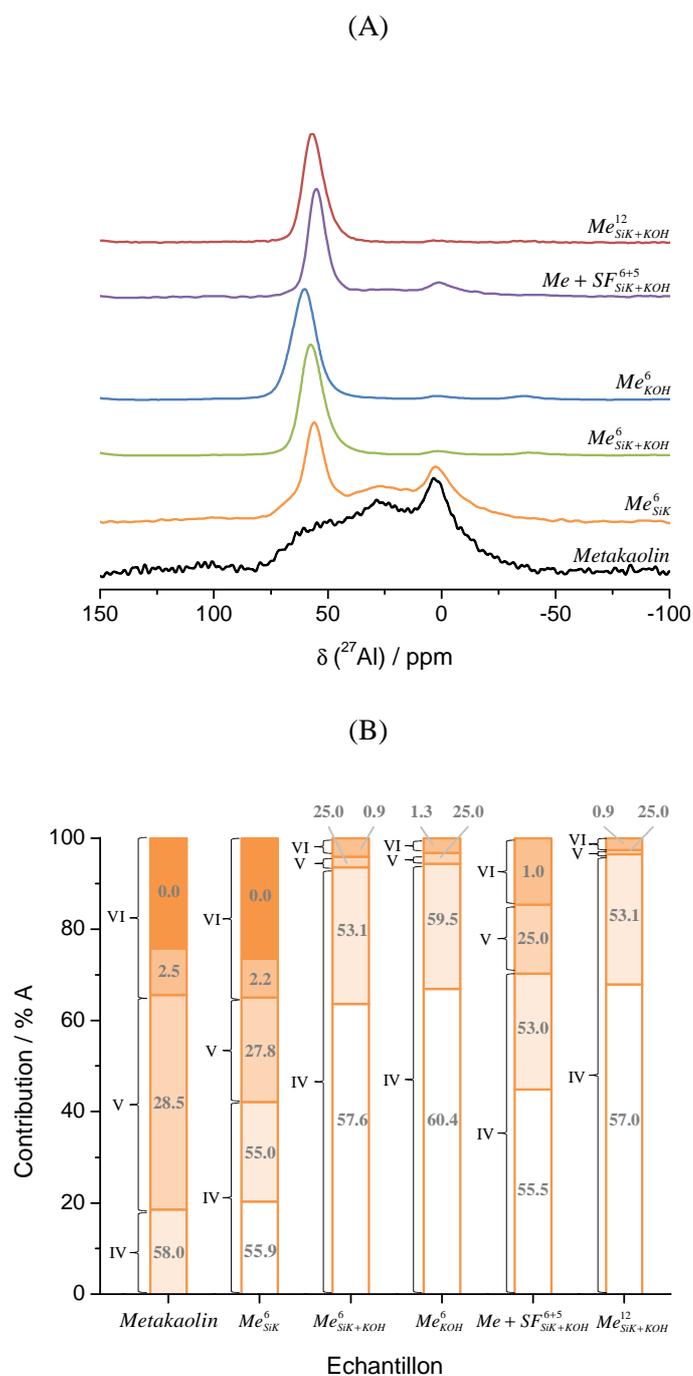


Figure 11. (A) Spectres en  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR et (B) répartition de la contribution des composantes des spectres déconvolués du métakaolin et d'échantillons à base de métakaolin. (%A : aire représentée par les différentes composantes, les nombres indiqués correspondent à la position du déplacement chimique de l'aluminium (IV, V, VI)).

### b. Analyse thermique durant la formation

Afin d'étudier les cinétiques de dissolution du métakaolin et de la fumée de silice en milieu basique, les répartitions en différentes zones des pertes de masse obtenues par analyse

thermique (70°C durant 2h) sont reportées à la Figure 12 pour quatre mélanges. Quel que soit le mélange considéré, la première zone est due à l'expérience, la seconde à la mise à l'équilibre des différentes espèces en solution, la troisième à la dissolution des matières premières, la quatrième aux réactions de polycondensation et la cinquième, lorsqu'elle est détectée, à la consolidation du matériau. La comparaison entre les mélanges  $Me_{SiK+KOH}^6$  et  $SF_{SiK+KOH}^6$  met en évidence une différence de comportement, notamment au niveau de la cinquième étape, puisqu'elle n'est pas détectée pour l'échantillon  $Me_{SiK+KOH}^6$ . En effet, la quantité d'aluminium et de silicium apportée par le métakaolin n'est pas assez importante dans ce mélange, pour conduire à la consolidation du matériau par réaction de polycondensation. A l'inverse, l'ajout d'une plus grande quantité de métakaolin entraîne la formation d'un géopolymère de formulation  $(K_{0,1}((SiO_2)_{1,33}AlO_2)_{0,15}, 0,71 H_2O)$ , mis en évidence lors de travaux précédents [1]. Dans le cas du mélange  $SF_{SiK+KOH}^6$ , l'ajout de fumée de silice à la solution SiK+KOH entraîne une augmentation de la quantité d'espèces siliceuses très réactives. La nouvelle composition chimique est alors comprise dans le domaine biphasé  $K_2Si_2O_5-K_2Si_4O_9$  du diagramme  $K_2O-SiO_2$  [19] et suppose donc la possibilité d'avoir dans le mélange ces deux composés. Par conséquent, ils devront être pris en considération ou à l'origine de la formation d'autres composés dans la composition finale du réseau de la matrice poreuse.

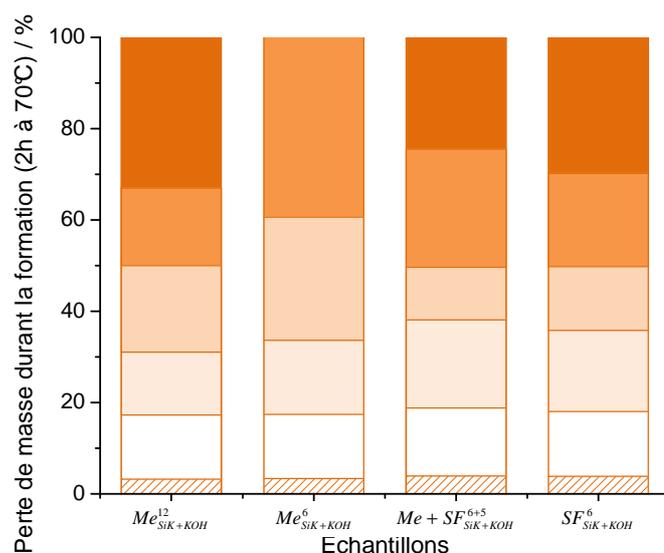


Figure 12. Répartition des différentes zones déduites de la perte de masse à 70°C pendant 2h pour les différentes compositions.

*L'altération des matières premières est un paramètre important qui est intimement lié à la nature de la solution utilisée. Les trois solutions présentent différentes espèces en solution qui interagissent d'une manière différente avec le métakaolin et la fumée de silice. Les résultats ont montré que, dans tous les cas, la solution à base d'hydroxyde de potassium altère de manière plus importante le métakaolin et la fumée de silice que les autres solutions alcalines de potassium, en accord avec la haute réactivité due à l'attaque hydroxyde. Un autre point est l'existence possible des composés  $K_2Si_2O_5$  et  $K_2Si_4O_9$ , dans le mélange réactif.*

### 3. Comportement en température

L'effet de la température sur ce type de matériau amorphe ou très faiblement cristallisé va induire des départs d'éléments, tels que du dioxyde de carbone et de l'eau structurale, qui pourront induire une variation enthalpique provoquant ainsi une réorganisation au sein du réseau géopolymère. L'étude du comportement structural des mousses en température, par spectroscopie RMN, infrarouge et par diffraction des rayons X, permet de suivre l'évolution de phases au sein du réseau.

#### a. Rôle du cation

Les mousses géopolymères peuvent être synthétisées à base des cations sodium et/ou de potassium de caractéristiques physico-chimiques différentes (cf annexe I). Ces propriétés vont entraîner des modifications structurales importantes lors de la montée en température. En effet, l'analyse des diffractogrammes en température [20] révèle que la position de l'intensité maximale diffractée (MDI) dépend à la fois du cation utilisé ( $F_{Na}$ ,  $F_{NaK}$  et  $F_K$ ) et de la température (Figure 13). A température ambiante, ces écarts en  $2\theta$  (26,6 ( $^\circ 2\theta$ ) for  $F_{Na}$ , 27,4 ( $^\circ 2\theta$ ) for  $F_{NaK}$ , 27,1 ( $^\circ 2\theta$ ) for  $F_K$ ) mettent en évidence des différences d'ordre local à courte distance en relation avec les énergies de liaisons induites par les différents cations alcalins [21]. Dans le cas de  $F_{Na}$ , la diminution progressive du MDI en fonction de la température est en adéquation avec le caractère amorphe du matériau dû à l'agitation thermique. La même observation peut être faite dans le cas de  $F_{NaK}$ , où le déplacement est plus faible. L'échantillon  $F_K$  présente un profil différent avec des variations importantes entre 200°C et 500°C correspondant à la zone d'existence de la phase cristalline. En effet, la variation de température entre 200°C et 400°C, favorise les étapes de germination et de croissance des

nucléi de zéolite. L'ordre local est donc modifié entraînant le déplacement observé. A partir de 400°C, la zéolite commence à s'altérer et à plus haute température, le matériau géopolymère présente de nouveau un caractère amorphe.

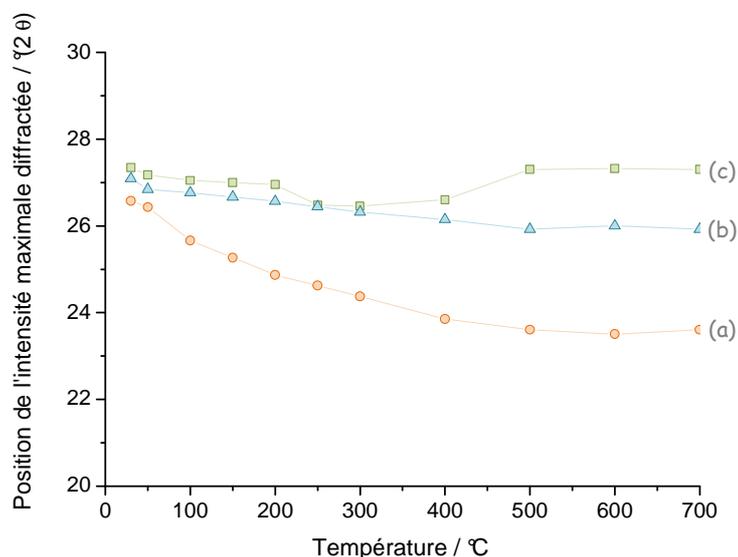


Figure 13. Déplacement de l'intensité maximale diffractée en fonction de la température dans le cas des échantillons (a) F<sub>Na</sub>, (b) F<sub>NaK</sub> et (c) F<sub>K</sub>.

La formation de cette phase cristalline engendre donc une modification structurale et ainsi la modification des liaisons dans le matériau. Une étude par spectroscopie infrarouge a été réalisée sur les trois types d'échantillons à 30°C et après traitement thermique à 350°C (détection phase zéolite) et 650°C. Les spectres des différents matériaux sont présentés entre 500 cm<sup>-1</sup> et 1300 cm<sup>-1</sup> sur la Figure 14. Sur chaque spectre, l'épaule résiduelle à 1100 cm<sup>-1</sup>, attribué à la liaison Si-O-Si dans la silice amorphe [22], révèle la dissolution partielle de la silice. A 30°C, la bande principale, située à 980 cm<sup>-1</sup> (Si-O-T (T = Si ou Al)), caractéristique de la formation du réseau géopolymère, confirme la présence de ce type de réseau dans le matériau. [23,24] La bande à 880 cm<sup>-1</sup> peut être associée à deux types de contributions : la présence de carbonate de sodium ou de potassium [5] ou bien à la présence des δ OH de la phase cristalline mise en évidence par diffraction des rayons X [25]. Le caractère très basique de ces matériaux et à la présence n'ayant pas réagi explique la formation de ces espèces carbonatées [26]. Cette bande persiste à 350°C uniquement dans le cas de F<sub>K</sub> et par corrélation avec les analyses thermiques couplées à la détection du signal *m/z* 18 relatif à l'eau, cette bande peut également être attribuée à la liaison OH présente dans la phase

cristalline hydratée en accord avec les travaux de Wu & al. [25]. La troisième et la quatrième bande à  $770\text{ cm}^{-1}$  et  $550\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées respectivement à la présence de  $\nu_s$  Si-O-Si et  $\delta$  O-Si-O dans une configuration  $Q^2$ ,  $Q^3$  ou  $Q^4$  [27]. La différence majeure entre tous ces spectres est la présence d'une bande à  $614\text{ cm}^{-1}$  qui apparaît après le traitement thermique à  $350^\circ\text{C}$  dans le spectre de  $F_K$  attribuable de nouveau à la liaison Si-O-Si dans une zéolite [5].

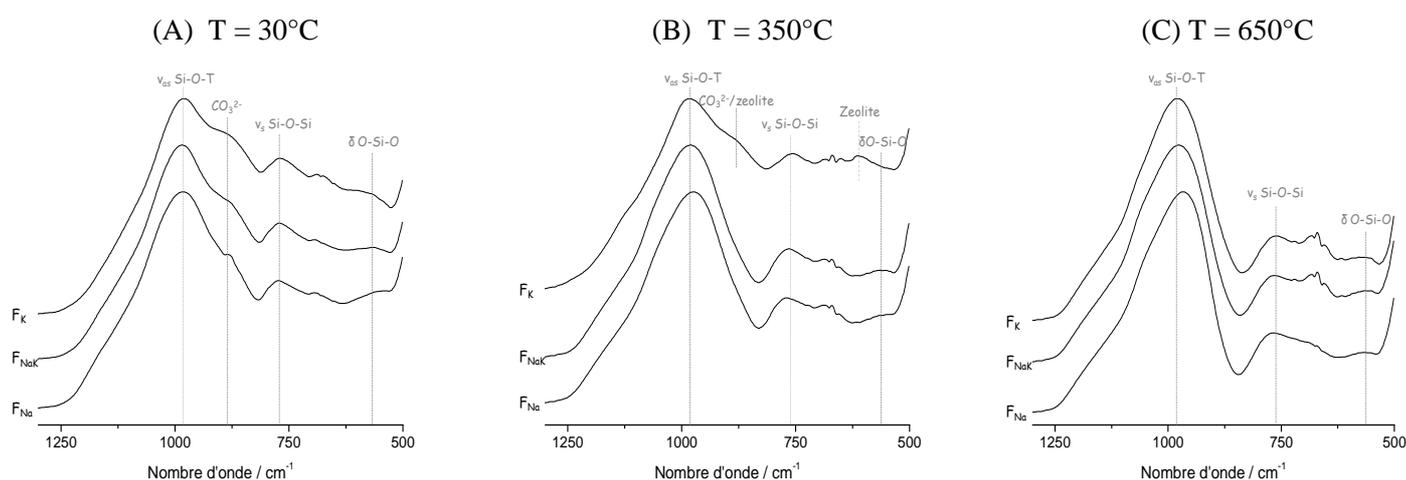


Figure 14. Spectres infrarouge des échantillons  $F_{Na}$ ,  $F_{NaK}$  et  $F_K$  à (A)  $30^\circ\text{C}$  et après traitement thermique à (B)  $350^\circ\text{C}$  et (C)  $650^\circ\text{C}$ .

La présence de cette phase cristalline est confirmée par l'étude en spectroscopie RMN du silicium-29 de la mousse à base de potassium  $F_K$  aux températures de  $30^\circ\text{C}$ ,  $350^\circ\text{C}$  et  $650^\circ\text{C}$  (Figure 15). Tous les spectres en RMN du silicium-29 présentent une bande large et complexe à 95 ppm, traduisant ainsi le caractère amorphe de cet échantillon, ce qui est en accord avec les mesures DRX (Figure 13) et la littérature [28]. Cette bande peut être déconvoluée en cinq contributions suggérant la présence de différents environnements du silicium. Les trois bandes à -88, -96 and -105 ppm mettent en évidence un environnement de type  $Q^4$  ( $nAl$ ) attribué à la présence de  $Q^4(3Al)$ ,  $Q^4(2Al)$  et  $Q^4(1Al)$  [29]. Ces composantes forment un réseau ouvert qui pourra ainsi accueillir les ions alcalins hydratés [30, 31]. La présence de  $Q^4(nAl)$  met en évidence les réactions de polycondensation qui prennent place dans le matériau, créant ainsi des liens entre le silicium et l'aluminium pour former le réseau géopolymère. En plus de ces trois contributions, le spectre de l'échantillon  $F_K$  présente deux composantes à -80 et -113 ppm attribuées aux environnements  $Q^3(2Al)$  et  $Q^4$  [32]. Dans cet

échantillon (20% en masse de fumée de silice), la présence de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  liés sans aluminium ( $\text{Q}^4$ ) suggère la présence de fumée de silice non-dissoute dans le réseau.

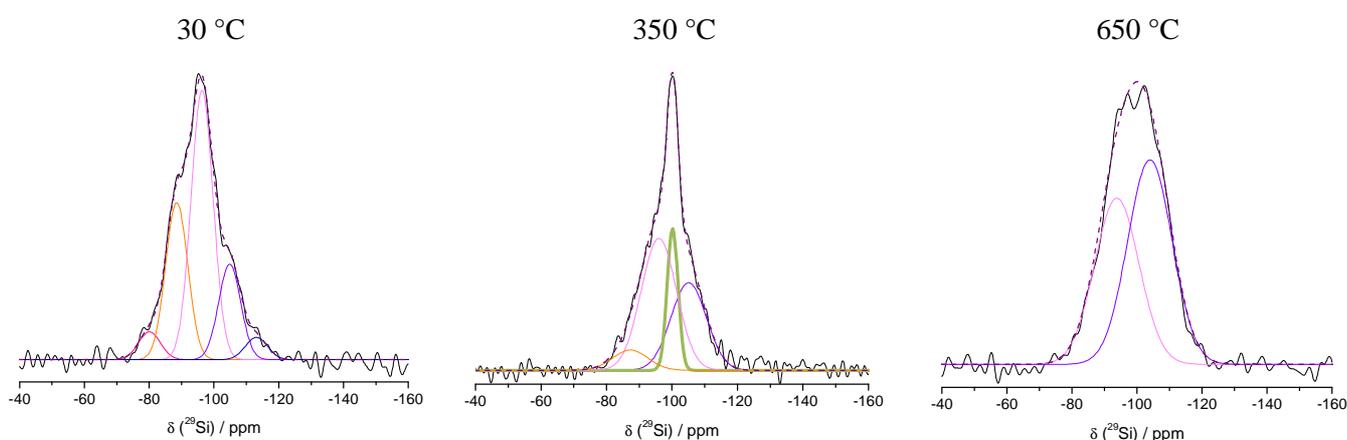


Figure 15. Déconvolution des spectres obtenus en RMN  $^{29}\text{Si}$  pour la mousse  $\text{F}_K$  en fonction de la température.

L'augmentation de la température jusqu'à  $350^\circ\text{C}$  entraîne, la disparition de la contribution à  $-80$  ppm, des variations d'amplitudes pour les différentes contributions, ainsi que l'apparition d'une nouvelle bande à  $-100$  ppm. La modification d'amplitude, ainsi que l'extinction d'une bande, montre la restructuration du réseau. L'apparition d'une fine bande à  $-100$  ppm, de largeur à mi-hauteur de  $3,9$  ppm, est quant à elle caractéristique d'une phase cristalline [32] en accord avec les précédents résultats (DRX et IRTF) et son domaine d'existence correspond à celui défini par diffraction X in situ. Après traitement thermique à  $650^\circ\text{C}$ , cette contribution n'est plus détectée et révèle son altération. Afin d'étudier les différents environnements du silicium de manière plus précise, des essais en RMN COSY 2D pourraient être envisagés.

*Les variations de position du MDI reflètent donc les différentes compétitions intervenant dans le matériau lors de la montée en température entre l'évolution de la phase cristalline zéolite et l'amorphisation du matériau. Les études par spectroscopie infrarouge et RMN du silicium corroborent ses hypothèses.*

#### *b. Impact du type de silice*

La formation des mousses est due à la présence de silicium libre au sein de la fumée de silice  $\text{SF}_F$ . Cependant, cette dernière ayant un caractère amorphe et une forte réactivité due à

sa fine granulométrie, est altérée, voire dissoute, en milieu alcalin en créant des espèces de type  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , pouvant participer au réseau.

Afin de déterminer son rôle dans la formation de la mousse, différents échantillons à base de potassium sont réalisés en faisant varier le type de silice introduite, c'est-à-dire une sans silicium libre ( $\text{SF}_M$ ) et d'autres de granulométries distinctes. Pour cela, un rapport théorique Si/Al de 3,4 est toujours maintenu entre les échantillons. Une attention particulière sera portée sur la formation de la phase cristalline de type zéolite.

#### *Influence du silicium libre*

Afin de déterminer le rôle de la fumée de silice sur la formation de la zéolite, son apport a été réparti entre la fumée  $\text{SF}_F$  et  $\text{SF}_M$ . La synthèse des matériaux avec la fumée de silice  $\text{SF}_M$  de taille équivalente à  $\text{SF}_F$ , mais sans  $\text{Si}^\circ$ , conduit à la formation de matériaux de type géopolymère dense. Ceci met en évidence l'importance du silicium libre au sein de la porosité du matériau et montre que la formation de cette mousse n'est pas due à un rapport Si/Al important, comme le montre les travaux de Fletcher & al. [33].

Des analyses thermiques ont été réalisées sur différents échantillons et l'aire sous la courbe du flux de chaleur entre 370°C et 500°C (correspondant à la gamme de température de l'altération de la zéolite donc à sa présence) a été reportée en fonction du pourcentage de substitution de  $\text{SF}_F$  par  $\text{SF}_M$  (Figure 16). L'étude de ce signal permet donc de déterminer la quantité de zéolite formée. La présence et la quantité de phase zéolite deviennent de plus en plus importantes avec l'augmentation de la quantité de  $\text{SF}_M$  introduite. Ceci révèle que la formation de cette phase est donc probablement due à la quantité de silice dissoute en solution. En effet, au contact d'un milieu réactif alcalin, les espèces silicatées sont chargées négativement et leur réactivité peut conduire à la formation rapide de phases métastables, telles que des phases cristallines. La présence de silicium libre peut donc participer à la formation de la phase zéolite, cependant elle n'entraîne pas de modification quant à la quantité formée. Le fait que cette quantité soit plus importante dans le cas de  $\text{SF}_M$  peut s'expliquer par la taille de particules plus faibles de cette fumée de silice et très réactives.

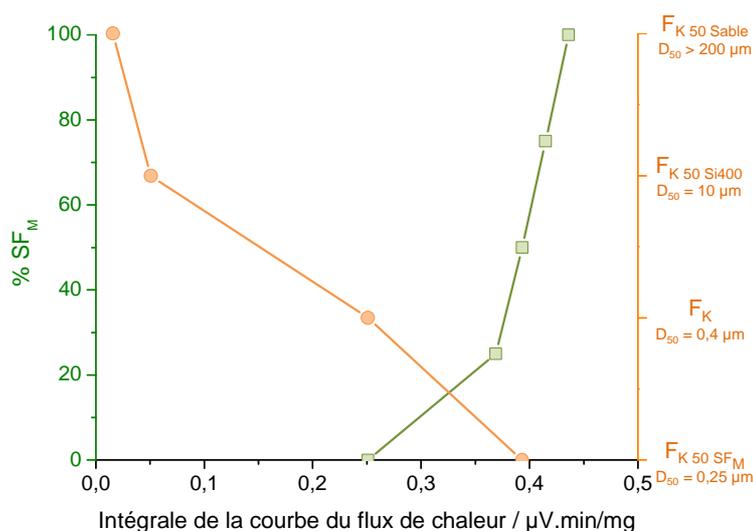


Figure 16. Evolution de la valeur de l'intégrale de la courbe du flux de chaleur entre 370°C et 500°C pour les échantillons  $\square$   $F_K X \text{ SF}_M$  et  $\circ$   $F_K 50 Y$  (matériaux à base de potassium (K), ou X est le pourcentage de fumée de silice  $\text{SF}_F$  substituée par la source de silice Y) (Sable :  $d_{50} < 200 \mu\text{m}$ , Si400 :  $d_{50} = 10 \mu\text{m}$ ,  $\text{SF}_F$  :  $d_{50} = 0,4 \mu\text{m}$ ,  $\text{SF}_M$  :  $d_{50} = 0,25 \mu\text{m}$ ).

#### Influence de la granulométrie

Afin d'évaluer l'influence de la taille des grains sur la structure du matériau, quatre types d'échantillons sont comparés :  $F_K$ ,  $F_K 50 \text{ SF}_M$ ,  $F_K 50 \text{ Sable}$  and  $F_K 50 \text{ Si400}$ . Le pic endothermique est présent sur toutes les courbes de flux de chaleur, sauf dans le cas de la mousse  $F_K 50 \text{ Sable}$ . De plus, l'aire sous la courbe diminue dans les autres cas de manière importante avec l'augmentation de la taille des grains de la silice utilisée en substitution. En effet, en considérant à la fois la taille des grains et la cristallinité, la quantité de silice dissoute diminue selon l'ordre  $\text{SF}_M > \text{SF}_F > \text{Si400} > \text{Sable}$ . La formation de la phase cristalline semble donc être liée à la quantité de silice passant en solution. Suivant cette hypothèse, la quantité de silice dissoute serait donc trop faible dans le cas de  $F_K 50 \text{ Si400}$  et  $F_K 50 \text{ Sand}$  pour conduire à la formation de la phase cristalline. Des études complémentaires de dissolution de la silice devront être réalisées afin de comprendre le rôle joué par la cristallinité.

*La formation de la phase cristalline dépend fortement de la taille des grains de la silice utilisée. En effet, les différentes granulométries conduisent à différents taux de dissolution de la silice. Plus la granulométrie est fine et plus la quantité dissoute sera conséquente, et donc plus la concentration en espèces siliceuses sera importante dans le mélange. La*

*formation de la phase zéolite semble donc liée à la concentration en silicium disponible dans le mélange très rapidement.*

*c. Domaine d'existence de la phase cristalline de type zéolite*

Les analyses thermiques, ainsi que les études en diffraction des rayons X, ont révélé la présence de la phase cristalline uniquement dans le cas de la mousse à base de potassium. [20] Afin de déterminer les limites d'existence de cette phase, le potassium a été partiellement substitué par du sodium, entraînant ainsi des variations de concentration en potassium et en silicium. L'évolution de douze mélanges de type  $F_{XK YS}$ , de quantité d'alcalin (sodium ou potassium) constante (cf. Chapitre II, § I.2.b) est suivie par analyse thermique. La détection de la phase cristalline est réalisée cette fois par la détermination de la perte de masse entre 370°C et 500°C correspondant au domaine de dégradation de la phase cristalline. Le rapport  $W_{370-500}/W_{30-800}$  est défini comme étant le rapport entre la perte de masse observée entre 370°C et 500°C et celle observée entre 30°C et 800°C. Il devient alors possible de distinguer trois types de matériaux : (1) ceux présentant un rapport  $W_{370-500}/W_{30-800}$  similaire à la mousse  $F_K$  (◆), (2) ceux ayant un rapport plus faible, mais présentant un pic endothermique (◆), et (3) ceux ayant un très faible rapport  $W_{370-500}/W_{30-800}$  et ne présentant pas de pic endothermique (◆) [20]. Ces différentes compositions sont ensuite positionnées en fonction de leur concentration en silicium et en potassium (Figure 17).

Suivant le taux de substitution du potassium par le sodium, les concentrations varient respectivement entre 0 mol.L<sup>-1</sup> ( $F_{Na}$ ) et 4,3 mol.L<sup>-1</sup> ( $F_K$ ) pour le potassium, et entre 11,2 et 16,5 mol.L<sup>-1</sup> pour le silicium. Les variations de concentration en silicium sont essentiellement dues aux différents pourcentages d'eau contenue dans les solutions alcalines initiales [34]. Au préalable, la distinction des différents échantillons en trois groupes a permis de définir un domaine d'existence de la phase cristalline. Les échantillons  $F_{75K 75S}$  et  $F_{100K 0S}$  semblent se situer aux limites du domaine d'existence de la phase zéolite. En effet, les échantillons présentant une concentration en potassium inférieure à 3,5 mol.L<sup>-1</sup> ( $F_{75K 75S}$ ) ne conduisent pas à la formation de la phase zéolite. L'échantillon  $F_{100K 0S}$  de concentration en potassium supérieure à 3,5 mol.L<sup>-1</sup> présente néanmoins une très faible quantité de phase cristalline. La principale différence entre ces échantillons  $F_{75K 75S}$  et  $F_{100K 0S}$  est leur concentration en silicium plus importante dans le cas de  $F_{100K 0S}$ . Ces constatations mettent en évidence que les concentrations en potassium et en silicium sont des facteurs prépondérants concernant l'existence de cette phase cristalline. Une limite inférieure pour le potassium (3,5 mol.L<sup>-1</sup>) et

supérieure pour le silicium ( $16,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ) peuvent ainsi être retenues. La valeur minimale requise pour le potassium est en accord avec les travaux de X. Querol et al. [35], qui a observé la formation de zéolite de type  $\text{KAlSiO}_4, 1,5\text{H}_2\text{O}$  dans ce domaine de concentration.

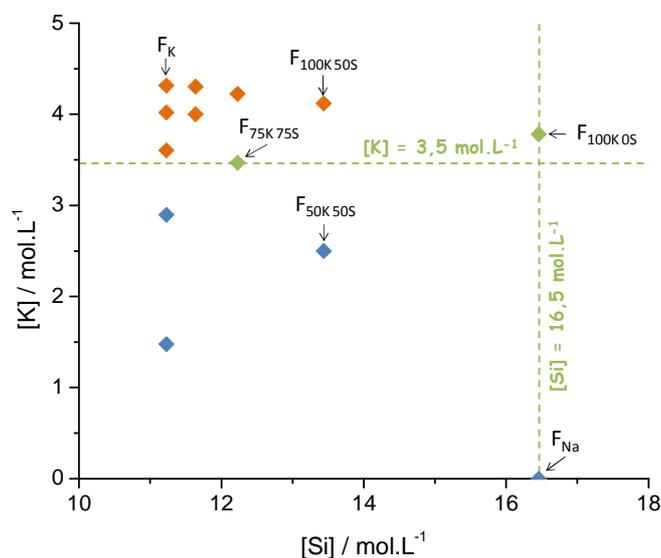


Figure 17. Positionnement des différents échantillons  $F_{XK YS}$  en fonction de leur concentration en potassium et en silicium. La ligne verticale et horizontale matérialise la limite d'existence de la phase cristalline (◆ Présence de la phase cristalline, ◆ faible quantité de phase cristalline et ◆ pas de phase cristalline).

De plus, la comparaison de deux échantillons,  $F_{100K 50S}$  ( $[\text{Si}] = 16,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ) et  $F_{100K 0S}$  ( $[\text{Si}] = 13,4 \text{ mol.L}^{-1}$ ), permet de mettre en exergue l'importance de ces concentrations. Ces variations de concentration conduisent à la formation de diverses espèces siliceuses et leurs structures sont contrôlées par le rapport massique  $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$  [36] et/ou le pourcentage molaire en  $\text{K}_2\text{O}$  dans l'échantillon [37]. L'échantillon  $F_{100K 0S}$  ( $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O} = 2,75$ ) tend à former des structures complexes, contrairement à  $F_{100K 50S}$  ( $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O} = 2,10$ ) qui tend à former des espèces siliceuses sous forme de larges anneaux siliceux (cf. Chapitre I, §II.2). Le pourcentage de  $\text{K}_2\text{O}$  contrôle également la formation des espèces siliceuses de types  $Q^3$  et  $Q^4$ . En effet, la formation de  $Q^4$  est favorisée dans le cas de  $F_{100K 0S}$  (8,7% mole de  $\text{K}_2\text{O}$ ) par rapport à  $F_{100K 50S}$  (11,4% mole de  $\text{K}_2\text{O}$ ), qui perturbe les réactions de polycondensation, inhibant la formation de germes de zéolite et donc la formation de cette phase lors de la montée en température.

*Les espèces siliceuses présentes dans le mélange dépendent du rapport entre la quantité de silice et d'oxyde de potassium, régissant la formation d'espèces plus ou moins complexes participant à la création du réseau. La substitution du potassium par le sodium met en évidence le rôle important du cation dans le contrôle des espèces siliceuses. Les concentrations en potassium et en silicium du mélange réactif sont donc les paramètres pertinents à expérimenter pour la formation de la phase zéolite.*

#### IV. PROPRIÉTÉS D'USAGES

La définition des propriétés d'usage des matériaux est une étape importante vers les définitions de leurs domaines d'application. Ainsi, les caractéristiques mécaniques des géopolymères denses sont évaluées afin de mesurer l'impact d'ajouts de nature différente. Les propriétés thermiques, ainsi que la stabilité en milieu aqueux, des matériaux géopolymères poreux sont étudiées afin d'envisager leur utilisation dans le domaine de l'isolation pour le bâtiment dus aux transferts hydriques.

##### 1. Propriété mécanique

Le comportement fragile des géopolymères présente un point faible pour l'utilisation de ce type de matériaux dans le domaine du bâtiment. Cependant, les propriétés mécaniques peuvent être modifiées par le cation alcalin utilisé, ainsi que par le type des ajouts introduits dans la matrice géopolymère. Afin de se placer dans le même modèle d'étude que pour les ciments, les propriétés mécaniques des matrices géopolymères et de matériaux géopolymères composites à base de sciure de bois, de fibres de lin ou de sable sont évaluées dans le temps jusqu'à 21 jours.

La Figure 18 (A) représente l'évolution de la contrainte à la rupture en flexion 4 points de géopolymères à base de sodium et de potassium lors d'essais de vieillissement jusqu'à 21 jours. Après 7 jours de vieillissement, la valeur de la contrainte à la rupture de GK est de 4,4 MPa et de 2,5 MPa pour GNa. Cette différence de 43 % entre les deux valeurs de contrainte peut s'expliquer par des distinctions de microstructures liées à la nature du cation alcalin. La valeur de la contrainte à la rupture en fonction du temps diminue de manière importante pour les deux types de matériaux géopolymères. A 21 jours, la diminution de 55 % s'explique par le caractère fortement basique de ces matériaux dû à la présence des cations alcalins pouvant entraîner la formation de diverses espèces carbonatées. Leur présence a pu être mise en évidence par analyse thermique couplée à un spectromètre de masse [1]. En

effet, le cation sodium, de caractère hygroscopique plus prononcé que pour le cation potassium, réagira plus facilement avec le CO<sub>2</sub> atmosphérique pour former des espèces carbonatées, perturbant ainsi le réseau et affaiblissant les propriétés mécaniques. Cependant, le géopolymère à base de potassium présente toujours des propriétés mécaniques supérieures au géopolymère à base de sodium, ce qui est en accord avec les travaux de Xu & al. dans le cas d'un rapport Si/Al de 1,4 [38].

Des matériaux composites ont été synthétisés à base de la matrice de type GK par deux ajouts végétaux (sciure de bois GK<sub>SB</sub> / fibres de lin GK<sub>FL</sub>) et d'un ajout minéral (sable GK<sub>S</sub>). En plus de la différence chimique végétal/minéral de ces additifs, des différences très significatives de morphologie sont à prendre en considération au niveau des interactions entre les ajouts et la matrice. La sciure de bois est utilisée sous forme de copeaux, constitués de canaux communiquant entre eux par des aréoles ; les fibres de lin ont une structure linéaire constituée de brins et le sable présente une forme sphérique (Figure 19). L'évolution de la contrainte à la rupture en fonction du temps des matériaux composites est représentée sur la Figure 18 (B). Après 7 jours de vieillissement, la contrainte à la rupture est de 2,3 MPa dans le cas d'un ajout de sciure de bois, de 1,5 MPa pour les fibres de lin et de 1,3 MPa pour le sable. Ces valeurs sont inférieures à celle de la contrainte à la rupture de la matrice seule. L'introduction d'ajouts au sein du mélange perturbe donc les réactions de géopolymérisation en jouant le rôle d'inhibiteur [3]. Dans le cas des composites à base de renforts organiques, et plus particulièrement dans le cas du composite à base de sciure de bois (Figure 19 (b)), les ajouts subissent des altérations dues au caractère basique de la matrice et des fractures peuvent se créer à l'interface, la fragilisant [39]. La perturbation du réseau et l'absence d'interface entre la matrice et l'ajout entraînent ainsi la fragilisation du matériau et une diminution des propriétés mécaniques. Cependant la valeur de la contrainte à la rupture reste constante dans les géomatériaux composites contrairement à la matrice seule. L'introduction d'ajouts permet donc de stabiliser les propriétés mécaniques du matériau dans le temps.

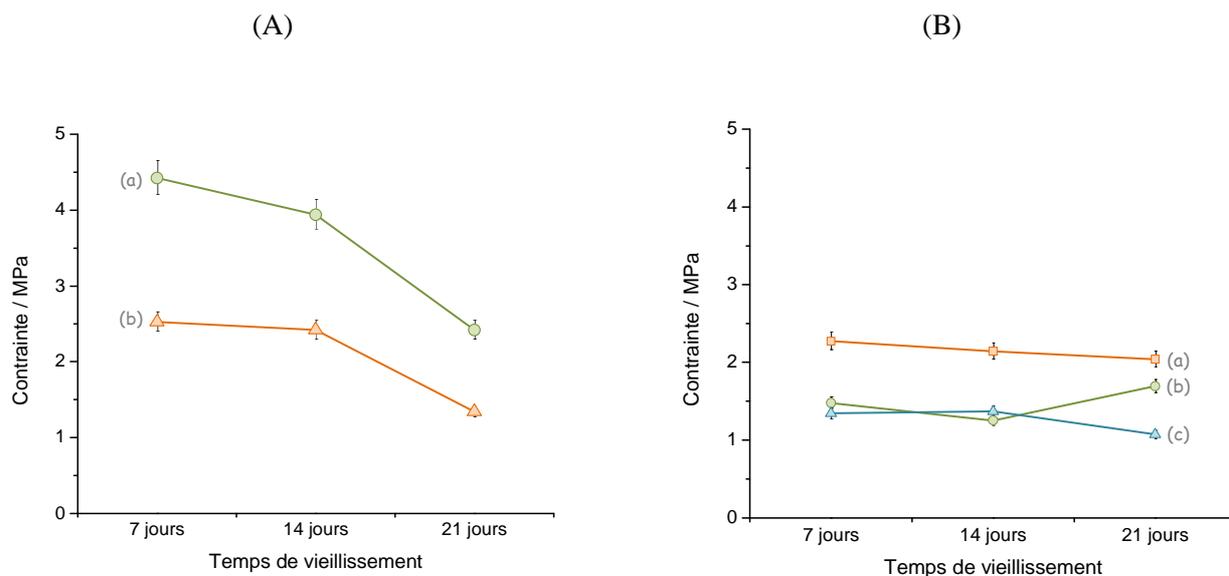


Figure 18. Variation de la valeur de la contrainte en fonction du temps de vieillissement pour (A) les géopolymères (a) GK et (b) GNa et (B) les composites à base de potassium (a) de sciure de bois, (b) de fibres de lin et (c) de sable.

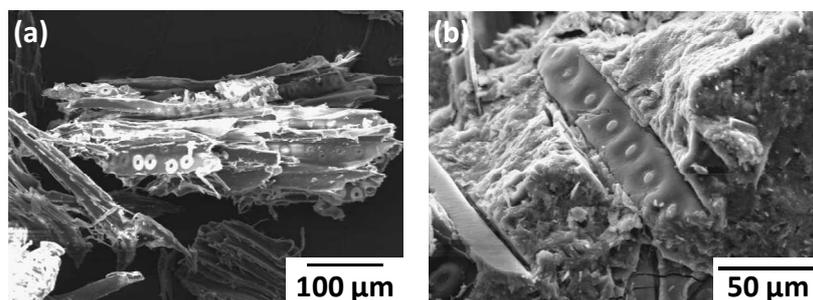


Figure 19. Photos MEB de (a) l'ajout de sciure de bois et du (b) composite correspondant.

Les interactions entre la matrice et l'ajout sont également identifiables par analyse thermique (Figure 20), particulièrement dans le cas de l'ajout de matériaux organiques. Le bois et les fibres de lins sont principalement composés de pectines, d'hémicellulose et de cellulose. L'hémicellulose et les pectines composent la paroi primaire des fibres et sont les premiers éléments à se décomposer à une température de 350°C. Le second pic exothermique est dû à la décomposition de la cellulose et intervient à 450°C pour la sciure de bois et à 435°C pour les fibres de lin. En effet, dans les deux cas GK<sub>FL</sub> et GK<sub>SB</sub>, la décomposition des pectines et de l'hémicellulose intervient à plus basse température, traduisant ainsi l'altération de ces deux composés au contact direct du caractère basique de la matrice. En revanche, la décomposition de la cellulose apparaît environ 20°C plus tard que dans le cas des matériaux

bruts. Ce phénomène met en évidence une action protectrice de la matrice et suppose la création d'une couche protectrice à la surface des fibres grâce aux réactions entre les pectines, l'hémicellulose et la matrice géopolymère à caractère fortement basique.

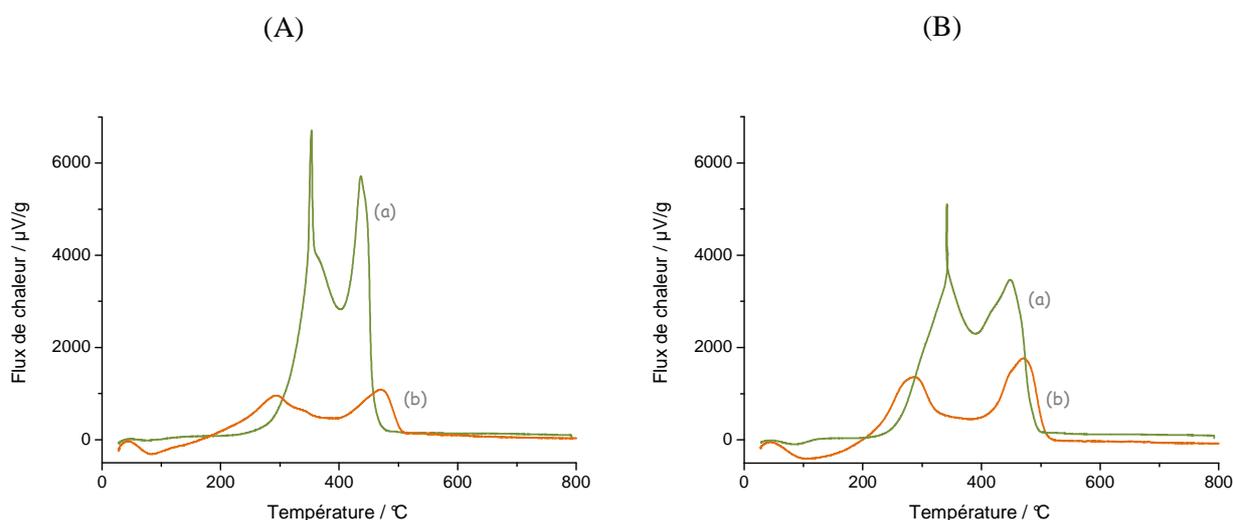


Figure 20. Flux de chaleur (a) renfort et (b) du composite associé dans le cas (A) des fibres de lin et (B) de la sciure de bois.

*Les propriétés chimiques et physiques de ces types de composites sont donc très intéressantes devant leur simplicité de mise en œuvre. La synthèse de géopolymères à base de du cation potassium, de rapport Si/Al de 1,4, permet d'obtenir une contrainte à la rupture plus importante que dans le cas du sodium. L'introduction d'ajouts, qu'ils soient de nature végétale ou minérale, entraîne une diminution des propriétés mécaniques, mais celles-ci tendent à stabiliser le matériau dans le temps.*

## 2. Propriété thermique

Les propriétés thermiques des matériaux sont des caractéristiques très importantes quant à leurs possibilités d'utilisation. Les mousses synthétisées au cours de cette étude présentent un taux de porosité très important de l'ordre de 70 %. L'air étant le meilleur isolant thermique, l'étude de la conductivité thermique des échantillons  $GK_{FdS}$  et  $GK_{FdS2}$  a été réalisée par l'utilisation d'un fluxmètre. La particularité de  $GK_{FdS2}$  est de contenir une quantité très importante de silice, apportée uniquement par le silicate de potassium et par la fumée de silice, et de ne pas contenir de métakaolin. La comparaison de la conductivité thermique entre ces deux matériaux va permettre de mettre en évidence l'importance de la composition

chimique sur les propriétés thermiques. Les mesures sont effectuées sur trois échantillons d'épaisseurs différentes (2,63 ; 3,03 et 4,85 mm dans le cas de  $GK_{FdS}$  et 1,6 ; 2,4 et 4,4 mm dans le cas de  $GK_{FdS2}$ ). La détermination de la conductivité thermique du matériau est obtenue en calculant l'inverse de la pente de la droite représentant la résistance thermique apparente en fonction de l'épaisseur de l'échantillon (Figure 21). Les valeurs sont respectivement, pour  $GK_{FdS}$  de  $0,17 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et pour  $GK_{FdS2}$  de  $0,21 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

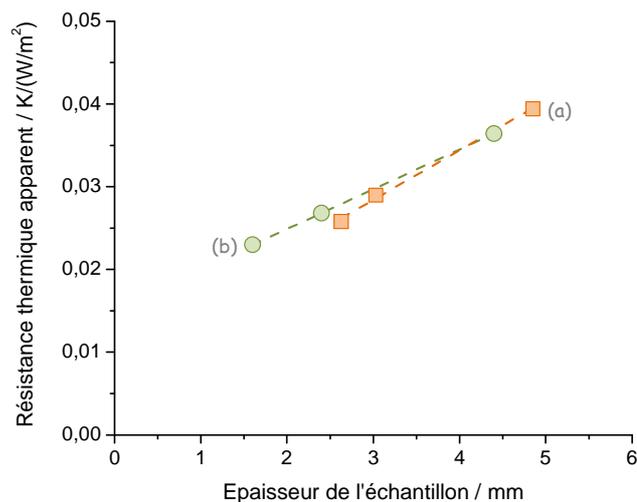


Figure 21. Valeur de la résistance thermique apparente en fonction de l'épaisseur de l'échantillon pour (a)  $GK_{FdS}$  et (b)  $GK_{FdS2}$ .

Quels que soient les matériaux, ils présentent une capacité isolante non-négligeable. La différence de valeur observée traduit l'influence du taux molaire de silicium par rapport à celui de l'aluminium ( $Si_{60} / Al_{17}$  pour  $GK_{FdS}$  ;  $Si_{77}/Al_0$  pour  $GK_{FdS2}$ ) sur de tels matériaux puisque, l'élément silicium possède une conductivité thermique inférieure à celle de l'aluminium ( $Si \ 148 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  ;  $Al \ 237 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  [40]). Même si ces deux matériaux présentent un caractère amorphe, cette différence met en exergue l'importance de la composition chimique de la matrice sur les propriétés thermiques.

*Les matériaux géopolymères poreux présentent une conductivité thermique dépendant du taux de silicium et d'aluminium les classant comme isolant.*

### 3. Durabilité

Afin d'évaluer la durabilité des mousses à base de potassium ou de sodium en solution, les échantillons sont testés dans des conditions extrêmes, c'est-à-dire une immersion totale en milieu aqueux.

#### a. Stabilité en solution à différentes valeurs de pH

L'évolution au cours du temps de la valeur de pH de la solution après immersion de la mousse potassium est reportée à la Figure 22. Quelle que soit la valeur de pH initiale de la solution (2, 6,5 ou 10,5), la valeur finale sature toujours à 11,8 et peut être attribuée à la valeur du pH naturelle du géopolymère poreux. Cette valeur est en accord avec les travaux d'Aly et al. [41] et peut s'expliquer par la présence d'espèces n'ayant pas réagi ou d'espèces particulièrement solubles. En effet, durant le processus de géopolymérisation, l'aluminium passe en coordinence 4 [42] afin de former des espèces de types  $(Al(OH)_4)^-$  compensées par les éléments alcalins. Si la géopolymérisation est incomplète, un excès de Na ou K peut se former à la surface des pores et entraîner l'apparition d'un sel. Celui réagit rapidement avec le  $CO_2$  atmosphérique pour former des espèces carbonatées.

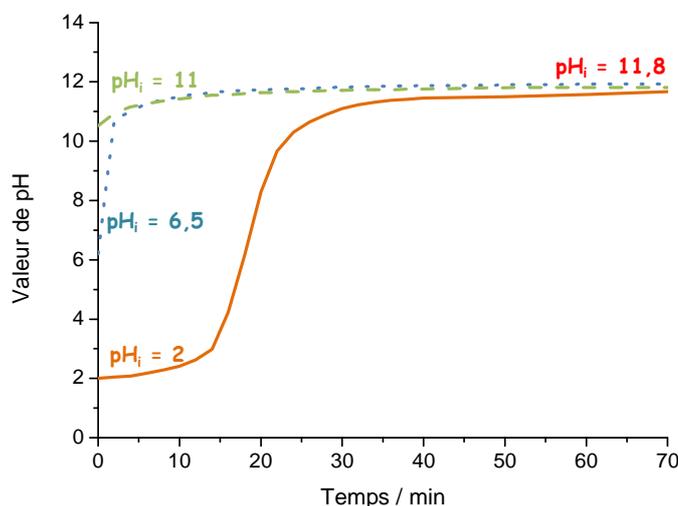


Figure 22. Evolution au cours du temps des valeurs de pH de solutions à différentes valeurs de pH initiales (2, 6,5 et 11) en contact avec la mousse  $F_K$ .

Pour une valeur de pH initiale de 2, le profil de la courbe est similaire à un dosage acide-base, montrant clairement le passage en solution d'espèces basiques en milieu acide. La

courbe peut être décomposée en trois étapes. Durant la première, la surface est progressivement attaquée par les ions  $H^+$ , prédominant dans la solution acide. Ces derniers se combinent alors avec les espèces basiques ( $OH^-$  ou  $HCO_3^-$ ) nettoyant ainsi la surface. Durant l'étape 2, le nombre de  $H^+$  disponible pouvant réagir diminue progressivement, entraînant une augmentation de la valeur de pH. Finalement un équilibre chimique se crée entre la surface de l'échantillon et la solution, entraînant une stabilisation de la valeur de pH à 11,8. Des études sur la formulation de la matrice géopolymère renforcée par du sable ont conduit aux mêmes conclusions [43].

#### *b. Stabilité dans une solution d'acide chlorhydrique*

Des expériences d'immersion dans l'acide chlorhydrique à différents temps ont été menées pour ces différents échantillons et nous présentons ici, les résultats sur la microstructure à trois jours d'immersion. L'immersion des mousses dans une solution d'acide chlorhydrique n'entraîne pas de modifications macroscopiques des mousses [44]. Cependant, les observations microstructurales (Figure 23) révèlent des fissures en surface pour la mousse  $F_{Na}$  et une dégradation pour la mousse  $F_K$ . En effet, la mousse  $F_K$  semble avoir subi une détérioration dans le cœur alors que son enveloppe externe est préservée. Les composants dégradés se situeraient donc dans les parties internes de la mousse  $F_K$  et seraient entourés de composés moins solubles.

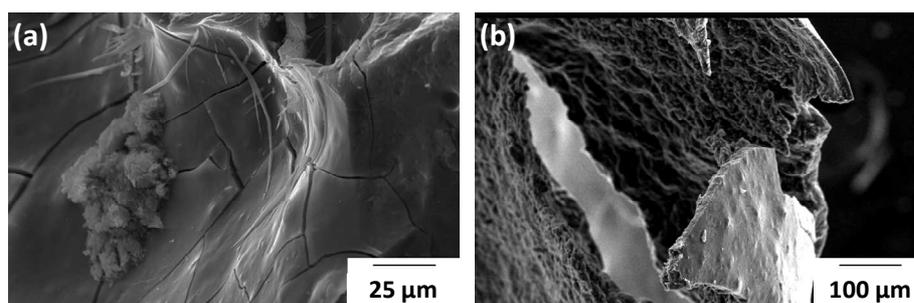


Figure 23. Photos MEB de la mousse (a)  $F_{Na}$  et (b)  $F_K$  après immersion pendant trois jours dans une solution d'acide chlorhydrique ( $pH = 2$ ).

#### *c. Capacité à relâcher des espèces en solution*

L'immersion de la mousse en milieu acide permet de supprimer les espèces basiques formées à la surface du matériau. Lorsque la valeur de pH atteint 11,8, un équilibre se forme

entre la surface et la solution et aucune espèce ne peut alors être détectée en solution. Afin de pallier à ce fait, des cycles sont réalisés afin de poursuivre le phénomène de libération en solution. La Figure 24 présente l'évolution des valeurs de pH ainsi que la quantité totale d'espèces libérées après chaque cycle pour des mousses  $F_{Na}$  et  $F_K$  broyées afin d'augmenter les vitesses de réaction.

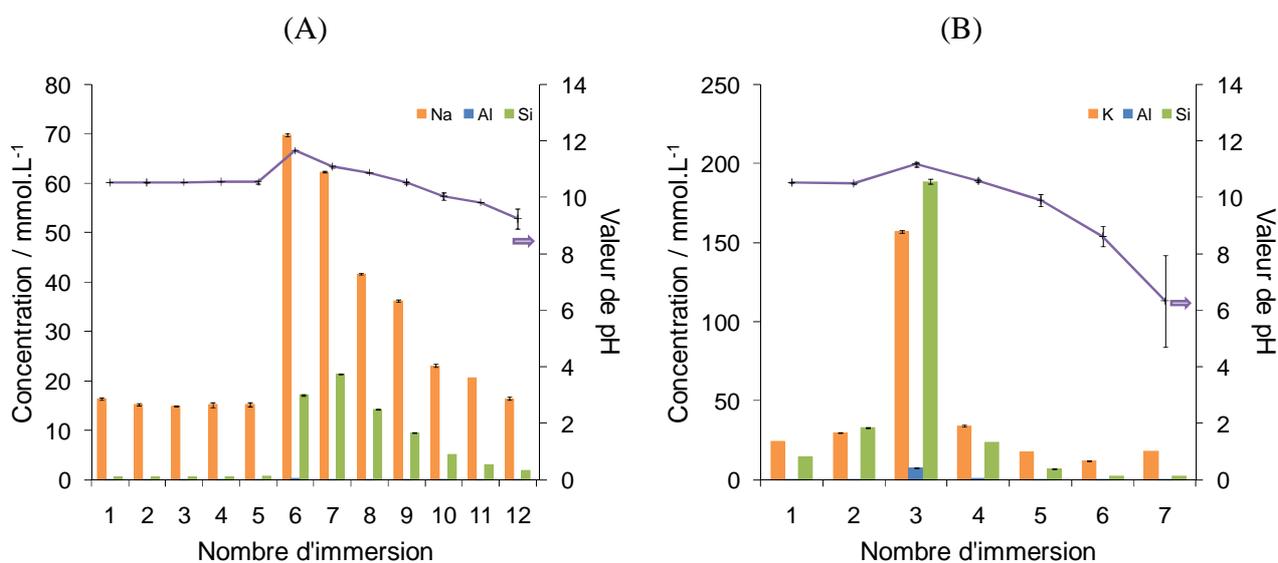


Figure 24. Evolution de la concentration en espèces (Si, Al, Na ou K) et de la valeur de pH dans la solution résiduelle d'immersion en fonction du nombre de cycle d'immersion pour (A) la mousse broyée  $F_{Na}$  et (B) la mousse broyée  $F_K$ .

Dans le cas de la mousse broyée à base de sodium  $F_{Na}$  (Figure 24 (A)), la valeur maximale de pH correspond à la valeur de saturation (11,8) et les cycles suivants ne permettent pas d'atteindre cette valeur puisque la valeur de 9,2 est obtenue après sept cycles. Les résultats de dosages chimiques ont montré que seulement les éléments sodium et silicium passent en solution. Le décalage observé pour ces deux éléments, à savoir le sodium avant le silicium, peut s'expliquer comme pour les verres silicatés [45], où il y a dans un premier temps échange des ions alcalins, puis passage en solution des espèces silicatées dû à la couche protectrice alcaline qui ralentit le passage en solution des éléments siliceux. Ce type de comportement suppose la présence dans le réseau de la mousse d'un composé contenant du silicium et du sodium, qui se dégrade en milieu basique par attaque hydroxyle. Tout d'abord, des ions  $Na^+$  en excès provenant de carbonate ou du réseau géopolymère passent en solution et lorsque la valeur de pH devient supérieure à 10, le réseau aluminosilicaté peut alors être attaqué. Ceci a pour effet d'augmenter lentement la valeur de pH cycle après cycle.

Cependant, cette dissolution du silicium n'est possible que lorsque la valeur de pH est maintenue en dessous de 10.

Le comportement de la mousse à base de potassium est différent. En effet, le passage en solution des espèces est progressif et la majorité des éléments passent en solution dès le troisième cycle. Lors des premiers cycles, le composé attaqué contient du silicium et du potassium selon un rapport de 1 et celui-ci peut correspondre au composé défini  $K_2Si_2O_5$  du binaire  $SiO_2-K_2O$  [46]. De plus, cette hypothèse est corroborée par la présence à  $744\text{ cm}^{-1}$  d'un épaulement correspondant à ce composé sur les spectres FTIR [47]. Le même épaulement est observable sur le spectre de la mousse à base de sodium à  $748\text{ cm}^{-1}$ , correspondant au composé  $Na_2Si_2O_5$ . Ces composés seraient responsables en partie de la teneur en silicium et alcalin dans la solution.

Par ailleurs, il y a également passage en solution de l'élément aluminium. Afin d'identifier sa provenance, des analyses par diffraction X in situ et par analyse thermique ont révélé qu'après ces traitements, la phase zéolite n'était plus présente. Il semblerait donc que lors de ce test de durabilité, il y ait également dissolution des germes de zéolite qui contribueraient également à la teneur en élément potassium, aluminium et silicium dans la solution.

Quelle que soit la mousse, à la fin de ces cycles, les valeurs de pH inférieures à 9 pourraient être expliquées par la formation d'une couche protectrice limitant la diffusion des espèces.

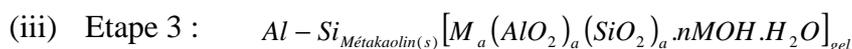
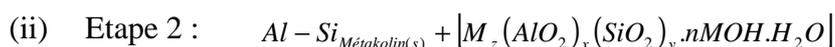
*Lors des tests d'immersion des mousses, la valeur de pH atteinte est toujours de 11,8 et peut être attribuée à la valeur du pH naturelle de la mousse. Le nombre de cycles nécessaires pour passer en solution tous les éléments disponibles est plus important dans le cas de la mousse à base de sodium que dans le cas de la mousse à base de potassium, suggérant une meilleure stabilité de la mousse à base de sodium. Ce test a permis de mettre en évidence la présence du composé de formulation  $M_2Si_2O_5$  ( $M= Na, K$ ) pour les deux mousses et la phase de type zéolite pour la mousse à base de potassium.*

## V. REACTIVITE DES ESPECES - MECANISME DE FORMATION

Les différentes caractérisations réalisées sur la matrice géopolymère poreuse à base d'alcalin sont à l'origine de l'identification des différents constituants du réseau. Par la suite, ces conclusions seront élargies aux autres formulations.

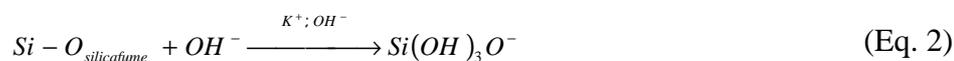
### 1. Première approche

Dans le cas d'une matrice géopolymère, le schéma réactionnel est basé sur le processus de géopolymérisation entre du métakaolin et une solution de silicate alcalin. La première étape (Etape 1) correspond à l'équilibre entre les différentes espèces en solution, la seconde (Etape 2), à la réaction entre les différentes espèces alumino-silicatées avec les cations alcalins (M) et la troisième (Etape 3), à la formation du matériau contenant tous les éléments.



La formule utilisée pour le silicate alcalin est issue de travaux au sein du laboratoire, reposant sur les études sur le silicate de sodium de Tognonvi & al. [48]. L'ajout d'hydroxyde alcalin en milieu aqueux conduit à la formation d'ions  $M^+$  et  $OH^-$ . Ces derniers peuvent rompre les liaisons Si-O-Si pour former des monomères silicatées, qui peuvent par la suite se re-polycondenser pour participer à la formation du réseau géopolymère. La dernière étape correspond à la formation du réseau amorphe final du géopolymère.

Cependant, les résultats obtenus par analyses thermiques et par spectroscopie infrarouge tendent à montrer que ces différentes étapes ne sont responsables que d'une partie de la composition structurale du matériau poreux final. En effet, la fumée de silice interagit très rapidement dans le mélange réactif avec les ions  $OH^-$  conduisant à l'existence d'un mélange de composition chimique pouvant contenir des composés définis (cf. Chapitre I, §II.1.c.). La réaction (Eq. 2) peut donc avoir lieu dans le nouveau mélange et conduire à la formation d'oligomères siliceux [49].



Simultanément, une autre réaction en présence de métakaolin (Eq. 3) peut avoir lieu conduisant à la formation d'une zéolite en présence du cation potassium. La formation de ce

type de composé est effectivement possible dans un mélange géopolymère, car leur formation est possible dans ces conditions de basicité et de composition [50].



La structure du matériau géopolymère pourrait donc se résumer en un réseau amorphe, alors que la structure du matériau géopolymère poreux serait composée d'au moins deux constituants amorphes (d'après les études RMN), l'un riche en silice et l'autre à base d'aluminosilicate. Cependant, la nature de l'alcalin utilisé peut engendrer l'existence d'autres composés, comme c'est le cas pour le potassium avec la présence d'une phase zéolite.

## 2. Identification des composés des matrices géopolymères

L'étude de la stabilité des mousses à base de sodium et de potassium en solution ont permis d'identifier en partie les constituants de la matrice géopolymère [44].

La stabilité de ces matériaux en solution est largement influencée par l'élément alcalin utilisé lors de la synthèse. En effet, une quantité de MOH en excès est toujours détectée. Les analyses chimiques par ICP ont montré que dans le cas de la mousse  $F_{Na}$ , seul le sodium est détecté en solution, dû à un excès de NaOH ou de l'élément Na dans le réseau géopolymère à hauteur de 0,7 % en masse. Durant les immersions successives, la mousse  $F_{Na}$  relâche progressivement des espèces siliceuses en solution, ce qui montre que celles-ci ne sont pas accessibles rapidement. Le rapport entre le silicium et le sodium proche de 1 suggère que les espèces en solution proviennent soit de la dissolution de la matrice géopolymère soit de la présence de  $Na_2Si_2O_5$ . Ce composé pourrait en effet être formé initialement au sein de la mousse, selon le diagramme binaire  $SiO_2$ - $Na_2O$  (Figure 25 (A)) [19]. En supposant que la totalité des éléments aluminium contenus dans la mousse participe totalement à la formation du réseau géopolymère de formule  $(Na_{0,1}((SiO_2)_{1,58}AlO_2)_{0,12}, 0,28 H_2O)$ , la proportion de celui-ci serait de 56,7 % en masse. La quantité restante d'atomes de sodium serait donc utilisée pour la formation de  $Na_2Si_2O_5$ , qui constituerait alors 21,7 % en masse du réseau de la mousse. La partie restante de la matrice serait constituée de silice non-réactive (20,9 % en masse).

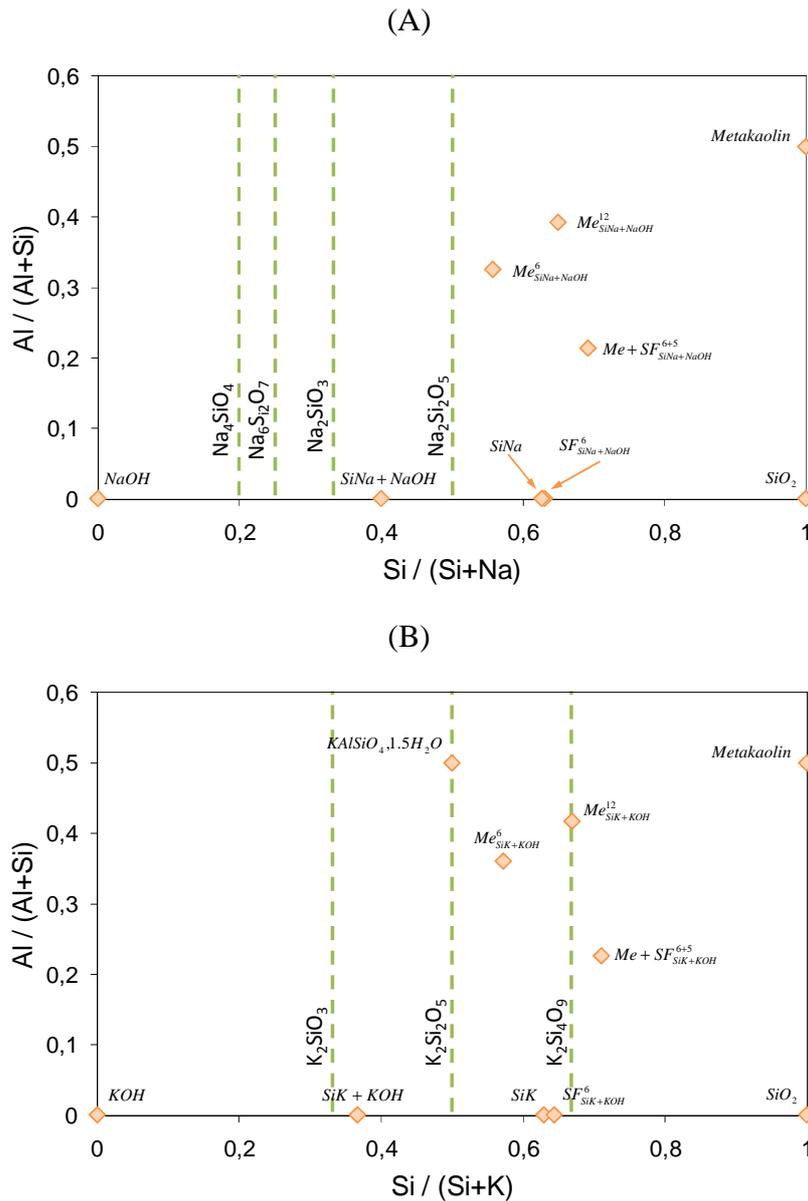


Figure 25. Position des principaux échantillons et des composés définis dans les diagrammes binaires en mole (A) ( $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ ) et (B) ( $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ ).

Les mêmes phénomènes en milieu aqueux ont été observés pour l'échantillon à base de potassium. Le potassium en solution provient, comme pour Na, d'un excès de KOH ou de  $\text{K}^+$  dans le réseau géopolymère et sa proportion a été estimée à 0,8 % en masse. Cependant, la mousse est très rapidement altérée en solution, voire totalement détruite lors d'immersions répétées ou après une immersion prolongée en solution acide. Le phénomène à l'origine de cette destruction pourrait être l'existence d'un ou plusieurs composés solubles dans le milieu. Les dosages des éléments aluminium, silicium, potassium révèlent que les candidats potentiels sont la zéolite et le composé défini  $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . De plus, les analyses thermiques ont

montré la disparition de la phase zéolite après traitement en solution acide dans la mousse  $F_K$ , mettant en évidence la destruction des germes de zéolite. En supposant que la totalité de cette phase sous forme de « germes » passe en solution et que tout l'aluminium détecté en solution soit dû à l'altération de cette phase, sa quantité minimale peut être évaluée à 4,0 % en masse à température ambiante. D'après la formule du géopolymère précédemment établie [1], stable en milieu aqueux [43], et en supposant que l'aluminium qui n'est pas passé en solution reste bloqué dans le matériau, la quantité de géopolymère dans la structure de la mousse serait estimée à 48,6 % en masse. Le silicium et le potassium restant dans le solide correspondraient alors à la formation de la phase  $K_2Si_2O_5$ , dont la présence au sein de la mousse a été mise en évidence par IRTF [47]. Cette phase peut en effet, être formée initialement dans le mélange réactif dès l'introduction de KOH dans la solution de silicate, d'après le diagramme binaire  $SiO_2$ - $K_2O$  (Figure 25 (B)) [51]. Elle pourrait alors constituer le cœur de la mousse à base de potassium (Figure 26) dont sa proportion peut être estimée à 18,9 % en masse. Un autre facteur en faveur de ce composé responsable de la dégradation de la mousse est son hygroscopicité et sa très grande sensibilité aux variations d'humidité [52] contrairement au composé  $Na_2Si_2O_5$ . La partie restante de la matrice serait alors constituée de silice non-réactive (27,7 % en masse)

Une représentation schématique (Figure 26) de la répartition des différents constituants des réseaux des matrices géopolymères poreux, met en évidence, que la proportion des différents constituants diffère seulement, par la présence de la zéolite pour l'élément potassium.

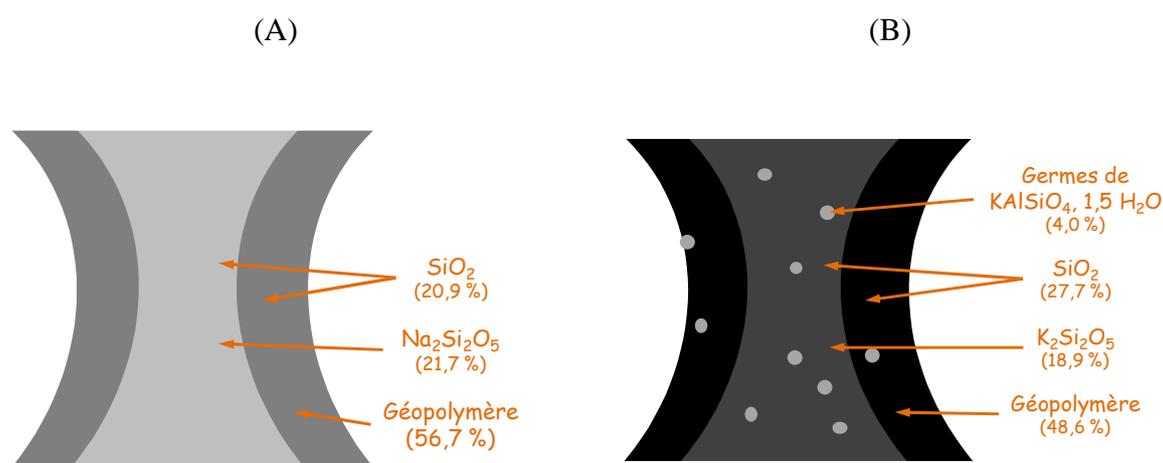


Figure 26. Localisation possible des différentes phases identifiées au sein des mousses (A)  $F_{Na}$  et (B)  $F_K$ .

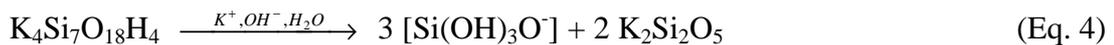
Le positionnement des différents constituants a été fait à partir des microstructures MEB, révélant une destruction du cœur de la mousse à base de potassium. La dégradation de la mousse K est due à la présence concomitante des composés  $K_2Si_2O_5$  et  $KAlSiO_4, 1,5 H_2O$ .

*Les deux mousses n'ont pas la même stabilité en solution. Ces travaux mettent en évidence le rôle majeur des différents réseaux pour chaque mousse. En effet, ces deux mousses ont en commun trois réseaux : le réseau géopolymère, le réseau siliceux et le réseau formé par le composé  $M_2Si_2O_5$  ( $M=Na$  or  $K$ ). Cependant, suivant l'élément alcalin, le composé  $M_2Si_2O_5$  présente des propriétés hygroscopiques très différentes, entraînant une différence de résistance en milieu aqueux. De plus, contrairement à  $F_{Na}$ , la structure de  $F_K$  contient un composé métastable de type zéolite, jouant un rôle important dans la destruction de la mousse lors de sa dissolution.*

### 3. Processus de formation de la matrice géopolymère

Les données précédentes nous permettent de proposer le processus de formation de la matrice géopolymère poreuse à base de potassium :

- i) La première étape est la formation de monomères de silice ( $Si(OH)_3O^-$ ) ou la formation de  $K_2Si_2O_5$  lors de l'ajout de KOH dans le silicate de potassium (Eq. 4) :



- ii) La seconde étape est le déplacement de composition chimique dans le domaine biphasé  $K_2Si_2O_5 - K_2Si_4O_9$  lors de l'ajout de fumée de silice au mélange précédent.  
 iii) Puis, l'ajout de métakaolin à ce mélange basique très réactif entraîne la formation d'espèces de type  $Al(OH)_4^-$ , réagissant très rapidement avec le composé  $K_2Si_4O_9$  pour former la matrice géopolymère (Eq. 5) et les germes de phase zéolite (Eq. 6).



- iv) Enfin, l'excès d'espèces silicatés forme un réseau amorphe siliceux.

De la même manière, la formation des mousses à base de sodium peut être décrite selon les réactions suivantes (Eq. 7 et Eq. 8), en se basant sur les tests de durabilité. A la différence du réseau à base de potassium, il n'existe pas le composé défini  $\text{Na}_4\text{Si}_2\text{O}_9$  dans le binaire  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ .



La formation d'un réseau de silice amorphe n'apparaît pas puisqu'il est difficile de le quantifier. Des compléments d'études par RMN du silicium devraient permettre de compléter ce mécanisme de formation.

## VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [1] **E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, C. Peyratout, A. Smith, S. Arri-Clacens, J-M. Clacens, S. Rossignol**, "Silica fume as porogent agent in geo-materials at low temperature". *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2010, vol. 30, p. 1641–1648.
- [2] **D. Koloušek, J. Brus, M. Urbanova, J. Andertova, V. Hulinsky, J. Vorel**, "Preparation, structure and hydrothermal stability of alternative (sodium silicate-free) geopolymers". *J. Non-Cryst. Solids*, 2007, vol. 42, p. 967–9275.
- [3] **P. Innocenzi**, "Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: A spectral-microstructure overview". *J. Non-Cryst. Solids*, 2003, vol. 316, p. 309–319.
- [4] **W.K.W. Lee, J.S.J. Van Deventer**, "The use of infrared spectroscopy to study geopolymerization of heterogeneous amorphous aluminosilicates". *Langmuir*, 2003, vol. 19, p. 8726–8734.
- [5] **M. Criado, A. Fernandez-Jiménez, A. Polomo**, "Alkali activation of fly ashes. Effect of curing conditions on the nature of the reaction products". *Fuel*, 2005, vol. 84, p. 2048–2054.
- [6] **J. Davidovits**, *Geopolymer: Chemistry and Applications*, second edition, St-Quentin, France, 2008.

- 
- [7] **M.T. Tognonvi, S. Rossignol, J-P. Bonnet**, “Effect of alkali cation on irreversible gel formation in basic medium”. *J. NonCryst. Solids*, 2011, vol. 357, p. 43–49.
- [8] **C.A. Rees, J.L. Provis, G.C. Luckey, J.S.J. Van Deventer**, “Attenuated total reflectance fourier transform infrared analysis of fly ash geopolymer gel aging”. *Langmuir*, 2007, vol. 23, p. 8170–8179.
- [9] **T. Uchino, T. Sakka, K. Hotta, M. Iwasaki**, “Attenuated total reflectance Fourier-transform infrared spectra of a hydrated sodium silicate glass”. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, vol. 72 (11), p. 2173–2175.
- [10] **J. Biner, H. Chang, R. Higginson**, “Processing of ceramic metal interpenetrating composites”. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2009, vol. 29, p. 837-842.
- [11] **H. Xu, J.S.J. Van Deventer**, “Geopolymerisation of multiple minerals”. *Miner. Eng.*, 2002, vol. 15, p. 1131–1139.
- [12] **V.F.F. Barbosa, K.J.D. MacKenzie**, “Synthesis and thermal behaviour of potassium sialate”. *Mater. Letters*, 2003, vol. 57, p. 1477–1482.
- [13] **K.J.D. MacKenzie, S. Komphanchai, R. Vagana**, “Formation of inorganic polymers (geopolymers) from 2:1 layer lattice aluminosilicates”. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2008, vol. 28, p. 177–181.
- [14] **P. Duxson, G.C. Lukey, J.S.J. Van Deventer**, “Physical evolution of Na-geopolymer derived from metakaolin up to 1000°C”. *J. Mater. Sci.*, 2007, vol. 42 (9), p. 3044-3054.
- [15] **F. Zibouche, H. Kerdjoudj, J-B. de Lacaillerie, H. Van Damme**. “Geopolymers from Algerian metakaolin: Influence of secondary minerals”. *Appl. Clay Sci.*, 2009, vol. 43, p. 453–458.
- [16] **M. Honty, M. De Craen, L. Wang, J. Madejová, A. Czímerová, M. Pentrák, I. Stríček, M. Van Geet**, “The effect of high pH alkaline solutions on the mineral stability of the Boom Clay - Batch experiments at 60°C”. *Appl. Geochem.*, 2010, vol. 25, p. 825–840.
- [17] **P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, S.W. Mallicoat, W.N. Kriven, J.S.J. van Deventer**, “<sup>29</sup>Si NMR study of structural ordering in aluminosilicate geopolymer gels”. *Langmuir*, 2005, vol. 21, p. 3028–3036.
- [18] **S. Puyam, P.S. Singh, M. Trigg, I. Burgar, T. Bastow**, “Geopolymer formation processes at room temperature studied by <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al MAS-NMR”. *Mater. Sci. Eng. A*, 2005, vol. 396, p. 392–402.

- [19] **M.D. Allendorf, K.E. Spearb**, “Thermodynamic analysis of silica refractory corrosion in glass-melting furnaces”. *J. Electrochem. Soc.*, 2001, vol. 148, p. 59-67.
- [20] **E. Prud’homme, E. Joussein, P. Michaud, J-M. Clacens, S. Arie-Clacens, I. Sobrados, C. Peyratout, A. Smith, J. Sanz, S. Rossignol**, “Structural characterization of geomaterial foams – thermal behavior”. *J. Non-Cryst. Solids*, in press.
- [21] **D. Pnias, I.P. Giannopoulou, T. Perraki**, “Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers”. *Colloids Surf. A*, 2007, vol. 301, p. 246–254.
- [22] **R.J. Bell, P. Dean**, “Atomic vibrations in vitreous silica”. *Disc. Faraday Soc.*, 1970, vol. 50, p. 55-61.
- [23] **C.A. Rees, J.L. Provis, G.C. Luckey, J.S.J. van Deventer**, “Attenuated total reflectance Fourier transform infrared analysis of fly ash geopolymer gel aging”. *Langmuir*, 2007, vol. 23 (15), p. 8170-8179.
- [24] **C.A. Rees, J.L. Provis, G.C. Luckey, J.S.J. van Deventer**, “In situ ATR-FTIR study of the early stages of fly ash geopolymer gel formation”. *Langmuir*, 2007, vol. 23 (17), p. 9076-9082.
- [25] **D. Wu, Y. Lu, H. Kong, C. Ye, X. Jin**, “”. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 295-302.
- [26] **P.G. McCormick, J.T. Grouley**, “Inorganic Polymers – A new Material for the New Millennium”. *Mater. Aust.*, 2000, vol. 23, p. 16-18.
- [27] **M.T. Tognonvi, S. Rossignol, J.P. Bonnet**, “Effect of alkali cation on irreversible gel formation in basic medium”. *J. Non-Cryst. Solids*, 2010, vol. 357 (1), p. 43-49.
- [28] **P.S. Singh, T. Bastow, M. Trigg**, “Structural studies of Geopolymers by  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR”. *J. Mater. Sci.*, 2005, vol. 40, p. 3951-3961.
- [29] **D. Koloušek, J. Brus, M. Urbanova, J. Andertova, V. Hulinsky, J. Vorel**, “Preparation, structure and hydrothermal stability of alternative (sodium silicate-free) geopolymers”. *J. Mater. Sci.*, 2007, vol. 42, p. 9267–9275.
- [30] **K.J.D. MacKenzie, M.E. Smith**, “Multinuclear solid-state NMR of inorganic materials”. Pergamon edition, Oxford, 2002.
- [31] **P.S. Singh, M. Trigg, I. Burgar, T. Bastow**, “Geopolymer formation processes at room temperature studied by  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR”. *Mater. Sci. Eng. A*, 2005, vol. 396, p. 392-402.

- [32] **G. Engelhardt, D. Michel**, "High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites". John Wiley and Sons, New York, 1987.
- [33] **R.A. Fletcher, K.J.D. MacKenzie, C.L. Nicholson, S. Shimada**, "The Composition Range of Aluminosilicate Geopolymers". *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2005, vol. 25 (9), p. 1471–1477.
- [34] **E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, J.-M. Clacens, S. Rossignol**, "Role of alkaline cations and water content on geopolymer foams: Monitoring during formation". *J. Non-Crystal. Solids*, 2011, vol. 357 (4), p. 1270-1278.
- [35] **X. Querol, J.C. Umaña, F. Plana, A. Alastuey, A. Lopez-Soler, A. Medinaceli, A. Valero, M.J. Domingo, E. Garcia-Rojo**, "Synthesis of Na zeolites from fly ash in a pilot plant scale. Examples of potential environmental applications". *Fuel*, 2001, vol. 80 (6), p. 857-865.
- [36] **D. Papias, I.P Giannopoulou, T. Perraki**, "Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers". *Colloids Surf., A*, 2007, vol. 301 (1-3), p. 246-254.
- [37] **S. Sen, R.E. Youngman**, "NMR study of Q-speciation and connectivity in K<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> glasses with high silica content". *J. Non-crystal. Solids*, 2003, vol. 331, p. 100-107.
- [38] **H. Xu**, Geopolymerisation of Aluminosilicate Minerals, PhD thesis, Department of Chemical Engineering, University of Melbourne, Australia, 2001.
- [39] **M. Le Troëdec**, Caractérisation et modélisation des interactions physico-chimiques aux interfaces phyllosilicates / fibres cellulosiques dans un milieu riche en ions calcium, Thèse de doctorat, Université des Sciences et techniques de Limoges, 2009.
- [40] **F.P. Incropera, D.P. Dewitt**, "Fundamentals of heat and mass transfer". Fifth edition, New York, John Wiley and Sons, 2002.
- [41] **Z. Aly, E.R. Vance, D.S. Perera, J.V. Hanna, C.S. Griffith, J. Davis, D. Durce**, "Aqueous leachability of metakaolin-based geopolymers with molar ratios of Si/Al=1.5-4". *J. Nucl. Mater.*, 2008, vol. 378, p. 172-179.
- [42] **P.G. McCormick, J.T. Gourley**, "Inorganic Polymers - A new Material for the New Millennium". *Mater. Aust.*, 2000, vol. 23, p. 16-18.
- [43] **M. Tohoué Tognonvi, J. Soro, S. Rossignol**, "Tubular shaping and durability of metakaolin-based geopolymer reinforced with silica sand". *Corros. Sci.*, submitted.

- [44] **S. Delair, E. Prud'homme, C. Peyratout, P. Michaud, L. Eloy, E. Joussein, S. Rossignol**, "Durability of inorganic foam in solution: the role of alkali element in the geopolymer network". *Corros. Sci.*, submitted.
- [45] **S.S. Kouassi, J. Andji, J-P. Bonnet, S. Rossignol**, "Dissolution of waste glasses in high alkaline solutions". *Ceram.-Silik.*, 2010, vol. 54, p. 235-240.
- [46] **D. Saulov**, "Application of the modified quasichemical model to solutions with strong short-range ordering". *J. Non-Cryst. Solids.*, 2007, vol. 353, p. 2845-2851.
- [47] **M. Sitarz, W. Mozgawa and M. Handke**, "Rings in the structure of silicate glasses". *J. Mol. Struct.*, 1999, vol. 511-512, p. 281-285.
- [48] **M.T. Tognonvi, D. Massiot, A. Lecomte, S. Rossignol, J-P. Bonnet**, "Identification of solvated species present in concentrated and dilute sodium silicate solutions by combined  $^{29}\text{Si}$  NMR and SAXS studies". *J. Colloid Interface Sci.*, 2010, vol. 352 (2), p. 309-315.
- [49] **M.C. Davis, D.C. Kaseman, S.M. Parvani, K.J. Sanders, P.J. Grandinetti, D. Massiot, P. Florian**, " $^{\text{Q}}(\text{n})$  species distribution in  $\text{K}_2\text{O}_2\text{-SiO}_2$  glass by  $^{29}\text{Si}$  magic angle flipping NMR". *J. Phys. Chem. A*, 2010, vol. 114 (17), p. 5503-5508.
- [50] **L. Sánchez, J. Cuevas, S. Ramírez, D. Riuiz De León, R. Fernández, R. Vigil Dela Villa, S. Leguey**, "Reaction kinetics of FEBEX bentonite in hyperalkaline conditions resembling the cement-bentonite interface". *Appl. Clay Sci.*, 2006, vol. 33 (2), p. 125-141.
- [51] **B. Tansel, J. Sager, T. Rector, J. Garland, R.F. Strayer, L. Levine, M. Roberts, M. Hummerick, J. Bauer**, "Significance of hydrated radius and hydration shells on ionic permeability during nanofiltration in dead end and cross flow modes". *Sep. Purif. Technol.*, 2006, vol. 51, p. 40-47.
- [52] **G.W. Morey**, "New crystalline silicates of potassium and sodium, their preparation and general properties". *J. Am. Chem. Soc.*, 1914, vol. 36, p. 215-230.



# CHAPITRE IV

# PUBLICATIONS



**Publication 1 (ACL1)**

E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, C. Peyratout, A. Smith, S. Arri-Clacens,  
J-M. Clacens, S. Rossignol

“Silica fume as porogent agent in geo-materials at low temperature”

J. Eur. Ceram. Soc., 2010, vol. 30 (7), p. 1641–1648.



**Publication 2 (ACL2)**

E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, C. Peyratout, A. Smith, S. Rossignol

*“In situ* inorganic foam prepared from various clays at low temperature”

Appl. Clay Sci., 2011, vol. 51 (1-2), p. 15-22.



**Publication 3 (ACL3)**

E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, J-M. Clacens, S. Rossignol

“Role of alkaline cations and water content on geomaterial foams: Monitoring during formation”

J. Non-Crystal. Solids, 2011, vol. 357 (4), p. 1270-1278.





**Publication 4 (ACL4)**

E. Prud'homme, E. Joussein, P. Michaud, J-M. Clacens, S. Arie-Clacens, I. Sobrados,  
C. Peyratout, A. Smith, J. Sanz, S. Rossignol

“Structural characterization of geomaterial foams – thermal behavior”

J. Non-Crystal., 2011, vol. 357 (21), p. 3637-3647.





**Publication 5 (ACL5)**

J. Bourret, E. Prud'homme, S. Rossignol, D.S. Smith

“Thermal conductivity of geomaterial foams based on silica fume”

J. Mater. Sci., 2011, DOI 10.1007/s10853-011-5810-3.



**Publication 6 (ACL6)**

S. Delair, E. Prud'homme, C. Peyratout, A. Smith, P. Michaud, L. Eloy,  
E. Joussein, S. Rossignol

“Durability of inorganic foam in solution: the role of alkali element in the  
geopolymernetwork”

Corros. Sci., submitted



**Publication 7 (ACL7)**

E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, A. Smith, C. Peyratout, I. Sobrados, J. Sanz,  
S. Rossignol

“Geomaterial foams – role assignment of raw materials in the network formation”

J. Sol-Gel Sci. Technol., submitted



**Publication 8 (ASCL1)**

E. Prud'homme, P. Michaud, S. Rossignol

“Géomatériaux composites synthétisés à partir de produits naturels ou de coproduits industriels”

Revue des Composites et des Matériaux Avancés, 2010, vol. 20 (3), p. 335-352.



**Acte de congrés 1 (ACLN1)**

E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, C. Peyratout, A. Smith, S. Rossignol

“Consolidated geo-materials from sand or industrial waste”

Ceramic Engineering and Science Proceedings, 2010, vol. 30 (2), p. 313-324.



**Acte de congrès 2 (ACLN2)**

E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, N. Sauvat, C. Peyratout, A. Smith, S. Rossignol

“Geomaterial foam to reinforce wood”

Ceramic Engineering and Science Proceedings, 2010, vol. 31 (10), p. 3-10.





# CONCLUSION GENERALE



Ce travail a été initié, afin de comprendre les mécanismes de formation à l'origine de la consolidation de matériaux argileux en milieu basique et en présence de différents renforts. La finalité était de comprendre le rôle joué par le cation alcalin, par la variation du rapport Si/Al et l'effet de quelques renforts au sein de la matrice géopolymère. Pour cela, une matrice géopolymère à porosité contrôlée a été étudiée en faisant varier la nature des précurseurs et donc leur réactivité en milieu basique.

La composition initiale ( $Si/Al = 1,4$  et  $Si/M \approx 2$  ;  $M = Na, K$ ) des différents matériaux consolidés à froid (géopolymère dense, renforcés ou poreux) est réalisée à partir d'un mélange de base constitué de silicate alcalin, de métakaolin et d'hydroxyde alcalin. Le caractère amorphe du au mécanisme de géopolymérisation a été identifié à la fois par spectroscopie infrarouge (bande caractéristique inférieure à  $990\text{ cm}^{-1}$ ), par diffraction des rayons X et par des observations de microscopie à balayage.

Une étude sur le renforcement de la matrice géopolymère dense de rapport ( $Si/Al = 1,4$ ) par l'ajout de composés minéraux ou végétaux, a mis en évidence le rôle déterminant du cation potassium puisqu'il permet une amélioration des propriétés mécaniques. Les interactions chimiques entre la matrice et les différents renforts sont responsables de la diminution des valeurs de contrainte à la rupture. En effet, quel que soit le type de renfort, l'attaque hydroxyle entraîne soit le passage en solution d'espèces siliceuses soit la destruction de la partie végétale ; ceci a pour effet de modifier la tenue mécanique tout en entraînant une stabilisation dans le temps.

L'ajout de fumée de silice à la composition initiale engendre la création d'une matrice géopolymère poreuse présentant des propriétés thermiques, la classant parmi la famille des isolants. Le contrôle de la porosité est possible en modifiant, soit le temps de traitement thermique à  $70^\circ\text{C}$  ou soit par l'ajout de matériaux argileux en substitution du métakaolin comme l'illite par exemple.

Afin de comprendre les mécanismes de formation de cette matrice poreuse, de nombreuses études sur la composition initiale modifiée et sur des mélanges des précurseurs, ont été menées par analyse thermique, par spectroscopie infrarouge et par RMN du silicium et de l'aluminium.

Dans un premier temps, il a été démontré que l'altération des matières premières était un paramètre important qui était intimement liée à la nature de la solution alcaline utilisée. En effet, les solutions alcalines de différents teneurs en silicium sont composées de diverses espèces siliceuses qui interagissent de manières variées avec le métakaolin et la fumée de silice. Les différents mélanges mettent en exergue le rôle de la solution de KOH due à sa forte réactivité, liée à l'attaque hydroxyle. Une fois la dissolution des matières premières en milieu basique terminée, la création des monomères alumino-silicatés conduit à la formation du réseau géopolymère, qui se finalise par la consolidation d'un matériau de caractère amorphe.

Dans un second temps, le comportement en température de la matrice géopolymère à base de potassium a révélé que le taux de porosité était dépendant de la quantité de silice, notamment, en terme de granulométrie et de la nature du cation alcalin. Les différentes analyses thermiques, ont permis de déterminer un domaine d'existence de composition de la phase zéolite en fonction de la concentration en silice et en hydroxyde de potassium. Ces données ont été corroborées par des études en température par diffraction X. En effet, les variations du maximum d'intensité diffractée en température sont caractéristiques des différentes compétitions entre l'évolution de la phase cristalline zéolite et l'amorphisation du matériau. Ces comportements ont été confirmés par spectroscopie infrarouge et par RMN du silicium.

Un mécanisme de formation a pu être proposé pour la formation de ces matrices géopolymères. Quelle que soit la nature du cation alcalin, pour la matrice dense, les étapes de formation proposées reposent sur un réseau constitué d'une matrice amorphe et d'un excédent de MOH n'ayant pas réagi. Dans le cas de la matrice poreuse, le réseau est différent puisqu'il est basé sur au moins trois constituants (silice amorphe, matrice géopolymère,  $M_2Si_2O_5$ ) et voir quatre (phase zéolite) dans le cas d'une synthèse à base de potassium.

Ces différents matériaux à base de matrice géopolymère, présentent des propriétés d'usage et de durabilité qui en font d'excellents candidats pour des applications dans le domaine de l'habitat. Une première voie est leur utilisation en tant que mortier dans un matériau assemblé.

## Résumé

Cette étude est basée sur la synthèse de matériaux géopolymères denses, polymères inorganiques, et de géopolymères composites, synthétisés à base de sodium ou de potassium. Ces matériaux sont des aluminosilicates qui sont généralement synthétisés à partir de métakaolin et d'une solution alcaline. Afin d'améliorer les propriétés aussi bien mécaniques que thermiques, deux études ont été réalisées avec d'une part l'ajout de renfort minéral ou végétal (sable, fibres de lin et sciure de bois) et d'autre part l'introduction de fumée de silice. Afin de comprendre les mécanismes de formation à l'origine de la consolidation de ces matériaux argileux en milieu basique et en présence des différents renforts, différentes formulations ont été caractérisées par analyse thermique, spectroscopie infrarouge et résonance magnétique nucléaire. Les paramètres régissant les propriétés de ces matrices géopolymères sont le rapport Si/Al, la nature du cation alcalin et le type d'argile utilisée. De plus, ces matériaux présentent des propriétés d'usage et de durabilité qui en font d'excellents candidats pour des applications dans le domaine de l'habitat.

**Mots clefs :** géopolymère, fumée de silice, matériau poreux, spectroscopie infrarouge, Résonance magnétique nucléaire, analyses thermiques, propriétés mécaniques, durabilité.

## Abstract

This study concerns the synthesis of dense or porous geopolymer materials based on sodium or potassium. This kind of material takes place in the alumino-silicate family and are commonly synthesized using metakaolin and alkaline solution. In order to improve the mechanical as well as thermal properties, two possibilities are investigated, in one hand the addition of organic or inorganic reinforcement (linen fibers, sawdust or sand,) and in the other hand the introduction of silica fume as waste. To understand the formation mechanisms leading to the consolidation of these various clay materials, different formulations were characterized by thermal analysis, infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance. The parameters governing the geopolymer matrix properties are the ratio Si/Al, the nature of alkaline cation and the kind of clay used. Moreover these materials display interesting working properties and durability, which make them excellent candidates for building applications.

**Key words:** Geopolymer, Silica fume, porous material, infrared spectroscopy, Nuclear Magnetic Resonance, thermal analyses, mechanical properties, durability